

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**

9 – 11 июня 2016 г

Томск 2016

УДК 620.22(063)  
ББК 30.3л.0  
М34

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

сборник трудов Международной конференции – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 381 с.

В сборнике представлены доклады международной конференции «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении». Обсуждаются результаты исследований в области современного материаловедения.

Предлагаемые работы разделены по секциям, представляющим основные направления современного материаловедения: проблемы прочности, пластичности и усталостной долговечности современных конструкционных материалов, поверхностное упрочнение и защитные покрытия, перспективные материалы и технологии, силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья, фотонные материалы и технологии.

Трендом современного материаловедения является разработка и применение принципиально новых подходов к созданию перспективных материалов в интересах развития новых производственных технологий, освоения космического пространства, в том числе дальнего космоса, электроники, атомной энергетики, нефтегазового комплекса, медицины, транспорта и др.

Материалы сборника трудов представляют интерес, как для студентов, так и для 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 Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении, издание сборника трудов осуществлены при финансовой поддержке «Российского фонда фундаментальных исследований», грант № 16-33-10185.*

**ISBN 978-5-4387-0664-9**

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ, ПЛАСТИЧНОСТИ И УСТАЛОСТНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

РОЛЬ РОТАЦИОННЫХ МОД ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЗАРОЖДЕНИЯ ТРЕЩИНЫ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ВОЗБУДИМЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ Моисеенко Д.Д., Максимов П.В., Беспалов А.С., Панин С.В.....	13
СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВА Zr-1Nb В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИИ Дубровская А.С., Грабовецкая Г.П.....	17
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 Проскурников Г.В., Дерюгин Е.Е.....	20
КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА В96ЦЗ С ПОМОЩЬЮ ВОЛН ЛЭМБА Пичугов В.В., Шах, Р.Т. Бурков М.В.....	24
ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ И ЭНЕРГИЮ ВНУТРЕННИХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА СТАЛИ 12ГБА Шумакова Д. А., Кузнецов П. В., Рахматулина Т. В. ....	31
ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ И ХРУПКОЙ ПРОЧНОСТИ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НЕЕ МЕЛКОРАЗМЕРНЫХ СВЁРЛ Котельникова А.А., Кондратюк А.А., Нестеренко В. П.....	36
ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛА «ЦИРКОНИЙ-МЕДЬ» МЕТОДОМ СВАРКИ ВЗРЫВОМ Матц О.Э.....	41
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАБОРА СЛАБЫХ КЛАССИФИКАТОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ Сперанский С.К., Родионов И.В.....	44
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ Зыкова Ю.А., Лямина Г.В.....	50
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО РЕЛЬЕФА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ ОБРАЗЦОВ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ Бурков М.В., Нагибин В.А.....	54

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT23 Смирнова А.С., Горбунов А.В., Маликов А.Г., Панин В.Е., Почивалов Ю.И., Оришич А.М.....	60
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА ДЛЯ КАТОДОВ-КОМПЕНСАТОРОВ СПД Бондаренко Я.А.....	65
ОСВОЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ И СВАРКИ ЦИРКОНИЯ Э110 В КРИТИЧЕСКИХ УЗЛАХ КАТОДА Шуткина О.В., Татаркина Н.В.....	68
РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ Борисюк Д.В., Елсукова Т.Ф.....	73
ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ Ушаков И.А., Макаревич С.В., Давыдов Е.Ю.....	79
ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ НИОБИЯ Чудинова А.О., Ильин А.П.....	85
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ Fe-C-Cr-Ni-W, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ Пань Лэй, Шпаркович А.А., Большунова А.Б., Ваулина О.Ю., Турунтаев И.В.....	89
ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФИДСТОКОВ Сосновская А. А., Воробьев А. О., Даренская Е. А.....	93
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ Сосновская А.А. , Минь Ли, Даренская Е.А.....	97
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ Ше В., Дедова Е.С., Губанов А.И., Кульков С.Н.....	100
ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДА ТАНТАЛА СЖИГАНИЕМ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ ТАНТАЛА В ВОЗДУХЕ Ивахнюк С.В.....	104
СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ TiAlSiN ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Куренбай А., Гончаренко И.М.....	108



ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПОРИСТОСТЬ ХРОМОНИКЕ- ЛЕВОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕ- ТАЛЛУРГИИ	114
Степанюк С.А., Лунлун У, Даренская Е.А. ....	
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУ- РУ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16	116
Дронов А.А., Ваулина О.Ю. ....	

## СЕКЦИЯ 2. ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, ПРОЧ- НОСТНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ АУСТЕ- НИТНОЙ СТАЛИ 01X17N13M3 С ЗЕРЕННО-СУБЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРОЙ РАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ	123
Москвина В.А., Астафурова Е.Г., Рамазанов К.Н. ....	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНИ- ЧЕСКОГО ТИТАНА ВТ1-0	127
Хайруллин Р.Р., Панин А.В., Козельская А.И., Казаченок М.С. ....	
ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ МОДИФИКА- ЦИИ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ ОБРАЗЦОВ НИ- КЕЛИДА ТИТАНА	133
Проценко А.А., Лотков А.И., Кашин О.А., Борисов Д.П., Остапенко М.Г., Нейман А.А., Круковский К.В. ....	
ТЕРМИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ СВИНЦОВО-ОЛОВЯНИСТОЙ БРОН- ЗЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ НИКЕЛЕМ	137
Клочков Н.С., Егоров Ю.П., Щипов С. Е. ....	
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ХРОМА С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ И НАНО - СТРУК- ТУРОЙ	141
Перовская М.В., Полетика И.М., Крылова Т.А. ....	
ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ИОНОВ Zr НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОЙ СТА- ЛИ	145
Жариков Я.С., Панин С.В., Власов И.В., Марущак П.О., Сергеев В.П., Овечкин Б.Б. ....	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТРЕЩИ- НОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ WC-Co ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ	151
Кастеров А.М. ....	

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ТИТАНОВЫМ СПЛАВОМ VT1-0 С НАНЕСЕННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ Бабихина М.Н.....	156
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКА ПН85Ю15 Рубцова О.А., Корниенко Е.Е.....	161
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА БОРА С ДОБАВКОЙ НИКЕЛЯ Безрукова В.А, Корниенко Е.Е.....	165
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ AL2O3-MO2N ПРИ ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИЯ БЕЗ СМАЗКИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25 - 600°C Гордиевский Г.В., Гальченко Н.К., Самарцев В.П.....	169
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОТНОСИТЕЛЬНУЮ АДГЕЗИЮ Улыбина Ю.А., Зенин Б.С.....	173
ГРАНИЧНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ Чень Миншу, Зенин Б.С.....	177
СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВАКУУМЕ Ахметшарипова Т.К, Сохорева В.В, Кравец Л.И.....	182

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

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПУТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТЬЮ ПРЕСС-ПОРОШКА Белоусова Н.С., Веселов С. В., Черкасова Н. Ю., Кузьмин Р. И., Фелюфьянова А.В., Перепелкин М. Ю.....	191
THE EFFECT OF PARTICLE SIZE OF POLYTETRAFLUORETHYLENE ON PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE Nguyen Xuan Thuc, Panin S.V.....	195
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	

Курмангали Д.К., Гурских А.В.....	200
АДДИТИВНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПСЕВДОСПЛАВОВ Al-Sn	
Русин Н.М., Скоренцев А.Л.....	203
DEPOSITION OF NANOSIZED POLYMER FILMS BY ELECTRON-BEAM DISPERSION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE IN VACUUM ON THE TRACK MEMBRANE SURFACE	
Dyussembekova A.A., Sokhoreva V.V., Yablokov M.Yu., Gilman A.B., Ore- lovitch O.L., Kravets L.I.....	209
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Nb МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМ- НОЙ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ	
Глухов И.А., Майрамбекова А., Поляков И.А.....	213
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ $Ta_2O_5$	
Кузнецова С.А., Мальчик А.Г., Халипова О.С., Козик В.В.....	219
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДЛЯ ПО- ЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛАДАЮ- ЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	
Магомадова С.О., Шиян Л.Н., Грязнова Е.Н.....	223
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИ- ЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВНУТРЕННЕОКИСЛЕННОГО СПЛАВА V– Cr–Zr–W ПОСЛЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ	
Радишевский В.Л., Смирнов И.В., Гриняев К.В.....	226
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОНТРАТЕЛА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ЭЛЕКТРОКОНТАКТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ	
Алеутдинов К.А., Алеутдинова М.И., Фадин В.В.....	231
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА И ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ	
Яхин А. А., Го Фуцзай, Кондратюк А. А.....	237
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА И ВИДА НАПОЛНИТЕ- ЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ	
Вицке Р.Э, Кондратюк А.А.....	241
СТРУКТУРЫ ВИХРЕВЫХ ЗОН, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ГРАНИЦАХ СВАРЕННОГО ВЗРЫВОМ МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИЦИ- ОННОГО МАТЕРИАЛА	
Кучумова И.Д.....	246
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТА- ЦИИ	
Лапуть О.А., Курзина И.А., Пухова И.В.....	250

ПОКАЗАТЕЛИ ОГНЕСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ, ИМПРЕГНИРОВАННОЙ ЖИДКИМ СТЕКЛОМ Смердов О.В. , Кимосов Р.Н.....	257
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $Al_2O_3$ , $ZrO_2(MgO)$ Пшеничный А.Д., Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Севостьянова И.Н., Кульков С.Н.....	260
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КЕРАМИКИ $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ Ханзина Н., Ветрова А. В., Дедова Е.С., Кульков С.Н.....	266
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$ , МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ Шутилов Р.А., Мызь А.Л., Кузнецов В.Л., Карагедов Г.Р., Мосеенков С.И....	236
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $WC-ZrO_2-Al_2O_3-Fe$ Савченко Н.Л., Севостьянова И.Н., Саблина Т.Ю., Григорьев М.В., Кульков С.Н.....	271
РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО ГРАНУЛЯТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА И ПОРОШКА ТЯЖЕЛОГО СПЛАВА ТИПА ВОЛЬФРАМ-НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО Костин Д.В., Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р., Чемашкин А.В. ....	282
СТРУКТУРА СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА-СВЯЗКА ИЗ СПЛАВА H77X15C3P2» Полянская А.А., Криницын М.Г., Прибытков Г.А.....	287
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА – СВЯЗКА P6M5», ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА» Барановский А.В., Криницын М.Г., Прибытков Г.А., Коржова В.В.....	291
<b>СЕКЦИЯ 4. СИЛИКАТНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ</b>	
ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧИ Волкова А.Ю.....	299
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ Задорожная О.Ю., Хабас Т.А.....	303

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРОНИЦАЕМЫМИ ТОНКИМИ ПОРАМИ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ Камышная К.С., Хабас Т.А.....	307
ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КРАСКИ Лебедева Е.Ю., Алексеевская Ю.Е.....	311
ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ СУГЛИНКОВ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ Маматов М., Абакумов А.Е.....	314
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДЕЗАГРЕГИРОВАНИЯ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Шахов С.А., Рогова Е.В., Николаев Н.Ю.....	317
ВЛИЯНИЕ СТЕКОЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ LTCC Пашков Д.А., Погребенков В.М.....	320
ЗАДАЧА ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛА Сущенко А.А.....	325
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА СТЕКЛА НА УГОЛ СМАЧИВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ Тарновский Р.В., Дитц А.А.....	331
ИЗГОТОВЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАСТИН ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ЛИТЬЯ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ЛЕНТУ Тиунова О.В., Хабас Т.А.....	336
РОЛЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ОКСИДОВ SiO <sub>2</sub> И В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Тютюнькова Д.О., Пашков Д.А., Погребенков В.М.....	339
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ Шульженко А.С., Ревва И.Б., Дитц А.А. ....	343
ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО Федюк Р.С., Храмов Д.А.....	346
ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ ПРИ ИХ ФТОРАММОНИЙНОЙ ОБРАБОТКЕ Шарафеев Ш.М.....	351

## СЕКЦИЯ 5. ФОТОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА ПРАЗЕОДИМА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ Tb/Pr Синьлэй Ли, Ваганов В.А., Валиев Д.Т., Полисадова Е.Ф.....	359
МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПОТЕРЬ СВЕТОВОГО ПОТОКА ЧЕРЕЗ СВЕТОПРОНИЦАЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕПЛИЦ ПРИ ЕЕ ОСВЕЩЕНИИ ДНАТ СВЕТИЛЬНИКАМИ Темник С.Е., Смолякова К.В., Туранов С.Б.....	363
АНАЛИЗ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ОТКРЫТЫХ ПРОСТРАНСТВ Толкачева К.П., Бузмакова Д.А.....	366
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛА ФЛЮОРИТА ПРИ СИНХРОННОМ ЭЛЕКТРОННОМ И ОПТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ Иванова Т.С., Коломин В.Е., Штанько В.Ф., Чинков Е.П., Степанов С.А...	369
СВЕТОДИОДНЫЙ ОБЛУЧАТЕЛЬ ДЛЯ ТЕПЛИЦ Корепанов В.И., Оморова Н.И., Омархан А.Ш.....	372
МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗОННЫХ ДИАГРАММ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ Сперанский С.К., Родионов И.В.....	377

## **Секция 1**

# **Проблемы прочности, пластичности и усталостной долговечности современ- ных конструкционных материалов**

**РОЛЬ РОТАЦИОННЫХ МОД ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЗАРОЖДЕНИЯ  
ТРЕЩИНЫ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МЕТОДОМ ВОЗБУДИМЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ**

Д.Д. МОИСЕЕНКО<sup>1</sup>, П.В. МАКСИМОВ<sup>1</sup>, А.С. БЕСПАЛОВ<sup>2</sup>, С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Томский политехнический университет

E-mail: [16aleks16@gmail.com](mailto:16aleks16@gmail.com)

**ROLE OF ROTATIONAL DEFORMATION MODES IN CRACK  
GENERATION UNDER SHOCK LOADING. SIMULATION BY  
EXCITABLE CELLULAR AUTOMATA**

D.D. MOISEENKO<sup>1</sup>, P.V. MAKSIMOV<sup>1</sup>, A.S. BESPALOV<sup>2</sup>, S.V. PANIN<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University

E-mail: [16aleks16@gmail.com](mailto:16aleks16@gmail.com)

***Annotation.** Numerical experiments of uniaxial shock loading of specimens with three typical notch shapes are performed to investigate rotational deformation modes. It is shown that stress relaxation occurs most effectively when the modulation of various components of the force moment takes place at various scales. This offers the possibility to reduce the stress concentration substantially by tailoring the materials microstructure.*

**Введение.** В настоящее время широко известно, насколько важен учет ротационных мод деформации в процессе разрушения материала [1-5]. В работе [2] хорошо описан эксперимент по формированию цепочек ротаций за фронтом ударной волны, вскрыта роль ротационных мод деформации в процессе откола. Возможности компьютерного моделирования с учетом поворотных мод дискретными методами представлены в работах [4-5]. Работа [3] посвящена возможностям построения аналитической теории самосогласованных поворотных мод в виде «турбулентных течений» в твердом теле со структурой. В работе [7] продемонстрирована главенствующая роль поворотных мод деформации в процессах растворения алюминиевой фольги в условиях знакопеременного нагружения, а также проникания твердых частиц вглубь материала [7]. Предложенная в [1] теория ротационно-волновых потоков в планарных подсистемах, хорошо объясняющая упомянутые экспериментальные исследования, так и не нашла своего прямого экспериментального подтверждения. В работе [8] подробно рассмотрены проблемы идентификации ротационных мод деформации при анализе векторов смещений оптико-телевизионным методом.

Таким образом, экспериментальное наблюдение столь маломасштабных и быстротекущих процессов весьма трудоемко и не всегда оправдано в силу неоднозначности интерпретации результатов. В связи с этим, данный раздел работы посвящен компьютерному моделированию процессов переноса энергии и массы на мезомасштабном уровне в непосредственной близости от вершины надреза.

**Метод моделирования.** В настоящее время коллективом авторов разработан и хорошо аттестован метод возбудимых клеточных автоматов. В рамках данного метода исходя из соотношения Торнбулла рассчитывается скорость потока вещества через рассматриваемую границу  $\vec{v}_{ik}^{n-1}$  под действием напряжения  $\vec{\sigma}_{ik}^{n-1}$ :



$$\vec{v}_{ik}^{n-1} = m_{ik} \cdot \vec{\sigma}_{ik}^{n-1}. \quad (1)$$

Здесь  $m_{ik}$  – подвижность границы между  $i$ -м элементом и его  $k$ -м соседом.

Исходя из полученных линейных скоростей переноса вычисляются угловые скорости поворотной моды потока переноса (рисунок 1):

$$\vec{\omega}_i^n = \sum_k \sum_l \frac{\vec{r}_{ikl} \times \vec{v}_{kl}^{n-1}}{|\vec{r}_{ikl}|^2}. \quad (2)$$

Далее вычисляются вектор потока вещества в  $i$ -й элемент из его  $k$ -го соседнего элемента ( $\Delta \vec{v}_{ik}^n$ ) и соответствующий вектор потока механической энергии в  $i$ -й элемент через рассматриваемую границу ( $\Delta \vec{A}_{ik}^n$ ):

$$\Delta \vec{v}_{ik}^n = S_c \vec{v}_{ik}^{n-1} \Delta t, \quad (3)$$

$$\Delta \vec{A}_{ik}^n = -|\Delta \vec{v}_{ik}^n| \vec{\sigma}_{ik}^{n-1}. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta t$  – величина временного шага,  $S_c$  – площадь границы элементов. В данном случае величина вектора потока вещества  $\Delta \vec{v}_{ik}^n$  определяет объём материала, переместившегося через границу в заданном направлении.

В модели явно учитывается диссипационный член энергии микровращений элементов среды, определяемый согласно следующей формуле:

$$[\Delta \vec{A}_d]_i^n = \frac{k_{diss} G_i |\Delta \vec{\gamma}_i^n| \pi r_c^3}{2} \Delta \vec{\gamma}_i^n. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta \vec{\gamma}_i^n$  – приращение векторного угла разворота элемента среды,  $\Delta \vec{\gamma}_i^n = \tau \vec{\omega}_i^n$ ;  $G_i$  – модуль сдвига,  $k_{diss}$  – коэффициент диссипации (может быть измерен экспериментально),  $r_c$  – радиус активного элемента.

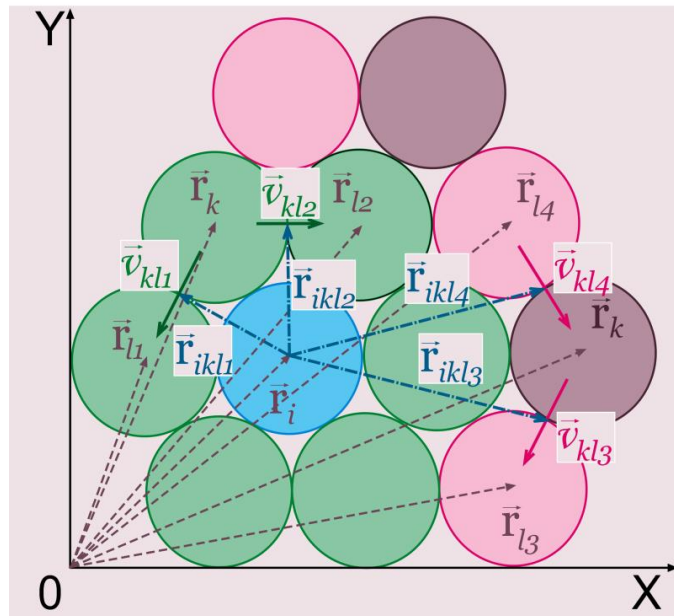


Рисунок 1 - Схема расчета угловой скорости вихря в активном элементе клеточно-го автомата (двумерный случай)

**Численный эксперимент.** SECA методом проведены численные эксперименты (ЧЭ) по одноосному быстрому циклическому сжатию стальных образцов с 3-мя видами надрезов: U-, V- и I-образным. Была явным образом учтена диссипация энергии при локальных разворотах материала (формула 5). Каждый образец моделировался посредством клеточного автомата с ГЦК упаковкой элементов размером 1 мкм. Размеры образцов: 60 мкм X 40 мкм X 10 мкм. Начальная температура каждого элемента задавалась равной 300 К, начальные значения деформации и напряжения были нулевыми. Величина временного шага – 1 нс. Верхняя торцевая грань, противоположная грани с надрезом, подвергалась деформации сжатия со скоростью  $400 \text{ с}^{-1}$  вдоль вертикальной оси.

Предварительный анализ диаграмм нагружения всех трех образцов показал наименьшее значение величины всесторонних напряжений для образца с I-образным надрезом, в то время как график зависимости энергии кручения от времени показал наибольшие значения для этого же образца. В целях исследования поведения материала вблизи вершины надреза были построены пространственные распределения компонент Z и Y момента силы (рисунок 2). Картины распределения компоненты Y момента силы позволяют сделать вывод о зарождении областей локализации пластической деформации на мезомасштабном уровне в виде полос сдвига противоположного знака, ориентированных под углом 45 градусов относительно оси нагрузки. Такое же поведение материала наблюдается и в образце с V-образным надрезом. Однако, уровень моментных напряжений в лицевой плоскости образца (компонента Y) в два раза ниже в образце с V-образным надрезом. Отметим, что ротационные компоненты деформации в данном случае несут в себе релаксационную функцию по отношению к упругой энергии на микромасштабном уровне. То есть, чем выше уровень моментов сил, тем ближе материал к пластичности и тем ниже становится его сопротивление сдвигу, что сказывается на релаксации напряжений вблизи концентратора.

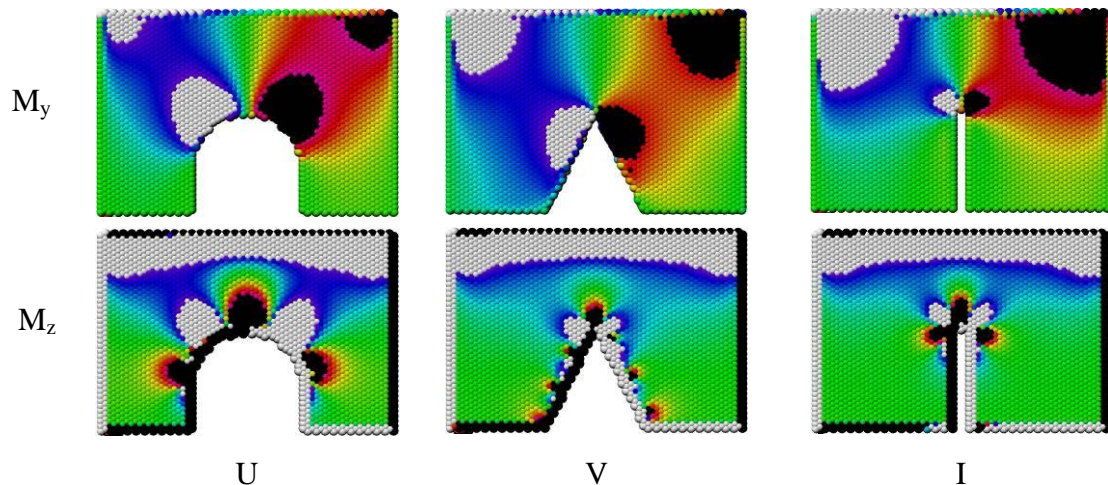


Рисунок 2 – Распределение компонент момента силы в различных образцах в конце численного эксперимента

На картинах распределения компоненты Z момента силы можно видеть формирование периодического распределения этой величины в виде полуэллиптических зон с чередованием знака. Для образца с V-образным надрезом видно, что че-

редующиеся по знаку моментные напряжения захватывают всю поверхность надреза в виде низкоразмерных модуляций, обеспечивая тем самым релаксацию напряжений на более низком масштабном уровне.

Отдельного внимания заслуживает анализ распределения моментов сил в образце с I-образным надрезом. Видно, что качественно картина распределения компоненты  $Y$  сильно разнится с аналогичными картинками для других образцов. В области вершины надреза мы видим формирование двух сильно локализованных зон различного знака, стремящихся к образованию полос, перпендикулярных оси нагрузки. Картина пространственного распределения компоненты  $Z$  момента силы вблизи концентратора напряжений (острия надреза) показывает строго периодическое концентрическое распределение в виде полуэллиптических зон, чередующихся по знаку. Такое сочетание компонент момента силы в образце с I-образным надрезом дало большую релаксационную способность, что привело к формированию более низкого уровня напряжений в области концентратора.

**Выводы.** Анализ результатов численных экспериментов позволил вскрыть взаимосвязь величины концентрации напряжений и локальных моментов сил. Показано, что локальные моменты сил, являющиеся стоками энергии, способны снижать уровень напряжений вблизи концентратора в виде надреза. Детальный анализ распределения моментов сил вблизи концентратора напряжений позволил вскрыть взаимосвязь ротационных мод деформации на различных масштабных уровнях. Релаксация напряжений при этом происходит посредством модуляций величины и знака момента силы.

#### **Список литературы**

1. Panin V. E., Egorushkin V. E.. Curvature Solitons as Generalized Structural Wave Carriers of Plastic Deformation and Fracture, *Phys. Mesomech.*, 16(4) (2013) 267.
2. Meshcheryakov Yu. I., Khantuleva T. A.. Nonequilibrium Processes in Condensed Media: Part 1. Experimental Studies in Light of Nonlocal Transport Theory, *Phys. Mesomech.*, 18(3) (2015) 228.
3. Mukhamedov A.M.. Deindividuation Phenomenon: Links between Mesodynamics and Macroscopic Phenomenology of Turbulence, *Phys. Mesomech.*, 18(1) (2015) 24.
4. Psakhie, S.G. Zolnikov K.P., Dmitriev A.I., Smolin A.Yu., Shilko E.V. Dynamic vortex defects in deformed material, *Phys. Mesomech.*, 17(1) (2014) 17.
5. Psakhie S.G., Shilko, E.V. Popov M.V., Popov V.L.. The key role of elastic vortices in the initiation of intersonic shear cracks, *Phys. Rev. E.*, 91 (2015) 063302.
6. Panin V.E., Surikova N.S., Elsukova T.F., Egorushkin V.E., Pochivalov Yu.I.. Nanostructured phase boundaries in aluminum under severe cyclic plastic deformation, *Phys. Mesomech.*, 13(3-4) (2010) 103.
7. Panin V.E., Panin A.V., Moiseenko D.D., Shlyapin, A.D. Avraamov Yu.S., Koshkin V.I.. Physical mesomechanics of a deformed solid as a multilevel system. IV. Effect of particle interpenetration without continuity violation under the action of concentrated energy fluxes. *Phys. Mesomech.*, 10(1-2) (2007) 25.
8. Kibitkin V. V., Solodushkin A. I., Pleshanov V. S., Chertova N. V.. Identification Criteria for Vortex Structures in a Deformed Solid. *Phys. Mesomech.*, 17(2) (2014) 141.

## СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВА Zr-1Nb В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИИ

*A.S. ДУБРОВСКАЯ<sup>1</sup>, Г.П. ГРАБОВЕЦКАЯ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

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

E-mail: [anndubrov@yandex.ru](mailto:anndubrov@yandex.ru)

## STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF ULTRAFINE Zr-1Nb ALLOY

*A.S. DUBROVSKAYA<sup>1</sup>, G.P. GRABOVETSKAYA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [anndubrov@yandex.ru](mailto:anndubrov@yandex.ru)

**Annotation.** *The effect of annealing in the temperature range 573-873 K on the thermal stability of the structure and mechanical properties of ultrafine Zr-1Nb alloy were studied by transmission electron microscopy.*

### **Введение**

Формирование ультрамелкозернистой структуры в металлических материалах позволяет существенно повысить их прочностные и служебные характеристики [1, 2]. К настоящему времени разработан ряд методов формирования ультрамелкозернистого состояния в металлических материалах с помощью интенсивной пластической деформации (ИПД) [1].

Однако сформированное методами ИПД ультрамелкозернистое состояние в металлических материалах характеризуются наличием высоких плотностей решеточных и зернограничных дислокаций, упругих искажений решетки и дальнедействующих полей напряжений и вследствие этого является неравновесным. Это обуславливает большой интерес к исследованиям, направленным на разработку способов стабилизации ультрамелкозернистого состояния. Одним из перспективных способов повышения стабильности ультрамелкозернистого состояния и механических свойств металлических материалов является формирование в них внутренней структуры, сочетающей несколько структурных элементов (или фаз) разной дисперсности (композита [3]). Такая ультрамелкозернистая структура, как показано в [4] может быть сформирована методами ИПД в гетерофазных сплавах. В этой связи актуальными являются исследования закономерностей развития в сплавах с ультрамелкозернистой гетерофазной структурой процесса рекристаллизации.

Целью данной работы является экспериментальное исследование термостабильности ультрамелкозернистой структуры сплава Zr-1Nb.

**Материал и методы исследования.** В качестве материалов для исследования в работе был выбран промышленный гетерофазный сплав циркония Zr-1мас.%Nb (далее Zr-1Nb). Данный сплав является незаменимым конструкционным материалом для активной зоны атомных реакторов. В связи с этим эксплуатационные температуры изделий из данного материала достигают 593-673 К. Такие температуры могут вызвать в УМЗ сплавах циркония деградацию структуры и, как следствие, изменение структурно чувствительных свойств.

Ультрамелкозернистая структура в сплаве была сформирована одним из методов ИПД – прессованием со сменой оси деформации и с постепенным понижением температуры в интервале 973-623 К [5].

Исследование термостабильности ультрамелкозернистой структуры сплава Zr-1Nb было проведено путем отжигов в интервале температур 573 - 873 К. Структуру сплава исследовали с помощью просвечивающего электронного (марка JEM-2100) микроскопа. Размеры структурных элементов сплава в ультрамелкозернистом состоянии измеряли на фотографиях темнопольного изображения микроструктуры методом секущей. Выборка составляла не менее 200 элементов.

Микротвёрдость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 50 г. Время нагружения составляло 15 с.

**Результаты и их обсуждение.** Типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплава Zr-1Nb в ультрамелкозернистом состоянии представлено на рис. 1 (а). На электроннограммах такой структуры (рис. 1, а), снятых с площади  $1,4 \text{ мкм}^2$ , наблюдаются дифракционные кольца, образованные рефlekсами от отдельных кристаллитов. При этом почти все рефlekсы имеют азимутальное размытие. Такой вид электронограмм является типичным для ультрамелкозернистых металлических материалов, полученных методом ИПД, и свидетельствует о значительном количестве элементов в единице объема, наличии большеугловых разориентировок между ними и присутствии упругих напряжений в отдельных элементах [1, 2]. Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры исследуемого сплава Zr-1Nb, определенный по темнопольному изображению составляет  $0,3 \pm 0,1 \text{ мкм}$ . Объемная доля частиц вторичных фаз в ультрамелкозернистой структуре не превышает  $\sim 0,5 \text{ об.}\%$ .

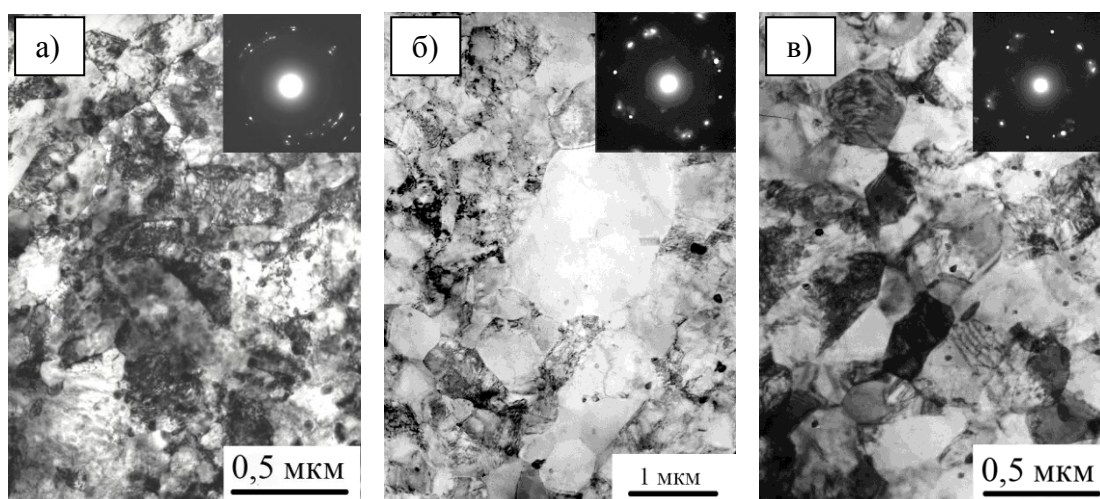


Рисунок 1 - Электронно-микроскопическое изображение и картины микродифракции структуры ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb а) состоянии после ИПД; б) после отжига при температуре 723 К, 1 час; в) после отжига при температуре 673 К, 12 часов

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры сплава Zr-1Nb после часовых отжигов интервале температур 573-873 К проведенные в работе по-



казали, что ультрамелкозернистая структура сплава стабильна до температуры 723 К (рис. 2, кривая 1). Однако в процессе часового отжига при температурах 573 и 673 К наблюдается отпуск дефектной ультрамелкозернистой структуры: в объеме зерен уменьшается плотность дислокаций, а у границ зерен появляется полосчатый контраст. Более длительные (до 12 часов) отжиги при температуре 673 К также не приводят к росту элементов ультрамелкозернистой структуры (рис.1, б ). Отпуск дефектной ультрамелкозернистой структуры незначительно влияет на микротвердость (рис. 2, кривая 2), что свидетельствует о стабильности механических свойств сплава после указанных отжигов.

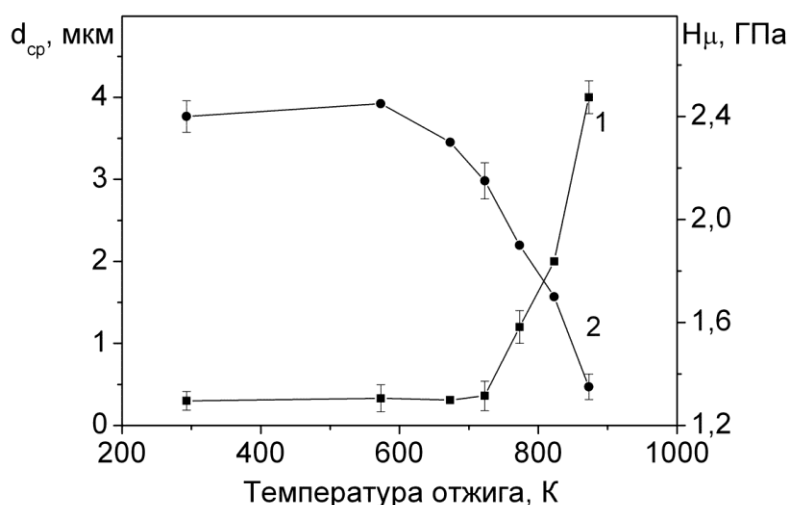


Рисунок 2. - Зависимость среднего размера элементов структуры сплава Zr-1Nb (кривая 1) и величины микротвердости (кривая 2) от температуры отжига

После часового отжига при температуре 723 К в структуре сплава появляются отдельные рекристаллизованные зерна с размерами 1-2 мкм (рис. 1, в). Плотность таких зерен мала, поэтому средний размер зерен в сплаве, определенный по темнопольному изображению, увеличивается незначительно. Однако величина микротвердости заметно уменьшается, а разброс ее значений возрастает. После отжига при температуре 723 К, 1 час рост зерен наблюдается во всем объеме сплава. При этом средний размер зерен не превышает 1,2 мкм. Отжиг при температуре 873 К, 1 час приводит к полной рекристаллизации структуры и росту зерен до 3-4 мкм. рекристаллизация и рост зерен во всем объеме приводит к снижению величины микротвердости до уровня, соответствующего исходному, до ИПД, состоянию сплава (рис. 2, кривая 2).

Таким образом, проведенные исследования показали, что ультрамелкозернистая структура исследуемого сплава Zr-1Nb и ее микротвердость стабильны при температурах ниже 723 К. Однако, для точного установления температурного интервала стабильности механических свойств исследуемого ультрамелкозернистого сплава необходимо провести исследования влияния температуры отжига на его прочностные и пластические характеристики при растяжении.

### Список литературы

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П., Жилыев А.И., Дударев Е.Ф., Иванов К.В., Иванов М.Б., Кашин О.А., Найденкин Е.В. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
2. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 278 с.
3. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Колобов Ю.Р. Влияние дисперсного упрочнения на закономерности и механизмы ползучести меди с субмикронным размером зерен // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009.– №2.–С. 38–43.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
5. Stepanova E.N., Grabovetskaya G.P., Mishin I.P., Bulinko D.Yu Structure and Mechanical Properties of a Zr-1Nb Alloy, Obtained by the Method of Severe Plastic Deformation // Materials Today Proceedings.– 2015.– No.2.– 365 – 369.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT1-0

*Г.В. ПРОСКУРНИКОВ<sup>1</sup>, Е.Е. ДЕРЮГИН<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет. E-mail: [galen.marek.00@mail.ru](mailto:galen.marek.00@mail.ru)

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

## DETERMINATION OF RESISTENCE TO CRACKING TITANIUM ALLOY VT1-0

*G.V. PROSKURNIKOV<sup>1</sup>, Ye.Ye. DERYUGIN<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University. E-mail: [galen.marek.00@mail.ru](mailto:galen.marek.00@mail.ru)

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

*Annotation.* The problem of the experimental determination of fracture toughness of titanium alloy VT1-0. Spend specific fracture energy calculation according to the method developed by ISPM SB RAS. The characteristics of crack resistance of titanium alloy VT1-0.

Трещиностойкость является одной из важных характеристик конструкционных материалов. Она характеризует способность материала сопротивляться зарождению и распространению трещин. В линейной механике разрушения разработаны определенные критерии трещиностойкости для хрупких и малопластичных материалов. Известно, что в металлах и сплавах, как правило, потери энергии на пластическую деформацию в вершине трещины велики. Поэтому прогнозирование разрушения, основанное на моделях для трещины Гриффитса [1], не пригодно для пластичных материалов. Стандартные испытания материалов на трещиностойкость проводятся при жестких ограничениях на размеры образцов. Толщина даже малопластичных образцов должна быть не менее 10 мм, чтобы соблюдать условие плоскодеформированного состояния, ограничивающее развитие зоны пластической деформации у вершины трещины.

В данной работе приводятся результаты оценки трещиностойкости титанового сплава VT1-0. В качестве основной характеристики трещиностойкости материала

использовали удельную энергию разрушения  $G_{cr}$  (критическую скорость высвобождения упругой энергии при распространении трещины), которую рассчитывали согласно новой методике, разработанной для малоразмерных образцов с шевронным надрезом [2]. В отличие от подходов линейной механики разрушения, данная методика не накладывает жестких ограничений на размеры пластической зоны у вершины трещины.

Известно, что при нестабильном распространении трещины длиной  $l$  на элементарное расстояние  $dl$  в образце шириной  $a$  энергия разрушения определяется уравнением [3, 4]:

$$G_{cr} = \frac{P_{max}^2 d\eta}{2dl \cdot a}, \quad (1)$$

где  $\eta$  – податливость образца (величина, обратная жесткости образца  $M = P/\lambda$ );  $\lambda$  – упругое смещение под действием внешней нагрузки  $P$ ;  $P_{max}$  – максимальная внешняя нагрузка, при которой возникает спонтанное распространение трещины.

Образец с шевронным надрезом можно рассматривать как двухконсольную конструкцию. Узкий надрез в образце можно представить, как трещину длиной  $l_0$  (рисунок 1). Допустим, что в процессе нагружения материал потерял сплошность на участке  $\Delta l$  (рисунок 2).

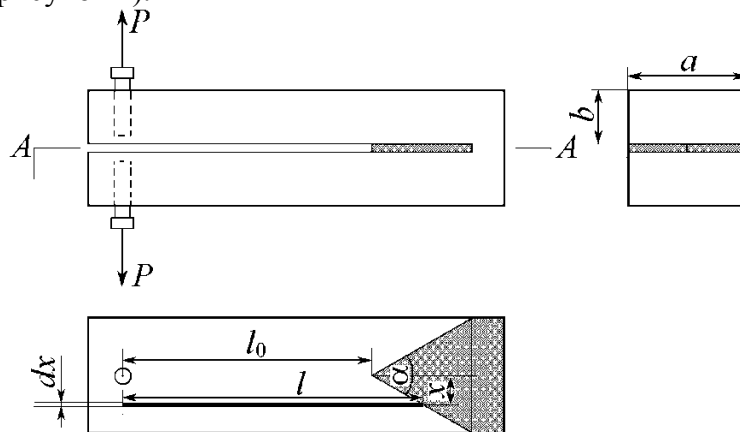


Рисунок 1 – Схема образца с шевронным надрезом

Будем считать, что фронт трещины представляет собой прямую линию длиной  $x$ , ориентированную перпендикулярно к оси образца (рисунок 2).

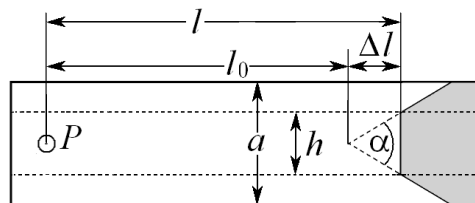


Рисунок 2 – К определению удельной энергии разрушения  $G$

Выделим среднюю часть образца шириной  $x$ . Согласно [5], упругий прогиб балки шириной  $x$  и длиной  $l$  на величину  $\lambda/2$  обеспечивает нагрузка



$$P = \frac{E\lambda x}{8} \left(\frac{b}{l}\right)^3. \quad (2)$$

Ширина балки, согласно геометрическим построениям, равна  $x = 2\Delta l \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)$ , где  $\alpha$  – угол шевронного надреза. Податливость выделенной части образца определяется выражением

$$\eta = \frac{\lambda}{P} = \frac{8}{E x} \left(\frac{l}{b}\right)^3 = \frac{4}{E\Delta l \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)} \left(\frac{l}{b}\right)^3.$$

Изменение податливости при увеличении длины трещины на величину  $dl$  равно

$$\frac{\partial \eta}{\partial l} = \frac{12l^2}{E\Delta l b^3 \operatorname{tg} \alpha / 2}.$$

Подставляя это значение и выражение (2) в уравнение (1), получим

$$G_{cr} = \frac{3E\lambda_e^2 b^3}{16l^4}. \quad (3)$$

В [6] показано, что  $\lambda_e$  равно

$$\lambda_e = \frac{8P_{\max}}{Ea} \left(\frac{l}{b}\right)^3 \left[ \frac{2\Delta l}{a} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} + \left(1 - \frac{2\Delta l}{a} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}\right) \left(\frac{l}{l_0}\right)^{4 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} + \frac{2\Delta l}{l_0}} \right]^{-1} \left[ 2 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \right]^2$$

где  $l = l_0 + \Delta l$ ,  $\Delta l$  – смещение клина.

Испытание проводили растяжением образцов с шевронным надрезом со скоростью движения захватов испытательной машины  $v = 5$  мкм/с при комнатной температуре. Образцы длиной 20 мм вырезали из прутка квадратной формы сечением  $6 \times 6$  мм<sup>2</sup>. Шевронный надрез наносили электроэрозионным способом в виде узкой щели шириной 0,25 мм, разделяющей толщину образца на две равные части. Границу надреза задавали в виде V-образной линии с углом  $\alpha = \pi/3$  (рисунок 1). В процессе нагружения с помощью зеркальной камеры PENTAX K-5 с интервалом 4с фиксировали изображения нагружаемого образца. По изображениям измеряли изменение ширины щели в точках приложения нагрузки и у конца шевронного надреза, а также раскрытие и длину трещины, в процессе нагружения. Полученные данные использовали для расчета критериев трещиностойкости.

В таблице 1 приведены результаты эксперимента.

Таблица 1 – Результаты полученные в ходе работы

№ кадра	$t, c$	$P_1, H$	$\Delta l, мм$	$K_I, МПа \cdot м^{1/2}$	$G, кДж/м^2$
6875	535	879,76	0	69,40	43,78
6878	545	821,41	2,70	57,75	30,32
6881	557	801,22	2,87	56,42	28,94
6887	582	816,21	3,54	58,50	31,12
6896	617	829,66	3,80	60,13	32,87
6909	670	830,46	4,63	57,77	30,34

Испытания малоразмерных образцов сплава ВТ1-0 показали, что для этого материала на диаграмме «нагрузка  $P$  – смещение клина  $\Delta l$ » четко фиксируется мо-

мент спонтанного распространения трещины (рисунок 3), т.е. хорошо определяется значения критической нагрузки  $P_{\max}$ , и критическое значение берегов надреза  $\lambda_e$ . Расчеты  $G_{cr}$  на стадии стабильного распространения получили усреднением значение  $G_{cr} = 30,7 \pm 2,2$  кДж/м<sup>2</sup> и  $K_{Ic} = 58.1 \pm 2.0$ . Полученное значение  $K_{Ic}$  практически соответствует значениям для технического титана, приведенным в монографии [7].

Известно, что распространение трещины сопровождается увеличением податливости образца  $\eta = \lambda_e/P$  [3], где  $\lambda_e$  – смещение точек приложения нагрузки  $P$ , связанное с увеличением длины трещины. Расчеты по уравнению (3) показывают, что величина  $\lambda_e$  всегда меньше экспериментально измеренного значения  $\lambda$ . Это объясняется тем, что пластическая деформация вносит в смещения дополнительный вклад  $\lambda_p$ , не связанный с изменением податливости образца. В процессе нагружения наблюдаются моменты, когда не происходит увеличения длины трещины. Увеличение смещения точек приложения нагрузки происходит за счет пластической деформации впереди трещины. В общем случае  $\lambda$  можно представить в виде суммы  $\lambda = \lambda_e + \lambda_p$ . Очевидно, что величина  $\lambda_p$  будет тем больше, чем более вязко будет разрушаться материал. Поэтому отношение  $\lambda_p/\lambda_e$  является важной характеристикой вязкости разрушения. На стадии зарождения трещины данное отношение равно 0,03 для ВТ1-0.

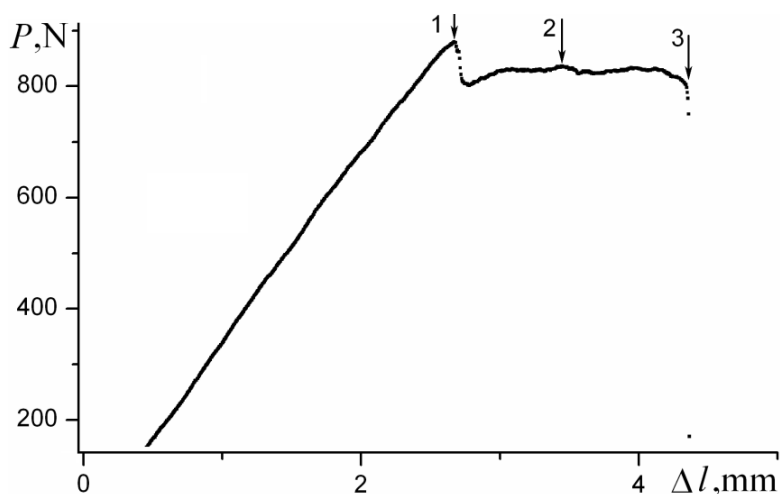


Рисунок 3 – Диаграмма нагружения «Нагрузка-смещение»: 1 – стадия зарождения трещины; 2 – стадия стабильного распространения трещины на участке 1-3; 3 – стадия спонтанного распространения трещины

#### Список литературы

1. Griffith A.A. The phenomenon of rupture and flow in solids. London 1920. – 221 P.
2. Дерюгин Е.Е., Панин В.Е., Суворов Б.И. и др. Характеристики трещиностойкости малоразмерных образцов с ультрамелкозернистой структурой. – Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». Уфа 2012. – 214 с.
3. Брок Д.. Основы механики разрушения. – Высшая школа. Москва 1980. – 368с.

4. Херцберг Р.В.. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. – Металлургия. Москва 1989. – 575 с.
5. Тимошенко С.П., Гудьер Дж., Теория упругости. – Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука». Москва 1975. – 576с.
6. Дерюгин Е.Е., Суворов Б.И.. Определение вязкости разрушения малоразмерных образцов с ултрамелкозернистой структурой. – Вестник Сам-ГТУ. Серия «Технические науки». Самара 2012. – 129 с.
7. Ильин А.А., Колачев Б.А. и др. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. – «ВИЛС - МАТИ». Москва 2009. – 520 с.

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА В96ЦЗ С ПОМОЩЬЮ ВОЛН ЛЭМБА

*В.В. ПИЧУГОВ<sup>1</sup>, Р.Т. ШАХ<sup>1</sup>, М.В. БУРКОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [vvp15@tpu.ru](mailto:vvp15@tpu.ru)

## NUMERICAL EVALUATION OF DEFORMATION AND FRACTURE PROCESSES OF AA7068 SPECIMENS USING LAMB WAVES

*V.V. PICHUGOV<sup>1</sup>, R.T. SHAH<sup>1</sup>, M.V. BURKOV<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [vvp15@tpu.ru](mailto:vvp15@tpu.ru)

**Abstract.** *The Lamb wave technique for quantitative analysis of deformation and fracture processes of aluminum alloy specimens has been investigated. In order to study the evolution of propagation of ultrasonic elastic waves throughout static and fatigue mechanical tests the set of informative parameters has been calculated. There are two frequencies used: 60 kHz and 350 kHz. The informative parameters of registered signals are plotted versus elongation (for static test) and number of cycles (for fatigue test). The behavior and features of the obtained graphs have been analyzed and discussed in order to establish the relation between stress-strain (or fatigue) state of the specimens and changes of Lamb wave propagation through the gage length of the specimen.*

**Введение.** Неразрушающий контроль (НК) на всем протяжении времени остается одной из наиболее важных проблем в процессе эксплуатации машиностроительных изделий. На данный момент разработано множество методов НК, благодаря которым имеется возможность находить дефекты в деталях из металлов и сплавов в процессе производства и ремонта. Одним из основных недостатков НК является остановка эксплуатации изделия, что экономически не выгодно. Результаты контроля показывают, что обнаружение дефектов происходит в небольшом количестве деталей, в остальных же случаях дефекты в конструкции еще не образовались. Однако интервал контроля изделий расширить невозможно, так как конструкции, в которых зародились дефекты, в процессе эксплуатации могут разрушиться, что непозволительно во многих опасных отраслях промышленности: авиакосмической, нефтехимической и др.

Одним из актуальных направлений исследований в сфере НК, привлекающих множество инженеров и исследователей, является концепция Structural Health

Monitoring (SHM) [1]. Она подразумевает внедрение в конструкцию комплекса чувствительных элементов, регистрацию информации на протяжении всей эксплуатации с последующим анализом с помощью программных средств для своевременного обнаружения повреждений и ремонта. Несомненным плюсом такого подхода является возможность расширить интервалы планового контроля, если система не регистрирует изменений, превышающих некоторое пороговое значение. Одним из подходов к реализации SHM является сеть ультразвуковых (УЗ) датчиков, интегрированных в конструкцию, и использующихся для прямого активного обнаружения дискретных дефектов (расслоений углепластиков, трещин в металлах и др.).

Одним из самых распространенных видов разрушений конструкций является усталостное разрушение — вследствие действия повторно-переменных механических нагрузок. Физические причины усталостного разрушения материалов достаточно сложны и ещё не до конца изучены. В металлах основной причиной усталостного разрушения принято считать образование и развитие трещин. В авиации проблема усталости является крайне сложной, при этом необходимость сделать самолёт как можно легче, существенно усложняет данную проблему. Необходимо найти грань между безопасностью и наименьшей возможной массой самолета, ведь самолет невозможно остановить в воздухе и отремонтировать. Поэтому разработка систем встроенного контроля с использованием сети датчиков для своевременного поиска дефектов в узлах самолета актуальной.

Алюминиевые сплавы остаются основным конструкционным материалом авиакосмической техники. Объем их применения в настоящее время составляет около 70% от всего количества конструкционных материалов в плане серийно производящихся самолетов. Алюминиевый сплав В96Ц3Т12 (Al=91; Zn=8,0; Cu=1,6; Mg=2; Zr=0,1 %) применяется: для производства полуфабрикатов - длинномерных катаных плит, листов и пресованных профилей, панелей, применяемых для верхних обшивок крыла, стоек, балок и других элементов в преимущественно сжатых зонах планера перспективных самолетных конструкций. И как видно из таблицы 1, предел прочности В96Ц3Т12 значительно выше, чем у традиционно используемого Д16Т на ~50 % (предел текучести – на ~100 %), а так как плотность данных сплавов примерно равна, применение В96Ц3Т12 является очень перспективным.

Таблица 1 – Механические характеристики В96Ц3Т12 и Д16Т

Наименование сплава	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
В96Ц3Т12	650	630	9
Д16Т	420	295	10

Однако столь высокая прочность приводит к появлению следующего недостатка – это плохая трещиностойкость (высокая скорость роста усталостной трещины). Таким образом, конструктор вынужден применять более высокие коэффициенты безопасности при проектировании авиационной техники с использованием данного сплава, что немного утяжеляет конструкцию. При этом в силу различных отклонений при производстве и повреждений при эксплуатации задача своевременного обнаружения усталостных трещин в течение всего жизненного цикла остается достаточно важной.

В данной работе была поставлена задача исследовать методику с использованием волн Лэмба для оценки состояния образцов алюминиевого сплава В96Ц3Т12.

Необходимо при статических и циклических испытаниях изучить особенности изменения (затухания) ультразвуковых сигналов, проходящих через рабочее сечение нагружаемого образца.

### Материал и методика исследования

Для проведения экспериментов с приложением статических нагрузок использовали испытание на одноосное растяжение. В качестве оборудования использовали электромеханическую испытательную машину Instron 5582 с клиновыми захватами. Помимо регистрации данных для исследования ультразвуковой методики, в результате проведения эксперимента был получен предел прочности, необходимый для расчета параметров циклического нагружения.

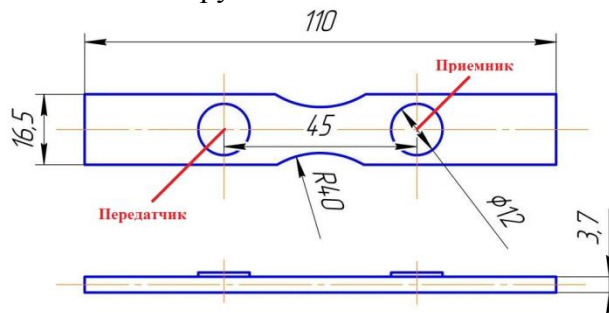


Рисунок 1 – Эскиз образца для испытаний

Параметры эксперимента на статическое растяжение:

- Скорость перемещения подвижного захвата – 0,6 мм/мин;
- Запись нагрузки и перемещения с частотой 2 Гц, для построения диаграммы  $\sigma$ - $\epsilon$ ;
- Для регистрации УЗ сигналов нагружение останавливали в заранее определенных точках с шагом по нагрузке 1 кН;
- При достижении нагрузки, приводящей к появлению пластической деформации, шаг регистрации УЗ сигналов меняли на 0,2% по удлинению.

Для проведения экспериментов с приложением циклических нагрузок использовали испытание на одноосное циклическое растяжение. Испытания проводились на сервогидравлической машине Universal Testing Machine 150.

Параметры эксперимента на циклическое растяжение:

$$P_{\max} = 0,5 \times P_{\text{разр}};$$

$$P_{\text{разр}} = \sigma_b \times F;$$

$$P_{\min} = 0,1 \times P_{\max},$$

где  $P_{\max}$  – максимальная нагрузка цикла;  $P_{\min}$  – минимальная нагрузка цикла;  $F$  – площадь поперечного сечения;  $R$  – асимметрия цикла равная 0,1.

Ультразвуковые сигналы генерировали прибором AWG-4105 и регистрировали цифровым осциллографом Handyscope HS-4. В качестве тестового сигнала выступала 5-цикловая синусоида, модулированная окном Хэннинга. Генерацию сигналов проводила на двух частотах: 60 кГц и 350 кГц. Для снижения шума проводили осреднение по 100 сигналам. Схема использования ультразвуковой методики приведена на рисунке 2,а, также приведен пример тестового сигнала (рисунок 2,б). Более подробно процедура генерации, регистрации и количественной оценки сигналов приведена в работах [2,3].

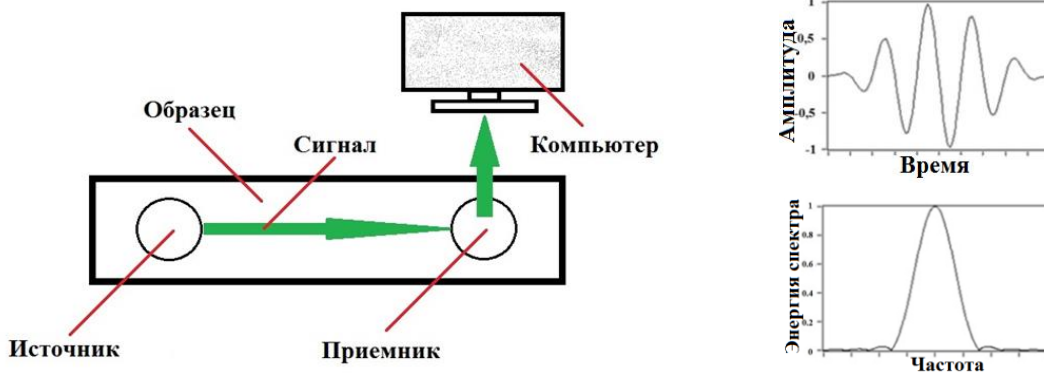


Рисунок 2 - Принцип работы ультразвукового контроля при использовании волн Лэмба

Для получения дополнительных данных о процессах деформации и разрушения использовали метод корреляции цифровых изображений (DIC), который используется для отслеживания и идентификации изменений на цифровых изображениях. Использование метода DIC в процессе механических испытаний позволяет измерить деформации на поверхности и построить поля их распределений.

#### Результаты экспериментов и обсуждение.

В данной работе были проведены статические и циклические испытания на одноосное растяжение образцов из алюминиевого сплава В96Ц3Т12, в течение которых регистрировали данные оптического метода корреляции цифровых изображений и ультразвуковой методики с использованием волн Лэмба. На рисунке 3 видно, что согласно диаграмме  $\sigma$ - $\epsilon$  предел прочности сплава В96Ц3Т12 составил 631,2 МПа.

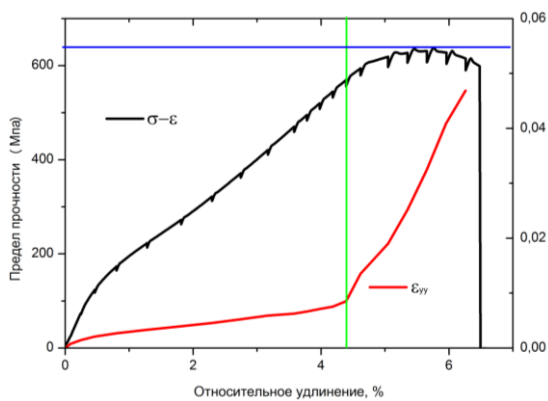


Рисунок 3 – Диаграмма нагружения

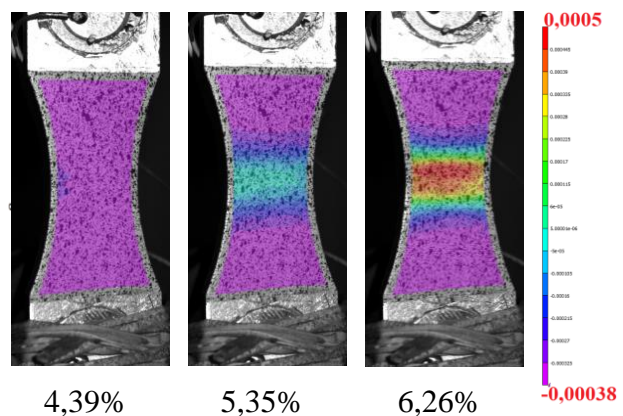


Рисунок 4 – Поля распределений деформаций  $\epsilon_{yy}$  при статическом нагружении

На участке от 0 до 4,3% находится зона упругой деформации, а после – зона пластической. В довольно хорошем соответствии диаграмме нагружения находятся данные оптического метода корреляции цифровых изображений. Видно, что начало роста графика  $\epsilon_{yy}$  соответствует началу пластической деформации на диаграмме нагружения. На рисунке 3 также приведены поля распределения продольной деформации  $\epsilon_{yy}$ .

На рисунке 4 приведены поля распределения деформаций  $\epsilon_{yy}$ , на различных стадиях статического испытания. Зона интенсивной пластической деформации находится в зоне воздействия максимальных напряжений в области минимального сечения. Кроме того видно, что в области вдали от зоны локализации пластической деформации материал образца находится под воздействием упругих напряжений. Вертикальной зеленой линией обозначена точка соответствующая перегибу как кривой  $\sigma$ - $\epsilon$ , так и графика  $\epsilon_{yy}$ . Далее она будет обозначена на графиках информативных параметров ультразвукового метода.

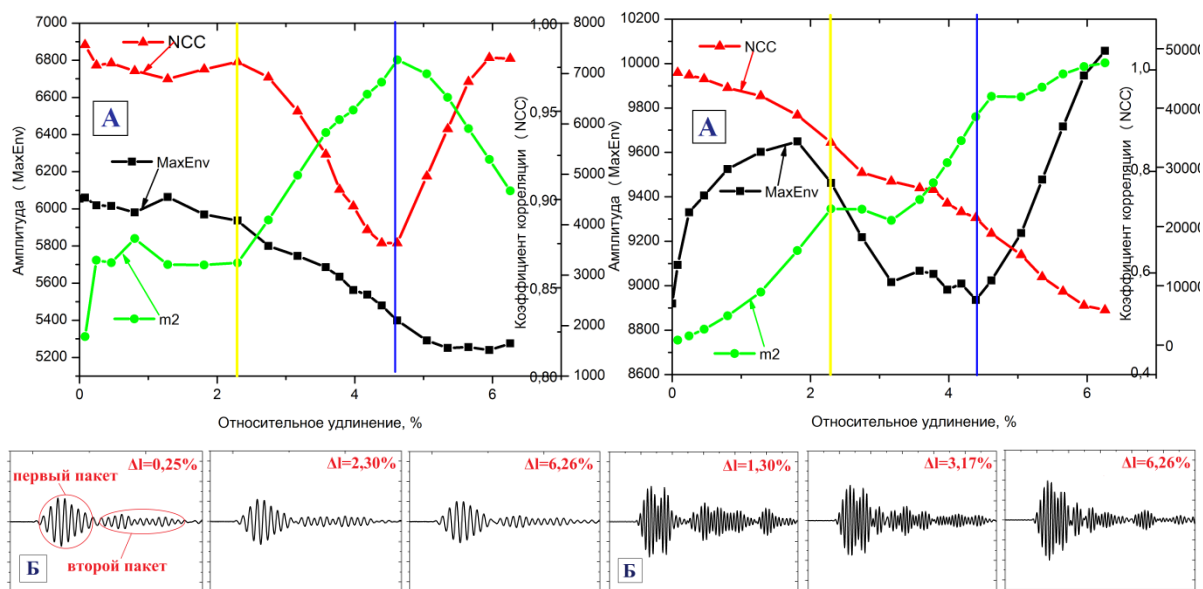


Рисунок 5 – Результаты статических экспериментов: (а) график зависимости информативных параметров от  $\Delta l$  при частоте 60 кГц; (б) формы сигналов при разных  $\Delta l$

Рисунок 6 – Результаты статических экспериментов: (а) график зависимости информативных параметров от  $\Delta l$  при частоте 350 кГц; (б) формы сигналов при разных  $\Delta l$

Из рисунка 5 (а) видно, что при использовании частоты генерации ультразвука 60 кГц амплитуда проходящего сигнала практически монотонно убывает (черная линия, MaxEnv), вплоть до разрушения. Нормированный коэффициент корреляции (и статический момент m2), характеризующий отличия форм начального и каждого последующего сигнала, убывает (m2 возрастает) вплоть до начала пластической деформации, а затем происходит изменение тренда на противоположный. Первый пакет (область расчета максимума огибающей), второй пакет – «хвостовая» часть сигнала не участвующая в расчете амплитуды, но влияющая на корреляцию и статический момент.

Для высокой частоты 350 кГц (рисунок 6 (а)) характерно монотонное снижение (или возрастание для статического момента m2) для нормированного коэффициента корреляции в течение всего нагружения. В то время как амплитуда имеет достаточно неоднозначный характер изменения (растет, падает, растет), что объясняется, прежде всего, очень сложным механизмом распространения волн Лэмба, на конечную амплитуду которых могут влиять различные переотражения и наложения симметричной и антисимметричной мод. В данном случае расчет максимума огибающей проводился по всему сигналу, а на рисунке 6 (б) видно, что вслед за первым



ми пакетом (симметричная мода  $S_0$  с высокой скоростью распространения) следует второй пакет (предположительно антисимметричная мода  $A_0$ ), который в интервале удлинений от 0,5 до 2,5 % больше по амплитуде. Необходимо скорректировать алгоритм расчета, чтобы иметь возможность выбирать локальный экстремум для расчета максимума огибающей.

Для обеих частот видно, изменение «хвостовой части» сигналов в течение испытаний намного более существенно, нежели первого пакета. Данные изменения никаким образом не могут быть зарегистрированы с помощью расчета максимума огибающей, но хорошо описываются численно с помощью расчета коэффициента корреляции и статического момента (данные параметры изменяются очень значительно).

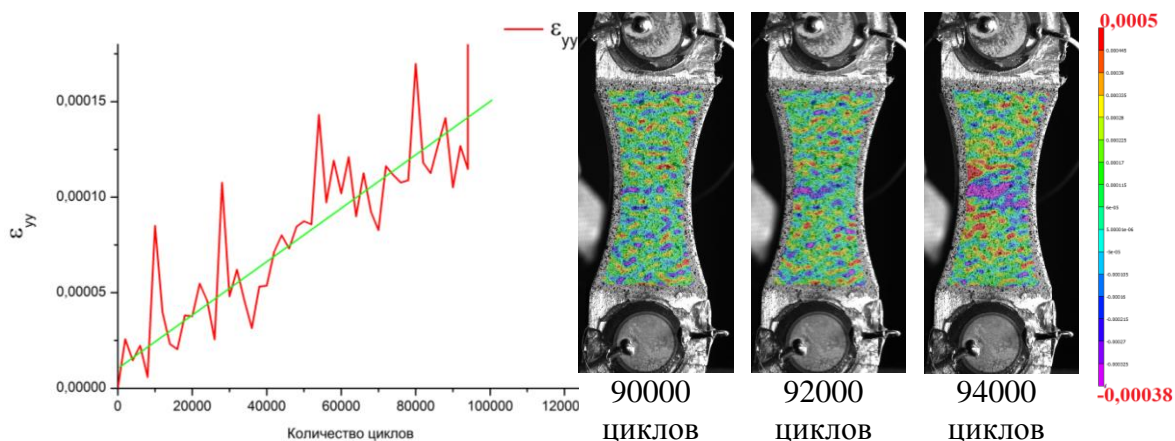


Рисунок 7 – кривая DIC для усталости

Рисунок 8 – Поля распределения деформации  $\epsilon_{yy}$  при циклическом нагружении

На рисунке 7 приведены данные, полученные с помощью оптического метода в процессе циклических испытаний: слева кривая по DIC, справа поля распределений деформаций. На рисунке 7 видно, что кривая  $\epsilon_{yy}$  имеет пилообразную форму с линейно растущим трендом, что связано с очень небольшой величиной прироста остаточной деформации (регистрация изображений в процессе циклических испытаний проводили при одинаковых нагрузках, поэтому влияние на  $\epsilon_{yy}$  может оказать либо остаточная пластическая деформация, либо раскрытие трещины). Однако расчет параметра  $\epsilon_{yy}$  проводили по всему сечению образца (рисунок 8), что в результате осреднения небольшой области растяжения-сжатия приводило к получению аналогичных значений  $\epsilon_{yy}$  даже с большим раскрытием трещины перед разрушением.



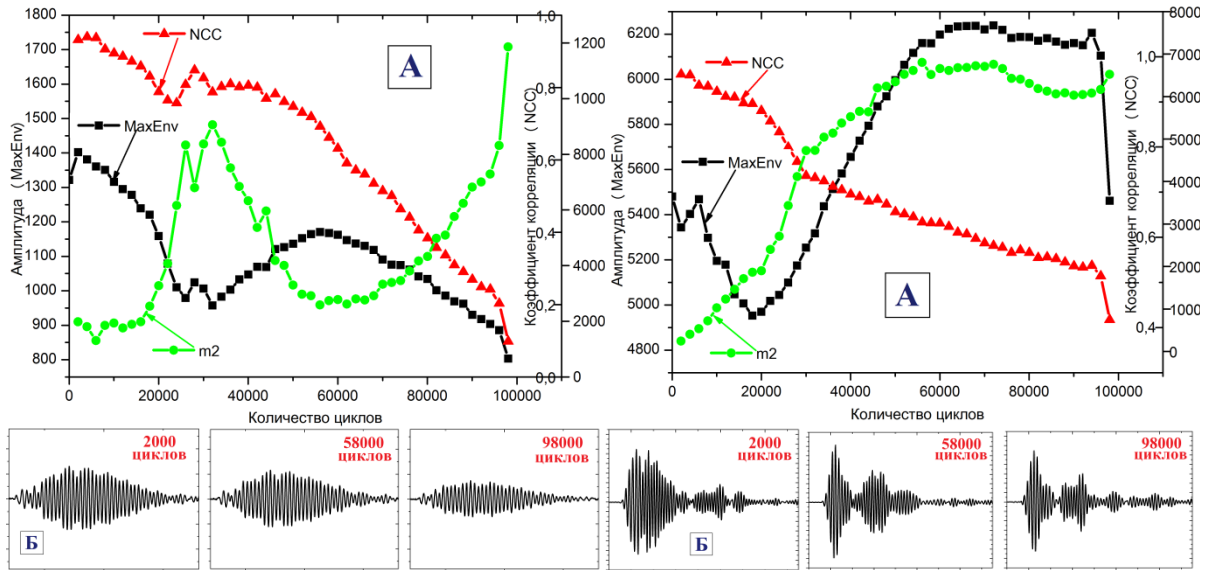


Рисунок 9 – Результаты циклических испытаний: (а) графики информативных параметров для частоты 60 кГц; (б) формы сигналов при разных наработках, циклов

Рисунок 10 – Результаты циклических испытаний: (а) графики информативных параметров для частоты 350 кГц; (б) формы сигналов при разных наработках, циклов

Из рисунка 9 (а) видно, что при частоте генерации ультразвука 60 кГц нормированный коэффициент корреляции снижается, вплоть до разрушения. Амплитуда проходящего сигнала значительно снижается при сравнении первого и последнего (перед разрушением) сигналов. Однако в середине видно сначала снижение, а затем резкое увеличение значения амплитуды. Сигналы данной частоты могут «почувствовать» зарождение и рост усталостной трещины в сечении образца.

На рисунке 10 (а) видно неоднозначное поведение амплитуды – сначала падает, а потом происходит подъем и постоянное значение на участке перед разрушением. Нормированный коэффициент корреляции равномерно снижается до самого разрушения. На последнем интервале характерно скачкообразное изменение всех параметров, это связано со значительным ростом размера усталостной трещины.

### Выводы

Установлено, что в процессе статических испытаний при использовании частоты ультразвука 60 кГц амплитуда проходящего сигнала практически монотонно убывает, вплоть до разрушения. Нормированный коэффициент корреляции (и статический момент  $m_2$ ), характеризующий отличия форм начального и каждого последующего сигнала, убывают ( $m_2$  возрастает) вплоть до начала пластической деформации, а затем происходит изменение тренда на противоположный.

Для высокой частоты (350 кГц) характерно монотонное снижение (и возрастание) для нормированного коэффициента корреляции (и статического момента  $m_2$ ) в течение всего нагружения. В то время как амплитуда имеет достаточно неоднозначный характер изменения (растет, падает, растет), что объясняется, прежде всего, очень сложным механизмом распространения волн Лэмба, на конечную амплитуду которых могут влиять различные переотражения и наложения симметричной и антисимметричной мод.

Для циклических испытаний, как для низкой, так и для высокой частоты сигналов, характерно значительное снижение нормированного коэффициента корреляции. Для низкой частоты сигнала характерно значительное снижение амплитуды при сравнении первого и последнего (перед разрушением) сигналов. Однако в середине испытания наблюдается область быстрого снижения, а затем роста амплитуды. В общем случае можно сделать заключение, что сигналы данной частоты позволяют почувствовать усталостную трещину в образце (прежде всего по амплитуде и коэффициенту корреляции). Для высокой частоты характерно неоднозначное поведение амплитуды зарегистрированных сигналов по испытанию (снижение, дальше большой рост и постоянное значение на последнем участке). Однако следует отметить резкое падение амплитуды непосредственно перед разрушением.

#### Список литературы

1. P.J. Schubel, R.J. Crossley, E.K.G. Boateng, J.R. Hutchinson // Renewable Energy – 2013 – V.51 – P.113-123.
2. Бурков М.В., Панин С.В., Бяков А.В., Любутин П.С., Еремин А.В., Применение ультразвукового метода с использованием волн Лэмба для контроля состояния алюминиевых сплавов. Ч. 2. Циклические механические испытания // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015 – Т. 58 – № 6-2 – С. 31-35.
3. Eremin A, Vyakov A, Panin, S Burkov M, Lyubutin P and Sunder R, Application of a Lamb waves based technique for structural health monitoring of GFRP under cyclic loading // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 124 (2016) 012084

### ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ И ЭНЕРГИЮ ВНУТРЕННИХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА СТАЛИ 12ГБА

Д. А. ШУМАКОВА<sup>1</sup>, П. В. КУЗНЕЦОВ<sup>1,2</sup>, Т. В. РАХМАТУЛИНА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [dashad@tpu.ru](mailto:dashad@tpu.ru)

### AN INFLUENCE OF GRAIN REFINEMENT METHOD ON GRAIN SIZE AND INTERNAL INTERFACE ENERGY DISTRIBUTIONS OF STEEL 12GBA

D. A. SHUMAKOVA<sup>1</sup>, P. V. KUZNETSOV<sup>1,2</sup>, T. V. RAHMATULINA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [dashad@tpu.ru](mailto:dashad@tpu.ru)

**Abstract.** Grain-subgrain structure sizes and internal interface energy of steel 12 GBA were estimated in three structural states: coarse grained, after multi-axes isothermal forging and warm rolling using scanning tunnel microscopy. Cumulative distribution function of grain boundary energy showed a shift to low energies after multi-axes forging and warm rolling. An energy shift could be explained by low-angle boundary share increase and impurity redistribution.

## Введение

Методы интенсивной пластической деформации (ИПД), широко развиваемые в последние десятилетия, позволяют формировать в материалах нанокристаллическую (НК) и ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру [1]. Это обеспечивает повышение механических свойств материалов и сплавов, которое невозможно получить традиционными методами термической обработки.

В частности в низкоуглеродистой стали 12ГБА, создание УМЗ структуры методами ИПД позволяет повысить механические свойства, хладостойкость и коррозионную стойкость [2, 3].

Для понимания механизмов изменения механических свойств стали после ИПД необходимы количественные исследования происходящих структурных изменений. В частности, важными количественными характеристиками являются распределение зеренно-субзеренной структуры (ЗСС) по размерам и энергия их границ.

Целью настоящей работы являлась оценка элементов ЗСС по размерам и энергии границ ЗСС стали 12ГБА в крупнокристаллическом состоянии, после все-сторонней изотермическойковки и теплой прокатки.

## Материалы и методы

В качестве материала исследования была выбрана сталь 12ГБА. Химический состав стали: С 0.11%; Мn 1.2%; Nb 0.05; Al 0.0026%; Si 0.25%; Cu 0.35%; S 0.005%; P 0.0012.

Исследование структуры стали проводили с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), интерферометра белого света New View и оптического микроскопа Axiovert.

Оценку энергии границ ЗСС проводили путем измерения двугранного угла канавки травления [4]. Двугранный угол  $\psi$  рассчитывали из анализа профилей линий–перпендикуляров к границе зерна. Относительная энергия границы зерна пропорциональна косинусу угла двугранной канавки травления и вычисляется по формуле:

$$\gamma_{rel} = \gamma_b / \gamma_s = 2 \cos(\psi/2) \quad (1)$$

где:  $\gamma_{rel}$ ,  $\gamma_b$  и  $\gamma_s$  – безразмерная относительная энергия границы зерна, энергия границы зерна и поверхностная энергия, соответственно.

Оценку размеров элементов ЗСС проводили на СТМ - изображениях различного масштаба. СТМ - изображения анализировали с помощью модульной программы анализа данных сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) Gwiddion. В первую очередь программа предназначена для анализа полей высот, полученных различными техниками СЗМ, что позволяет измерять размеры и углы элементов поверхностного рельефа.

## Результаты и обсуждение

В исходном крупнокристаллическом состоянии структура стали состояла из зерен феррита и перлитных колоний (рисунок 1). Средний размер ферритного зерна, рассчитанный по оптическим изображениям, составил 25 мкм.

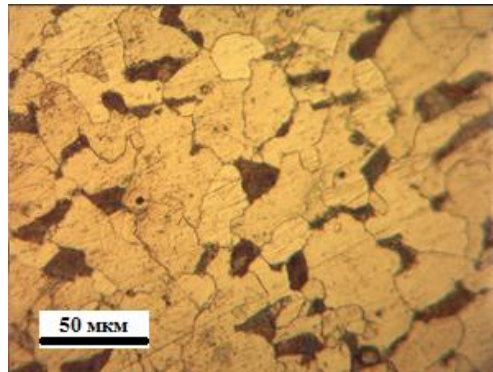


Рисунок 1 – Оптическое изображение стали 12ГБА в исходном состоянии

На рисунке 2 представлено (а) СТМ – изображение стали 12ГБА в исходном состоянии и (б) профиль линии АВ. По полученному профилю проводили измерение расстояний между пластинками цементита в перлите, среднее расстояние составило 0,2 мкм. Средняя энергия границ раздела внутри перлитной фазы ~ 0,5.

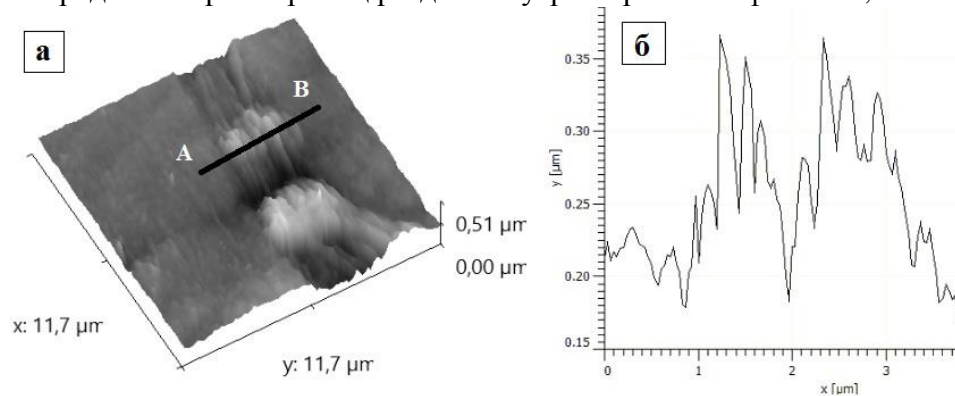


Рисунок 2 – СТМ-изображение структуры стали 12ГБА

На рисунке 3 представлено оптическое (а) и СТМ (б) изображение образцов после всестороннейковки. Видно (рисунок 3а), что феррит-перлитная полосчатость сохраняется. Методом СТМ было показано, что всесторонняя изотермическаяковка приводит к формированию УМЗ структуры со средними размерами фрагментов 0,3 – 0,5 мкм.

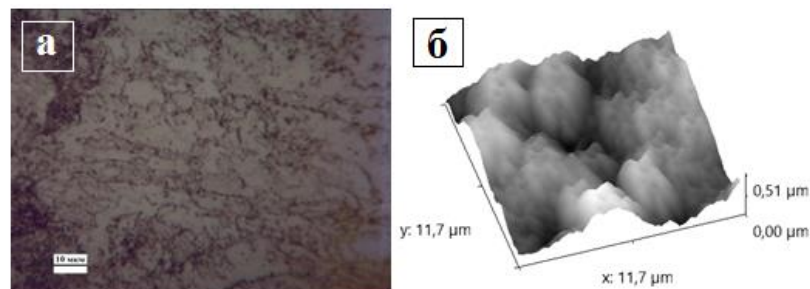


Рисунок 3 – а) Оптическое изображение, б) 3D модель СТМ-изображения структуры стали 12ГБА после всестороннейковки

На рисунке 4 представлено оптическое (а) и СТМ - (б) изображение образцов после теплой прокатки. Видно, что в процессе теплой прокатки произошла транс-

формация феррито-перлитной структуры. Структура образована вытянутыми в направлении прокатки фрагментами (рисунок 4).

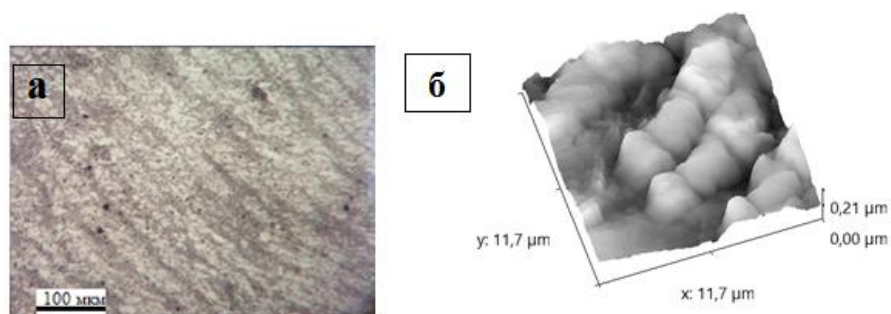


Рисунок 4 – а) Оптическое изображение структуры стали 12ГБА после всесторонней ковки, б) 3D модель СТМ-изображения

На рисунке 5 показаны интегральные функции распределения (ИФР) относительной энергии границ ЗСС структуры стали 12ГБА в крупнокристаллическом состоянии, после всесторонней ковки и теплой прокатки.

Интервал энергий внутренних границ раздела в крупнокристаллическом состоянии составляет  $\gamma \sim (0,05 \div 1,2)$ . После деформационной обработки кривые смещаются в зону меньших относительных энергий границ зерен. Интервал энергий границ после всесторонней ковки составляет  $\gamma \sim (0,06 \div 0,7)$ , после теплой прокатки –  $\gamma \sim (0,05 \div 0,8)$ .

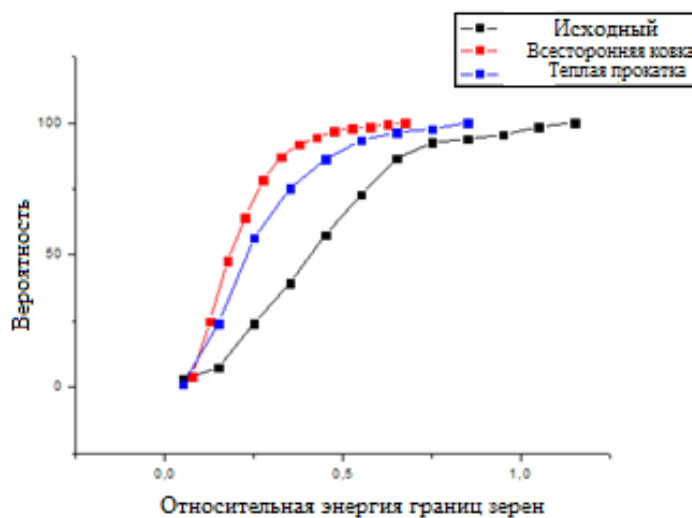


Рисунок 5 – Интегральная функция распределения энергии внутренних границ раздела в стали 12ГБА

Возможной причиной смещения ИФР относительной энергии границ ЗСС стали 12ГБА после всесторонней изотермической ковки и теплой прокатки в низкоэнергетическую область является увеличение доли малоугловых границ в распределении [2, 3]. В работе [3] с помощью метода дифракции обратно рассеянных электронов было установлено, что доля малоугловых границ в структуре стали 12ГБА в крупнокристаллическом состоянии составляет 16%, после всесторонней ковки увеличивается до 58%.

На рисунке 6 показано распределение границ зерен по углам разориентировки стали 12ГБА в крупнокристаллическом состоянии и после всесторонней изотермической ковки [3].

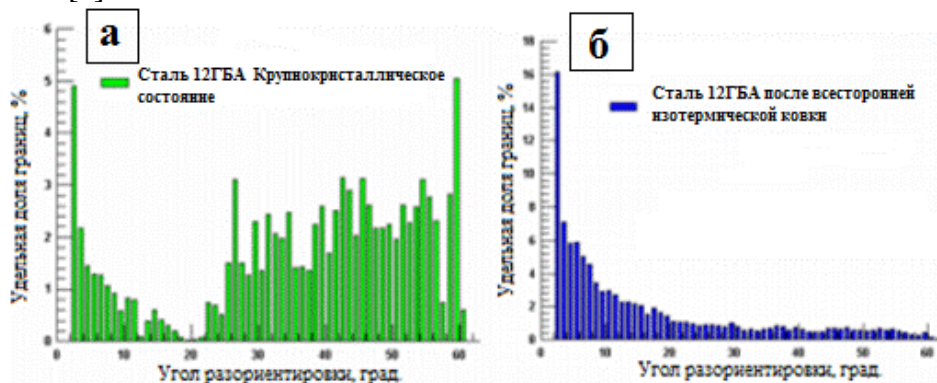


Рисунок 6 - Распределение границ по углам разориентировки в стали 12ГБА: а) исходное состояние, б) после всесторонней изотермической ковки [3]

Кроме того, из анализа литературных данных известно, что ИПД приводит к сегрегации примесей на границах зерен, что понижает их энергию, следовательно, уменьшает подвижность и повышает термическую стабильность структуры [5].

В работе [3] были проведены ударные испытания стали 12ГБА при отрицательных температурах в крупнокристаллическом состоянии и после всесторонней изотермической ковки. Было установлено, что вязко-хрупкий переход, у образцов после всесторонней ковки наблюдается при температурах на 30 - 40°C ниже, чем у образцов в исходном крупнокристаллическом состоянии. Это хорошо согласуется с полученными нами оценками энергии границ зерен (рисунок 5) после всесторонней изотермической ковки. Можно предположить, что с уменьшением относительной энергии внутренних границ раздела снижается вероятность растрескивания по границам зерен, что способствует повышению общего уровня ударной вязкости.

### Выводы

Исследования влияния метода измельчения структуры стали 12ГБА на характер распределения элементов ЗСС по размерам позволяет сделать следующие выводы.

1) В результате всесторонней изотермической ковки и теплой прокатки стали 12ГБА формируется УМЗ структура со средним размером фрагментов 0.2 – 0.5 мкм.

2) После всесторонней изотермической ковки и теплой прокатки наблюдается смещение интервала относительной энергии внутренних границ раздела в область меньших энергий, что объясняется увеличением доли малоугловых границ и перераспределением примесей на границы зерен.

Таким образом, предлагаемый нами метод оценки энергии границ ЗСС после ИПД дает недорогой, относительно простой в методическом отношении метод контроля структурных изменений, которые коррелируют с изменением механических свойств исследуемой стали.

### Список литературы

1. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272с.
2. Деревягина Л. С., Корзников А. В., Сафаров И. М., Заточная Л. В., Гладковский С. В. Влияние всесторонней изотермической ковки на структуру, меха-



- нические свойства и механизм разрушения стали 12ГБА //Деформация и разрушение материалов. 2012, №10, с. 25 – 32.
3. Корзников А. В., Сергеев С. Н., Сафаров И. М., Галеев Р. М., Gladkovskiy S. V., Бородин Е. М. Влияние всесторонней изотермическойковки на структуру и свойства низкоуглеродистой стали 12ГБА //Письма о материалах. 2012, т. 2, с. 117 – 120.
  4. Кузнецов П. В., Петракова И. В., Рахматуллина Т.В., Батулин А.А., Корзников А.В. Применение сканирующей теннельной микроскопии для характеристики зеренно-субзеренной структуры СМК никеля после низкотемпературного отжига//Заводская лаборатория. Диагностика материалов.-2012.- №4.
  5. Слезов В. В., Рогожкин В. В., Осмаев О. А. Зернограничная сегрегация примеси в поликристаллах при доминирующем массопереносе комплексами //Физика низких температур. 1997, т. 23, №2, с. 218 – 232.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ И ХРУПКОЙ ПРОЧНОСТИ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НЕЕ МЕЛКОРАЗМЕРНЫХ СВЁРЛ**

*А.А. КОТЕЛЬНИКОВА, А.А КОНДРАТЮК, В.П. НЕСТЕРЕНКО*

Томский политехнический университет

email: [nast-kotelnikova@yandex.ru](mailto:nast-kotelnikova@yandex.ru)

### **INVESTIGATION LINKS BETWEEN CRACK RESISTANCE OF RAPID STEEL AND BRITTLE STRENGTH PREPARED FROM THE SAME STEEL SMALL-SIZED DRILLS**

*A.A. KOTELNIKOVA, A.A KONDRATIUK, V.P. NESTERENKO*

Томский политехнический университет

email: [nast-kotelnikova@yandex.ru](mailto:nast-kotelnikova@yandex.ru)

***Annotation:** This article describes the methods of determining the characteristics of crack resistance of high rapid steel and the brittle strength made from her small-sized drills. Set correlation and determined the optimal heat treatment conditions for cutting tools*

**Введение.** С каждым днем происходит модернизация и изменения действующих технологических процессов. К новым конструкциями предъявляют жесткие требования, а именно какой конкретно конструкционный материал необходимо использовать. Важным критерием является несущая способность при снижении металлоемкости и одновременном увеличении производительности технологического процесса. Проблема использования высокопрочных сталей является их высокая чувствительность к хрупкому разрушению, происходящим при длительном или кратковременном приложении нагрузки. Встретить случаи хрупкого разрушения можно во всех областях промышленности, таких как, авиастроение, судостроение, машиностроение, нефтехимическая и газодобывающая промышленность. Трещиностойкость материала зависит от особенностей структуры, температуры испытания, рабочей среды и других факторов. Используя предложенную методику, можно установить степень влияния таких факторов как термообработка на изменение значения  $K_{Ic}$  и, следовательно, на работоспособность материала в конструкции в заданных условиях. Отсюда требуются глубокие исследования, а также подтверждение

практических методов определения трещиностойкости быстрорежущей стали и сопоставление этих данных с хрупкой прочностью, для определения наиболее прогрессивной технологии термической обработки данной стали. Для определения наиболее подходящей методики вычисления параметров трещиностойкости, были проведены замеры твердости по Виккерсу, для этого вдавливали алмазный индентор в поверхность образца при нагрузке 100 кг (рис.1). Напряжения созданные индентором определяются его формой и силой вдавливания. В зависимости от этих напряжений в стали Р6М5 проявились пластические деформации. Так как напряжения превышали предел упругости металла, то после снятия нагрузки на поверхности образца остались отпечатки.

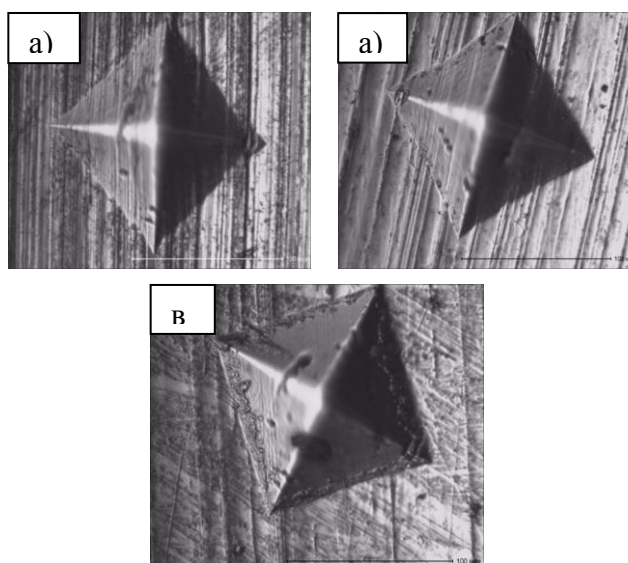


Рисунок 1 – Изображение образцов при различной термообработке после вдавливания алмазного индентора: а) без отпуска; б) однократный отпуск; в) трёхкратный отпуск

Известно, что чем меньше отпечаток, то тем выше сопротивление вдавливанию и тем большей будет твердость материала. Твердость стали Р6М5 представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Твердости стали Р6М5 по Виккерсу

100кг	Без отпуска	1 отпуск	3 отпуска
HV	815,1	730,8	720

Как видно из таблицы 1, что при и различных термообработках происходят изменения пластических свойств материала. Наименьшая твердость у образца с трехкратным отпуском, а следовательно пластичность данного материала будет выше. Так как материал имеет пластичность около 1-3% использование метода Палмквиста для определения  $K_{IC}$  является недопустимым, поэтому в данном исследовании используется методика определения характеристик трещиностойкости по ГОСТ 25.506-85.

В ГОСТ 25.506-85 описываются характеристики трещиностойкости при статическом нагружении, по результатам испытаний определяются силовые ( $K_{IC}$ ), де-



формационные ( $\delta$ ), энергетические характеристики (J-интеграл). Трещиностойкость будет определяться по двум параметрам  $K_{Ic}$  и J-интеграл.

В ГОСТе 25.506-85 [2], посвященном, характеристикам трещиностойкости при статическом нагружении, рекомендуется определение силовых, деформационных и энергетических критериев разрушения. В качестве основных исследований рекомендуются испытания по определению критических значений коэффициентов интенсивности напряжений в условиях плоской деформации  $K_{Ic}$  и  $K_{Sc}$ . Если известна величина  $K_{Ic}$  для данного материала, то можно рассчитать величину J-интеграла. То есть по коэффициенту  $K_{Ic}$  и длине трещины можно найти энергетическую характеристику, и сопоставить значения J-интеграла и ломающей подачи, для определения наиболее оптимальной термической обработки. Расчет производился по формулам (1),(2),(3)

$$K_{Ic} = \frac{P}{t\sqrt{b}}Y \quad (1)$$

$$Y = 13,74\left[1 - 3,38\left(\frac{l}{b}\right) + 5,57\left(\frac{l}{b}\right)^2\right] \quad (2)$$

где,  $K_{Ic}$  – Коэффициент интенсивности

P-нагрузка приложенная к образцу

t,b –геометрические размеры экспериментального образца

l-длина трещины

$$J_{Ic} = \frac{(1-\mu)^2(K_{Ic})^2}{E} + \frac{A_{pc}}{(b-l)t} \times \frac{s}{k} \quad (3)$$

где,  $J_{Ic}$  – критическое значение J-интеграла

$\mu$ – коэффициент Пуассона;

E – модуль упругости при растяжении (сжатии);

$K_{Ic}$  –трещиностойкость материала, определяемая по формулам (1),(2)

Для проведения данного эксперимента согласно ГОСТ 25.506-85[2] в качестве исследуемых объектов были спроектированы образцы прямоугольной формы толщиной 12,2 мм из стали Р6М5, а также изготовленные из этой же стали мелко-размерные сверла  $\varnothing 5$ мм. Данные образцы и сверла подвергались закалке при температуре 1220 °С. Затем проводили отпуск при температуре 560°С. Для образцов финишной операцией были шлифовка и иницирующий надрез с помощью электро-эрозионного оборудования с толщиной режущей проволоки 0,2 мм. Химический состав стали приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав стали Р6М5

Марка стали	C	Cr	W	Mo	V	Co
Р6М5	0,82-0,90	3,8-4,4	5,5-6,5	4,8-5,3	1,7-2,1	<0,50

Образец закреплялся в специальных захватах, вначале выращивалась усталостная трещина (рис. 2) затем производилось его разрушение с регистрацией диаграмм изменения нагрузки на разрывной машине BISS.

Смещение берегов трещины не фиксировалось, так как расчет величины вязкости разрушения велся по максимальной нагрузке, и необходимости учета смещения берегов не было. Обработанные результаты экспериментов представлены на

рис. 3 из которого видно, что термическая обработка, в частности количество отпусков, существенно влияет на величину трещиностойкости исследуемых сталей.

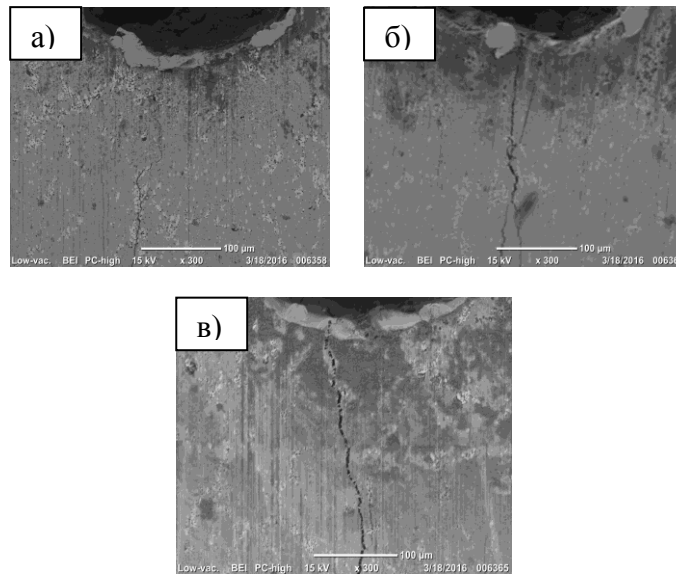


Рисунок 2 – Снимки усталостной трещины на РЭМ при x300: а) без отпуска; б) однократный отпуск; в) трехкратный отпуск

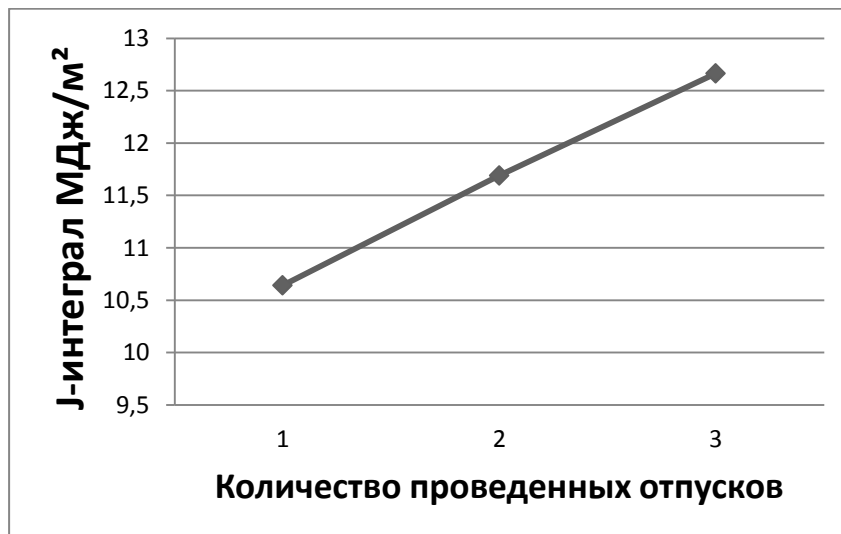


Рисунок 3 – График зависимости энергетической характеристики J-Интеграл от количества проведенных отпусков

Для сопоставления связи между характеристиками трещиностойкости быстрорежущей стали и ломающей подачи мелкогабаритных сверл были испытаны сверла Ø5 мм на вертикально-сверлильном станке модели 2Н135. В процессе испытания увеличивали подачу – скорость вхождения сверла в отверстие от минимального её значения до той величины, при которой происходит разрушение сверла. На каждой подаче сверлили одно отверстие. Чем выше подача, тем выше осевая сила, и соответственно выше вероятность хрупкого разрушения сверла. Скорость резания при испытаниях составляла – 15,70 м/мин. Поддачи (осевая скорость перемещения сверла

ла) изменялись в диапазоне и составляла 0,16 мм/об; 0,20 мм/об; 0,25 мм/об; 0,32 мм/об; 0,40 мм/об; 0,5 мм/об; 0,63 мм/об; 0,8 мм/об. На рис. 4 представлена зависимость величины ломающей подачи от количества проведенных отпусков.

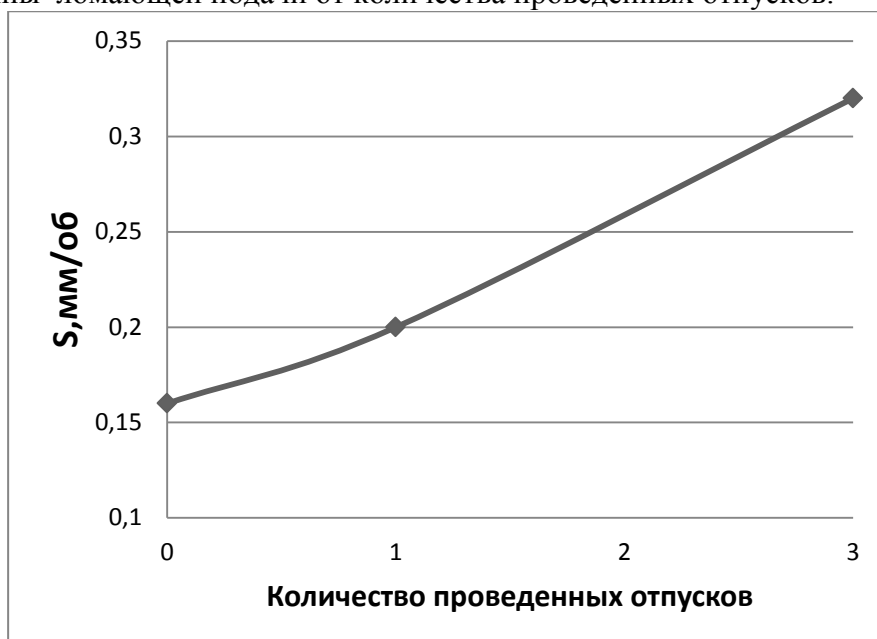


Рисунок 4 – Зависимость ломающей подачи от количества отпусков

Данный график показывает на то, что у свёрл с трехкратным отпуском наибольшая величина подачи, а следовательно максимальная хрупкая прочность. Из рисунка 3 и 4 следует, что наиболее оптимальной при термической обработке свёрл Ø5 мм является трехкратный отпуск. Он обеспечивает наиболее высокие прочностные характеристик для свёрл между критериями трещиностойкости ( $K_{Ic}$  и  $J_{Ic}$ ), а также хрупкой прочностью свёрл имеется корреляционная связь. Последнее следует из анализа зависимостей представленных на рисунках 3 и 4. Для предварительной диагностики работоспособности мелкогабаритных свёрл, изготовленных из быстрорежущей стали вполне возможно использовать косвенный метод: испытание специально подготовленных образцов на трещиностойкость.

#### Список литературы

1. Горицкий В.М. Диагностика металлов. – М.: Металлургиздат, 2004.– 402 с.
2. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний материалов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Изд-во стандартов, 1985. –62 с
3. Панасюк В.В. Механика разрушения и прочность материалов. Том 1 : Справ. Пособие. Киев. Наук. думка, 1988. – 488 с.
4. Герасимова Л.П., Ежов А.А., Маресев М.И. Изломы конструкционных сталей. М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
5. Либовиц Г., Разрушение металлов, том 6. Пер. с англ. М.: Металлургия. 1976. – 496с. 6. Гуляев А.П., Гуляев А.А. Металловедение: Учебник для вузов. 7-е изд., перераб. И доп. М.: ИД Альянс, 2011. – 644 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛА «ЦИРКОНИЙ-МЕДЬ» МЕТОДОМ СВАРКИ ВЗРЫВОМ

*О.Э. МАТЦ*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: [o.matts@mail.ru](mailto:o.matts@mail.ru)

## THE FORMING OF THE BIMETALS «ZIRCONIUM-COPPER» BY EXPLOSION WELDING

*O.E. MATTS*

Novosibirsk State Technical University

E-mail: [o.matts@mail.ru](mailto:o.matts@mail.ru)

*Annotation.* Zirconium and Zr-alloys are being considered as materials for chemical equipment because of its corrosion resistant in alkaline conditions. The bimetals Zr-Cu were formed by explosion welding. Phase formation, the microstructure and the mechanical properties of these materials were investigated. It is shown that the bimetals do not contain large defects and its microhardness is greater than the microhardness of the base material. The bimetals have an amorphous structure.

**Введение.** Перед современным машиностроением стоит сложная задача формирования композитов из разнородных металлов. Перспективным методом получения таких материалов является сварка взрывом. При этом свойства биметаллов напрямую зависят от материалов свариваемых пластин. В литературе имеются данные, что сплавы циркония активно применяются в химическом машиностроении, что обусловлено его наилучшими показателями стойкости в щелочных средах. А медь обладает отличной теплопроводностью. В данной работе предлагается получать биметаллы методом сварки взрывом, используя в качестве основного материала - медь, а плакирующий материал - циркония, что позволяет существенно снизить затраты на материал.

Образцы были получены подводной сваркой взрывом. Свариваемые пластины располагались параллельно на расстоянии 0,2 мм друг от друга. Под заранее рассчитанным углом (20°) размещали взрывчатое вещество (ВВ). В качестве ВВ использовалось SEP.

В таблице 1 приведены основные параметры сварки пластин. Полученные материалы были исследованы методами оптической микроскопии, оценки микротвёрдости по Виккерсу, просвечивающей электронной микроскопии.

Таблица 1 - Основные параметры получения биметалла Zr-Cu

Основная - метаемая пластинки	Размеры основной пластинки, мм	Размеры метаемой пластинки, мм	Расстояние м/у ВВ и метаемой пластинкой, см
Cu - Zr (15,20)	50x50x3	50x50x1	15
Cu - Zr (20,20)	50x50x3	50x50x1	20

Структурные исследования показали, что в сварном шве образца Zr-Cu (20, 20) образовались волны, которые увеличиваются по мере того как продвигалась детонация и формировалось соединение между металлами. Зону сварного соединения условно разделили на три части: начало, середина, конец (рисунок 1). В начале сварного шва волны слишком крупные, а в конце относительно мелкие, при этом

поведение в середине отличается, они увеличиваются постепенно. Также, в начальной и конечной областях образца наблюдаются участки несплавления.

При больших увеличениях видно, что образовались практически непрерывные зоны перемешивания, также в некоторых наблюдается вихревое течение материала (рисунок 2).

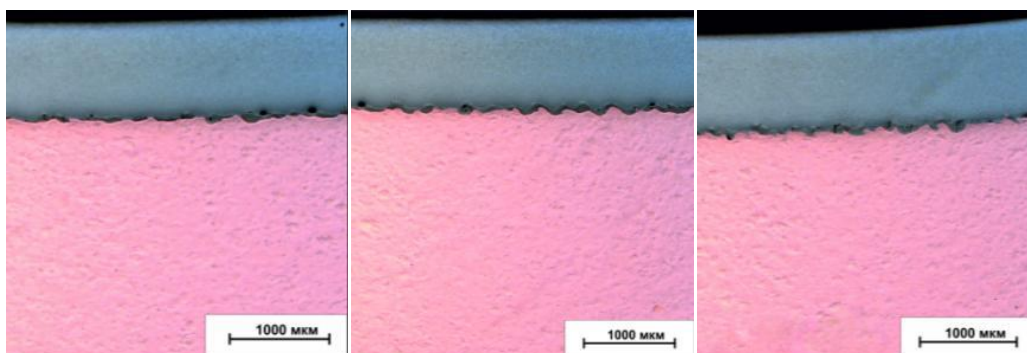


Рисунок 1 - Распределение волн в сварном соединении Zr-Cu (20,20), детонация распространялась справа налево

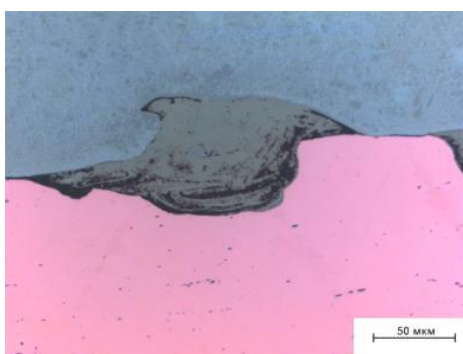


Рисунок 2 - Вихревое течение материала в биметалле Zr-Cu (20,20), полученном сваркой взрывом

В случае формирования сварного соединения Zr-Cu (15, 20) энергия ударной волны несколько увеличилась, поскольку уменьшилось расстояние между ВВ и металлируемым металлом. Тем не менее, значительных различий в структуре образцов не выявлено.

Когда зоны перемешивания становятся крупными, в них появляются трещины, перпендикулярные плоскости границы раздела материалов (рисунок 3). Ближе к концу сварного соединения появляется пористость, в отдельных случаях наблюдаются нерастворившиеся частицы. Возможно, это частицы меди и циркония.

В целом зоны перемешивания выглядят однородно. На основании оптической металлографии можно сказать, что значительных колебаний химического состава нет. В слое циркония, прилегающего к зоне перемешивания, обнаружена светлая прослойка, что, возможно, может быть обусловлено рекристаллизацией, в результате деформации при высоких температурах (рисунок 4).

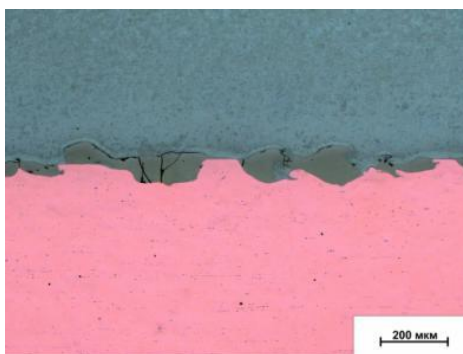


Рисунок 3 - Сварной шов биметалла Zr-Cu (20,20), полученного сваркой взрывом

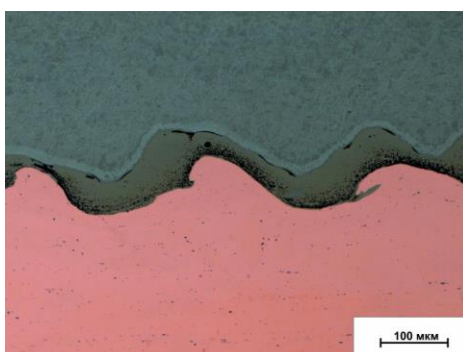


Рисунок 4 - Сварной шов биметалла Zr-Cu (20,20), полученного сваркой взрывом

Оценка микротвёрдости сформированного при сварке взрывом шва была оценена методом Виккерса с нагрузкой на индентор 100 гр. Направление измерения было от центра зоны перемешивания в противоположные стороны. Для образца системы Zr-Cu (15,20) максимальное значение микротвёрдости в зоне сварного шва примерно составило 580 HV, а для образца Zr-Cu (20,20) - 570 HV, что практически в 6 раз превышает значения микротвёрдости меди и в 3 раза - циркония. При одинаковых исходных материалах, значение микротвёрдости для меди при меньшей энергии ударной волны составило 110 HV, в то время, как для второго образца - 100 HV. Значительный разброс в значениях микротвёрдости циркония, возможно, обусловлен сдвиговыми деформациями материала и упрочнением (рисунок 5).

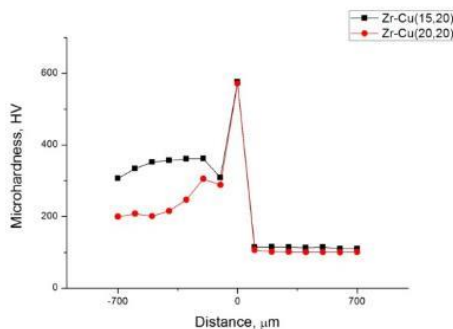


Рисунок 5 - Распределение микротвёрдости в образцах системы Zr-Cu

Методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что зона сварного соединения системы Zr-Cu имеет аморфную структуру (рисунок 6).

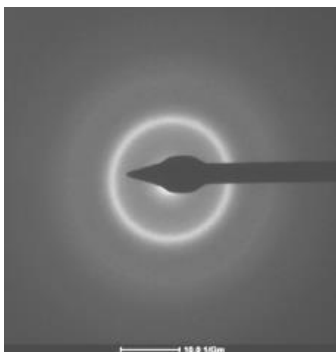


Рисунок 6 - Дифракционные картины сварного соединения между цирконием и магнием, полученного сваркой взрывом

Таким образом, по результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

1. Метод сварки взрывом позволяет формировать высококачественные сварные соединения между медью и цирконием.
2. В приграничной зоне материала циркония в обоих образцах наблюдается прослойка, возможно, образовавшаяся в результате рекристаллизации.
3. В сварных соединениях значения микротвёрдости по Виккерсу примерно в 3 и 6 раз превышают значения микротвёрдости исходных циркония и меди, соответственно.
4. В биметаллах Zr-Cu, сформированном сваркой взрывом, отчётливо наблюдалась аморфная структура.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАБОРА СЛАБЫХ КЛАССИФИКАТОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ

*С.К.СПЕРАНСКИЙ, И.В.РОДИОНОВ*

Саратовский государственный технический университет им.Гагарина Ю.А.

*E-mail: [speransky56@mail.ru](mailto:speransky56@mail.ru)*

## USING A SET OF WEAK CLASSIFIER FOR ANALYSIS OF MORPHOLOGY OF THE COATING

*S.K.SPERANSKY, I.V.RODIONOV*

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia

*E-mail: [speransky56@mail.ru](mailto:speransky56@mail.ru),*

**Annotation.** *The article describes the use of a set of weak classifiers to analyze the morphology of the surface after the plasma spraying. We developed a methodology and software tools to objectively assess the presence and number of spheroid formation in the coating for improving the accuracy and quality of coating processes*

В связи с интенсивным развитием в последние десятилетия методов обработки концентрированными потоками энергии – КПЭ (лазерной, плазменной, электроэрозионной), а также нанотехнологий (химическая сборка, золь – гель процессы, парофазное осаждение металлов), возникают значительные трудности в описании и оценке шероховатости профильным методом. Элементы шероховатости, возникающие при взаимодействии материала с потоками энергии, высокими давлениями, высокоскоростными газовыми средами, комбинациями механических и ультразвуковых колебаний, весьма специфичны и имеют необычную форму в виде сфер, конусов, цилиндров и т.д. В этих случаях представляется весьма затруднительным или совсем невозможным использование для описания шероховатости поверхности классические геометрические параметры.

Естественно, что, не имея методики оценки топографических свойств такой поверхности и ее геометрических характеристик, адекватно отражающей реальные процессы формирования поверхностного рельефа, невозможно с необходимой достоверностью предсказать поведение этой поверхности в процессе эксплуатации детали или изделия.

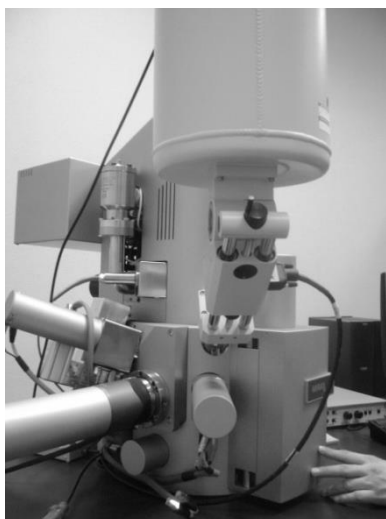
Все это ставит задачу разработки новых подходов в оценке шероховатости поверхности. Практический интерес представляет разработка алгоритма и программы автоматического распознавания микрочастиц на цифровом изображении. При наличии данных инструментов, можно говорить о возможности создания системы автоматической оценки характеристик напыленных материалов по цифровым фотографиям их поверхностей.

Нами разработана методика и программные средства, позволяющие объективно оценить наличие и количество сфероидных образований в покрытии и дать на основе этого рекомендации по улучшению сфероидизации элементов структуры, что позволит повысить точность и качество последующей обработки покрытия или улучшить стабильность процессов.

Задача детектирования шарообразных микрочастиц на полутоновом изображении поверхности, можно сформулировать как задачу классификации каждого из участков снимка как содержащего или не содержащего микрочастицу. Микрочастицы имеют разную величину, поэтому участки детектирования будут различаться по размеру. С другой стороны, все микрочастицы имеют схожую шарообразную форму, что позволяет не строить различные классификатора, а проводить детектирование с помощью одного классификатора и масштабирования исходного изображения.

В качестве измерительного оборудования были использованы сканирующий электронный микроскоп MIRA II LMU фирмы TESCAN и приставка для электронного дисперсного спектрального анализа Ynka Energy 350. Для предотвращения зарядообразования на исследуемую поверхность с помощью магнетронного распылителя наносился тонкий слой из золота, который для стекания электронов соединялся с подложкой.





а)



б)

Рисунок - 1 Приборы, применяемые для исследования плазмонапыленных покрытий: а) сканирующий электронный микроскоп; б) магнетронный распылитель

Задача детектирования микрочастиц на полутоновом изображении может быть сведена к определению, является ли отдельный участок изображения микрочастицей или нет. Поэтому необходимо подготовить обучающие примеры, которые будут содержать как микрочастицы (рис.2), так и участки напыленной поверхности, не содержащие микрочастицы (рис.3).

Для правильной работы алгоритма все обучающие примеры должны быть приведены к одному и тому же размеру. Мы остановились на размере 100x100 пикселей, т.к. это был средний размер изображений микрочастиц, получаемых с помощью электронного микроскопа.

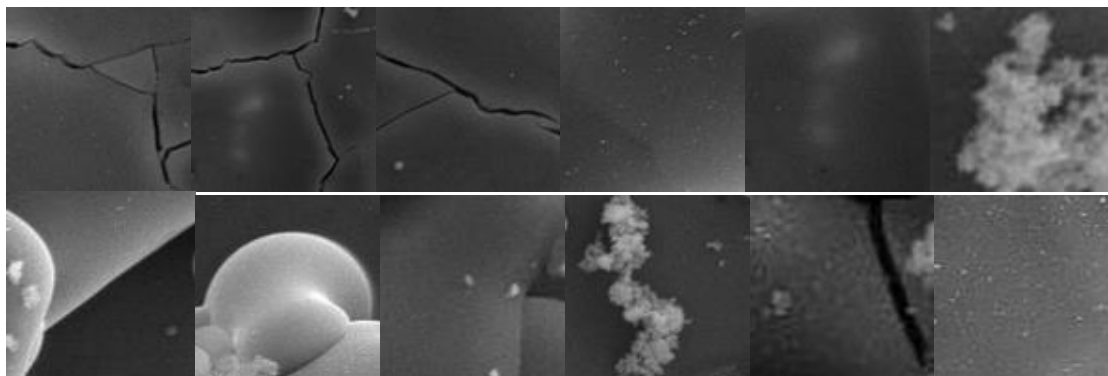


Рисунок - 2 Обучающие примеры покрытия, не содержащие микрочастицы.

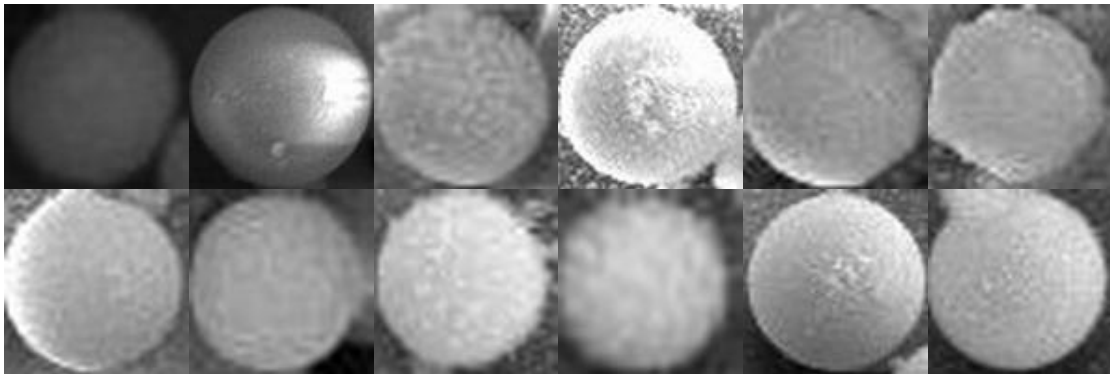


Рисунок - 3 Обучающие примеры участков покрытия, содержащие микрочастицы

Кроме того в работе мы использовали не только полутоновые изображения, но и их градиентные версии, полученные с помощью свертки изображения с оператором Собеля, выделяющего переходы между полутонами (рис.4). В ситуации, когда контуры микрочастиц похожи друг на друга, градиентные версии изображений предоставляют дополнительную информацию, обеспечивающее более надежное детектирование.

$$G_y = \begin{bmatrix} +1 & +2 & +1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & -1 \end{bmatrix} * I \quad G_x = \begin{bmatrix} +1 & 0 & -1 \\ +2 & 0 & -2 \\ +1 & 0 & -1 \end{bmatrix} * I,$$

где I - исходное изображение.

Градиентное изображение G найдем по формуле

$$G = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$$



Рисунок - 4 Обучающие примеры с соответствующими градиентными представлениями

Для обучения детектора были использованы 300 позитивных и 300 негативных примеров, а для его тестирования были использованы 200 позитивных и 200 негативных примеров участков покрытия.

Основная идея алгоритма для детектирования шарообразных объектов заключается в объединении множества слабых классификаторов, дающих точность детектирования лишь немногим более 50%, в один сильный классификатор, позволяющий достигнуть высокую точность в определении наличия объекта на конкретном участке изображения.

Каждый из слабых классификаторов  $f_k(x)$  вычисляет свое характеристическое значение для окна детектирования, используя три последовательных шага.

На **первом шаге** мы свертываем изображение в окне детектирования  $I(x)$  с фильтром  $g_k(x)$ . Данный фильтр выбирается из 13 имеющихся фильтров:

- 1 - Дельта функция;
- 2-7 - производные фильтра Гаусса размером  $3 \times 3$  пикселя по разным направлениям;
- 8 - функция Лапласа;
- 9 - детектор углов;
- 10-13 - детекторы граней размером  $3 \times 5$ ,  $3 \times 7$ ,  $5 \times 3$  и  $7 \times 3$  пикселей.

На **втором шаге** представляем изображение используя гистограмму. А затем вычисляем дисперсию (второй момент  $\gamma_k = 2$ ) или коэффициент эксцесса (четвертый момент  $\gamma_k = 4$ )  $|I(x) * g_k(x)|^{\gamma_k}$  гистограммы.

На **третьем шаге** мы накладываем на окно детектирования одну из 30 масок  $w_k(x)$ , которая позволяет локализовать особенность в пределах одного окна детектирования. Несколько масок представлено на Рис.5.



Рисунок - 5 Виды масок для детектирования

В итоге мы рассчитываем гистограмму обрезанного и отфильтрованного изображения в окне детектирования и вычисляем ее дисперсию и коэффициент эксцесса. Всего существует  $k = 13 \times 30 \times 2 = 780$  слабых классификаторов в форме (1), на основе которых мы строим один сильный классификатор.

$$f_k(x) = \sum_x w_k(x) (|I(x) * g_k(x)|^{\gamma_k}) \quad (1)$$

На каждой итерации алгоритма, примеры из тренировочного набора, которые были классифицированы корректно получают меньший весовой коэффициент  $w_t$ , а те, которые часто классифицировались неправильно, получают больший вес  $w_t$ . Из формулы (2) видно, что если результат классификации детектором  $F(x_t)$  совпадает по знаку с фактическим наличием микрочастицы на изображении, то функция ошибки  $J(F)$  минимизируется.

$$J(F) = \sum_{t=1}^N e^{-y_t F(x_t)}, \quad (2)$$

где  $f_k(x)$  - слабые классификаторы,  $F(x)$  - сильный классификатор,  $x_t$  - тренировочные изображения,  $y_t \in [-1; 1]$  - объект или фон представлен на тренировочном изображении  $t$ ,  $N$  - количество тренировочных примеров.

Для нахождения всех частиц на снимке, полученном с помощью электронного микроскопа, нам необходимо пройти сканирующим окном по всему изображению и для каждого фрагмента определить, есть ли в нем микрочастица или нет [1].

После применения детектора к снимку, мы имеем множество позитивных детектирований (квадратных рамок), большинство из которых сконцентрировано вокруг микрочастиц. В работе мы применили следующий метод для удаления лишних

детектирования. Предположим, после работы алгоритма существуют 2 пересекающиеся детектирования (Рис.6, слева) и вероятность того, что микрочастица действительно находится там, где зафиксировано второе детектирование ( $box_2$ ) выше, чем вероятность ее нахождения там, где зафиксировано первое детектирование ( $box_1$ ). Эта вероятность пропорциональна параметру  $D$ .

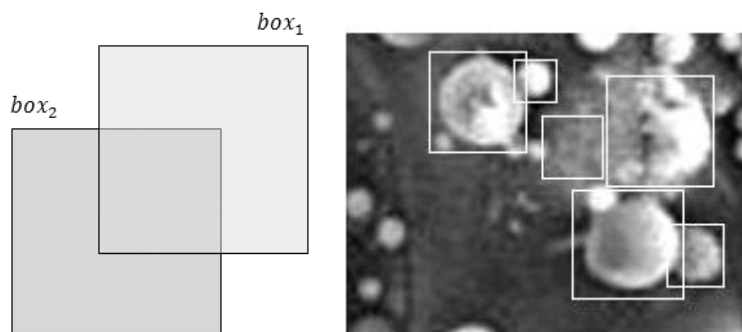


Рисунок - 6 Пересекающиеся окна (слева), снимок после применения алгоритма удаления лишних детектирования (справа)

Мы сохраняем  $box_1$ , если отношение площади конъюнкции ( $A_c$ )  $box_1$  и  $box_2$  к площади дизъюнкции ( $A_d$ )  $box_1$  и  $box_2$  меньше чем параметр  $R_{max}$ . В противном случае, мы полагаем, что  $box_1$  и  $box_2$  относятся к детектированию одной и той же микрочастицы, и мы отбрасываем  $box_1$ . Параметр  $R_{max}=0,4$  был выбран как компромисс между возможностью детектирования близко расположенных микрочастиц и загруженностью ложными детектированиями.

$$p(particl|box_1) < p(particl|box_2)$$

$$\frac{A_c}{A_d} > R_{max} \rightarrow \text{удалить } box_1$$

$$\frac{A_c}{A_d} < R_{max} \rightarrow \text{сохранить } box_1$$

**Заключение.** Используя приведенный алгоритм можно автоматически анализировать снимки поверхности и формировать отчет о характеристиках полученного покрытия. В дальнейшем, эта информация может быть интегрирована в экспертную систему, для управления режимами обработки материалов концентрированными потоками энергии.

#### Список литературы

1. Гонсалес Р., Вулс Р. Цифровая обработка изображений.- Москва: Техносфера, 2005.-1072с.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

*Ю.А. ЗЫКОВА, Г.В. ЛЯМИНА*

Томский политехнический университет

E-mail: [zykova\\_j@mail.ru](mailto:zykova_j@mail.ru)

## POLYMERIC GEL FOR ESTIMATION OF CORROSION RESISTANCE OF TITANIUM ALLOYS

*YU. A. ZYKOVA, G.V. LYAMINA*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [zykova\\_j@mail.ru](mailto:zykova_j@mail.ru)

*The opportunity of using polymeric gels was determined for estimation of corrosion resistance of titanium alloys. The research work finds out alloying by refractory compounds ( $ZrO_2$ ,  $TiB_2$ ,  $SiC$ ) of VT6 and by  $ZrO_2$  of VT1-0 improve corrosion resistance as compared to clean titanium alloys – VT6 and VT1-0.*

**Введение.** В современной медицине широко используются металлы и сплавы для постоянной замены поврежденных участков костной ткани или для ее временной фиксации. Имплантаты, используемые для различных разделов медицины: стоматологии, ортопедии, хирургии позвоночника и челюстно-лицевой хирургии, должны отличаться высокой прочностью, стойкостью к нагрузкам, биосовместимостью, также, немаловажно, высокой коррозионной устойчивостью вследствие того, что среда организма проявляет высокую коррозионную активность [1–3]. Большую часть применяемых имплантатов изготавливают из титана и титановых сплавов. Выбор титана и его сплавов обусловлен его высокой биосовместимостью, низким модулем упругости, низкой теплопроводностью, меньшим, по сравнению со сталью, удельным весом, хорошей коррозионной стойкостью в большинстве сред.

Все коррозионные испытания медицинских сплавов проводят в растворах, близких по составу жидкой среде в организме человека: хлорид натрия. Однако условия реальной эксплуатации таких материалов предполагают их контакт с жидкой средой, мышечной тканью, костной тканью и пр. В простейшем случае, такую среду можно представить как гель. Реакции в гелях принципиально отличаются от таковых в растворах: затруднение отвода продуктов окисления сплава, каталитические свойства продуктов взаимодействия металла со средой и, как следствие, протекание дополнительных реакций [4–6]. В связи с этим целесообразно коррозионные испытания медицинских металлов и сплавов проводить, в том числе в среде гелей, помимо растворов.

Целью данной работы является оценка коррозионной устойчивости титановых сплавов при контакте их с гель-электролитами на основе метакриловых сополимеров.

**Экспериментальные методики.** Для объектов исследования были выбраны: чистый технический титан VT 1-0, титановые сплавы VT6, VT1-0, VT6 с микронными покрытиями из тугоплавких соединений ( $TiB_2$ ,  $SiC$ ,  $ZrO_2$ ), которые были получены методом электровзрывного легирования [7, 8] До проведения исследования каждый образец подвергался электронно-пучковой обработке, которая позволила снизить шероховатость поверхности и получить многофазную субмикро- и нанокристаллическую структуру, повышающую физико-механические свойства [9].

Для получения полимерных гель-электролитов использовали: метилметакри-

лат (ММА), метакриловую кислоту (МАК), полиэтиленгликоль (ПЭГ), трифторуксусную кислоту ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). Гели получали по методике, описанной в [5]. Для работы использовали полимерные пленки размером  $5 \times 5$  см, полученные прессованием гелей при температуре  $60^\circ\text{C}$ .

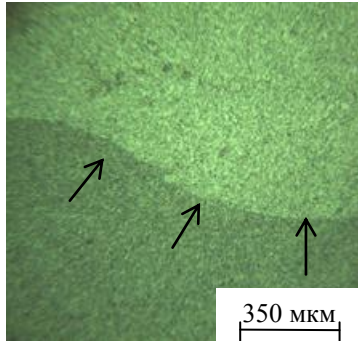


Рисунок 1 – оптическая фотография разделяющей границы на титановом сплаве ВТ 1-0

Полимерные пленки помещали на образцы титановых сплавов на 7 суток и на месяц. Для контроля изменений состояния поверхности сплавов использовали метод оптической металлографической микроскопии (МЕТАМ РВ-21-1).

### Результаты и их обсуждение

До нанесения полимерных гелей поверхность образцов в общем случае представляла собой неровный рельеф с «кратерами» различной глубины и диаметром от 20 до 100 мкм, с наплывками, с дефектами в виде темных точечных включений (рис 2 – 5, а).

После удаления полимерных гелей ММА-МАК-ПЭГ и ММА-МАК-ПЭГ- $\text{CF}_3\text{COOH}$  с поверхностями имелась четкая граница, разделяющая область нанесения полимерной пленки (рис. 1), что свидетельствует об удалении поверхностного слоя с титановых сплавов.

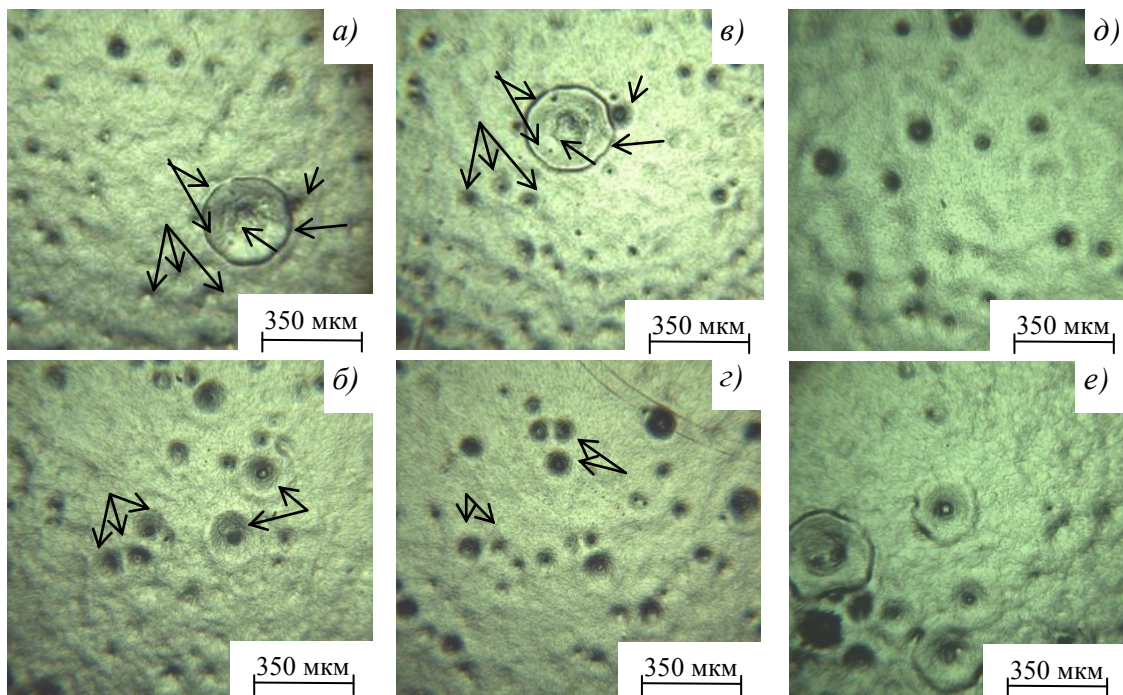


Рисунок 2 – а), б) оптические фотографии титанового сплава ВТ 1-0 SiC (60) до нанесения полимерного геля ММА – МАК – ПЭГ –  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и ММА – МАК – ПЭГ соответственно ; в), г) после нанесения полимерного гелей на 7 суток; д), е) после нанесения полимерных гелей на месяц

По степени воздействия полимерного электролита на поверхность исследуемые образцы можно разделить на 3 группы:



1. Изменения на поверхности металла заметны после 7 суток контакта с гелями обоих составов (ММА–МАК–ПЭГ, ММА–МАК–ПЭГ–CF<sub>3</sub>COOH).

В эту группу входят сплавы ВТ1-0, ВТ1-0 легированный SiC. На поверхностях этой группы сплавов наблюдается удаление точечных темных включений, заметны более четкие очертания границ наплавок, увеличение и углубление «кратеров» (рис. 2, в, з). У титановых сплавов ВТ6, легированных SiC, наблюдается частичное удаление темных включений.

После месяца контакта, на поверхностях данных титановых сплавов наблюдается интенсивнее удаление точечных темных включений. Границы наплавки, по сравнению с недельным «контактом», видимо четче. Происходит большее увеличение размеров «кратеров» на поверхности, что может являться продуктом снятия верхних слоев сплавов.

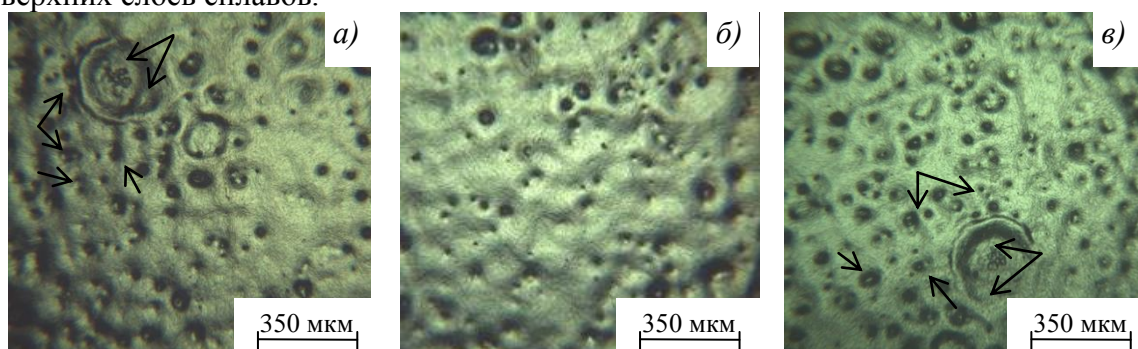


Рисунок 3 – а) оптические фотографии титанового сплава ВТ6 до нанесения полимерного геля ММА – МАК – ПЭГ; б) после нанесения на полимерного геля на 7 суток; в) после нанесения полимерного геля на месяц

2. Изменения на поверхности металла заметны после месяца контакта с гелями обоих составов (ММА–МАК–ПЭГ, ММА–МАК–ПЭГ–CF<sub>3</sub>COOH).

К этой группе относятся сплавы ВТ6 (рис. 3), легированные сплавы ВТ1-0 тугоплавкими соединениями TiV<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>. После месяца контакта гелей с поверхностью этих образцов наблюдается удаление темных точечных включений, чего не было при контакте на 7 суток. Происходит увеличение/уменьшение «кратеров» и резкости на границах наплавок, чего также не наблюдалось при истечении 7 суток

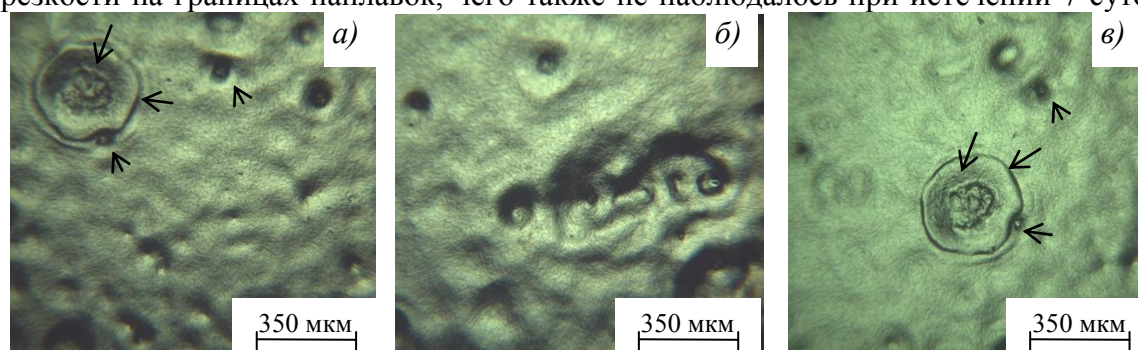


Рисунок 4 – а) оптические фотографии титанового сплава ВТ1-0 с ZrO<sub>2</sub> до нанесения полимерного геля ММА – МАК – ПЭГ; б) после нанесения на полимерного геля на 7 суток; в) после нанесения полимерного геля на месяц

(рис. 4, в).

3. Устойчивые титановые сплавы к действию обоих гель-электролитов независимо от времени эксперимента.

К этой группе относятся легированные сплавы ВТ6 тугоплавкими соединениями  $ZrO_2$  и  $TiB_2$ . Поверхность этих сплавов осталась исходной после эксперимента, только некоторая часть темных включений подверглась удалению (рис. 5). Выявлено, что толщина легированного слоя не повлияла на изменения поверхности. Так, толщина 30 мкм и 35 мкм легированного  $ZrO_2$  слоя в сплаве ВТ6 не отразилась на устойчивости сплава к коррозии.

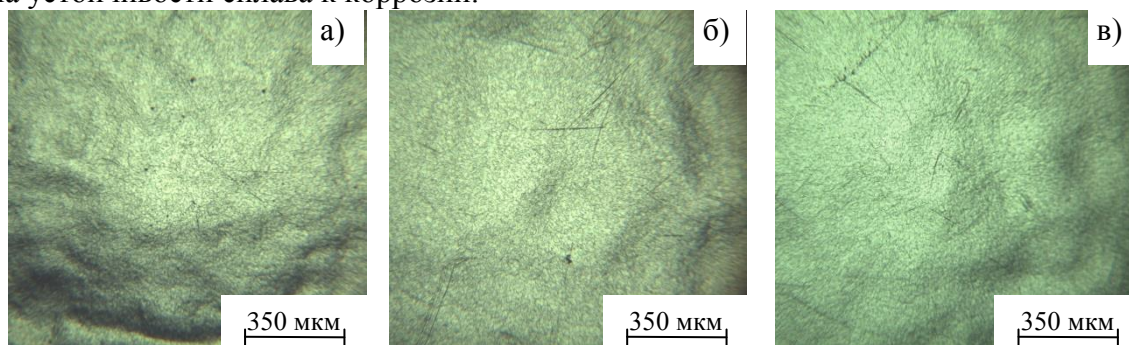


Рисунок 5 – а) оптические фотографии титанового сплава ВТ6 с  $ZrO_2$  (60 мкм) до нанесения полимерного геля ММА – МАК – ПЭГ -  $CF_3COOH$ ; б) после нанесения на полимерного геля на 7 суток; в) после нанесения полимерного геля на месяц

#### Выводы

1. Определена возможность использования полимерных гелей-электролитов для оценки коррозионной устойчивости сплавов.
2. Обнаружено, что легирование титановых сплавов тугоплавкими соединениями увеличивает их стойкость к коррозии в гель-электролитах:
  - легирование сплавов ВТ1-0, ВТ6 соединениями  $ZrO_2$  и  $TiB_2$  увеличивает их стойкость;
  - легирование сплава ВТ6 карбидом кремния незначительно увеличивает коррозионную стойкость.

*Выражаем благодарность за предоставление образцов профессору кафедры НМНТ Иванову Ю.Ф.*

#### Список литературы

1. Гнеденков С.В., Ю.П. Шаркеев и др. Функциональные покрытия для имплантационных материалов // Тихоокеанский медицинский журнал. – 2012. - №1. – С.12-19
2. Чертов С.А., Стойков С.В. Обзор свойств материалов, используемых в производстве дентальных имплантатов // Український стоматологічний альманах. – 2013. - №4. – С.101-104
3. Матчин А.А., Клевцов Г.В. и др. Наноструктурированные титановые материалы для стоматологии и челюстно-лицевой хирургии // Оренбургский медицинский вестник. – 2013. – Т1. - №3. – С.29-32
4. Вайтулевич Е.А., Изаак Т.И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Вещество для очистки поверхности металлических материалов // Патент РФ 2415971 2011.
5. Dubinina O.V., Mokrousov G.M., Lyamina G.V. Application of polymer gel-electrolytes for cleaning and restoration of steel objects // [Advanced Materials Research](#). 2014. Т. 1040. С. 8-12.
6. Изаак Т. И, Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Структура и свойства гель-



- электролитов на основе метакрилового сополимера // Высокомолекулярные соединения. - 2005. - Т. 47. - № 11. - С. 56 – 61
7. Горюшкин В.Ф., Бендре Ю.В. др. Особенности коррозионной стойкости технически чистого титана ВТ1-0 после комплексного электровзрывного легирования и последующей электронно-пучковой обработки // Вестник ТГУ. – 2013. - Т18. - №4. – С.1739-1740
  8. Иванов Ю.Ф., Кобзарева Т.Ю. и др. Модификация структуры и свойств поверхностного слоя сплава ВТ6 электровзрывным легированием и электронно-пучковой обработкой. – 2014. – С.213-216
  9. Иванов Ю.Ф. Закономерности и механизмы формирования нано- и субмикроструктурной многофазной структуры в поверхностных слоях металлов и сплавов при импульсной электронно-пучковой обработке // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2008. - №1. – С.47-52

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО РЕЛЬЕФА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ ОБРАЗЦОВ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ

*М.В. БУРКОВ<sup>1,2</sup>, В.А. НАГИБИН<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

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

## STUDY OF STRAIN FOLDS FORMATION PROCESSES DURING CYCLIC LOADING OF ALUMINUM SPECIMENS

*M.V. BURKOV<sup>1,2</sup>, V.A. NAGIBIN<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

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

***Abstract.** The formation of strain texture on aluminum specimen during cyclic tension was investigated. In order to study the differences of strain texture of solid material and thin foil, the images of both specimen's surface and aluminum foil adhesively bonded to the specimen were evaluated. The images were captured using microscope equipped with digital camera and numerically evaluated using set of informative parameters. The informative parameters and their behavior throughout cyclic tests are being analyzed and discussed.*

### Введение

Усталостное разрушение является одной из главных причин выхода из строя высоконагруженных конструкций в различных отраслях промышленности: авиации, судостроении, нефтехимии и др. При этом во многих отраслях разрушение может приводить к аварийным ситуациям и катастрофам. Избежать его можно, своевременно обнаружив дефект или повреждение средствами неразрушающего контроля (НК) и проведя ремонт [1]. Существует множество методов НК, обладающих различным диапазоном применимости, чувствительностью и достоверностью контроля. Однако статистика НК свидетельствует о том, что в подавляющем количестве обследованных деталей (более 90-95 %) дефекты не обнаруживаются и конструкция может продолжать эксплуатироваться. Кроме того для проведения контроля часто требуется остановка эксплуатации, что часто требует дополнительных затрат или про-

сто ведет к простому техник. Таким образом, сегодня концепция планового контроля с четко определенными интервалами начинает вытесняться другим подходом, в литературе называемым Condition Based Monitoring, т.е. контролю по состоянию конструкции. Однако для успешной реализации данного подхода требуется дополнительная информация об условиях и нагрузках, в которых работает конструкция. Так новые промышленные объекты, здания, мосты часто оснащаются сетью распределенных датчиков (тензорезисторов, термометров, акселерометров и др.), что позволяет получать полную картину о нагружении и судить об остаточном ресурсе и необходимости либо полномасштабного контроля, либо ремонта.

Таким образом, данные системы позволяют вести встроенный контроль механического состояния (Structural Health Monitoring). Однако во многих отраслях, например, в авиации, где очень жестко стоит проблема снижения массы летательных аппаратов и оборудования, такие системы находятся на этапе лабораторных исследований: необходимо разработать компактные датчики и систему регистрации информации, а также надежные алгоритмы обработки информации и принятия решения. При этом те преимущества, которые могут предоставлять такие системы значительно окупают все затраты, являясь источниками информации о наличии/возникновении повреждений и позволяя существенно повысить безопасность эксплуатации. Помимо этого можно будет расширить временные интервалы между точками плановой полномасштабной диагностики.

Одним из подходов к встроенному контролю деталей является оценка состояния материала с помощью датчиков деформации интегрального типа (ДДИТ) [1]. Суть методики, основанной на использовании ДДИТ, заключается в оптическом наблюдении за поверхностью тонкой фольгой-датчиком, наклеенной на исследуемый материал. В процессе циклического деформирования на поверхности фольги образуется деформационный рельеф, регистрируемый видеодатчиком. Его количественная оценка позволяет анализировать наработку материала и его текущее состояние. Так, например, К. Паже из Европейского авиастроительного концерна «Эйрбас» в [2] обсуждает применение ДДИТ в авиастроении. Автор рассматривает датчики на основе тонких пленок, области их применения, устанавливает требования к функциям датчиков и эксплуатационным условиям окружающей среды, обсуждаются испытания на надежность, необходимые для соответствия требованиям авиационной отрасли.

Однако для достоверной оценки рельефа на данных датчиках необходимо изучить особенности и закономерности его формирования, а также разработать информативные параметры для получения количественной оценки. В работе была поставлена задача: испытать образцы технически чистого алюминия на одноосное циклическое растяжение, в процессе которого зарегистрировать и проанализировать изменение рельефа на поверхности материала и на фольге высокочистого алюминия А99999, наклеенной на поверхность.

#### **Материал и методика исследований**

Для определения предела прочности образцов технически чистого алюминия А1 провели испытание на статическое растяжение на электромеханической испытательной машине Instron 5582. На Рис. 1 представлен чертеж образцов, испытанных в данной работе.

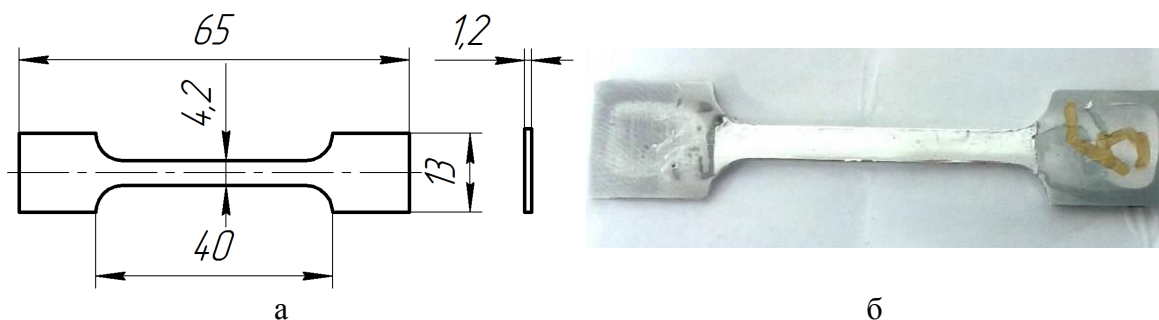


Рисунок 1 - Чертеж образца технически чистого алюминия А1 для испытаний (а) и фотография образца (б)

Для испытаний на циклическое одноосное растяжение использовали сервогидравлическую испытательную машину BiSS 00-201, оснащенную гидравлическими захватами. На основании данных, полученных при статических испытаниях были получены следующие механические характеристики алюминиевого сплава А1 ( $\sigma_b=88,3$  МПа,  $\sigma_{тц} \approx 69,5$  МПа) и рассчитаны параметры циклического нагружения. Синусоидальное циклическое нагружение с частотой 10 Гц и асимметрией цикла  $R=0,1$  начинали с величины максимальной нагрузки нагрузки цикла  $\sigma_{max}=0,6 \cdot \sigma_b$ , далее повышая ее согласно методике, которая будет описана ниже. Для регистрации изображений образца использовали микроскоп Альтами MB0670 с цифровой камерой Basler piA2400-17gc с максимальным разрешением изображений 2454x2056. Освещение осуществлялось с помощью бокового светоделительного ввода, в качестве источника использован светодиодный осветитель.

Для анализа изображений рельефа рассчитывали следующие информативные параметры: среднеквадратичная ошибка (Mean square error – MSE), информационная энтропия (Shannon entropy – H), фрактальная размерность (Fractal dimension –  $D_f$ ). Параметр MSE может быть рассчитан только по паре изображений, в то время как для вычисления двух остальных достаточно одного текущего изображения. Более подробно методики расчета каждого из них представлены в работах [2,3].

### Результаты и обсуждение

Циклические испытания проводили по следующей схеме: включали фотографирование поверхности образца и записывали изображение исходного состояния, далее запускали циклическое нагружение и после наработки 500 циклов визуально контролировали состояние фольги на предмет появления деформационных складок и регистрировали цифровое изображение. Циклическое нагружение с величиной  $\sigma_{max}=0,6 \cdot \sigma_b$  было выбрано в качестве начального, далее после наработки в 1000 циклов при отсутствии признаков появления деформационного рельефа увеличивали верхнюю нагрузку на  $0,05 \cdot \sigma_b$ . Графически данная схема нагружения приведена на рис. 2. Обнаружено, что деформационный рельеф начинает образовываться при верхней нагрузке циклического нагружения, соответствующей  $0,8 \cdot \sigma_b$ . После повышения верхней нагрузки цикла до данного значения изображения регистрировали каждую 1000 циклов, по достижению которых нагружение останавливалось, устанавливалась нагрузка  $0,1 \cdot \sigma_{min}$  (рассчитанная для начального значения  $0,6 \cdot \sigma_b$ ). Это было необходимо для того, чтобы обеспечить постоянство положения образца при фотографировании для последующего расчета информативных параметров.

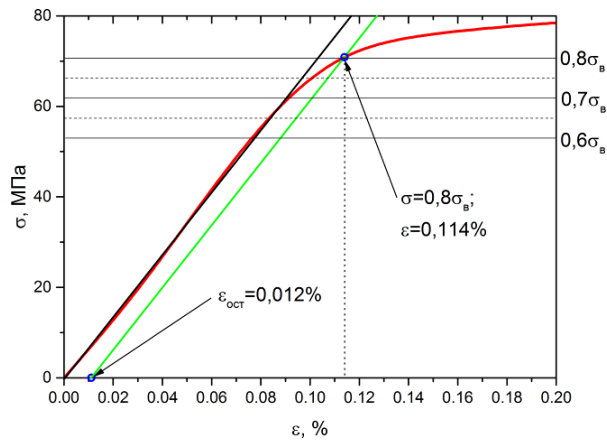


Рисунок 2 - Теоретически рассчитанная схема нагружения образца алюминиевого сплава А1

Из Рис. 2 видно, что при нагружении образца до величины растягивающих напряжений равных  $0,8 \cdot \sigma_{\text{в}}$  после разгрузки образца будут наблюдаться остаточные пластические деформации величиной  $\epsilon_{\text{ост}} \sim 0,012\%$ . Данная диаграмма была рассчитана теоретически на основании известных механических характеристик данного сплава и достаточно хорошо соответствует экспериментальным наблюдениям отмеченным выше: так при нагружении с верхней нагрузкой цикла  $0,8 \cdot \sigma_{\text{в}}$  рельеф стабильно формируется, в то время как при циклическом нагружении с нагрузкой  $0,75 \cdot \sigma_{\text{в}}$  никаких изменений поверхности не наблюдается, т.к. при данной нагрузке образец деформируется упруго.

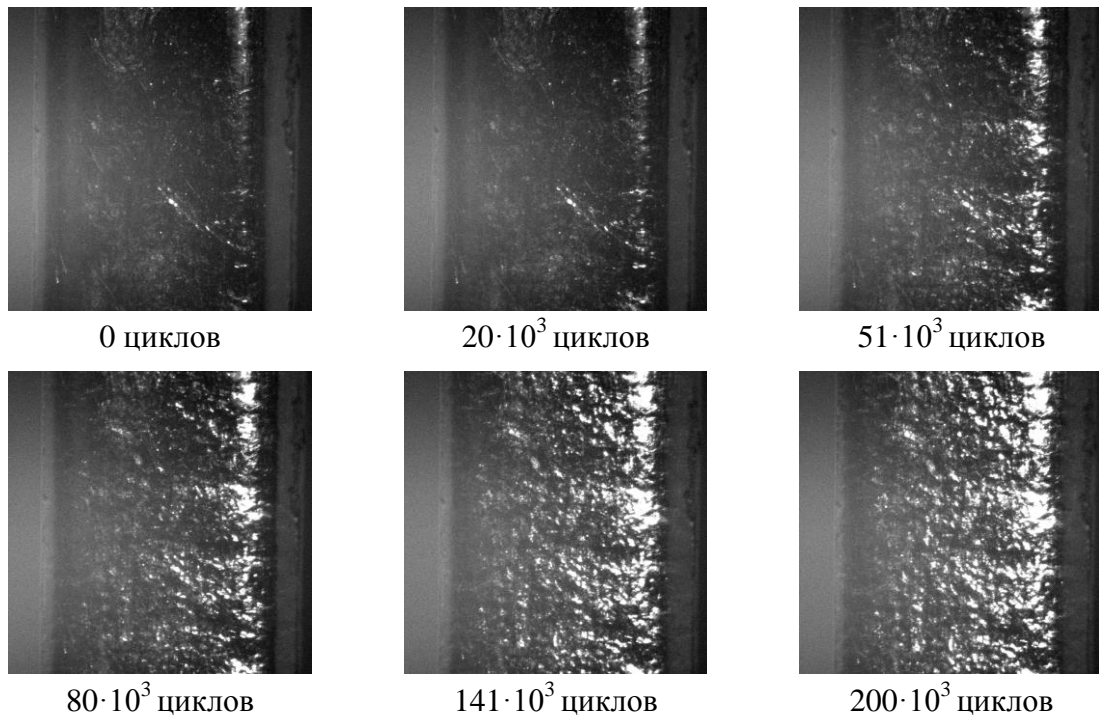


Рисунок 3 - Фотографии рельефа на поверхности образца в зависимости от наработки, циклов

На Рис. 3 показаны фотографии поверхности образца, на которых в процессе циклического нагружения можем наблюдать постепенный рост деформационного

рельефа. Образование рельефа на поверхности образца до  $20 \cdot 10^3$  циклов не наблюдается в связи с тем, что до данной наработки верхняя нагрузка была ниже предела пропорциональности, а вся эта стадия нагружения является подготовительной. После увеличения верхней нагрузки цикла до  $\sim 0,8 \cdot \sigma_b$  параметры испытания оставались постоянными до достижения предельной наработки 200 тыс. циклов, соответствующей среднецикловой усталости. В связи с очень высокой вязкостью данного сплава разрушения образцов по достижению данного значения не происходило, а испытания останавливались, прежде всего, в связи с неизменностью сформированного на поверхности рельефа.

На Рис. 4 показаны фотографии поверхности фольги, наклеенной на поверхность образца. Методика нагружения (подготовительная стадия и рабочий режим) была идентичной той, что использовалась для образца без фольги. Можно наблюдать, что в данном случае деформационный рельеф растет быстрее, чем для образца на Рис. 3.

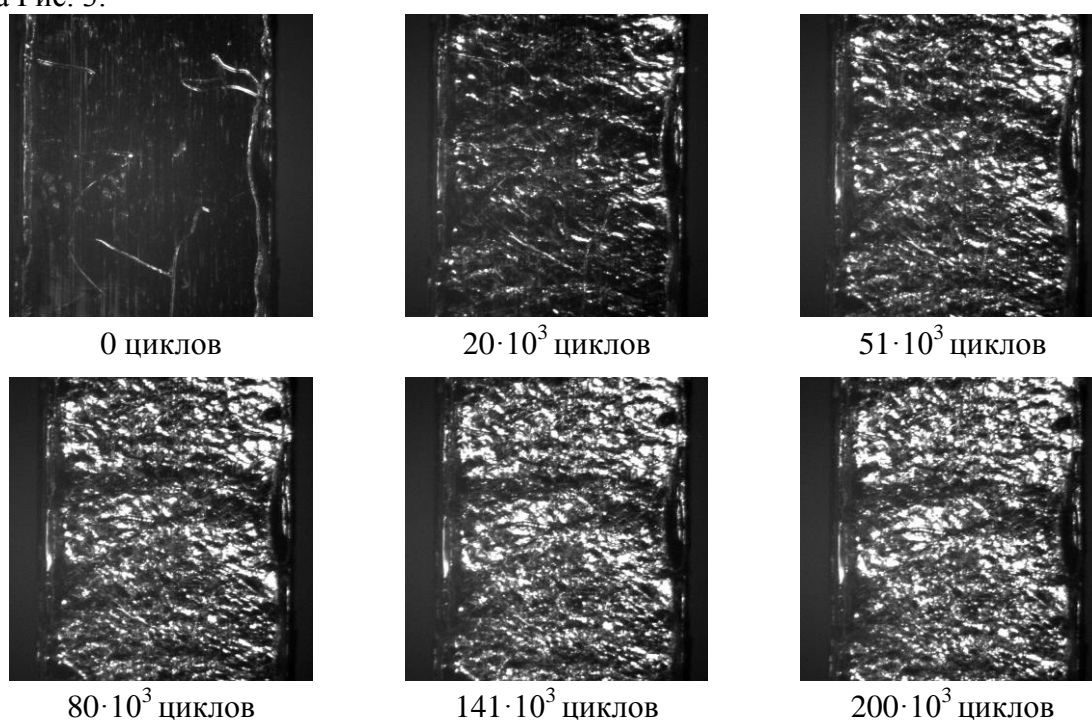


Рисунок 4 - Фотографии рельефа фольги, наклеенной на поверхности образца в зависимости от наработки, циклов

Это связано наиболее вероятно с тем, что тонкая фольга подвергается большим пластическим деформациям, нежели объемный образец. Если сравнивать результаты, полученные для двух экспериментов, можно заключить, что качественно рельеф отличается для этих двух случаев. Так в первом (Рис. 3) рельеф на изображении имеет «точечный» вид с разупорядоченным характером, напоминающим «апельсиновую кожуру». В то время как на поверхности фольги (Рис. 4) наблюдается более упорядоченный тип рельефа, в котором можно обнаружить складки, ориентированные под углом близким к  $40-45^\circ$ , т.е. направления максимальных касательных напряжений.

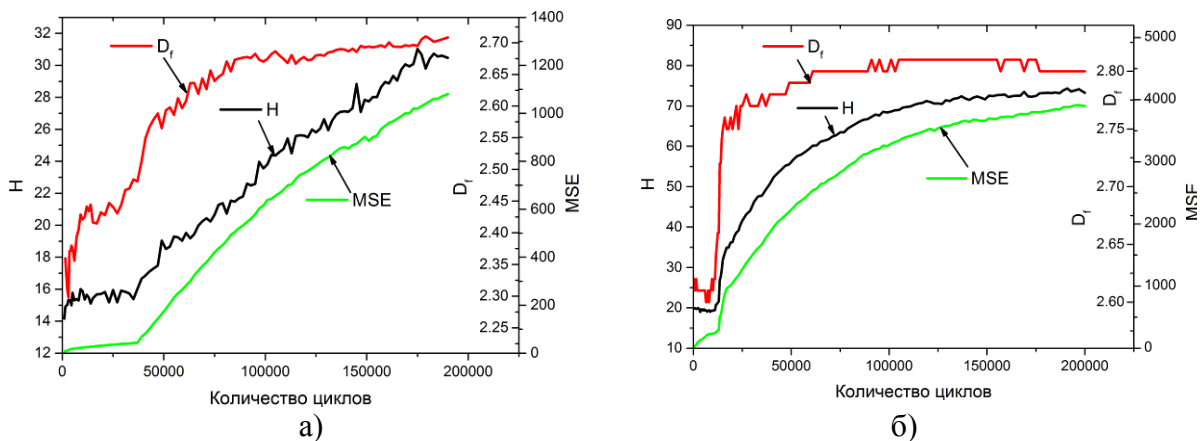


Рисунок 5 - Графики информативных параметров, рассчитанных для изображений рельефа поверхности образца (а) и рельефа фольги (б)

Расчет информативных параметров (Рис. 5) также подтверждает выводы сделанные при качественном анализе цифровых изображений: т.е. рельеф на поверхности фольги формируется быстрее, чем на поверхности образца. Это заключение основывается на более быстром росте информативных параметров для второго образца (Рис. 5,б). Анализируя полученные данные можно выделить следующие особенности и закономерности:

- графики параметров MSE и H практически идентичны друг другу, имеют одинаковый характер изменения и относительные значения;
- фрактальная размерность, позволяющая оценить характер рельефа независимо от освещенности, меняется для обоих образцов отлично от параметров H и MSE характеризующих изменение яркости и среднеквадратичной ошибки между двумя изображениями, соответственно;
- при достижении величины наработки 100 и 150 тыс. циклов параметры ФР и MSE/H практически перестают меняться, что связано с неизменностью рельефа, сформировавшегося на поверхности фольги (Рис. 5,б);
- однако информативные параметры MSE/H для первого образца (Рис. 5,а) не свидетельствуют о постоянстве рельефа и продолжают изменяться вплоть до наработки в 200 тыс. циклов. Анализируя параметр ФР для данного образца, который после достижения наработки 125 тыс. циклов остается практически постоянным, можно заключить, что ФР более точно описывает наблюдающиеся на изображениях процессы – так визуально после наработки в 100 тыс. циклов рельеф практически не менялся.

### Выводы

Проведены циклические испытания образцов алюминиевого сплава А1, в процессе которых оптическим способом регистрировали изображения поверхности и наклеенной на поверхность фольги. Выявлено, что при превышении предела пропорциональности при циклическом нагружении, после каждого цикла нагружения наблюдается остаточная пластическая деформация, приводящая к формированию деформационного рельефа. Обнаружено качественное отличие двух типов рельефа, формирующихся на поверхности образца и на фольге, а также разная скорость его образования.



### Список литературы

1. Hellier, Chuck, Handbook of Nondestructive Evaluation, (2001) McGraw-Hill Professional, New York, USA.
2. Паже К. Применение датчиков на основе тонких металлических пленок для контроля целостности конструкций воздушных судов // Физическая мезомеханика. — 2007. — Т. 10, № 6. — С. 43-48.
3. Панин С.В., Любутин П.С., Бурков М.В., Алтухов Ю.А., Хижняк С.А., Кузнецов В.П. Исследование различных критериев оценки серии оптических изображений в методе датчика деформации интегрального типа // Вычислительные технологии. – 2014. – Т. 19. – №3. – С. 103-118.
4. Mikhail Burkov, Sergey Panin, Pavel Lyubutin, Alexander Eremin, Pavlo Maruschak, Abdellah Menou, Aluminum Foil Based Fatigue Sensor for Structural Health Monitoring of Carbon Fiber Composites // Procedia Technology (8th International Conference Interdisciplinarity in Engineering, INTER-ENG 2014, 9-10 October 2014, Tirgu Mures, Romania) – V. 19 – 2015 – P. 307–312.

### ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT23

А.С.СМИРНОВА<sup>1,2</sup>, А.В.ГОРБУНОВ<sup>2</sup>, А.Г.МАЛИКОВ<sup>3</sup>, В.Е.ПАНИН<sup>1,2</sup>, Ю.И.ПОЧИВАЛОВ<sup>1</sup>,  
А.М.ОРИШИЧ<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН

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

### THE INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM ALLOY WELDED JOINTS

A. S. SMIRNOVA<sup>1,2</sup>, A. V. GORBUNOV<sup>2</sup>, V. E. PANIN<sup>1,2</sup>, Y. I. POCHIVALOV<sup>2</sup>, A. G. MALIKOV<sup>3</sup>, A. M. ORISHICH<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS

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

**Abstract.** The structure and mechanical properties of welded joints of VT23 titanium alloy received by method of laser welding with the subsequent thermomechanical treatment (TMP1 and TMP2) including ultrasonic mechanical forging were investigated. The results showed that the fatigue life of welded joints in TMP2 multiply increases compared with fatigue life of the welded connection samples in the delivery. The structure of the welded joint formed by laser welding has a gradient highly non-equilibrium coarse-grained structure based on  $\alpha$ -phase. The structure with a defect density monotonically decreases with increasing distance from the surface into the material. As follows from a presented data, the fatigue life of the VT23 titanium alloy has increased more than threefold.

### Введение

Одним из главных требований, предъявляемых к конструкционным материалам, авиационной техники является обеспечение высоких значений их усталостной прочности и долговечности. Особую значимость это требование имеет применительно к сварным соединениям. На сегодняшний день одним из наиболее перспек-

тивных видов соединения высокопрочных материалов является лазерная сварка, которая характеризуется рядом преимуществ: формированием узкого сварного шва и сравнительно меньшей зоны термического влияния. Однако существует и проблема получения прочных сварных соединений титановых сплавов: образование большого количества пор в сварном шве и выделение нежелательных фаз при сварке титановых сплавов [3]. Сформировался значительный интерес к разработке деформационных способов модификации поверхностных слоев металлов и сплавов, поскольку их состоянием обусловлен целый ряд физико-механических свойств. Наиболее технологическими являются методы высокочастотного нагружения, которые базируются на многократном ударном воздействии на поверхность материалов (обработка дробью или песком) [1,2]. В работах ИФПМ СО РАН в настоящее время широко используется метод поверхностной обработки сварных соединений, с использованием ультразвукового оборудования, которое позволяет существенно поднять усталостные характеристики сварного соединения [4,5].

В настоящей работе исследовалась металлографическая структура и механические свойства сварных соединений титанового сплава ВТ23, полученных методом лазерной сварки с последующей термомеханической обработкой (ТМО1 и ТМО2), включающей в себя ультразвуковую механическую ковку.

#### Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы листовые заготовки толщиной 2 мм из титанового сплава ВТ23. Содержание основных легирующих элементов сплава ВТ23 приведено в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав титанового сплава ВТ8-1

Содержание, мас. %											
H	N	Al	Zr	Mo	Fe	C	Ti	Cr	Si	V	O
До 0,015	До 0,05	4-6,3	До 0,3	1,5-2,5	До 0,4	0.1	84,1-89,3	0,8-1,4	0,15	4-5	До 0,15

Сварные соединения получали лазерной сваркой с использованием CO<sub>2</sub> лазера, разработанного лаборатории лазерных технологий ИТПМ СО РАН (скорость сварки V<sub>св</sub> ~ 54 м/ч), мощность лазерного излучения составляла до 8кВт. Для обработки поверхности сварных соединений применяется комплекс оборудования для ультразвуковой механическойковки (УЗМК), который включает: генератор ИЛ4, предназначенный для выработки тока частотой 25 кГц мощностью 630Вт и рабочий инструмент, преобразующий электрические колебания в механические.

Для обработки поверхности сварных соединений применяется комплекс оборудования для ультразвуковой ударной обработки, который включает: генератор ИЛ4, предназначенный для выработки тока частотой 25 кГц мощностью 630 вт. и рабочий инструмент, преобразующий электрические колебания в механические и осуществляющий с помощью бойков обработку поверхности сварного соединения и околошовной зоны. Генератор ИЛ4 имеет ступенчатую регулировку мощности и позволяет получать 50, 75 и 100 % мощности от максимальной.

Металлографические исследования выполнены на оптическом микроскопе Axiovert 25 CA ". Исследование на микротвердость проведено на микротвердомере "ПМТ-3" с нагрузкой 20 грамм. Механические испытания выполнены путем растя-



жения на универсальной испытательной машине " Instron-5582 ". Усталостные испытания плоских образцов проведены на универсальной гидравлической испытательной машине Schenck Sinus.100.40. Фрактография разрушенных образцов исследована методом растровой электронной микроскопии на " Tesla BS-300 ". Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом дифрактометре ДРОН 3М в CuKa-излучении.

Структура основного металла сплава BT23 типична для прокатанных  $\alpha+\beta$  титановых сплавов и характеризуется ярко выраженной анизотропией структуры, рисунок 1. Зерна имеют форму сплюснутых пластин сильно вытянутых в направлении проката. Размер текстуры в этом направлении достигает  $\sim 170 \times 15$  мкм, а его микротвердость - 2900 МПа. При лазерной сварке в сварном шве формируется очень неравновесная крупнозернистая структура на основе  $\alpha$  – фазы с размером зерна до  $\sim 600 \times 280$  мкм и микротвердостью 3500МПа, в сварном шве наблюдается большое количество крупных пор.

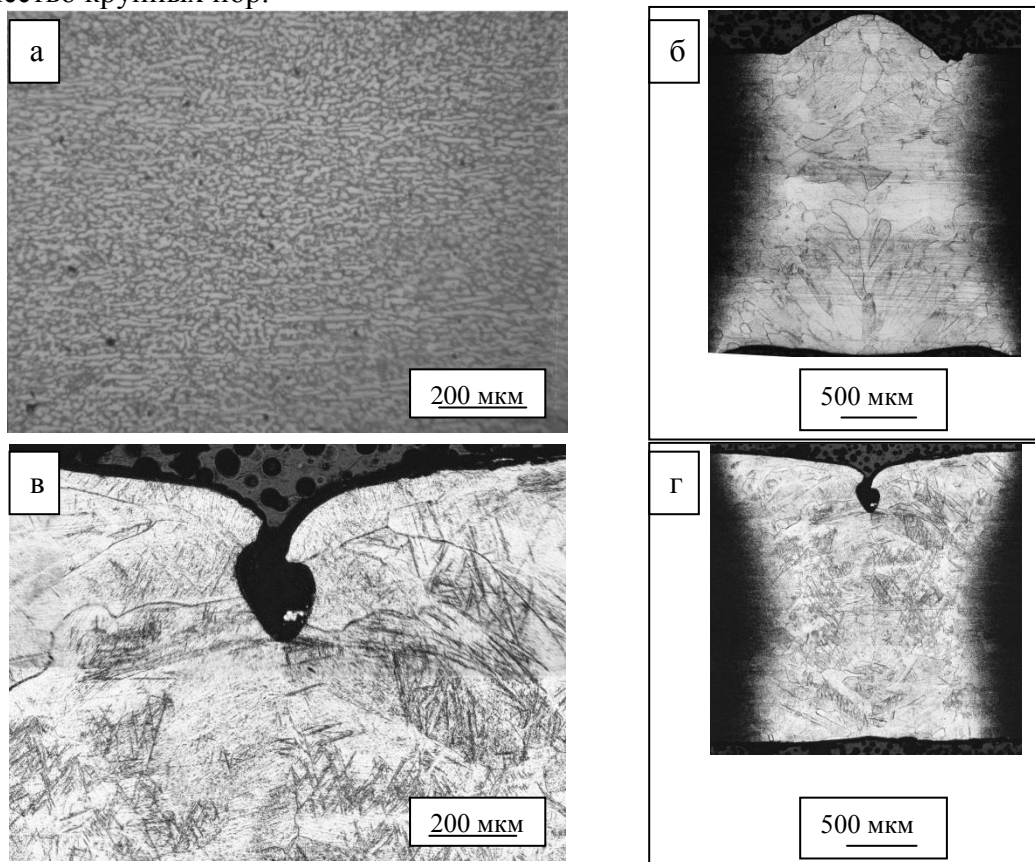


Рисунок 1 - Структура сварных соединений титанового сплава BT23: а - зона основной металл без применения обработок; б - панорама сварного шва без применения обработок; в - зона сварного шва BT23 после ТМО2; г) - панорама сварного шва после ТМО2

После ТМО1 микротвердость в зоне сварного шва увеличилась до 3800МПа, а в ЗТВ уменьшилась до 3300 МПа (рисунок 2). После ТМО2 в два этапа размер зерна в сварном шве уменьшился до  $\sim 300 \times 80$  мкм, а микротвердость остается на уровне сварного шва без ТМО.

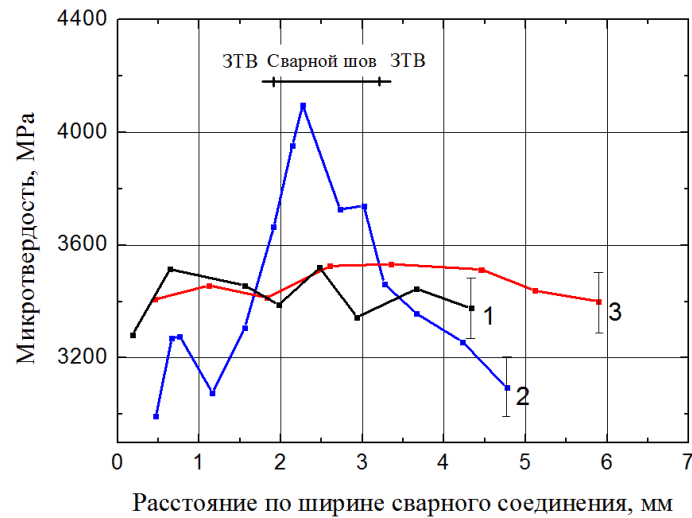


Рисунок 2 - Распределение микротвердости по ширине сварного соединения титанового сплава ВТ23:1 – образец в исходном состоянии после лазерной сварки; 2 – после ТМО1; 3 – после ТМО2

### Механические испытания

Для исследования механических характеристик сварных соединений сплава ВТ23 были проведены испытания на растяжение. Диаграммы растяжения образцов представлены на рисунке 3 и в таблице 2.

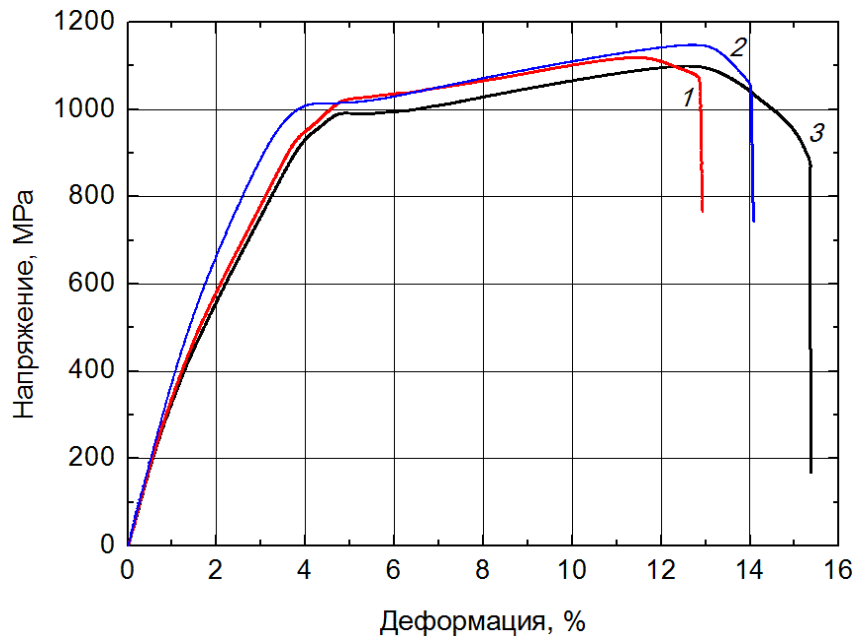


Рисунок 3 - Диаграммы растяжения сварных соединений сплава ВТ23: 1 - исходное состояние поставки; 2 - ТМО1; 3 - ТМО2

Предел прочности образцов с ТМО1 и ТМО2 остается на уровне прочности исходного сварного соединения. Пластичность при этом возрастает с 9,9 до 13% после ТМО2 в режиме максимальной мощности.

Таблица 2 – Свойства сварных соединений сплава ВТ23 после ТМО

Режим обработки	Предел упругости $\sigma_0$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Относительное удлинение, %
Состояние поставки	250,75	470,9	1119,8	9,97
ТМО1	241,49	583,87	1149,1	11,21
ТМО2	197,14	422,54	1100,45	13,01

Проведенные малоцикловые усталостные испытания показывают эффективность использования термической обработки в сочетании с УЗМК поверхностных слоев (таблица 3).

Таблица 3 – Число циклов до разрушения образцов сварных соединений до и после ТМО

Материал, Напряжение, МПа	Число циклов до разрушения			Коэффициент увеличения ресурса
	В состоянии поставки	после ТМО1	после ТМО2	
Сварное соединение ВТ23, 600 МПа	6003-6734	6512 – 6628	18236 - 20902	> 3

Усталостная долговечность сварных соединений титанового сплава ВТ23 обработанных по режиму ТМО2 составляет 20902 циклов, что более чем в 3 раз превышает усталостную долговечность сварных соединений без термомеханических обработок поверхностного слоя, при сохранении высокой термической стабильности структуры.

Обработка конструкционных материалов с высокими прочностными характеристиками по режиму ТМО2 резко повышает напряжение зарождения трещин. Исследование изломов образцов сварных соединений на малоцикловую усталость показали, что после ТМО2 наблюдается более развитый рельеф, трещина распространяется в ЗТВ, а в образцах в исходном состоянии и при ТМО1, распространение трещины проходит по зоне сплавления металла.

### Заключение

Высокие диссипативные свойства материала с обработанным поверхностным слоем обеспечивают эффективную релаксацию напряжений, последовательно вовлекая в пластическую деформацию соседние объёмы, распределяя пластические сдвиги на большие объёмы материала, понижая гидростатические растягивающие напряжения и снижая скорость распространения трещины.

Как следует из представленных данных, термомеханическая обработка поверхностного слоя свариваемых пластин по второму режиму, путем термической обработки с последующей ультразвуковой механической ковкой, приводит к повышению пластичности. Проведенные испытания показали, что усталостная долговечность образцов сварных соединений ВТ23 обработанных по режиму ТМО2 увеличивается кратно, по сравнению с необработанными сварными соединениями.

### Список литературы

1. Панин В.Е., Каблов Е.Н., Плешанов В.С., Клименов В.А., Иванов Ю.Ф., Почивалов Ю.И., Кибиткин В.В., Напряшкин А.А., Нехорошков О.Н., Лукин В.И., Сапожников С.В. // Влияние ультразвуковой ударной обработки на

- структуру и сопротивление усталости сварных соединений высокопрочной стали ВКС-12 / Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 85–96.
2. Панин В.Е., Каблов Е.Н., Почивалов Ю.И., Колобнев В.В. // Влияние наноструктурирования поверхностного слоя алюминий – литиевого сплава 1424 на механизмы деформации, технологические характеристики и усталостную долговечность. Повышение пластичности и технологических характеристик / Физическая мезомеханика. – 2012. – Т. 15. – № 6. – С. 107– 111.
  3. Пугачева Н. Б., Антенорова Н. П., Сенаева Е. И. // Исследование свойств и структур лазерных сварных соединений сплава Al–Mg–Li / Физика металлов и металловедение. – 2015. - Т. 116. – № 12. – С. 1319–1329.
  4. Лясоцкая В.С. // Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов / под ред. Б.А. Колачева – М.: Экомет, 2003. – 352 с.
  5. Алехин В.П., Алехин О.В. // Физические закономерности деформации поверхностных слоев материалов. - М.: МГИУ. 2011. - 455 с.

### ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА ДЛЯ КАТОДОВ- КОМПЕНСАТОРОВ СПД

*Я.А. БОНДАРЕНКО*

Опытное конструкторское бюро «Факел», г.Калининград

E-mail: [bondarenkoyana@yandex.ru](mailto:bondarenkoyana@yandex.ru)

### TECHNOLOGY OF PRODUCTION THE SINGLE-CRYSTAL LANTHANUM GEKSABORID FOR CATHODES-COMPENSATORS OF SPT

*Y.A.BONDARENKO*

Experimental design bureau «Fakel»

E-mail: [bondarenkoyana@yandex.ru](mailto:bondarenkoyana@yandex.ru)

*Annotation. The article describes the technology of production the single-crystal lanthanum geksaborid for cathodes-compensators of SPT, floating zone melting method. Illustrated the main steps of development of the manufacturing single crystal, the basic characteristics of the material before and after the zone melting. Further we are comparison samples and analysis them.*

**Введение.** Современные тенденции в развитии термокатодов в основном направлены на обеспечение эмиссионных характеристик во все более жестких условиях эксплуатации (высокие и низкие температуры, низкий и сверхвысокий вакуум, агрессивные и инертные среды, интенсивные ионные и электронные бомбардировки, различного вида облучения и др.); а также на выбор материала катода с оптимальными свойствами, обеспечивающими заданную плотность тока эмиссии и ее однородность на поверхности. В большинстве случаев стабильность работы термокатада определяется выбором материала.[1]

Гексаборид лантана – наиболее эффективный материал, обладающий уникальным комплексом свойств, таких как: высокая плотность эмиссионного тока в значительном диапазоне давлений, высокая эрозионная стойкость к ионной бомбардировке, восстанавливаемость эмиссии после отравления. По этой причине гексабо-

рид лантана является наиболее подходящим материалом для изготовления термокатада.[2]

Однако в России изготовителей и поставщиков данного материала нет, поэтому для ОКБ «Факел» является актуальной задача изготовления термоэмиттеров из гексаборида лантана самостоятельно.

### **Способы получения монокристаллических термоэмиттеров**

Монокристаллам по своей природе присуща анизотропия физических свойств по различным кристаллографическим направлениям. Эмиссионные свойства являются одной из наиболее чувствительных анизотропных характеристик. Получение монокристаллических катодов из гексаборида лантана с эмиссионной поверхностью, совпадающей с кристаллографическим направлением (001), позволяет не только увеличить плотность тока эмиссии за счет малой работы выхода грани, но и значительно повысить стабильность работы эмиттера. [3]

Возможность применения зонной плавки для очистки материала основывается на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. Данный метод характеризуется наличием двух границ раздела расплав – кристалл вместо одной – при нормальной направленной кристаллизации. Вследствие относительно высоких скоростей движения зоны расплава, происходит очистка, за счет улетучивания газообразных примесей и легкоплавких элементов.

Получение монокристаллов гексаборида лантана можно разделить на два этапа: получение заготовок и выращивание кристалла. Заготовки получали методом горячего прессования. Процесс прессования осуществляется при температуре 2000<sup>0</sup>С и давлении около 300 кгс/см<sup>2</sup>, при которых появляется некоторая пластичность материала, а остаточная пористость может быть доведена до единиц процентов.

Освоение на Факеле технологии выращивания монокристалла состояло в следующем: прессованная заготовка гексаборида лантана устанавливается на нижнем вращающемся штоке, а затравка в верхнем, закрепив их в держателях (цанги) внутри рабочей камеры. Затравочным кристаллом служит монокристалл с необходимой кристаллографической плоскостью. Затравка и заготовочный стержень визуальнo центруется относительно оси внутреннего отверстия индуктора. Соосность затравки и заготовочного стержня относительно оси индуктора регулируется с помощью вращения нижнего штока. Посредством токов высокой частоты, индуцируемых в заготовочном стержне высокочастотным электромагнитным полем генератора, осуществляется разогрев узкой части образца до температуры плавления и ввод затравки в контакт с расплавом. Далее происходит затравливание заготовочного стержня с ориентированным затравочным кристаллом. Силами поверхностного натяжения расплав удерживается от растекания. Для обеспечения процесса зонной плавки из камеры перед плавкой удаляется воздух, а затем напускают в камеру аргон, в среде которого ведется выращивание монокристаллического гексаборида лантана. После образования на стержне узкой расплавленной зоны осуществляется медленное перемещение ее вдоль образца. При этом на одном краю расплавленной зоны происходит кристаллизация расплава, а на другом - плавление следующего участка образцов – заготовок.

Таким образом, границы твердое состояние – жидкое состояние и жидкое состояние – твердое состояние, называемые соответственно фронтом плавления и фронтом кристаллизации, перемещаются вдоль образца и вследствие различной

растворимости примесей в твердом и жидком состояниях, происходит их перераспределение (сегрегация). Те примеси, которые в жидком состоянии растворяются в большей степени, вытесняются в расплав, а примеси с большей растворимостью в твердой фазе кристаллизуются в переплавленной части образца. Таким образом, осуществляется выращивание монокристалла с сопутствующей зонной очисткой. [4-5]

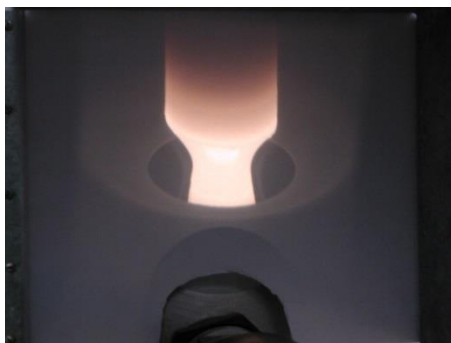


Рисунок 1 - .Процесс выращивания монокристаллического гексаборида лантана

Целью данной работы являлось разработать технологию получения монокристаллического гексаборида лантана. В качестве способа изготовления был выбран метод бестигельной зонной плавки. В ходе работы были изготовлены 25 монокристаллов. Структура поверхности плавленного гексаборида лантана характеризуется наличием крупных зерен с равномерными по величине и ориентировке блоками. Границы зерен чистые, без включений, и проявляются только большеугольной ориентировке блоков.

#### **Список литературы**

1. Добрецов Л.Н., Гомоюнов М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1996.
2. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981.
3. Structure and Initial Surface Oxidation of  $\text{LaB}_6(001)$  / M.Aono, T.Tanaka, E. Bannai, S.Kawai//Appl.Phys.Lett.1977. Vol.31, N 5. P.323-325.
4. Анизотропия работы выхода электронов зонноплавленного гексаборида лантана/В.В.Морозов, П.И.Лобода, Н.И.Симан, И.А. Подчерняева. Тезисы докладов конференции по эмиссионной электронике. Москва, декабрь, 1981, М.:Наука, 1981. С.183-185.
5. Коновалова Е.С., Падерно Ю.Б. Кристаллохимия и электронное строение высокоборных фаз редкоземельных металлов. Препринт. Ванадаты и бориды редкоземельных элементов. Синтез и свойства: Свердловск, УНЦ СССР, 1982. С.28-51.

# ОСВОЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ И СВАРКИ ЦИРКОНИЯ Э110 В КРИТИЧЕСКИХ УЗЛАХ КАТОДА

*О.В. ШУТКИНА, Н.В. ТАТАРКИНА*

Опытное конструкторское бюро «Факел», г.Калининград

## THE DEVELOPMENT AND INTRODUCTION OF SOLDERING AND WELDING TECHNOLOGY OF E110 ZIRCONIUM THE CRITICAL NODES OF THE CATHODE

*O.V.SHUTKINA, N.V.TATARKINA*

Experimental design bureau «Fakel»

*Annotation. The article described the soldering and welding technology of E110 zirconium applied to high-temperature cathode assembly. Presents the result of development of the technology on samples showed technology features, justified the selection and behavior of various solder materials.*

**Введение.** Актуальной научно-технической задачей, стоящей перед ОКБ «Факел», является создание и производство катодов.

Конструкция катода должна обеспечивать надежную прочность всех узлов в рабочих условиях эксплуатации и переменных термических напряжениях.

В ходе ресурсных испытаний катода, целью которых являлась проверка стойкости обновленной конструкции катода к воздействию тепловых и механических нагрузок, после нагрева произошло замыкание цепей «накал» - «катод». Катод был снят с испытаний.

**1. Теплофизические свойства Э110 и 29НК.** Во время испытаний катода в составе СПД-100 при нагреве и работе температура сварного шва достигает  $T \sim 600...680$  °С, при этом сварной шов теряет герметичность и геометрию. В связи с высокими температурными напряжениями, сварной шов из сплава 29НК с МР-47 из-за разницы КТР разрушается [1].

Для предотвращения разрушения сварного шва материал, используемый ранее – ковар, предлагается заменить сплавом циркония Э110.

Э110 по тепловым и теплофизическим свойствам очень схож с коваром, однако, имеет меньший коэффициент термического линейного расширения, что повышает термостойкость паяных и сварочных узлов, также, Zr обладает хорошей свариваемостью (теплофизические свойства 29НК и Zr представлены в табл. 1, 2 и на рисунке 1) [2].

Таблица 1- Средний коэффициент линейного расширения Zr и 29НК

Материал	Средний коэффициент термического линейного расширения * $10^{-6}$ в $^{\circ}\text{C}^{-1}$ в интервале температур в $^{\circ}\text{C}$					
	100	200	400	600	800	1000
Zr	5,5	5,6	5,5	5,3	5,2	4,3
29НК	4,5	5,0	5,2	7,8	9,9	11

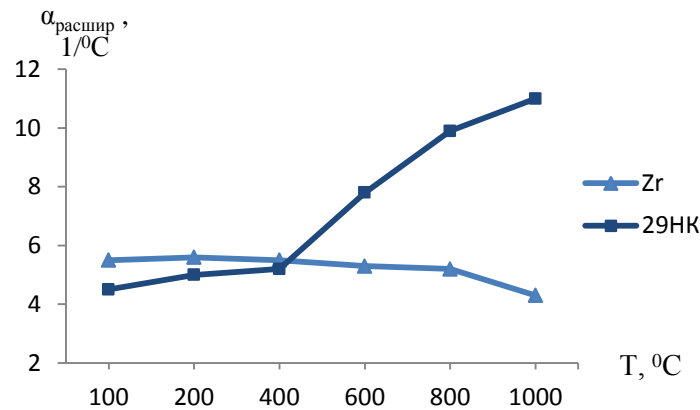


Рисунок 1 - Средний коэффициент линейного расширения Zr и 29НК

Таблица 2 – Теплофизические свойства Zr и 29НК

Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{\text{плав.}}$ , °C	$C_p$ , Дж/кг·K
Zr	6510	1850	при 20°C = 285 при 700 °C = 355
29НК	8350	1450	при 20°C = 400 при 700 °C = 650

**2. Отработка технологии пайки Э110 и ВК94-1.** Цирконий является относительно тугоплавким металлом с  $T_{\text{пл}} = 1850$  °C. При пайке циркония в аргоне или гелии необходимо предварительно очищать последние от примесей кислорода, водорода, азота и паров воды. Паять цирконий и его сплавы в вакууме можно при разряжении в камере не ниже  $10^{-3}$  Па.

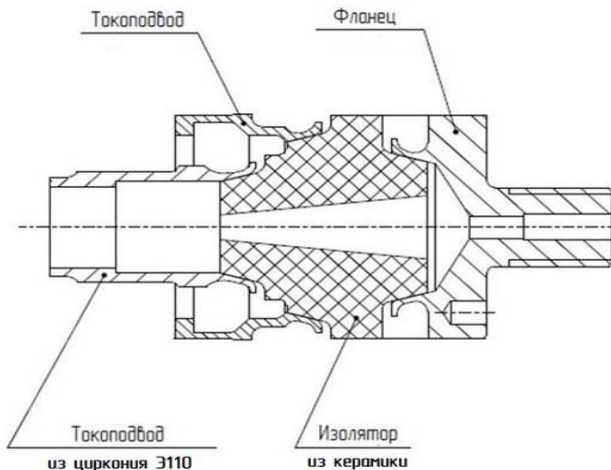


Рисунок 2 - Схема паяемого узла

Нами был спаян цирконий Э110 с металлизированной керамикой ВК94 -1. Паяный узел представлен на рисунке 2.

Первые образцы с использованием циркония Э110 были спаяны припоем ВПр4.

Для лучшего формирования шва и растекания припоя место пайки покрыли гальваническим никелем. Для улучшения сцепления гальванического никеля с цирконием циркониевые детали подвергались термообработке.

Оборудование для пайки - печь вакуумная СВВ2.4.2/15-И2.

Поскольку в состав припоя ВПр4 входит  $\text{Cu} \sim (30,5 \dots 34,5) \%$ ,  $\text{Cu}$  активно провзаимодействовала с  $\text{Zr}$  при высоких температурах с образованием легкоплавкой эвтектики, оплавлением  $\text{Zr}$  и образованием эрозии на  $\text{Zr}$  [4].

Образцы, получившиеся после пайки, представлены на рисунке 3.





Рисунок 3 – Образцы из циркония Э110 с керамикой, спаянные припоем ВПр4

На следующем этапе необходимо было выбрать припой, у которого температура пайки не превышает  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т.к. при пайке Zr при температурах выше  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  образуется легкоплавкая эвтектика.

Был выбран серебряный припой ПСр72, 72%Ag. ПСр72 применяется и в российских и в зарубежных изделиях.

Для предотвращения растворения циркония припоями, вступающими с ними во взаимодействие при высоких температурах, применяется промежуточное барьерное покрытие на циркониевом токоподводе - место пайки покрывают гальваническим никелем с последующим отжигом в вакууме.

Пайка выполнялась при  $T_{\text{п}} = (820...860)\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При пайке, выполненной при  $T < 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , удалось исключить взаимодействие циркония с припоем и его подплавление и получить качественное паяное соединение.

Образец, получившийся после пайки, представлен на рисунке 4а.



Рисунок 4 – Образцы из циркония Э110 с керамикой, спаянный припоем ПСр72: а) образец после пайки; б) образец-цоколь

Растекаемость припоя – хорошая. Паяное соединение герметично. Качество шва – положительное.

По отработанному режиму был спаян образец-цоколь, представленный на рисунке 4б. Все 3 паяных шва выполнены припоем ПСр72. Образец-цоколь прошел испытания на герметичность, контроль сопротивления изоляции и прочности изоляции. Результаты испытаний – положительные.

Затем образец-цоколь был поставлен на испытания термоциклирования. Было проведено 5 термоциклов: нагрев до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и охлаждение до комнатной температуры. Образец сохранил герметичность, сопротивление изоляции и прочность изоляции, шов не имеет видимых дефектов.

Таким образом, при отработке режима пайки Zr с керамикой ВК94-1 были получены положительные результаты пайки.

**3. Отработка сварки Э110 с МР-47.** В катоде паяный узел из Zr с керамикой соединяется с геттерным узлом. В нагретом состоянии Zr интенсивно поглощает газ, поэтому сварка Zr выполнена электронным лучом в вакууме, т.к. обеспечивается защита шва от атмосферы и возможность получения узких зон расплавления и термического влияния и благодаря этому малых деформаций.

Схема узла геттерного для электронно-лучевой сварки представлена на рисунке 5.

Сварной шов выполняется наплавлением материала буртика токоподвода из Zr на проставку из МР-47.

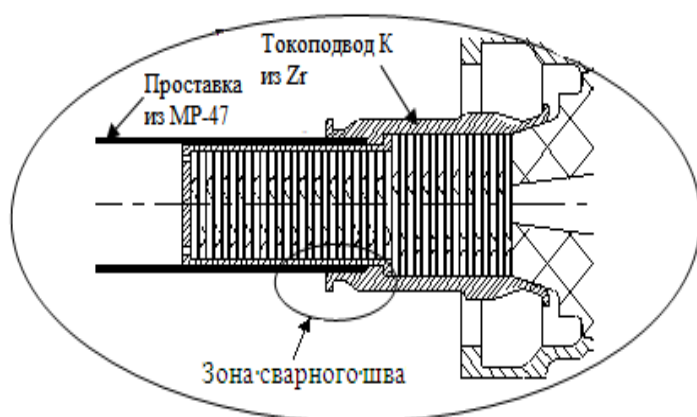


Рисунок 3 - Конструктивная схема сварного узла

EVOBEAM - 400.

На рисунке 6 показан внешний вид сварочных образцов.

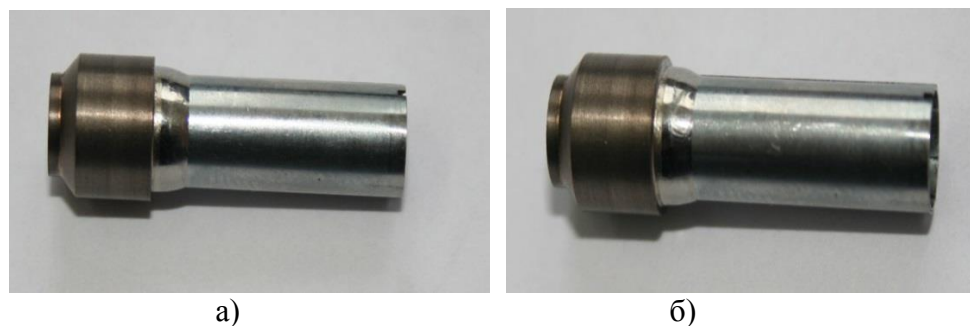


Рисунок 6 - Внешний вид сварочных образцов, сваренных на: а) ЭЛУ-5, б) EVOBEAM - 400

Образцы были разрезаны в двух плоскостях, изготовлены и травлены шлифы, изображенные на рисунках 7 и 8.

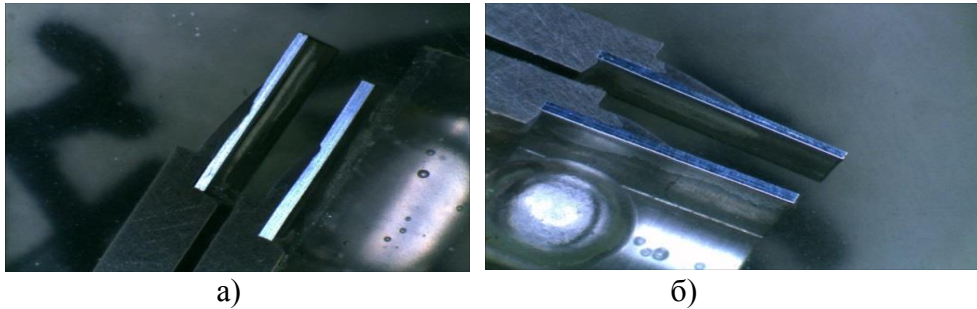


Рисунок 7 - Шлифы образцов, сваренных на: а) ЭЛУ-5, б) EVOBEAM – 400

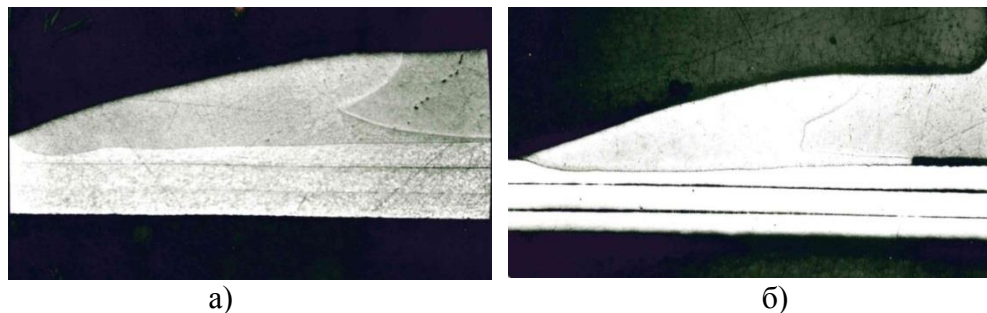


Рисунок 8 - Шлифы образцов при увеличении  $\times 50$ , сваренных на установках: а) ЭЛУ-5, б) EVOBEAM – 400

По результатам анализа шлифов сварных соединений был сделан вывод о выполнении сварных швов с оптимальным внешним видом, а так же достаточной глубиной проплавления детали «Проставка».

**Заключение.** Нами была исследована и опробована новая технология пайки Zr с керамикой и сварки Zr с МР-47.

Пайка образца из циркония Э110 с керамикой припоем ПСр72 дала положительные результаты: паяный шов имеет необходимую герметичность, сопротивление изоляции и прочность изоляции и выдержал испытания термоциклирования.

Анализ сварочных образцов из Э110 с МР-47, сваренных на установках ЭЛУ-5 и EVOBEAM – 400, показал, что в обоих случаях были получены сварные швы, соответствующие требованиям конструкторской документации, достаточной глубиной проплавления детали «Проставки», а также обеспечивающие требуемую герметичность сварного соединения.

#### Список литературы

1. Отчет по результатам отработки технологии электронно-лучевой сварки черт 12Т.1401.00 катода К-15 №109/500: 27.05.2013 / ФГУП «ОКБ «Факел»; испол. Антонов А.И. Тургенева И.А., Каташова М.И. – Калининград, 2013. – 33 с.
2. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при низких температурах / В.Е.Зиновьев. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
3. Лариков Л.Н. Тепловые свойства металлов и сплавов / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. – М.: Наука думка, 1985. – 439 с.
4. Справочник по пайке / ред. С.Н. Лоцманова, И.Е.Петрунина, В.П.Фролова – с илл. – М.: Машиностроение, 1975. – 407 с.

## РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*Д.В.БОРИСЮК<sup>1</sup>, Т.Ф.ЕЛСУКОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [dasha.94.5165@mail.ru](mailto:dasha.94.5165@mail.ru)

## THE ROLE OF SURFACE LAYERS AND GRAIN BOUNDARIES IN THE CREEP OF POLYCRYSTALS AT ELEVATED TEMPERATURE

*D.V.BORISYUK<sup>1</sup>, T.F.ELSUKOVA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [dasha.94.5165@mail.ru](mailto:dasha.94.5165@mail.ru)

*Annotation.* On the basis of representations of physical mesomechanics investigated patterns of structural changes in polycrystalline aluminum on different stages of creep. Stages of creep are formed as the evolution of structural deformation levels, the scale of which increases in the sequence: micro, meso, macro. In the present work we focus on the meso and macrostructural levels of deformation that had previously not been considered in the description of the laws of the solids creep.

**Введение.** Ползучесть металлов является одним из наиболее важных процессов, развивающихся в материалах при постоянной нагрузке, даже если она не превышает предела текучести материала. Традиционно механизмы ползучести поликристаллов рассматриваются с использованием моделей теории дислокаций [1-3]. Большое количество теорий и моделей ползучести, известных в литературе, является следствием сложности этого процесса, контролируемого одновременно несколькими внешними (напряжение  $\sigma$ , температура  $T$ ) и внутренними (модуль упругости, энергия дефекта упаковки и т.п.) параметрами. Все они в общем случае отражают попытку увязать действие указанных параметров в рамках микромасштабного уровня деформации, что в настоящее время не имеет смысла.

В настоящей работе анализ закономерностей ползучести поликристаллов проводится на основе представлений физической мезомеханики, в основу которой положена концепция структурных уровней деформации [4, 5]. В соответствии с этой концепцией деформируемое твердое тело рассматривается как многоуровневая система, в которой пластическое течение развивается самосогласованно как последовательная эволюция потери сдвиговой устойчивости на различных масштабных уровнях (микро, мезо и макро). В мезомеханике основные закономерности пластического течения на мезоуровне связаны с образованием диссипативных мезоструктур и фрагментацией деформируемого твердого тела. А разрушение является завершающей стадией фрагментации, когда на макроуровне образуются два фрагмента.

В физической мезомеханике очень важным является положение о том, что твердое тело необходимо рассматривать состоящим из двух самостоятельных подсистем: 3D-кристаллической и 2D-планарной (поверхностные слои и все границы раздела). Ведущую функциональную роль в нагруженном твердом теле играет планарная подсистема, с ней связаны первичные пластические сдвиги и генерация всех деформационных дефектов [6].

В этой связи цель настоящей работы: исследование масштабных уровней пластической деформации в поверхностных слоях поликристаллов при ползучести.

**Материалы и методы исследования.** В настоящей работе в качестве материала исследования использовали поликристаллический высокочистый алюминий. Он имеет высокую сдвиговую устойчивость внутренней структуры вследствие высоких значений модуля сдвига  $G$  и энергии дефекта упаковки  $\gamma$ . Плоские образцы готовили прокаткой и штамповкой с последующим отжигом. Образцы имели вид двойной лопатки с размерами рабочей части  $(37 \times 8 \times 1)$  мм<sup>3</sup>.

Подготовку поверхности образцов для структурных исследований проводили методом электролитической полировки. Для измерения зернограницного скольжения (ЗГС) и распределения деформации по поликристаллу на полированную поверхность образцов перед испытанием наносили координатную сетку.

Испытания на ползучесть проводили в условиях растягивающей нагрузки при температуре 50°C и различных напряжениях.

Структурные исследования выполняли на металлографическом микроскопе Neophot-21, для трехмерного анализа геометрической структуры поверхности использовали сканирующий интерференционный микроскоп New View 6200.

**Результаты исследования.** Кривая ползучести в случае разрушения образца обычно состоит из трех стадий. На рисунке 1 представлены кривые ползучести алюминия при разных напряжениях, которые пока состоят из двух стадий т.к. до разрушения еще далеко.

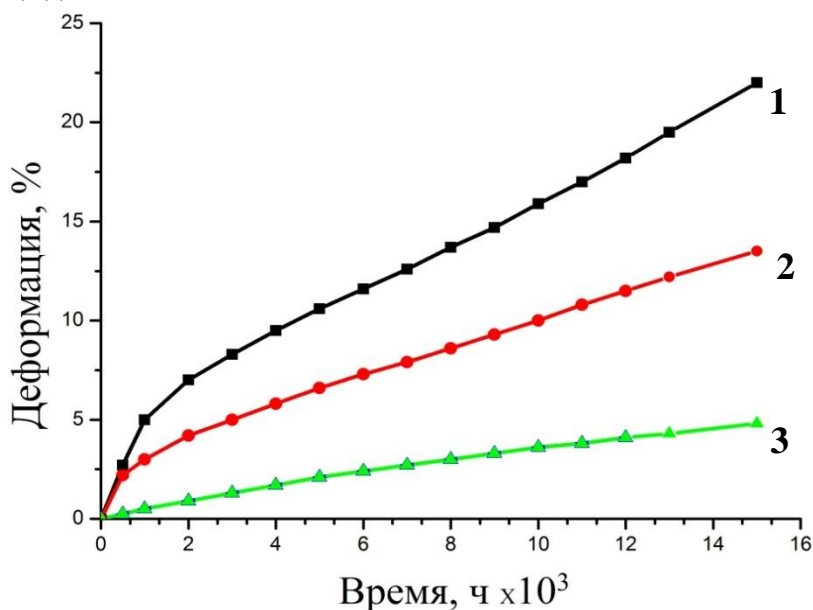


Рисунок 1 - Al A999, зависимости деформации ползучести от времени испытания при  $T=50^{\circ}\text{C}$  и различных напряжениях: 1 –  $\sigma = 1,3$  кгс/мм<sup>2</sup>; 2 –  $\sigma = 1,1$  кгс/мм<sup>2</sup>; 3 –  $\sigma = 0,9$  кгс/мм<sup>2</sup>

I стадия неустановившейся ползучести, при которой скорость деформации непрерывно понижается. В литературе ее обычно связывают с дислокационными механизмами скольжения на микроуровне, чему посвящено множество работ.

В настоящей работе основное внимание уделено мезомасштабному уровню, что соответствует II стадии ползучести. При этом преимущественно исследовали приграничные зоны и, особенно, стыки зерен.



На рисунке 2 представлена картина зоны стыка зерен А, В и С алюминия, в объеме которых реализовались крупные внутризеренные сдвиги в различных направлениях, соответствующих ориентации каждого из этих зерен.

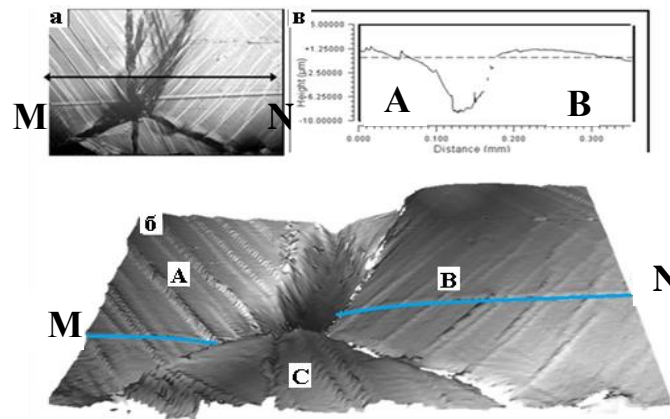


Рисунок 2 – Al A999,  $\sigma = 1,3 \text{ кг/мм}^2$ , II стадия, x200 (a), x500 (б). 3D –картина (New View)

Оптическая картина (рисунок 2, а) свидетельствует о горизонтальном сдвиге зерен А и В, что проявилось в заметном смещении частей риски MN, расположенных по разные стороны границы этих зерен. На объемной интерференционной картине этого места (рисунок 2, б) отчетливо видна сильная интрузия приграничной зоны зерен А и В с их горизонтальным перемещением друг относительно друга. Количественно интрузию демонстрирует профилограмма (рисунок 2, в). Естественно предположить, что в этой ситуации в стыке зерен сформировался мощный концентратор напряжений, который релаксировал путем генерации потока материала в приграничной зоне зерен А и В.

На рисунке 3 представлена граница двух зерен. Здесь убедительно показано, что полосы сдвига в зерне А исходят непосредственно из границы зерен. Из этого

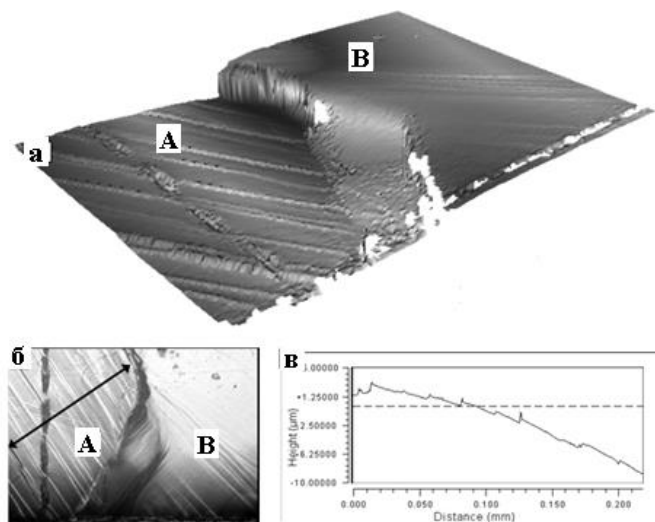


Рисунок 3 – Al A999,  $\sigma = 1,1 \text{ кг/мм}^2$ , II стадия, x500 (a), x200 (б). 3D –картина (New View)

факта следует, что первичным в данном случае является зернограничный сдвиг.

На рисунке 4 представлена другая приграничная зона. Она демонстрирует сильную кривизну зерна В в результате развития ЗГС.

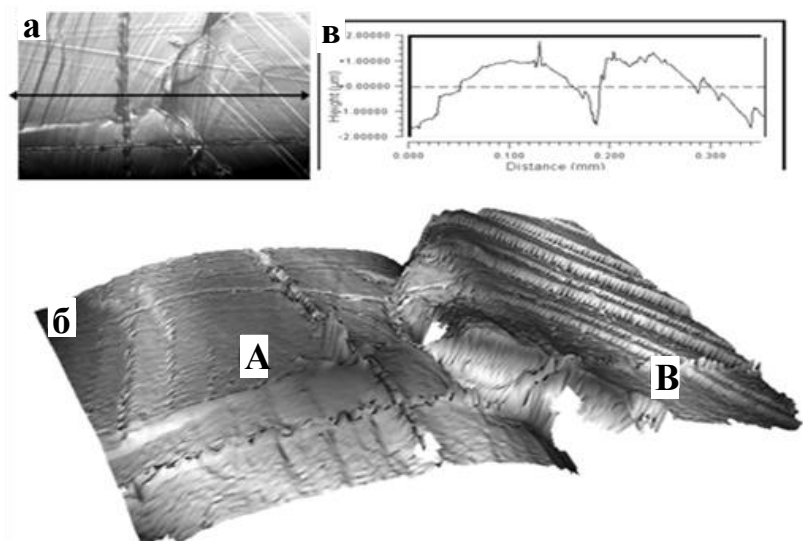


Рисунок 4 – Al A999,  $\sigma = 1,1 \text{ кг/мм}^2$ , II стадия, x200 (а), x500 (б). 3D –картина (New View)

На рисунке 5 представлена структура границы зерна В, испытывавшего ЗГС, нормальное к поверхности образца. При этом на границе выявлена система индивидуальных вертикальных полос скольжения, что также свидетельствует о первичности зернограничного сдвига.

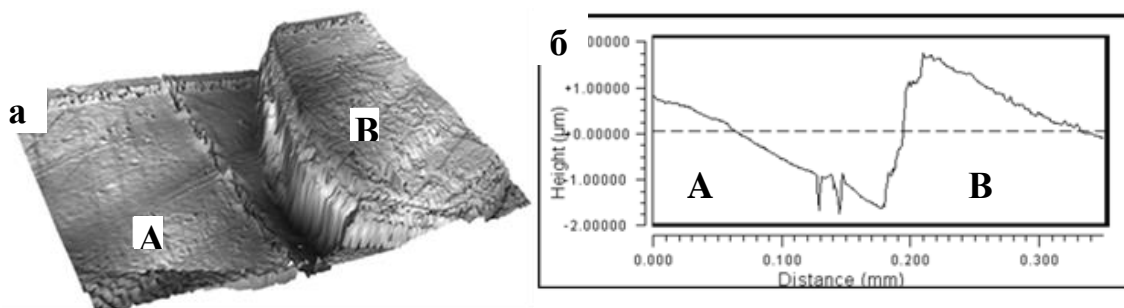


Рисунок 5 – Al A999,  $\sigma = 1,3 \text{ кг/мм}^2$ , II стадия, x500. 3D –картина (New View)

На рисунке 6 представлена еще одна приграничная зона зерен А и В алюминия. Здесь наблюдается сильно выраженный разрыв риски при ее пересечении с границей зерен, что свидетельствует об интенсивном зернограничном проскальзывании зерен А и В (рисунок 6, а). При этом сформировался очень грубый поверхностный рельеф из множественных полос сдвига на поверхности зерен, совмещенных с интрузией его правой части (рисунок 6 б, в).

Как видно из рисунков 2-6, где представлена картина структурных изменений на II стадии ползучести алюминия, наиболее эффективными концентраторами напряжений являются границы и, особенно, стыки зерен, от которых развиваются основные процессы, приводящие к ползучести материала. В этих условиях значи-

тельная часть деформации реализуется за счет скольжения по границам зерен и их поворотов.

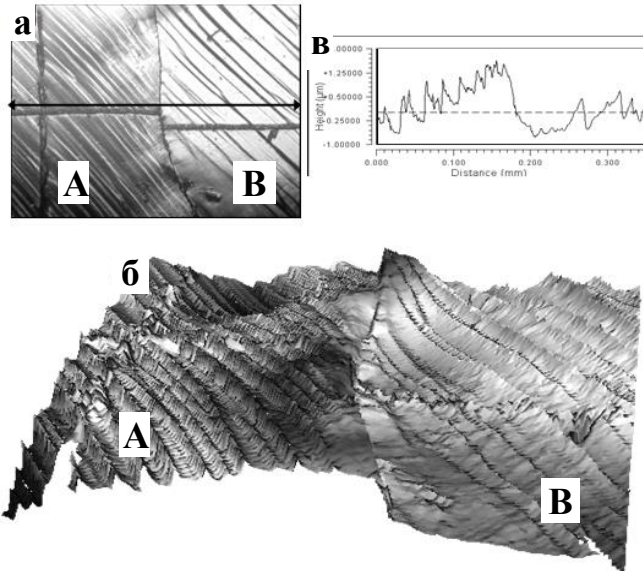


Рисунок 6 – Al A999,  $\sigma = 1,3 \text{ кг/мм}^2$ , II стадия, x200 (а), x500 (б). 3D –картина (New View)

Количественную оценку зернограницного скольжения проводили измерением расстояния между концами разорвавшейся риски на границе зерен. Результаты измерений приведены на рисунке 7.

Каждая точка на кривых зависимости ЗГС от времени является усредненным значением ЗГС по десяти измерениям. Видно, что зернограницное скольжение изменяется в процессе ползучести по такому же закону, как и общая деформация, что свидетельствует о том, что ведущим механизмом ползучести в данных условиях яв-

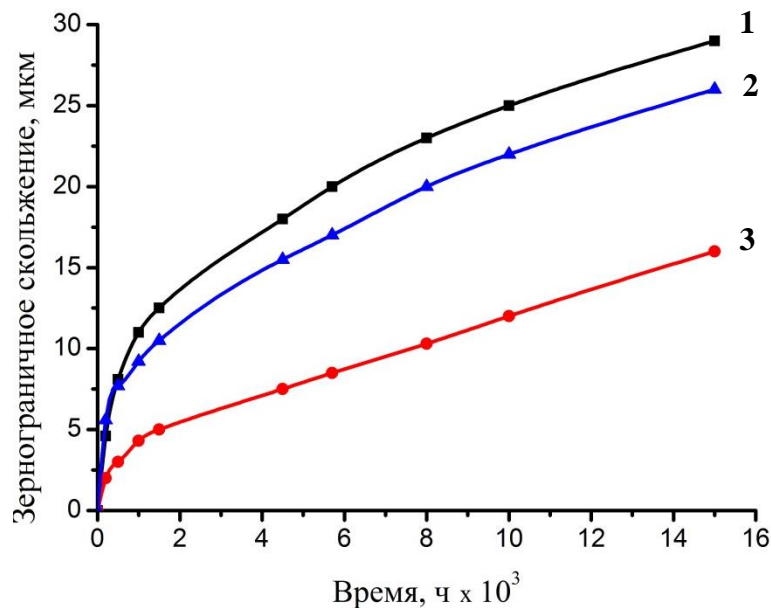


Рисунок 7 - Al A999, зависимости зернограницного скольжения от времени испытания при  $T=50^{\circ}\text{C}$  и различных напряжениях: 1 –  $\sigma = 1,3 \text{ кгс/мм}^2$ ; 2 –  $\sigma = 1,1 \text{ кгс/мм}^2$ ; 3 –  $\sigma = 0,9 \text{ кгс/мм}^2$



ляется ЗГС.

**Заключение.** В результате выполненной работы исследована функциональная роль планарной подсистемы в рамках многоуровневого описания пластической деформации поликристаллов, когда учитывается самосогласование 3D-кристаллической и 2D-планарной подсистем. Выявлена определяющая роль поверхностных слоев и, преимущественно, приграничных зон в развитии пластической деформации при ползучести поликристаллического алюминия. Установлены следующие основные закономерности:

1. Зернограничное скольжение в поликристаллических образцах высокочистого алюминия при ползучести вызывает развитие многоуровневых трансляционно – ротационных мод аккомодационного пластического течения с последующим расстрескиванием поверхностного слоя.

2. Методом лазерной профилометрии (New View) выявлены эффекты: основная аккомодационная деформация поворотного типа локализована в приграничных зонах, в которых материал испытывает вихревую деформацию (экструзия – интрузия, мезовихри, ламельная структура); вязкое вихревое пластическое течение в приграничной зоне связано с эффектами локализованной кривизны, которая генерирует экструзию материала, его расслоение.

Все эти данные свидетельствуют о первичности зернограничного скольжения при ползучести. Следовательно, для повышения сопротивления поликристалла ползучести следует блокировать в нем развитие зернограничного скольжения.

#### **Список литературы**

1. Розенберг В. М. Ползучесть металлов. – М.: Металлургия, 1975. – С. 7 – 16.
2. Трофилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. - Киев: Наукова думка, 1975 – 315с.
3. Пуарье Ж. П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел. – М. Металлургия, 1982. – 272с.
4. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Данилов В. Н. и др. Структурные уровни деформации при ползучести поликристаллов // Структурные уровни пластической деформации и разрушения. – Новосибирск: Наука, 1990. – с. 99 – 114.
5. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Елсукова Т.Ф., Иванчин А. Г. Структурные уровни деформации твердых тел.// Изв. Вузов. Физика. – 1982, №1 – С.1 – 8.
6. Панин В. Е., Панин А. В., Елсукова Т. Ф., Попкова Ю. Ф. Фундаментальная роль кривизны кристаллической структуры в пластичности и прочности твердых тел // Физическая мезомеханика. – 2014 – том 17 - №6 – с.7 - 18

## ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ

*И.А. УШАКОВ, С.В. МАКАРЕВИЧ, Е.Ю. ДАВЫДОВ*

Томский политехнический университет

Россия, Томская область, г. Томск,

E-mail: mamay2008@bk.ru

## EVALUATION OF POLLUTION IN GRAPHITE MATERIALS IRRADIATED IN A NUCLEAR REACTOR

*I.A. USHAKOV, S.V. MAKAREVICH, E.YU. DAVYDOV*

Tomsk Polytechnic University

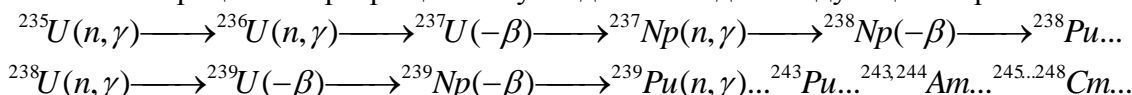
E-mail: mamay2008@bk.ru

**Annotation.** The paper provides guidance on the reprocessing of irradiated graphite in a low-temperature plasma. The composition and properties of irradiated graphite of water-graphite reactors are considered. An assessment of the state of the graphitic material with long-term exposure in a nuclear reactor is given. These researches are necessary in the future to build a model of decontamination process for irradiated graphite.

Большинство развитых стран, не обладающих запасами природных ресурсов, производят от 20 до 75% электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС). Доля производства электрической энергии на АЭС в Российской Федерации составляет 18,6% [1]. Графитоводный ядерный реактор является одним из типов реакторов, используемых в Российской Федерации. Например, на сегодняшний день эксплуатируется 11 реакторов типа РБМК. Во время эксплуатации или при завершении эксплуатационного срока, возникновении аварийных или чрезвычайных ситуациях на блоках АЭС, требуется утилизация большого количества радиоактивных отходов, в том числе графитовых. При этом радиоактивному загрязнению подвергаются конструкционные материалы, графитовая кладка, материалы, непосредственно контактирующие с ядерным топливом. Поэтому накапливается большое количество радиоактивных отходов (РАО) требующих захоронения или переработки. Основной частью канальных уран-графитовых ядерных реакторов является графитовая кладка, состоящая из графитовых блоков и колец (втулок). Так по данным Framatome-EDF объем облученного ядерного графита в мире превышает 230 тыс. т (60 тыс. т - в России). Реакторный графит несет биологическую опасность из-за возможности накопления в нем различных радионуклидов ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  и др.). Наибольший вклад в активность графита вносит  $^{14}\text{C}$  [2] (период полураспада 5730 лет). Его средняя удельная активность может достигать до  $6,9 \cdot 10^8$  Бк/кг [3] в отдельных частях графитовой кладки. Отработанные графитовые элементы не нашли дальнейшей области применения и нуждаются в изоляции от окружающей среды для предотвращения миграции радионуклидов. Поэтому исследования направленные на снижение активности радионуклидов содержащихся в облученном графите являются актуальными. На данный момент отраслевыми корпорациями используются различные методы снижения активности радионуклидов содержащихся в облученном ядерном графите, например пиролиз, плазменная переработка, термохимическая обработка. При этом большинство известных методов приводят к увеличению объемов РАО, за счет последующей отчистки газообразных

продуктов. Разработка новых методов снижения активности облученных графитовых отходов подразумевает получение информации по состоянию графитовых материалов после эксплуатации в ядерном реакторе. Поэтому целью данной работы являлась оценка состояния графитовых материалов при длительной эксплуатации в ядерном реакторе.

В активной зоне ядерного реактора при его эксплуатации протекают различные процессы, конкурирующие между собой. Основными процессами являются спонтанное деление ядер урана и поглощение нейтронов без дальнейшего ядерного распада. В результате этих процессов количество  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  уменьшается, и образуются вторичные элементы с ионизирующим излучением ( $\alpha$ -частицы, протоны,  $\beta$ -частицы, позитроны,  $\gamma$  излучение, осколки деления, нейтрино, нейтроны). Последовательность процессов превращений нуклидов выглядит следующим образом:



У нейтронов и  $\gamma$ -квантов проникающая способность намного больше, чем у заряженных частиц. Поэтому нейтроны и  $\gamma$ -кванты оказывают воздействие на конструкционные материалы кладки реактора. Графит является хорошим замедлителем нейтронов, поскольку имеет достаточно большое сечение в широком диапазоне температур и энергий (сечение поглощения тепловых нейтронов  $0,37 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , надтепловых нейтронов  $0,39 \text{ см}^{-1}$ ). Более того, он имеет значительную долю набранного флюенса нейтронов и обладает высокой пористостью материала ( $<23\%$  [4]), влияющей на ее свойства при облучении. Зависимость удельного объема пор и размеров от величины флюенса приведено на рисунке 1.

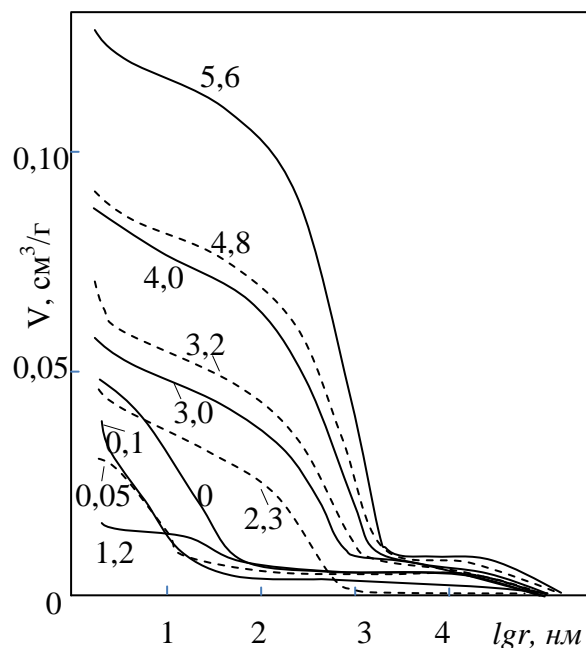


Рисунок 1 - Зависимость распределения удельного объема пор от размера пор при различных флюенсах нейтронов (цифры указывают значение флюенса,  $10^{19}$  нейтр./ $\text{см}^2$ )

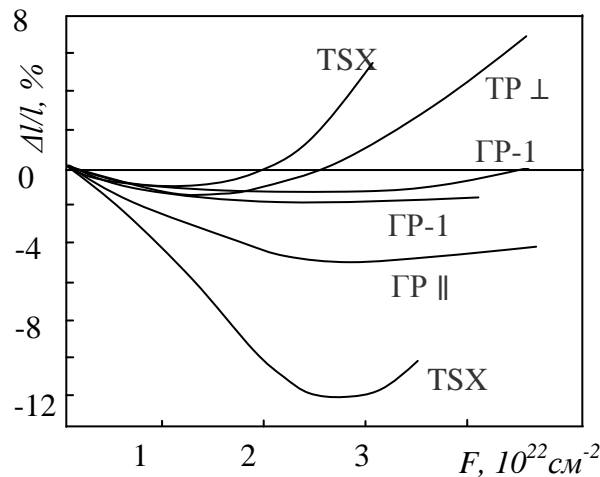


Рисунок 2 - Зависимость флюенса нейтронов от относительного изменения размеров образцов реакторных графитов различных марок. Ориентировка образцов - параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) высоте блока

Из данных графиков видно, что при облучении графита нейтронами наблюдается уменьшение количества пор при малых потоках нейтронов и увеличение при больших потоках, что приводит к набуханию. Пористость графита зависит также от температуры облучения в ядерном реакторе (таблица 1). Поэтому радионуклиды, образующиеся в результате активации микропримесей, остаются в порах после остановки ядерного реактора и вносят существенный вклад в общую активность образцов. При этом из-за открытой пористости материала замедлителя наблюдается залегание радионуклидов по всей толщине графита.

Таблица 1 - Изменение пористости при нагреве графита

Температура, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, см <sup>3</sup> /г
1000	2,05	0,155
1300	2,067	0,157
1800	2,117	0,153
2100	2,167	0,147
2700	2,197	0,143

Один из факторов, влияющим на состояние графитовых материалов в ядерном реакторе, является запасенная энергия. Накопленная энергия Вигнера в облученном графите является причиной нагревания графита при определенных условиях, и, как следствие, его возгорания. В зависимости от длительности облучения графита, его местоположению в графитовой кладке существенно меняются физико-механические свойства (упрочнение, охрупчивание, ползучесть, коррозия) [5]. В графите каждый атом углерода связан с тремя другими атомами углерода. При накоплении энергии Вигнера, в узлах кристаллической решетки графита образуются точечные дефекты, посредством замедления нейтронов в графите. Один нейтрон выбивает  $2 \cdot 10^4$  атомов из кристаллической решетки. Подавляющее большинство атомов, за счет потери части энергии, не могут преодолеть потенциальный барьер и

покинуть кристаллическую решетку. Поэтому атомы остаются в решетке, в виде внедрений, сохраняя при этом остаток энергии, превышающий энергию равновесного атома. Количество накопленной энергии Вигнера возрастает с количеством точечных дефектов. За счет этого увеличивается теплосодержание в графите. При превышении температуры облучения, часть атомов получает достаточно энергии для преодоления потенциального барьера, таким образом, накопленная энергия начинает высвобождаться.

Из-за неоднородности энергии нейтронов, температурных градиентов также изменяются свойства графита, например, теплопроводность облученного графита в 10 раз меньше необлученного [6]. При этом теплопроводность не зависит от количества пор.

Проанализировав радионуклидный состав облученного ядерного графита отечественных уран-графитовых ядерных реакторов, можно все радионуклиды, входящий в его состав, разделить на несколько групп. Основные радиоактивные нуклиды, входящие в состав облученного графита представлены в таблице 2 [7].

Таблица 2 - Основные радиоактивные нуклиды, входящие в состав облученного графита

Время, год	Нуклиды
До 10	$^{22}\text{Na}$ , $^{55}\text{Fe}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{154}\text{Eu}$ , $^{155}\text{Eu}$
10-100	$^{63}\text{Ni}$ , $^{58}\text{Co}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{152}\text{Eu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{243}\text{Cm}$ , $^{244}\text{Cm}$
100-500	$^{57}\text{Co}$ , $^{54}\text{Mn}$ , $^{106}\text{Ru}$ , $^{241}\text{Am}$ , $^{242}\text{Cm}$
$10^3$ - $10^4$	$^{60}\text{Co}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{243}\text{Am}$ , $^{240}\text{Pu}$
$>10^4$	$^{59}\text{Ni}$ , $^{99}\text{Tc}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{236}\text{U}$ , $^{237}\text{U}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{242}\text{Pu}$ , $^{10}\text{Be}$ , $^{41}\text{Ca}$

Радиоуглерод образуется при взаимодействии нейтронов с материалами конструкций, веществом теплоносителя, замедлителя, топлива и примесями находящихся в них. Как было замечено ранее основной вклад, вносимый в радиоактивность графита, обеспечивает  $^{14}\text{C}$ . Наиболее важные реакции образования  $^{14}\text{C}$  в графите представлены в таблице 3.

Таблица 3 реакции образования  $^{14}\text{C}$

Реакция	Сечение захвата, барн
$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	1,8
$^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$	0,0009
$^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$	0,235
$^{10}\text{B}(n,p)^{14}\text{C}$	1.75

Для графитоводных ядерных реакторов значительная часть образуется по первым двум каналам. Зависимость содержания  $^{14}\text{C}$  в графите от продолжительности облучения, приведена на рис 3.

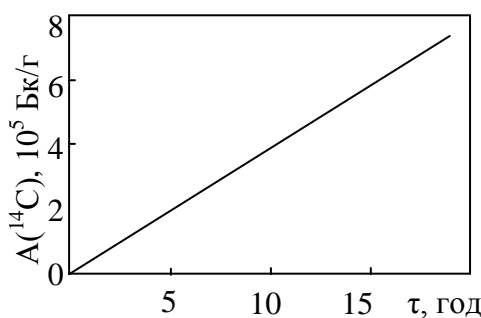


Рисунок 3 - Зависимость содержания  $^{14}\text{C}$  в графите от продолжительности облучения потоком тепловых нейтронов.

Из рисунка 3 следует, что наработка  $^{14}\text{C}$  линейно зависит от времени наработки. Поэтому вклад  $^{14}\text{C}$  в удельную активность графита будет определяться временем наработки.

Поскольку в общем случае активность облученного графита будет определяться содержанием  $^{14}\text{C}$ , то необходимо при выборе способа переработки создавать условия для изотопно селективного извлечения этого нуклида. Однако в некоторых случаях (при излучении графита из «аварийных ячеек») будет зависеть от концентрации продуктов деления и активации. Значения удельной активности образцов графита из аварийной ячейки приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения удельной активности графита

Нуклид	Активность, Бк/кг
$^{14}\text{C}$	$6,9 \cdot 10^8$
$^{60}\text{Co}$	$1,9 \cdot 10^6$
$^{124}\text{Sb}$	$6 \cdot 10^4$
$^{137}\text{Cs}$	$2,4 \cdot 10^5$
$^{90}\text{Sr}$	$3 \cdot 10^4$
$^{154}\text{Eu}$	$3 \cdot 10^2$
$^{155}\text{Eu}$	$2 \cdot 10^2$

Так же при выборе способа обращения с облучённым реакторным важно учитывать наиболее вероятные соединения, которые будут образовываться данными нуклидами при взаимодействии с конструкционными материалами. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава радиоактивных соединений, преобладающих в облученном ядерном графите, представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Наиболее вероятные формы нахождения радионуклидов в графите

Тип соединения	Тип соединения	Тип соединения	Тип соединения
$^{14}\text{C}$	$^{59}\text{NiCO}_3$	$\text{AmO}_2$	$\text{CsOH}$
$^{14}\text{CO}$	$^{59}\text{NiO}$	$\text{AmCl}_3$	$\text{Sr}$
$^{14}\text{CO}_2$	$^{59}\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Am}(\text{OH})_3$	$\text{SrO}_2$
$\text{PuO}_2$	$\text{UO}_2$	$\text{Am}_2\text{O}_3$	$\text{B}_4\text{C}$
$\text{PuOCl}$	$\text{U}_3\text{O}_5$	$\text{Cs}$	$\text{PuC}$
$\text{PuCl}_2$	$\text{UOCl}_2$	$\text{Cs}_2\text{O}_3$	$\text{PuC}_2$
$^{59}\text{Ni}$	$\text{UOCl}$	$\text{CsCl}$	$\text{Pu}_2\text{C}_3$

Анализ показал, что графит содержит множество радиоактивных нуклидов связанных в соединения, при развале которых часть будет химически активна. При очистке графита данные соединения с определенной вероятностью будут распадаться, и образовываться летучие радиоактивные соединения.

**Выводы.** Показано, что в процессе облучения графитовой кладки при эксплуатации канальных уран-графитовых ядерных реакторов происходит изменение его физико-химических свойств. Это связано с тем, что графит подвергался интенсивной нейтронной бомбардировки, в результате которой происходило накопление различных дефектов. При этом существенный вклад в изменение химических свойств графита вносило образования широкого спектра соединений углерода и радионуклидов, которые накапливались на всей (внутренней и внешней) поверхности графита. Поэтому облученный реакторный графит существенно отличается от необлученного, что делает необходимым искать новые подходы для его переработки путем проведения объемной дезактивации.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00382 мол\_а.*

### **Список литературы**

1. [Электронный ресурс]. <http://www.world-nuclear.org/info/reactors.html>
2. . Verzilov Yu.M, Bushuev A.V., Zubarev V.N. e.a. Characterization of beta-emitting radionuclides in graphite from reactors moderator stack and research reactor thermal column. //ICEM99 Conf., Nagoya, Japan, 26-30 Sept. 1999
3. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А.. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов. // Известия ТПУ – 2007. – Т.310 №2. – С. 94–98.
4. Александров В.П.. Способ обработки радиоактивных графитовых отходов. // Патент № RU 2273068C1 G21F9/28 – 2006.
5. Харьков Д.В.. Влияние высокодозного нейтронного облучения на изменение физических свойств реакторного графита. //Диссертация. Димитровград 2011
6. Воеводин В.Н., Грибанов Ю.А., Гурин В.А. и др. Углерод графитовые материалы в ядерной энергетике. // ВАНТ – 2015. №2(96) . – С. 52-64.
7. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Пешков А.В. и др. Сравнительный термодинамический анализ процессов переработки радиоактивного графита сжиганием в атмосфере воздуха и окислением в солевом расплаве.//



## ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ НИОБИЯ

*А.О. ЧУДИНОВА, А.П. ИЛЬИН*  
Томский политехнический университет  
Институт физики высоких технологий  
E-mail: chudinova.1509@mail.ru

## SYNTHESIS OF NIOBIUM NITRIDE BY COMBUSTION OF MIXTURE OF NIOBIUM PENTOXIDE AND ALUMINIUM NANO POWDER IN AIR

*A.O. CHUDINOVA, A.P. ILYIN*  
Tomsk Polytechnic University  
Institute of High Technology Physics  
E-mail: chudinova.1509@mail.ru

*Annotation.* Development of new methods for synthesis of nitrides is currently relevant because these nitrides, and nitrides of other metals are commonly used in industry.

### Введение

При сгорании нанопорошка алюминия в воздухе конечные продукты содержат более 30 мас. % нитрида алюминия, что не соответствует термодинамическим расчетам: нитрид должен доокисляться. Исследование продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе с добавкой пентаоксида ниобия показало, что в продуктах сгорания стабилизируются соответствующие нитриды. Образование нитридов из оксидов при горении нанопорошка алюминия предполагает восстановление оксидов, по крайней мере, до субоксидов алюминием при высокой температуре с последующим взаимодействием субоксидов (металлов) с азотом воздуха и образованием нитридов.

В последнее время, было принято много усилий к синтезу нитридов из-за их фундаментальных и технологических значений. [1]. По сравнению с оксидами, они имеют некоторые превосходные свойства, такие как высокую твердость, высокую температуру плавления, высокие электронные свойства. Например, VN имеет множество экстремальных свойств, таких как высокая химическая инертность, а также теплопроводность и высокую диэлектрическую прочность, что делает его уникальным материалом для многих областей применения [1,2]. Он широко используется в качестве отличного катализатора для гидроочистки реакций.

Большинство переходных металлов образуют промежуточные нитриды, стабильность которых уменьшается с увеличением атомного номера металла в каждом периоде [5]. Разнообразие в химической связи также находит свое отражение в его свойствах [1,4].

Процесс синтеза сгорания использует сильно экзотермическую реакцию с образованием различных керамических, металлических и композиционных материалов. Экзотермический химический процесс, протекающий в автоволновом режиме типа горения в смесях порошков, и приводящий к образованию полезных конденсированных неорганических продуктов, называется самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). СВС представляет собой режим протекания экзотермической реакции, в котором тепловыделение локализовано в узком слое и пе-

редается от слоя к слою путём теплопередачи [9]. Полученный в результате продукт сгорания может быть в виде порошка или плотной прессовки. Чистота полученного порошка продукта в значительной степени зависит от чистоты исходных реагентов. Продукт может быть раздроблен, измельчен, очищен или его могут классифицировать в зависимости от конечного применения продукта [3].

Нитрид ниобия представляет собой соединение ниобия и азота (NbN). При низких температурах (около 16 К), нитрид ниобия становится сверхпроводником, и используется в детекторах для инфракрасного света. Основное использование нитрида ниобия является - сверхпроводник. Детекторы на его основе могут обнаружить один фотон в разделе 1-10 микрометров инфракрасной области спектра, что имеет важное значение для астрономии и телекоммуникаций. Он может обнаружить изменения до 25ГГц.

Целью данной работы является изучение содержания промежуточных продуктов горения в воздухе из нанопорошка алюминия с добавлением порошка пентаоксида ниобия. Ранее было показано, что при сгорании смесей нанопорошка алюминия с диоксидами элементов IV группы побочной подгруппы образовывались соответствующие нитриды (MeN). Это является следствием восстановления диоксидов и взаимодействия продуктов восстановления с азотом воздуха.

**Цель работы:** определение параметров активностей продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с добавками пентаоксида ниобия.

**Методы исследования.** Для расчетов параметров химической активности смесей использовали дифференциально-термический анализ.

#### **Результаты эксперимента**

Исследуемые смеси на основе нанопорошка алюминия, производимого из алюминия методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) в газовой среде аргона. Нанопорошки были изготовлены на установке УДП-4Г в Институте физики высоких технологий НИ ТПУ. Схема установки приведена на рисунок 1.

Порошки для исследования получали взрывом проволок диаметром 0,3 мм длиной 60 мм в среде аргона. Величина введенной в проводник энергии составила 1,5 энергии его сублимации при напряжении 26 кВ. Содержание примесей металлов в исходном проводнике алюминия составляло 0,3 мас. %. Полученные НП пассивировали в среде аргона при медленном окислении малыми добавками воздуха.

При нагревании в воздухе, согласно дифференциально-термическому анализу (ДТА) (рисунок 2), НП алюминия проявляет высокую активность в сравнении с другими, используемыми в данной работе порошками. В то же время, частицы НП алюминия защищены достаточно плотной и термически устойчивой оксидно-гидроксидной оболочкой.

Для изучения продуктов сгорания исследуемого НП алюминия образец массой 4 г был сожжен в воздухе. [6].

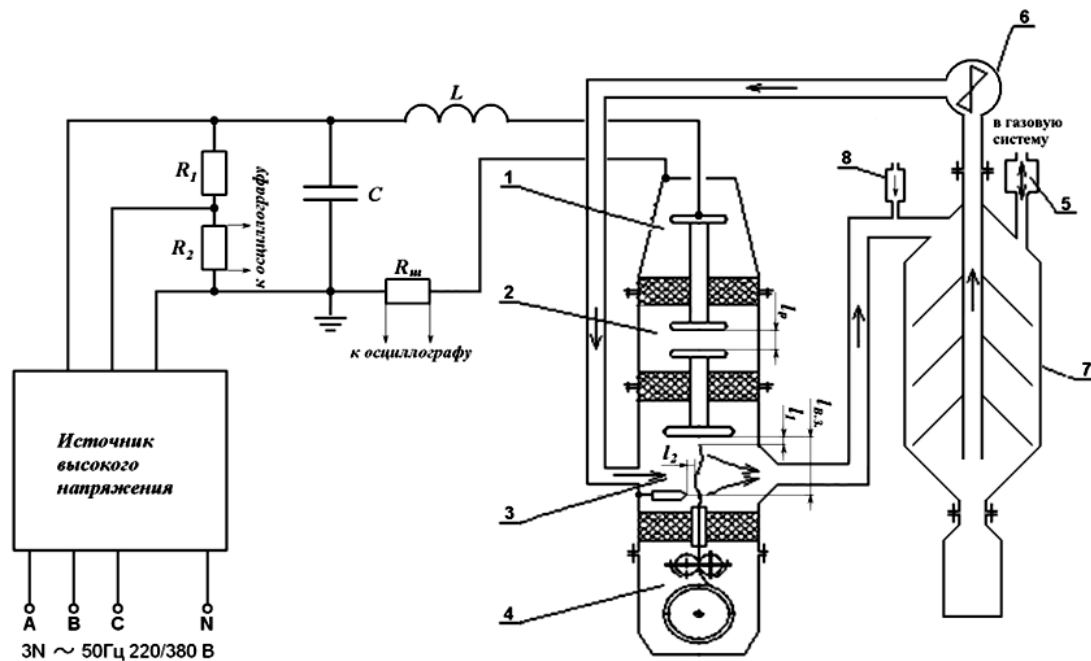


Рисунок 1 – Схема установки УДП-4: 1 - высоковольтный ввод, 2 - коммутатор, 3 - реактор, 4 - устройство подачи проволоки, 5 - фильтр напуска и забора газа, 6 – вентилятор, 7 – устройство улавливания порошка

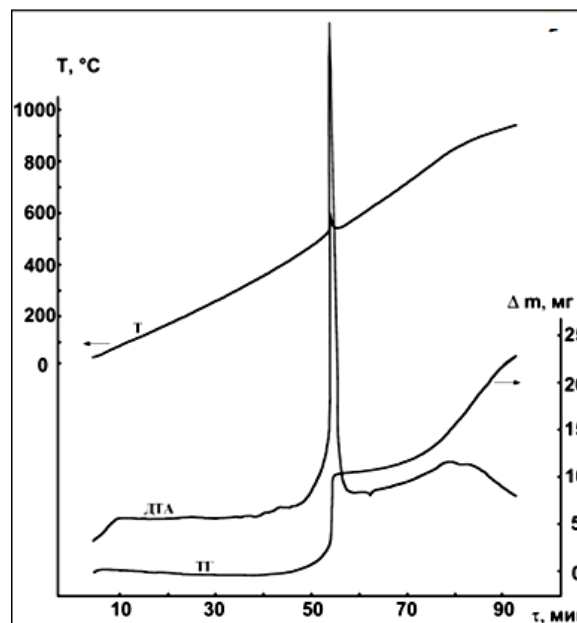


Рисунок 2 – Термограмма нанопорошка алюминия

В эксперименте использовали промышленный порошок пентоксида ниобия с содержанием пентоксида ниобия в порошке более чем 99 мас.% со средним размером частиц приблизительно 20-40 микрон.

*Дифференциальный термический анализ (ДТА).* Термический анализ изучаемых образцов проводили с использованием термоанализатора Q600 STD Научно-аналитического центра Томского политехнического университета [7].

Для изучения активности нанопорошка алюминия использовали 4 параметра:

1. Температура начала окисления;
2. Максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ );
3. Степень окисления ( $\alpha$ );
4. Удельный тепловой эффект теплоотдача ( $H$ ).

Смеси нанопорошка алюминия и пентаоксида ниобия подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому воздействию компонентов (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры активности продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом алюминия

№ образца	Composition Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Al NP	T <sub>o.s.</sub> , °C	V <sub>max</sub> , 10 <sup>-4</sup> mg/s	$\alpha$ , % (660°C)	$\Delta H_1$ , J/g	$\alpha$ , % (1000°C)	$\Delta H_2$ , J/g
1	1:03	425	2,54	0,3785	1425	0,8247	578,2
2	1:04	430	1,77	0,1850	804,4	0,3569	276,4
3	1:05	445	2,99	0,2151	1081	0,4322	446,4
4		390	31,67	0,2766	3811	0,5773	1959

Сжигание смесей НП алюминия с Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> производилось в свободно насыпанном состоянии на воздухе. Компонентный состав смесей и визуально фиксируемые особенности горения отражены в таблице 2.

Таблица 2 – Описание процесса горения смесей Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - НП Al

Содержание компонентов (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - НП Al) мас. г	Характер горения	Хронометраж процесса горения
3,33-0,67	Горит медленно, но различаются две стадии	1-я стадия 0 с 2-я стадия – 0,05 с (начало) 2-я стадия – 0,20 с (завершение) Общее время горения – 0,30 с
3,07-0,93	Горит очень ярко в две стадии	1-я стадия 0 с 2-я стадия – 0,09 с (начало) 2-я стадия – 0,29 с (завершение) Общее время горения – 0,38 с
2,90-1,10	Горит в две стадии. Над порошком факел (искрит)	1-я стадия 0 с 2-я стадия – 0,02 с (начало) 2-я стадия – 0,15 с (завершение) Общее время горения – 0,17 с
2,66-1,34	Горит в одну стадию, очень ярко	1-я стадия 0 с Время свечения – 0,06 с Общее время горения – 0,11 с

### Заключение

При нагревании в воздухе, согласно дифференциально-термическому анализу (ДТА) (рисунок 2), НП алюминия проявляет высокую активность. Сжигание сме-

сей НП Al с Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> производились в свободно насыпанном состоянии на воздухе. Анализ данных приведенных в таблица 2 показывает, что с увеличением содержания алюминия в смеси Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - НП Al сокращается время свечения при горении.

#### Список литературы

1. Y. Guojun, C. Guangde, L. Huiming Solid-state metasyntesis and characterization of AlN nanocrystals International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 26 (2008), pp. 5–8.
2. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / Под ред. А.П. Ильина. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2005. 148 с.
3. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов / Под ред. А.А. Громова. Томск: Дельтаплан, 2008. 382 с.
4. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения / Дисс. д.т.н., Томск: ТПУ, 334 с, 2007 г.
5. Роот Л.О., Ильин А.П., Звягинцева Е.С. Зависимость выхода нитрида алюминия от массы навески и давления воздуха при горении нанопорошка алюминия. - Известия Томского политехнического университета - №3. 2013г.
6. Громов А.А., Ильин А.П., Дитц А.А. и др. Физика и химия горения нанопорошков металлов в азотсодержащих средах – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. - 332 с.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978. -218 с.
8. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. 1983. №3. С. 22-29.
9. Мержанов А.Г.. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы». Физическая химия. М. «Химия» 1983 г.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ Fe-C-Cr-Ni-W, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ПАНЬ ЛЭЙ<sup>1,2</sup>, ШПАРКОВИЧ А.А.<sup>2</sup>, БОЛЬШУНОВА А.Б.<sup>2</sup>, ВАУЛИНА О.Ю.<sup>2</sup>, ТУРУНТАЕВ И.В.<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>ООО "Куранты" г. Москва

E-mail: kolgay@tpu.ru

#### INVESTIGATION OF STRUCTURE STEEL FE-C-CR-NI-W, OBTAINED BY POWDER METALLURGY

PAN LEY<sup>1,2</sup>, SHPARKOVICH A.A.<sup>2</sup>, BOLSHUNOVA A.B.<sup>2</sup>, VAULIN O.YU.<sup>2</sup>, TURUNTAEV I.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>China Shenyang Polytechnic University,

<sup>2</sup>National research Tomsk Polytechnic University,

Company "Kuranty", Moscow

**Annotation.** The paper presents the results of investigations of austenitic stainless steel obtained by powder metallurgy. Metallographic investigations were conducted and determined the average pore size of

pores in the material fraction, the average grain sizes and twins. It is shown that the resulting structure consists of austenite, the porosity is 12%.

**Введение.** Изделия, изготавливаемые технологией порошковой металлургии, рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов в области материаловедения [1]. Актуальной материаловедческой задачей данной методики производства порошковых изделий является получение материалов, которые достаточно сложно или нельзя изготовить другим методом, достижение их высоких технических показателей, где прослеживается экономный расход металла и исключение отходов, а также, получение материалов с минимальным процентным содержанием примесей и точным химическим составом.

Целью настоящей работы является исследование структуры стали 03X17H12B, полученной технологией порошковой металлургии.

**Материалы и методы исследования.** Химический состав исследуемой стали представлен в таблице 1.

В качестве исходного материала для приготовления стали, использовали следующие порошки: порошок карбонильного железа марки ВМ, карбонильный никелевый порошок марки ПНК УТ-1, порошок хрома марки ПХ1С.

Легирование карбонильного железа различными элементами проводят для повышения свойств.

Таблица 1 – Химический состав

C, %	Cr, %	Ni, %	W, %	Fe, %
0,03	17	12	2	Остальное, около 69%

Содержание хрома в сталях приводит к повышению термического упрочнения, их стойкость к коррозии и окислению, обеспечивает увеличение прочности при повышенных температурах, а также повышает сопротивление абразивному износу высокоуглеродистых сталей [2]. При количестве Cr от 10% сталь считается нержавеющей в обычных агрессивных средах, а от 17% и выше сталь уже стойкая в сильноагрессивных средах, например, в азотной кислоте.

Никель позволяет повышать сопротивление коррозии, повышает упругость стали, снижает возможность роста зерна, повышает механические свойства и прокаливаемость стали [3]. Ni добавляют в нержавеющую сталь для стабилизации аустенита при комнатной температуре.

Содержание вольфрама в стали увеличивает твердость и режущие свойства, уменьшает рост зерен при нагреве и повышает жаростойкость.

Для получения данной стали порошки отдельных компонентов (элементов) смешивали между собой в определенных соотношениях (таблица 1) в течение 24 часов. Поверхность образцов готовили шлифованием, полировкой и травлением [4, 5]. Металлографические исследования проводили на металлографическом микроскопе «ЛабoМет-И».

Измерение микротвердости проводили по ГОСТ 9450-76 с использованием микротвердомера ПМТ-3. Нагрузка была выбрана 100 г, время выдержки под нагрузкой 20 сек. В испытаниях использовали индентор - четырехгранную алмазную пирамиду с квадратным основанием.

**Результаты и их обсуждение.** Металлографические исследования нетравленной полированной поверхности образцов позволяют оценить наличие пор, их коли-

чество, размер, форму и распределение в объеме изделия (образца). Нетравленная структура образца, полученного методом порошковой металлургии из смеси порошков, представлены на рисунке 1.

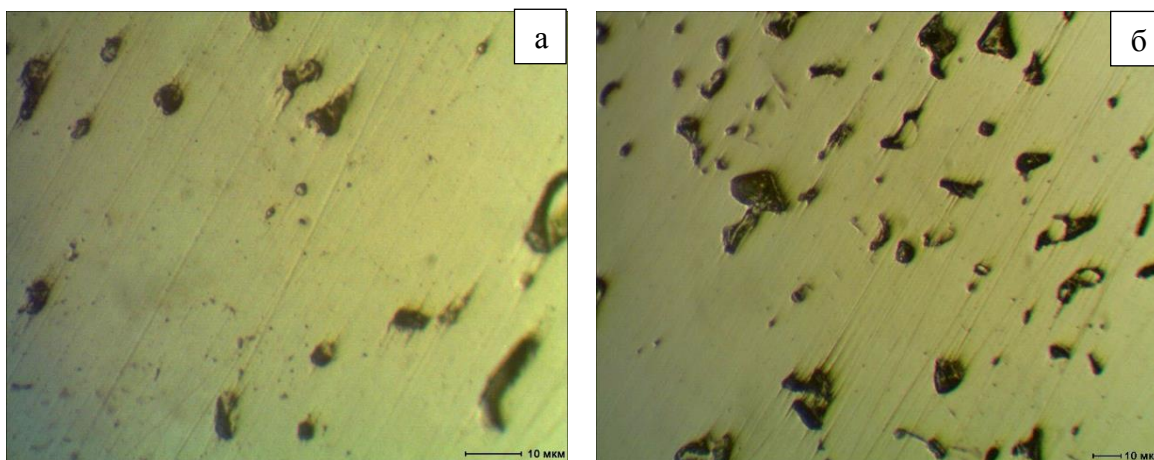


Рисунок 1 – Изображение нетравленной поверхности образца при разном увеличении

Как видно из изображений нетравленных полированных поверхностей (рисунок 1) образцы имеют определенную остаточную пористость после спекания. Хорошо видно, что на поверхности достаточно много пор. Есть места, где поры сгруппировались в цепочки (рисунок 2а). Поры имеют разную форму и разные размеры.

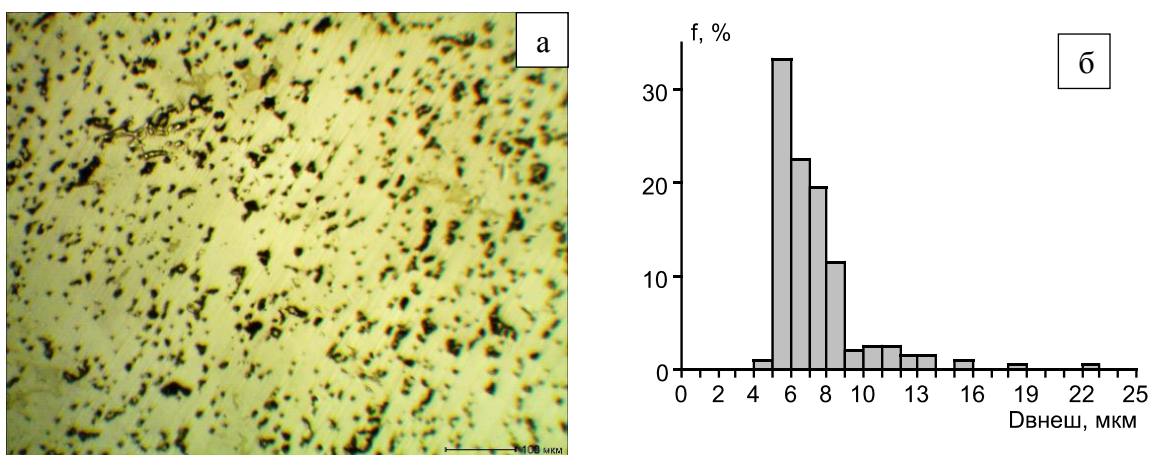


Рисунок 2 – Распределения пор по образцу: а – нетравленная поверхность, б - гистограмма

На снимках с большим увеличением (рисунок 2а, б) видно, что поры имеют неправильную форму. Распределение пор в поле зрения можно назвать равномерным (рисунок 2а). Также можно заметить, что некоторые поры выстроены в цепочки. Расстояние между порами в таких цепочках примерно одинаковое, различимая длина таких цепочек составляет примерно 50 – 70 мкм.

Распределение пор по размеру неравномерно. Наряду с большим количеством относительно мелких пор встречаются небольшое количество пор значительно большего размера (рисунок 1, 2а).



Определение среднего размера пор производили с использованием системы автоматизированного анализа изображений SIAMS Photolab, для образца была получена гистограмма распределения пор по внешнему диаметру, которая представлена на рисунке 2б.

Сводные данные программы «SIAMS Photolab» представлены в таблице 2 и на гистограмме (рисунок 2б). Распределение пор по размерам имеет один пик, следовательно, в данном случае распределение монодисперсное.

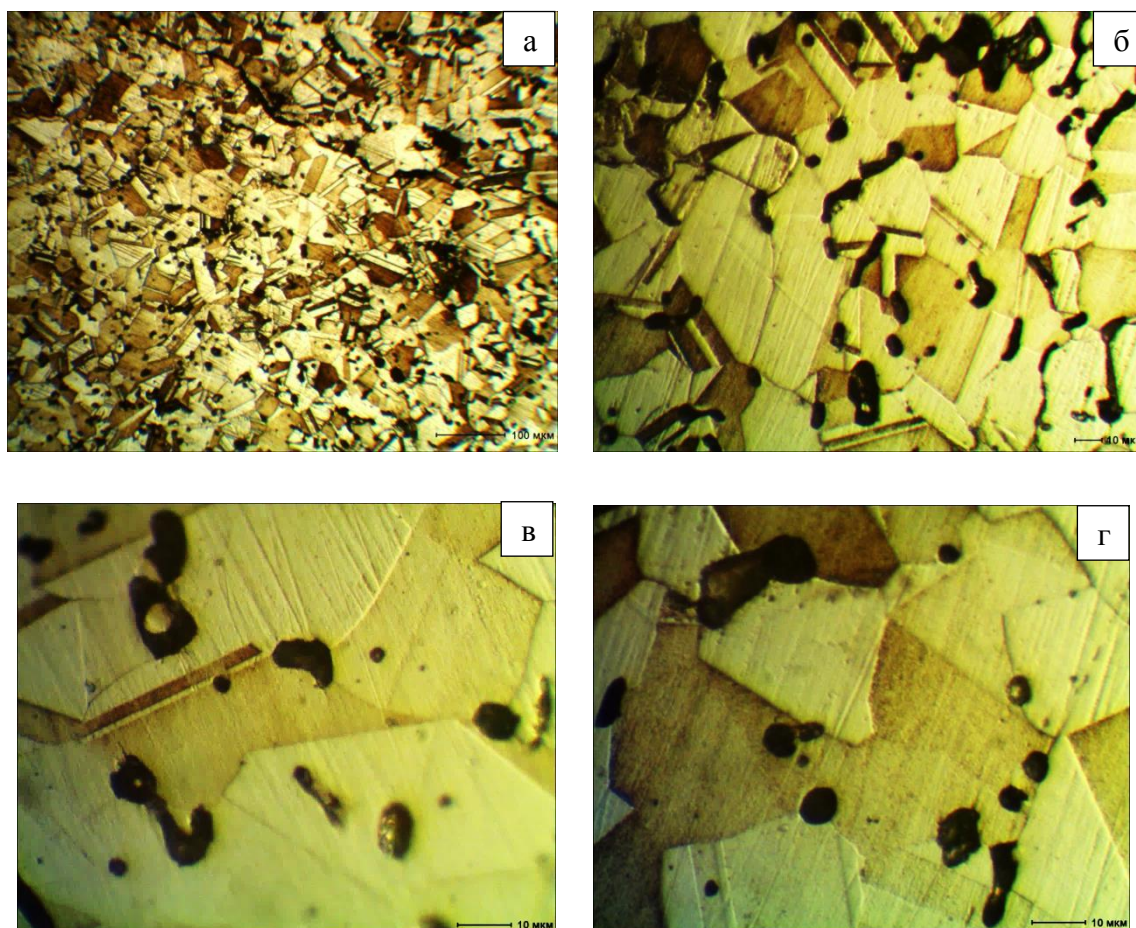


Рисунок 3 – Микроструктура образца, травленная поверхность, при разных увеличениях

На гистограмме (рисунок 2б) видно, что 90% пор имеют размер от 5 до 9 мкм (35% пор имеют размер 5-6 мкм, 23% - размер 6-7 мкм, 20% - размер 7-8 мкм и 12% - 8-9 мкм). Остальные 10% пор содержат размеры 9-22 мкм.

Таблица 2 – Сводные данные программы «SIAMS Photolab»

Площадь анализируемого поля, мкм	Суммарная площадь фазы (пор), мкм	Доля пор, %
1310720.0	159530.99609375	12

Для металлографического исследования поверхность образца подвергли травлению «царской водкой» (смесь концентрированных кислот: азотной  $\text{HNO}_3$  и со-

ляной HCl в соотношении 1:3 по объёму). Изображения травленной поверхности приведены на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, образец имеет явную аустенитную структуру. Как известно, аустенит является немагнитным, что подтверждается простым тестом воздействия постоянного магнита на образец. Формирование аустенитной структуры происходит благодаря легированию стали никелем, который расширяет область  $\gamma$ -фазы, количество никеля в данной стали 12% (таблица 1).

Средний размер зерен фаз определяли методом секущих. Средний размер зерна аустенита составил 25 мкм, средний размер двойника –  $20 \times 3,5$  мкм<sup>2</sup>. Микротвердость спеченного образца составила 82 кг/мм<sup>2</sup> (по Виккерсу).

**Заключение.** Таким образом, проведенные исследования в работе структуры стали 03X17H12B, полученной методом порошковой металлургии заключаются во влиянии каждого легирующего элемента на свойства полученной стали. Подготовлена поверхность образца для металлографических исследований, в результате которой на нетравленной поверхности была проведена оценка остаточной пористости образца, которая составила 12%. Также, на травленной поверхности была определена аустенитная структура стали. Посчитан средний размер зерна и двойников.

*Работа выполнена за счёт средств ООО "Куранты" г. Москва*

*Авторы выражают благодарность Кулькову С.Н. за предоставление материалов и обсуждение полученных результатов.*

#### **Список литературы**

1. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии: учебник: в 2 т. / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. - Москва: МИСиС, 2001-2002 Т. 2: Формование и спекание. - 2002. - 320 с.
2. Основы металлургического производства : учебник / Бабич В. К. [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Металлургия, 2000. - 240 с
3. Браун М. П. Влияние легирующих элементов на свойства стали / М. П. Браун. - Киев: Гостоптехиздат УССР, 1962. - 192 с.: ил. - Библиогр.: с. 190-191.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФИДСТОКОВ**

*А. А. СОСНОВСКАЯ, А. О. ВОРОБЬЕВ, Е. А. ДАРЕНСКАЯ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### **RESEARCH OF BINDERS WETTING PROPERTY FOR PREPARATION OF FEEDSTOCKS**

*A.A. SOSNOVSKAYA, A.O. VOROBYOV, E.A. DARENSKAYA*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [darenskaya@tpu.ru](mailto:darenskaya@tpu.ru)

**Annotation.** The article describes the research of binders wetting property for preparation of feedstocks. The compositions of binders such as: 15% of polypropylene+85% of paraffin wax, 35% of polypropylene+65% of paraffin wax and 65% of polypropylene+35% of paraffin wax were determined. It is found that the wetting property of all binders' compositions is acceptable.

**Введение.** Технология инъекционного формования смесей расплавов полимеров с металлическими порошками «Metal Ingection Molding» (МИМ-технология, или МИМ-технология) – перспективная порошковая технология. Эта технология успешно используется в зарубежных странах (Германия, Австрия, Италия, Япония, Малайзия, США, Китай) уже на протяжении более 30 лет для серийного производства малогабаритных деталей сложной формы взамен традиционной трудоемкой технологии изготовления деталей путем механической обработки монолитных металлических заготовок [1]. МИМ-технология позволяет избавиться от таких недостатков традиционной технологии порошковой металлургии, как простые, несложные формы получаемых деталей и их сравнительно большая остаточная пористость. Детали, изготовленные инъекционным формованием из металлических порошков, находят применение в автомобильной, химической, аэрокосмической, биомедицинской отраслях промышленности, при производстве оргтехники, деталей компьютеров, стрелкового оружия и др. Как правило, они не очень большие – масса 80 % выпускаемых в мире по МИМ-технологии деталей не превышает 40 г, и цена детали определяется в основном трудозатратами, а не стоимостью материала [1]. Такой способ обработки материалов считается сегодня самым низкочувствительным и имеет ряд других преимуществ по сравнению с традиционными методами, такими как механическая обработка, литье по выплавляемым моделям и др.

В последнее время промышленные предприятия РФ прорабатывают вопрос освоения современной инновационной технологии инъекционного прессования и спекания деталей из металлических и керамических порошков. Однако, к сожалению, возможности отечественных предприятий в выполнении данной задачи ограничены отсутствием в России сырьевой базы, т. е. отечественного гранулята (фидстоков), для реализации высокоэффективного процесса инъекционного формования деталей из мелкодисперсных порошков металла или керамики. Немногочисленные частные компании, изготавливающие в России детали по данной технологии, работают на дорогостоящем импортном грануляте (фидстоке), в основном производства фирмы BASF (Германия). В результате большая часть прибыли от внедрения МИМ-технологии остается у изготовителя сырья. Таким образом, именно отсутствие отечественного гранулята как сырья для МИМ-технологии является наиболее острой проблемой, тормозящей ее развитие в России.

Гранулят или фидсток представляет собой смесь мелкодисперсных металлических порошков, термопластичного связующего (пластификатора) и специальных смазок [1]. Одним из важнейших факторов, определяющих успех производства деталей методом инъекционного формования, является связующее. В значительной степени точный состав гранулята и технология его изготовления до сих пор остаются патентованными секретами; однако в большинстве случаев связующие представляют собой смеси органических компонентов, главными составляющими которых являются натуральные воски и синтетические полимеры. Другие вещества могут быть добавлены для модификации свойств [2].

**Методология.** На практике наибольшее применение нашли двухкомпонентные (высокомолекулярное и низкомолекулярное) связующие с добавкой ПАВ. Вид и соотношение компонентов связующего варьируется, однако содержание главного (каркасного) компонента (высокомолекулярного) добавляют в пределах от 80 до 20 % объем. [1]. Содержание каркасного компонента должно обеспечивать достаточную жесткость изделию после удаления низкомолекулярного компонента связки и хорошую газопроницаемость для последующего удаления высокомолекулярного

компонента. Кроме этого связующее должно хорошо смачивать порошки металла для получения однородного по составу фидстока. Степень смачивания характеризуется углом смачивания, называемым также краевым углом смачивания.

Определение краевого угла смачивания связующего с металлом в диапазоне температур  $0,8-1,2 T_{пл}$  связующего проводилось по описанной ниже методике, составленной на основе ГОСТ 23904-79 [3]. Измерение краевого угла смачивания проводили после охлаждения образца. В качестве образца использовали стальную пластину, т. к. связующее разрабатывается для фидстоков на основе железа. Количество образцов для испытаний – не менее 3 для каждого состава связующего. Краевой угол смачивания фиксировали при достижении связующим следующих значений температуры:  $0,8 T_{пл}$ ;  $1 T_{пл}$ ;  $1,2 T_{пл}$ . После достижения связующим необходимой температуры, образец охлаждали и производили съёмку фотокамерой.

Измерение краевого угла смачивания производили в следующем порядке:

- на снимке капли проводили касательную в точке пересечения конура капли с поверхностью образца (рисунок 1), измеряли угол наклона касательной;

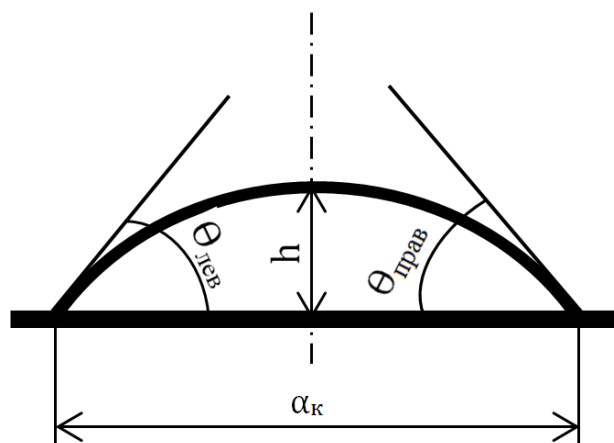


Рисунок 1 – Измерение краевого угла смачивания

- краевой угол для каждой проекции капли измеряли с левой и правой сторон;
- вычисление краевого угла смачивания ( $\Theta$ ) для данной капли проводили по формуле (1)

$$\Theta = \frac{\theta_{лев} + \theta_{прав}}{2} \quad (1)$$

где  $\theta_{лев}$ ,  $\theta_{прав}$  – измеренные значения краевого угла смачивания с левой и правой сторон соответственно.

Смачиваемость считается приемлемой, если краевой угол смачивания меньше 90 град.

**Результаты исследования.** В данной работе рассмотрены три состава связующего, представленные в таблице 1. Составы связующих были выбраны не случайно. Связующее № 1 содержит меньше высокомолекулярного соединения примерно в 2 раза, а связующее № 3 – больше примерно в 2 раза, чем связующее № 2, которое довольно широко используется для получения фидстоков в настоящее время [2].

Увеличение количество полипропилена в связующем привело к росту температуры плавления, так у связующего № 1 она составила около  $110^{\circ}\text{C}$ , связующего

№ 2 – 130°C, связующего № 3 – 180°C. Значения  $T_{пл}$ ,  $0,8 T_{пл}$  и  $1,2 T_{пл}$  и углы краевого смачивания при этих температурах для каждого исследуемого связующего приведены в таблице 2.

Таблица 1

№ связующего	Содержание, % масс.	
	Полипропилен	Парафиновый воск
1	15	85
2	35	65
3	65	35

Все рассматриваемые связующие в интервале температур от  $0,8 T_{пл}$  до  $1,2 T_{пл}$  имеют краевой угол смачиваемости  $\Theta \leq 80$  град., т.е. они все смачивают стальную подложку. С ростом температуры краевые углы смачиваемости уменьшаются; связующие № 1 и № 2 при температуре  $1,2 T_{пл}$  полностью смачивают поверхность стальной пластины.

Таблица 2

Точки измерения	Связующее № 1		Связующее № 2		Связующее № 3	
	T, °C	$\Theta$ , град.	T, °C	$\Theta$ , град.	T, °C	$\Theta$ , град.
$0,8 T_{пл}$	88	72,25	104	74,33	144	80
$T_{пл}$	110	16	130	16,25	180	54,5
$1,2 T_{пл}$	133	6,75	155	7,75	216	24,67

**Выводы.** По результатам данной работы можно сделать следующие выводы. У всех исследуемых двухкомпонентных связующих, состоящих из полипропилена и парафинового воска, при температурах  $0,8 T_{пл}$ ,  $1 T_{пл}$ ,  $1,2 T_{пл}$  краевые углы смачиваемости меньше  $90^\circ$ , что свидетельствует об их приемлемой смачиваемой способности. Практически полную смачиваемость стальных пластин наблюдали при температурах  $1,2 T_{пл}$  для связующих № 1 и № 2, однако при таких значениях температуры может начаться выгорание низкомолекулярного компонента связующего (парафинового воска). Увеличение доли полипропилена в связующем приводит к росту температуры плавления и как следствие к увеличению температуры инжекционного формования фидстока. Оптимальными являются связующие, содержащие 15 и 35 % масс. полипропилена. Они хорошо смачивают стальную пластину при температурах 110°C и 130°C соответственно.

#### Список литературы

1. German R. M., Bose A. Injection molding of metals and ceramics. Princeton (New Jersey, USA): MPIP, 1997.
2. Пархоменко А. В., Амосов А. П., Самборук А. Р., Игнатов С. В., Костин Д. В., Шульტიмова А. С., Разработка отечественного порошкового гранулята со связующим на основе полиформальдегида для мим-технологии. Самарский государственный технический университет (СамГТУ), 2013 г.
3. ГОСТ 23904-79 Пайка. Метод определения смачивания материалов припоями.



## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

*А.А. СОСНОВСКАЯ<sup>1</sup>, МИНЬ ЛИ<sup>1,2</sup>, Е.А. ДАРЕНСКАЯ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Шэньянский политехнический университет

E-mail: [ivanovaea@tpu.ru](mailto:ivanovaea@tpu.ru)

## **INFLUENCE OF THE MECHANICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURE OF CHROME-NICKEL STEEL PRODUCED BY POWDER METALLURGY**

*A.A. SOSNOVSKAYA<sup>1</sup>, MINH LI<sup>1,2</sup>, E.A. DARENSKAIA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Shenyang Ligong University, China

E-mail: [ivanovaea@tpu.ru](mailto:ivanovaea@tpu.ru)

*This article presents research results of the chromium-nickel steel which was obtained by powder metallurgy. Powdered compositions were mechanical activated during 1 and 10 minutes. The aim of this investigation is analysis of the influence of mechanical activation on the structure and phase composition. Here it is shown that the sintered chromium-nickel steel has the austenitic-ferritic structure. Longer period mechanical action allows for a more homogeneous structure.*

Порошковая металлургия, наряду с другими наукоемкими и энеросберегающими отраслями промышленности, является одним из основных направлений развития современного, высокоэффективного производства технологически развитых стран мирового сообщества. На основе принципов технологии порошковой металлургии разрабатываются новые технологии, позволяющие исключать или уменьшать недостатки классической порошковой металлургии. Примером такой современной технологии может служить получение изделий методом инжекционного формования порошковых металлов. Изготовление металлических изделий из порошков, позволяет получать детали сложной формы без последующих обработок и потери дорогостоящих материалов. Разработка новых составов порошковых композиций является важной задачей, решение которой позволит получить изделия с требуемыми свойствами.

В литературе встречается немного информации о влиянии механической активации металлических порошков на процессы прессования, спекания и структуру изделий, полученных методом порошковой металлургии [1, 2]. В связи с этим целью данной работы является рассмотрение влияния механоактивации порошковой композиции 03X17N12B на структуру и фазовый состав спеченных изделий.

Порошковая композиция 03X17N12B получена смешиванием отдельных порошков: карбонильное железо, хром, никель, вольфрам. Смешивание проводили в течение 24 часов на установке «Смеситель С 2.0». После смешивания порошковую композицию разделили на две части, одну из которых подвергли механической активации в планетарной мельнице в течение 1 минуты, а другую – в течение 10 минут. Формование образцов производили на гидравлическом прессе методом холодного одностороннего прессования. Процесс спекания в течение 3 часов проводили в электрической вакуумной печи при температуре 1380°C. Металлографический анализ проводили на микроскопе ЛабоМет-1, дифрактограммы снимали с помощью дифрактометра ДРОН-4М.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в структуре обеих спеченных сталей присутствуют две фазы: аустенит и феррит. Микроструктуры исследуемых образцов представлены на рисунке 1. На изображениях структур образца 03X17H12B, полученного из порошка после односторонней механической активации, можно выделить две области, отличающиеся по цвету, рисунок 1,а. При рассмотрении этих областей при большем увеличении выявили, что светлые области, рисунок 1,б имеют структуру, типичную для аустенита (зёрна с двойниками); а тёмные области, рисунок 1,в, имеют другой вид – зёрна округлой формы, характерные для феррита, по границам которых выделились карбиды. Структура спеченной стали 03X17H12B из порошка, активированного в течение 10 минут, имеет совершенно другой вид. Светлые аустенитные области, испещрённые карбидами.

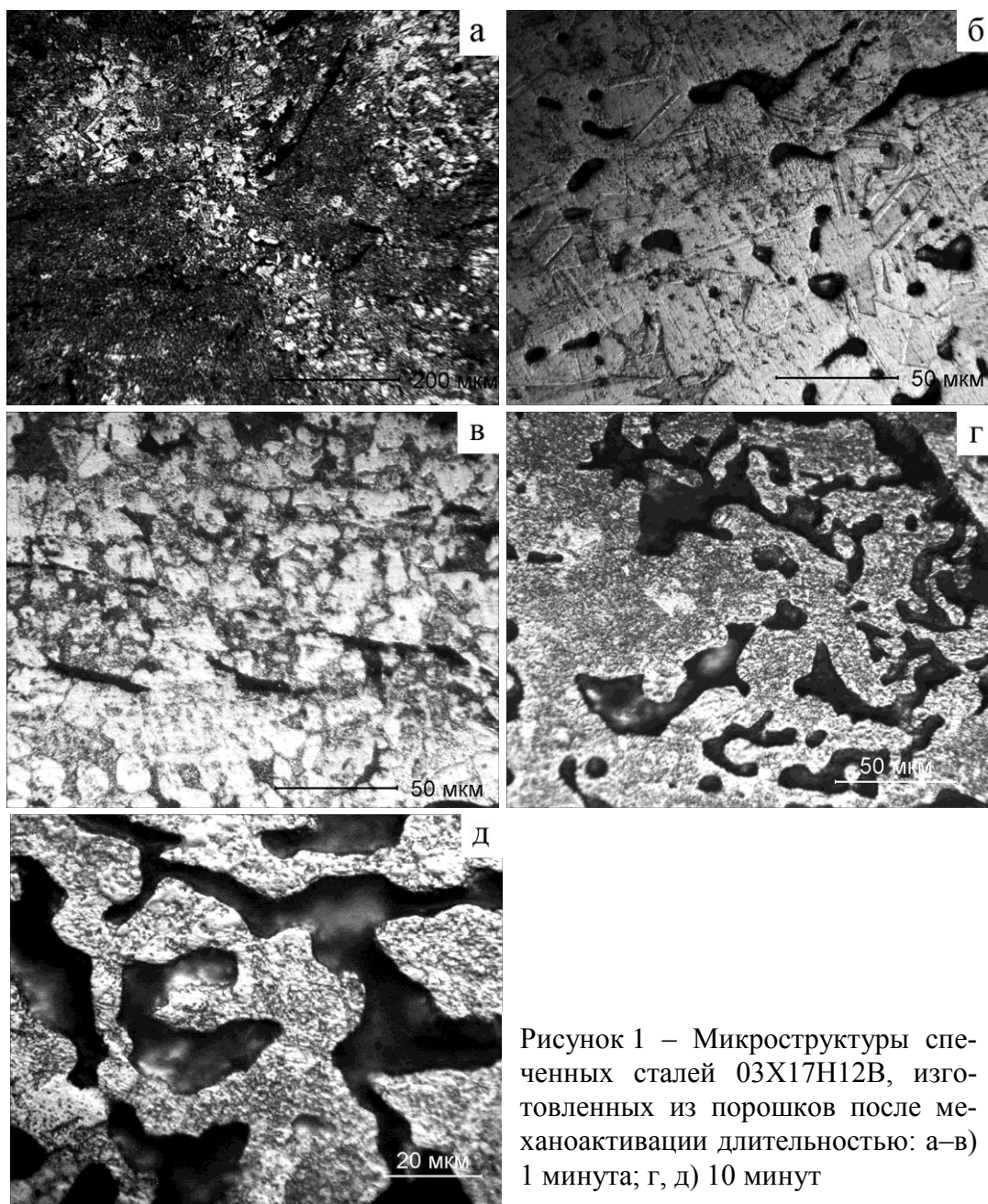


Рисунок 1 – Микроструктуры спеченных сталей 03X17H12B, изготовленных из порошков после механоактивации длительностью: а–в) 1 минута; г, д) 10 минут



Длительность механической активации не оказала сильного влияния на параметр решётки аустенита: у спеченной стали из порошка, активированного в течение 1 минуты – 0,3598 нм, и в течение 10 минут – 0,3593 нм.

Изменение фазового состава спеченной стали при увеличении времени механической активации порошковой композиции связано с процессами, протекающими при во время активации. После 1 минуты механического воздействия порошки деформировались и образовали конгломераты, возможно из частиц никеля и железа, рисунок 2, б. При спекании из этих конгломератов образовались аустенитные области структуры, а вокруг них из смеси порошков, обедненной никелем, образовался феррит, рисунок 1, а. После 10 минут механической активации конгломераты значительно увеличились в размерах и практически не осталось отдельных исходных частиц порошка, рисунок 2, в. Вероятно, образовавшиеся конгломераты имеют относительно одинаковый химический состав, что позволило получить после спекания однородную структуру, рисунок 1, г, д.

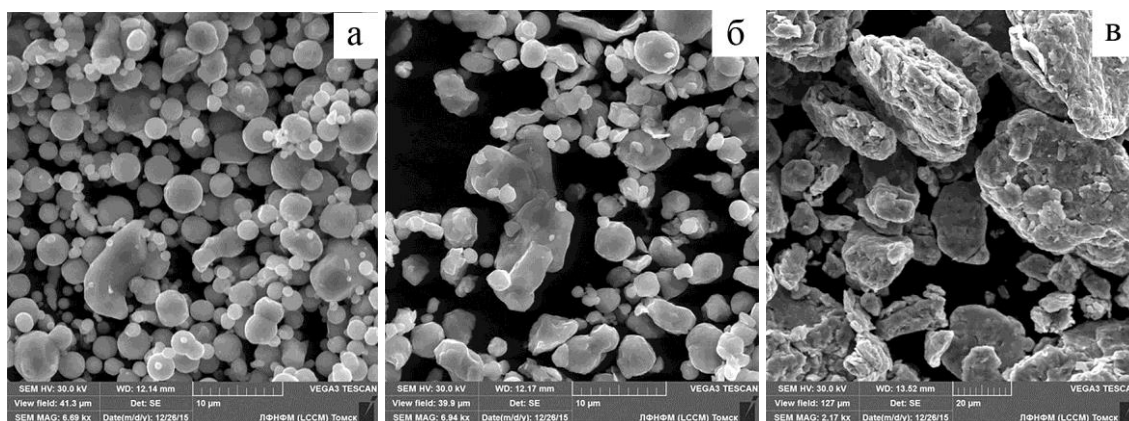


Рисунок 2 – Фотографии порошковой композиции 03X17H12B после механической активации в планетарной мельнице: а) время активации 1 мин; б) 10 мин

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Механическая активация порошковых композиций на основе железа 03X17H12B влияет на структуру спеченного изделия. Спеканием механически активированных в течение 1 и 10 минут порошковых смесей 03X17H12B можно получить аустенитно-ферритную структуру. Более длительное механическое воздействие позволяет достичь более однородную структуру. Однако необходимо оценить, как изменяется пористость спеченных сталей в зависимости от времени активации.

### Список литературы

1. Дорогина Г.А. Структура и физико-механические свойства спеченных материалов системы Fe-Si, полученных из механически активированных на воздухе порошков / Э.С. Горкунов, Ю.В. Субачев, С.М. Задворкин, И.А. Кузнецов, Е.А. Туева, А.В. Долматов // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 5. – С. 56-61.
2. Korchagin M.A. Microstructure and Properties of Pure and Composite Metal Powders after Mechanical Activation in Planetary Ball Mill / I.A. Ditenberg, K.I. Denisov, AN. Tyumentsev // International Conference on Physical Mesomechanics of Multilevel Systems 2014. AIP Conf. Proc. – 2014. – 1623. P. 291-294.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ

*В. ШЕ<sup>1</sup>, Е.С. ДЕДОВА<sup>1,2,3</sup>, А.И. ГУБАНОВ<sup>4,5</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>Национально Исследовательский Томский Политехнический Университет

<sup>4</sup>Новосибирский Научно Исследовательски Государственный Университет

<sup>5</sup>Институт неорганической химии имени А.В.Николаева

E-mail: [she.viktoriya1994@gmail.com](mailto:she.viktoriya1994@gmail.com)

## STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON MORPHOLOGY AND THE PHASE TRANSFORMATION OF ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

*V.SHE<sup>1</sup>, E.S. DEDOVA<sup>1,2,3</sup>, A.I. GUBANOV<sup>4,5</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

<sup>4</sup>Research Novosibirsk State University

<sup>5</sup>Institute of Inorganic Chemistry A.V.Nikolaev

E-mail: [she.viktoriya1994@gmail.com](mailto:she.viktoriya1994@gmail.com)

**Annotation.** *In the course of the work the influence of temperature on the morphology and phase transformation of ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH, Cl)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was studied. X-ray diffraction study of the phase composition was performed. The precursor ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH, Cl)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O was decomposed to X-ray amorphous state above 200 °C with the subsequent formation and growth of crystals ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> up to 600 °C. Above 800 °C zirconium tungstate was decomposed into ZrO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>.*

**Введение.** Вольфрамат циркония вызывает большой научный и технический интерес благодаря своему уникальному тепловому поведению, а именно отрицательному коэффициенту термического расширения ( $\alpha = -9.6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ), который сохраняется от очень низких (-273 °C) до высоких (770 °C) температур.

Перспективными являются методы получения вольфрамата циркония при более низких температурах (до 700°C), где ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> кинетически стабилен. Один из таких методов является - гидротермальный синтез, когда получение ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> осуществляется посредством относительно низкотемпературного разложения прекурсора ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH, Cl)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Несмотря на значительный интерес со стороны исследователей, на сегодняшний день остается открытым вопрос о фазовых превращениях и изменении морфологии в процессе нагрева, сопровождающее превращение прекурсора в вольфрамат циркония. Целью работы являлось изучение влияния температуры на морфологию частиц порошка вольфрамата циркония, синтезированного гидротермальным синтезом.

**Материалы и методики.** В качестве исходных компонентов для получения прекурсора ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O выступали водные растворы Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и HCl. Гидротермальная реакция между компонентами протекала при температуре 160 °C в течение 36 часов [3,4]. Выдержанный полученный продукт многократно промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили при температуре 110 C.

Исследования структуры полученных порошков заключались в исследовании фазового состава и кристаллической структуры.

Для определения морфологии и структуры синтезированных порошков использовали электронный микроскоп JEM JEOL – 2010 в режиме просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Измерение среднего размера частиц осуществлялось методом случайных секущих. Для изучения изменения морфологии частиц порошка в процессе нагрева, синтезированный порошок прекурсора отжигали в температурном диапазоне 25 – 800 °С с шагом 100 °С с выдержкой 15 минут.

Методом дифракции рентгеновских лучей производили исследования фазового состава и параметров кристаллической структуры. Высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования проводились на дифрактометре Bruker D8 с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Сканирование проводилось по точкам в диапазоне углов  $2\theta=10 - 70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией 3 с. в каждой точке. Для съёмки при высоких температурах использовалась камера Anton Paar НТК16.

**Результаты и обсуждение.** Изображения порошков, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, отожженных при различных температурах, приведены на рисунке 1. Порошок прекурсора состоял из частиц двух видов: агломераты, представляющие собой сросшиеся вытянутые частицы, средний поперечный размер 60 нм, и одиночные вытянутые, средний поперечный размер равен 0.2 мкм, 1 (а). Средний поперечный размер агломератов составлял 2 мкм. Проведенный элементный анализ показал наличие атомов циркония, вольфрама, хлора и кислорода в порошке.

Повышение температуры привело к изменению морфологии порошков. Средний поперечный размер одиночных вытянутых частиц порошка, отожженного при 400 °С, уменьшался до 0.1 мкм, а отдельные агломераты начинали разрыхляться, рисунок 1 (б). Кристаллы сохраняли форму частиц прекурсора, при этом становились непрозрачными, рассеивающими излучение, что, вероятно, может быть обусловлено с формированием аморфных тел. Результаты элементного анализа показали отсутствие атомов хлора в порошке. Очевидно, увеличение температуры до 400 °С инициирует выход атомов хлора из структуры материала.

Порошок, отожженный при 600 °С, представлен в виде единичных и сросшихся вытянутых частиц, которые имели, свою собственную блочную структуру, средний размер которых не превышал 100 нм, рисунок 1 (в). Средний продольный размер частиц составил 1.3 мкм. На изображении порошка наблюдались прозрачные кристаллы, свидетельствующие о формировании однофазных тел. Полученные кристаллы имели аналогичную форму кристаллов исходного порошка прекурсора. Очевидно, образованные кристаллы обладали изоморфизмом с кристаллами  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Проведенный элементный анализ показал, что в материале присутствуют следующие элементы: O=59.85, Cl = 0, W=27.09, Zr =13.06 ат.%. Соотношение атомов циркония и вольфрама составило Zr:W=1:2.07, что соответствует стехиометрии кубического вольфрамата циркония, Zr:W=1:2 [6,7]. Вероятно, формирование вольфрамата циркония происходит при 600 °С.

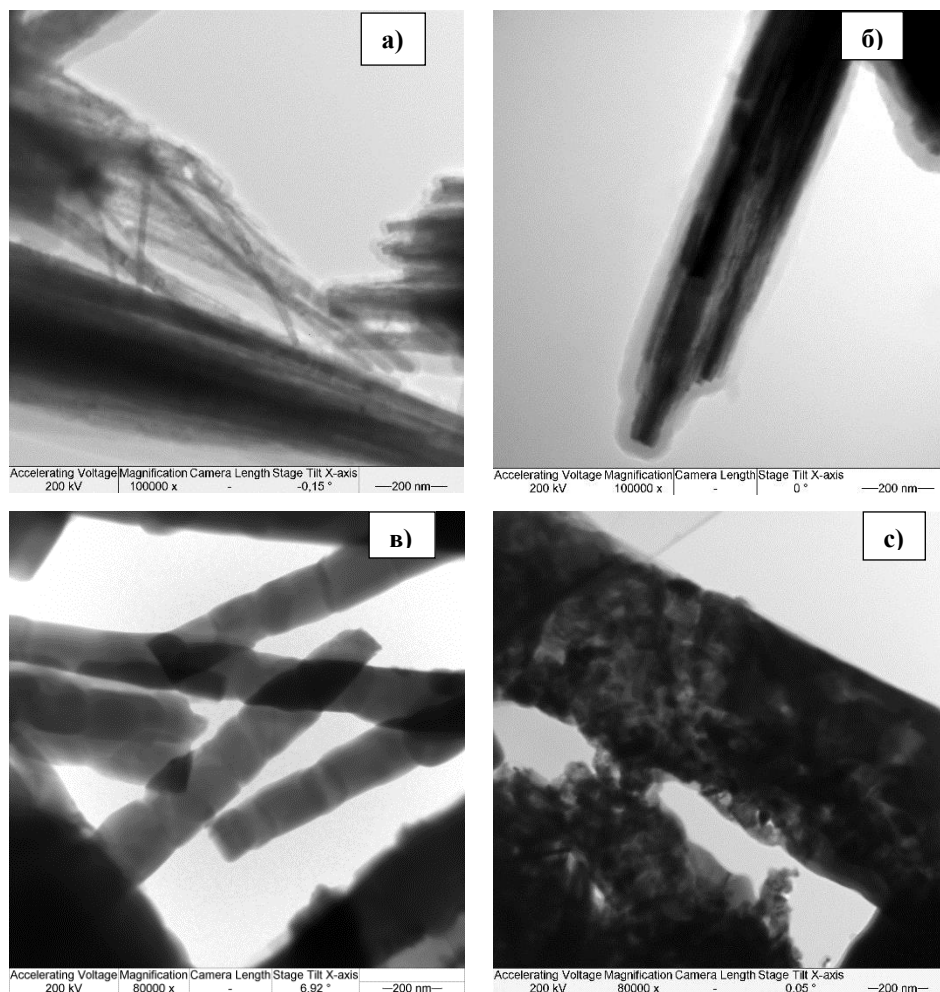


Рисунок 1 –Изображения порошков при а) 25 °С, б) 400 °С, в) 600 °С, с) 800°С, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Повышение температуры выше 700 °С привело к разрыхлению с последующим разрушением вытянутых частиц на крупные частицы ( $\langle d \rangle \approx 1$  мкм) и высокодисперсный порошок. Согласно проведенному элементному анализу, частицы состояли из атомов кислорода и вольфрама, высокодисперсный порошок из атомов циркония и кислорода. Известно, что вольфрамат циркония распадается на составляющие оксиды  $ZrO_2$  и  $WO_3$  выше 770 °С [1, 2]. Полученные изображения и данные элементного анализа подтверждают литературные данные.

На рисунке 2 показана зависимость среднего размера частиц прекурсора  $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ , полученного гидротермальным синтезом, от температуры. Видно, что при повышении температуры от 200 до 400 °С наблюдалось уменьшение средних продольного и поперечного размеров вытянутых частиц. Согласно результатам измерений, средний размер в поперечном направлении оставался неизменным с ростом температуры отжига ( $\langle d \rangle = 0.2$  мкм), однако в диапазоне от 300 до 400 °С наблюдалось незначительное уменьшение до 0.1 мкм. Средний размер частиц в продольном направлении уменьшался с 2 до 1 мкм с повышением температуры от

25 до 300 °С. Дальнейший рост температуры выше 400 °С способствовал незначительному увеличению продольного размера до 1.3 мкм (рисунок 2).

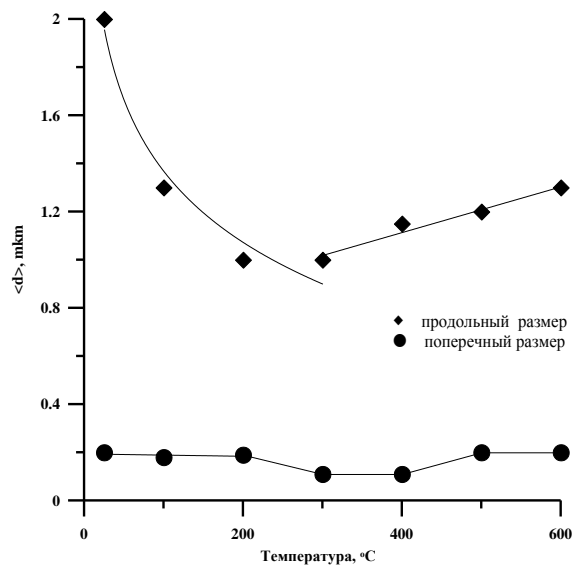


Рисунок 2 – Зависимость изменения размеров частиц  $ZrW_2O_8$  от температуры

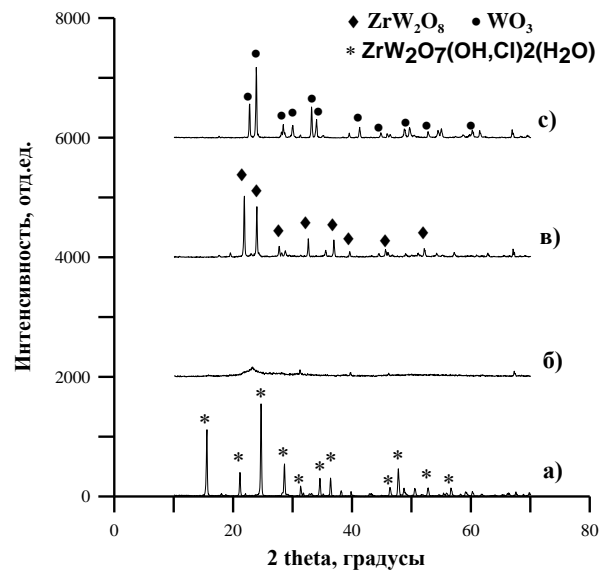


Рисунок 3 – Рентгенограммы  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , полученные при а) 25 °С, б) 400 °С, в) 600 °С, с) 800 °С

Высокотемпературные рентгеновские *in situ* исследования проводились с целью изучения структурно-фазовых превращений, протекающие при нагревании прекурсора от 25 до 800 °С с шагом 100 °С. Полученные результаты показаны на рисунке 3. На рентгенограммах, соответствующих нагреву от 25 до 200 °С, регистрировались пики  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$ . Увеличение температуры до 500 °С инициировало переход материала из кристаллического состояния в рентгеноаморфное. На рентгенограмме, соответствующей нагреву до 600 °С, фиксировались рефлексы, принадлежащие кубической модификации вольфрамата циркония. Дальнейшее повышение температуры выше 700 °С привело к появлению пиков, принадлежащих  $ZrO_2$  и  $WO_3$ , что свидетельствует о распаде  $ZrW_2O_8$  на бинарные оксиды. Пики  $ZrW_2O_8$  не регистрировались уже при 800 °С [4, 5].

**Заключение.** В ходе выполнения работы установлено влияние температуры на морфологию и структурно – фазовые превращения, происходящие в процессе синтеза вольфрамата циркония.

Установлено, что порошок прекурсора состоял из частиц двух видов: агломераты, представляющие собой сросшиеся вытянутые частиц, средний поперечный размер 60 нм, и одиночные вытянутые, средний поперечный размер равен 0.2 мкм. Повышение температуры привело к изменению морфологии порошков. Порошок вольфрамата циркония состоял из вытянутых сросшихся и изолированных частиц, имеющих блочную структуру. Показано, что кристаллы вольфрамата циркония обладают изоморфизмом с кристаллами прекурсора  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2(H_2O)_2$ .

Определено, что вольфрамат циркония формируется при 600 °С. Повышение температуры до 700 °С приводит к началу распада вольфрамата циркония на составляющие оксиды  $ZrO_2$  и  $WO_3$ , которое заканчивается при 800 °С.

*Проект выполнен в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040).*

#### **Список литературы**

1. Evans, J.S.O., Negative thermal expansion materials, *The Royal Soc. Chem.–Dalton Trans.*, 1999, no. 19, pp. 3317–3326.
2. W. Sleight. Isotropic negative thermal expansion. // *Annual Reviews Science.* – 1998. – V. 28. –P. 29 – 43.
3. Кульков С.Н., Губанов А.И. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония *Известия вузов. Физика.* – Том 56. – № 12/2. – 2013 г. – С. 151 – 155.
4. Nishiyama, S., Hayashi, T., and Hattori, T., Synthesis of  $ZrW_2O_8$  by quick cooling and measurement of negative thermal expansion of the sintered bodies, *Journal of Alloys and Compounds*, 417(1-2), p. 187-189, 2006.
5. Kameswari, U., Sleight, A.W., and Evans, J.S.O., Rapid synthesis of  $ZrW_2O_8$  and related phases, and structure refinement of  $ZrW_2MoO_8$ , *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4), p. 333-337, 2000.
6. Chen, J.C., Huang, G.C., Hu, C., and Weng, J.P., Synthesis of negative-thermal-expansion  $ZrW_2O_8$  substrates, *Scripta Materialia*, 49(3), p. 261-266, 2003.
7. Nishiyama, S., Hayashi, T., and Hattori, T., Synthesis of  $ZrW_2O_8$  by quick cooling and measurement of negative thermal expansion of the sintered bodies, *Journal of Alloys and Compounds*, 417(1-2), p. 187-189, 2006.

### **ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДА ТАНТАЛА СЖИГАНИЕМ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ ТАНТАЛА В ВОЗДУХЕ**

*С.В. ИВАХНЮК*

Научный руководитель: профессор А.П. Ильин  
Томский политехнический университет  
[ivakhnyuk-sofya@mail.ru](mailto:ivakhnyuk-sofya@mail.ru)

### **RECEIVING TANTALUM NITRIDE COMBUSTION OF THE MIXTURE OF ALUMINUM NANOPOWDER WITH TANTALUM PENTOXIDE IN THE AIR**

*S.V. IVAKHNYUK*

Scientific Supervisor: Professor A.P. Ilyin  
Tomsk Polytechnic University  
[ivakhnyuk-sofya@mail.ru](mailto:ivakhnyuk-sofya@mail.ru)

**Abstract.** *A new method for the synthesis of nitrides of group III-VI, it is now important because the data nitrides, and nitrides of other metals commonly used in industry. To perform qualitative and quantitative phase analysis using X-ray analysis (DRON-M3). In combustion products NP Al mixes samples of tantalum oxide  $Ta_2O_5$  following compounds were discovered,  $Ta_2N$ ,  $AlTaO_4$ ,  $Al_2O_3$ . The purpose of this study was to find the composition of aluminum nanopowder mixtures with tantalum oxide ( $Ta_2O_5$ ), which when burned in air output corresponding nitrides was maximal.*

В настоящее время предъявляются высокие требования к материалам: они должны выдерживать эксплуатацию при высоких температурах и давлениях, быть устойчивыми в химически агрессивных средах. Среди керамических материалов особое внимание привлекают нитриды III–VI групп Периодической системы. Известно, что керамика на основе нитрида алюминия характеризуется высокой теплопроводностью (280 Вт/м·К), сравнимой с теплопроводностью металлического серебра; в то же время AlN является хорошим диэлектриком ( $\rho \nu < 10^{13}$  Ом·м) и имеет достаточно высокую твердость (12 ГПа). AlN не смачивается многими жидкими металлами: алюминием, галлием и др., поэтому из алюмонитридной керамики изготавливают оборудование для производства алюминия и его сплавов [1]. Керамика на основе нитрида тантала представляет интерес в различных областях науки и техники: для радиофизики, электроники, микроэлектроники, для металлообработки в машиностроении и т. д. Получение нитрида тантала осуществляется различными способами: электролитический, плазмохимический, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и др., которые имеют ряд недостатков связанных с необходимостью использования сложного оборудования и высокого давления в процессе синтеза покрытий. При этом, также необходим азот высокой чистоты. Продукты синтеза представляют собой плотно спеченные материалы, поэтому их обычно измельчают в шаровых мельницах. Все это приводит к высоким энергозатратам. Разрабатываемый в Томском политехническом университете синтез нитридосодержащих керамических порошков сжиганием в воздухе порошкообразных металлов [3, 4] имеет ряд преимуществ, в сравнении с промышленными способами и СВС: низкие энергозатраты, отсутствие необходимости в сложном оборудовании [5], наличие плавно меняющихся слоёв между различными кристаллическими фазами. При сжигании нанопорошков значительная часть (до 90%) продуктов синтеза имеет субмикронные размеры. Недавно установленное явление связывания азота воздуха при горении порошкообразных металлов [6] открывает широкие возможности синтеза керамических нитридсодержащих материалов для промышленного производства. При горении нанопорошка (НП) алюминия наблюдаются две стадии, различающиеся по температуре: низкотемпературная (1000...1200 °С) и высокотемпературная (2200...2400 °С), сопровождающаяся относительно небольшими колебаниями температуры.

В качестве объектов исследования использовались грубодисперсные порошки оксида тантала ( $Ta_2O_5$ ) марки «чда», а также нанопорошок алюминия (НПАл), полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне. НП были получены на опытно-промышленной установке УДП-4Г, принципиальная схема которой показана на рис. 1, НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета. Взрываема проволока с помощью механизма подачи – 3 непрерывно движется во взрывную камеру – 9. В это время происходит зарядка емкостного накопителя – 2 от источника питания – 1. При достижении провололочкой пробивного зазора происходит взрыв отрезка проволоки – 4. Образующийся аэрозоль с помощью вентилятора – 8 поступает в накопитель – 7, где НП отделяется от аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора – 6. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки для Al составляет 50 г/ч.



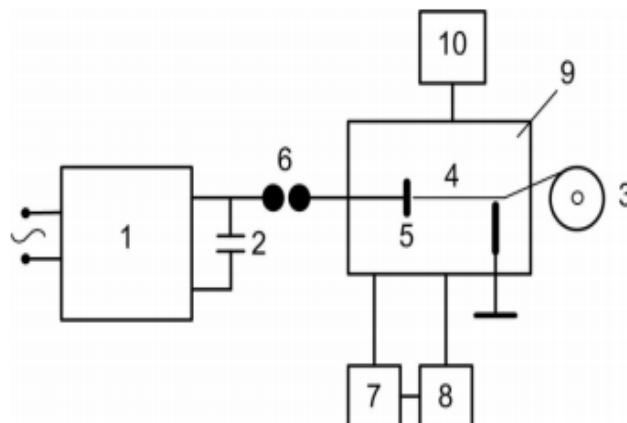


Рисунок 1 - Принципиальная схема установки УДП-4Г для производства нанопорошков методом ЭВП: 1 –источник питания; 2 – накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый проводник; 5 – высоковольтный электрод; 6 – коммутатор; 7 – накопитель нанопорошка; 8 – вентилятор; 9 – взрывная камера; 10 – система газового снабжения

Навески нанопорошка алюминия и оксида тантала (V) смешиваются в боксе на кальке с использованием пробки, обернутой в кальку, так как неизвестны характеристики смесей, связанных с трением. Смешивание проводится до тех пор, пока не исчезнет неравномерность в окраске смеси. Всего приготовлено 4 образца соотношения  $Ta_2O_5:Al=2:1;3:1;4:1;5:1$ . Для определения фазового состава промежуточных продуктов горения их подвергали рентгенофазовому анализу (РФА) (ДРОН-3М). Присутствующие фазы были определены с помощью картотеки JCPDS-ICDD.

Для изучения промежуточных продуктов горения исследуемых смесей их зажигали на воздухе. Полученные спеки дезагрегировали и просеивали через сито с размером отверстий 63 мкм. Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 3) в состав промежуточных продуктов горения исследуемых смесей входят  $Ta_2O_5$ ,  $Ta_2N$ ,  $AlTaO_4$ ,  $Al_2O_3$ .

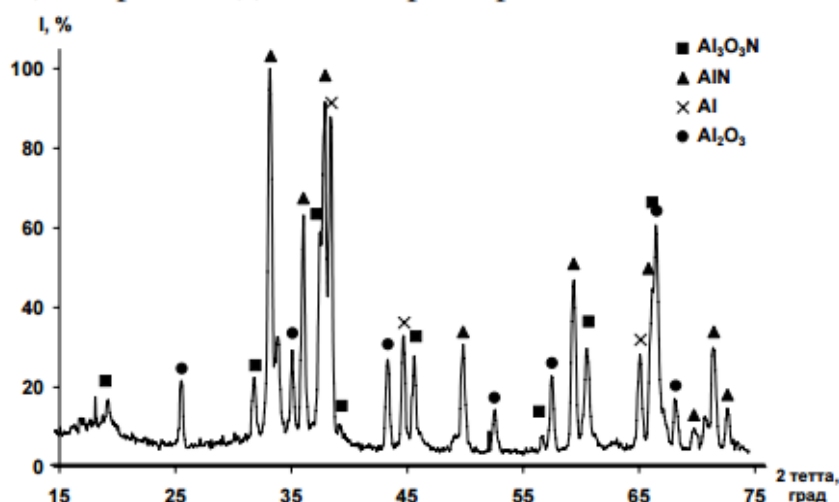


Рисунок 2 – Рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе НП алюминия

Фазовый состав промежуточных продуктов горения аналогичен составу продуктов сгорания НП алюминия, но 100 %-ный рефлекс принадлежит фазе нитрида

тантала. Соотношение  $Ta_2O_5:Al$  для промежуточных продуктов горения равно 4,0:1,0.

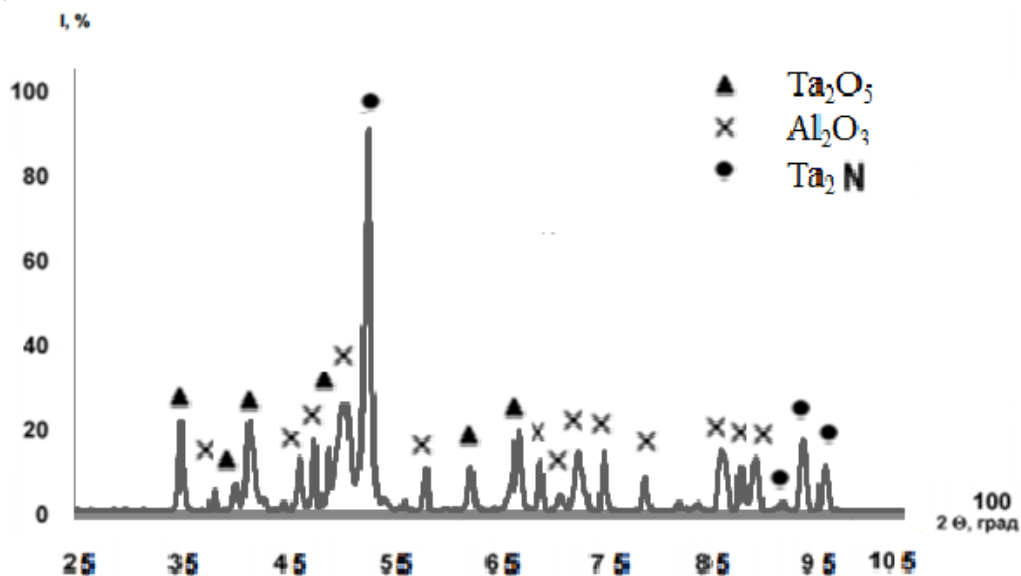


Рисунок – 3 Рентгенограмма промежуточных продуктов горения в воздухе НП алюминия

Состав продуктов сгорания изменялся в зависимости от содержания НПAl в образце. Так, нитрид тантала обнаруживается при содержании НП Al 11% масс. и более, а нитрид алюминия при 33% и выше.

#### Выводы

1. Впервые синтезирован нитрид тантала ( $Ta_2N$ ) при горении в воздухе смесей НПAl с оксидом тантала  $Ta_2O_5$ .
2. Выход нитрида тантала  $Ta_2N$  максимален при содержании в исходной смеси 30-35% НПAl.

#### Список литературы

1. Амелькович Ю.А, Ильина А.П. Получение нитридосодержащих керамических продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе // Известия ТПУ. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 14–18
2. Григорович В.К, Шефтель Е.Н.. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1980. – 305 с.
3. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. –Т. 26. – № 2. – С. 71–74.
4. Толбанова Л.О. Синтез керамических и нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr: Дис. канд. тех. наук. – Томск, 2007. – 222 с.
5. Химия синтеза сжиганием: пер. с яп. / Под ред. М. Коидзуми. – М.: Мир, 1998. – 247 с. 6. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТГУ, 2005. – 148 с.
6. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. канд. тех. наук. – Томск, 2000. – 237 с.

7. Хабас Т.А., Мельников А.Г., Ильин А.П. Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения // Огнеупоры и техническая керамика. –2003. – № 11. – С. 14–19

## СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ TiAlSiN ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*А. КУРЕНБАЙ<sup>1</sup>, И.М. ГОНЧАРЕНКО<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: [maral\\_sweet@mail.ru](mailto:maral_sweet@mail.ru)

## SYNTHESIS OF TiAlSiN COATINGS BY VACUUM ARC METHOD AND THEIR MAIN CHARACTERISTICS

*A. KURENBAI<sup>1</sup>, I.M. GONCHARENKO<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup> Institute of High Current Electronics

E-mail: [maral\\_sweet@mail.ru](mailto:maral_sweet@mail.ru)

*Annotation. Comparative study of morphology and main physico-mechanical characteristics of multi-component wear-resistant coatings of the composition Ti-Al-Si-N, obtained by vacuum arc sputtering a single composite cathode in the two systems of transportation of the plasma stream. Determined the hardness, thickness, morphology of the surfaces. A comparison of adhesive strength with the elastic-plastic parameters of the coatings.*

### Введение

В современной технике твердые защитные покрытия на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов достаточно бурно и широко внедряются в различные сферы машиностроения. Данный класс материалов необходим для решения задач связанных с повышением значений физических, химических, механических и трибологических характеристик изделий при переходе к новым более жестким условиям работы. Еще совсем недавно в промышленности было известно только одно покрытие – нитрид титана (TiN), которое, в основном, предназначалось для упрочнения режущего инструмента. Обладая высокой твердостью ( $H \sim 20$  ГПа), данное покрытие, однако, из-за склонности к окислению на воздухе и старению, имеет ограничения по диапазону рабочих температур для деталей и инструмента. Верхняя граница его работоспособности не превышает 550 °С. В современных условиях покрытия представляют интерес не только для защиты инструмента, но и для увеличения ресурса газовых турбин, клапанов двигателей, деталей авиастроения и т.д. Одним из направлений решения этой проблемы является разработка многокомпонентных покрытий на основе нитрида титана. Из литературных источников известно, что введение в качестве легирующих добавок алюминия, хрома, бора и кремния в состав такого покрытия позволяет значительно расширить диапазон его применения [1-3]. Например, сравнительно недавно освоено получение наноструктурных покрытий системы Ti-Al-Si-N [4-6]. Большая заинтересованность в применении покрытий данной системы вызвана, прежде всего, их термической стабильностью и стойкостью к окислению при температурах до 800-900 °С. При этом материал покрытий

данного состава обладает высокими значениями твердости и сопротивлением абразивному износу.

Качество, производительность и стоимость получения тонкопленочных структур зависят от способов и оборудования по нанесению покрытий. По этому вопросу ведутся углубленные исследования как за рубежом, так в отечественных исследовательских учреждениях.

В этом направлении особый интерес представляют вакуумные ионно-плазменные покрытия на основе химических соединений металлов с реактивными газами. Одним из наиболее перспективных методов синтеза наряду с магнетронным распылением является вакуумно-дуговой [7]. Поток плазмы, получаемый в электродуговом источнике, является сильно ионизованным. Плазма содержит значительное количество двух- и трехкратно ионизованных частиц. Это существенное преимущество перед источниками, основанными на явлениях распыления (в том числе магнетронного) и испарения (электронным или лазерным лучом и т.д.) материала, где потоки вещества имеют малую степень ионизации [8]. Кроме того, этот метод считается наиболее производительным из всех существующих. Главный недостаток вакуумно-дугового метода состоит в наличии в плазменном потоке большого количества микрокапельной фазы из материала катода [9]. В большинстве случаев синтез многоэлементных вакуумно-дуговых покрытий реализуется путем одновременного осаждения на подложку потоков напыляемых частиц от двух или нескольких катодов. Однако актуальными становятся исследования, в которых покрытия получают на традиционных установках с одним катодом, содержащим все необходимые компоненты в нужном соотношении [10].

В данной работе покрытия наносили методом вакуумно-дугового распыления композиционного порошкового катода состава Ti-Al-Si, полученного по технологии высокотемпературного спекания спрессованной порошковой заготовки. Использовали два вида транспортировки плазменных потоков. Исследовали толщины пленок, их морфологию, твердость и адгезию. Была установлена взаимосвязь между этими характеристиками и особенностями процессов нанесения покрытий.

#### **Материалы и методы эксперимента**

Осаждение монослойных нитридных покрытий проводили с помощью модернизированного ионно-плазменного комплекса ННВ-6.6-И1, оснащенного генератором газоразрядной плазмы для ионизации рабочих газов [11]. Благодаря наличию данного плазмогенератора напыление покрытий проводилось в условиях ионного ассистирования газовой плазмой, обеспечивая, тем самым, снижение температуры подложек по сравнению с традиционным вакуумно-дуговым способом с 600 °С до 300 °С. На разных стадиях всего процесса в качестве рабочих газов применяли нейтральный аргон, реакционный азот и их смесь. В качестве катода испарителя использовали композиционный материал  $Ti_{0.6}Al_{0.3}Si_{0.1}$ , полученный по технологии вакуумного высокотемпературного спекания спрессованной порошковой массы [12]. При синтезе покрытий поочередно использовали две электродуговые распылительные системы, обеспечивая тем самым принципиально различные условия по транспортировке плазменных потоков от испарителя металлов по направлению к подложке. Один испаритель был стандартный – так называемый, прямоточный электродуговой источник плазмы, с прямой зоной видимости между катодом и напыляемыми деталями. Недостатком источника является наличие в потоке плазмы микрочастиц материала катода. Второй испаритель был оснащен криволинейным элект-

тромагнитным фильтром по аналогии устройства, конструкция которого описана в [9], так называемым плазмодомом, у которого отсутствует прямая видимость между катодом и поверхностями конденсации покрытия. Параметры технологических процессов, такие как ток и напряжение разряда, рабочее давление газа, величина отрицательного потенциала, подаваемого на образцы и температура подложек, во всех экспериментах по выявлению зависимости твердости и адгезии от толщины покрытия были идентичны, кроме длительности. Так как длительность напыления определяет толщину пленки, эмпирически были выбраны следующие интервалы времени: 30 минут, 60 минут, 90 минут, 120 минут.

В качестве подложек были выбраны образцы стандартных промышленных режущих пластин прямоугольной формы из твердого сплава BK8 (WC–92%; Co–8%; HV~17 ГПа, E=285 ГПа) размером 14×12×4 мм. Поверхность с одной стороны образцов готовили механической шлифовкой и полировкой на алмазных абразивных средствах с охлаждением до шероховатости Ra~0,02 мкм. В результате механической обработки с поверхности, на которую предполагалось наносить покрытие, на всех образцах был удален слой материала толщиной ~100 мкм. Перед загрузкой в вакуумную камеру поверхности образцов подвергали ультразвуковой промывке в этиловом спирте и сушке в потоке теплого воздуха.

Анализ структуры микрорельефа экспериментальных поверхностей проводили с помощью оптического металлографического и растрового электронного микроскопов, а также высокоточной измерительной установки для получения 3D-микрофотографий высокого разрешения «Micro Measure 3D station». Толщины пленок определяли с помощью методики калотест на приборе «CSEM Calotest» по геометрическим параметрам луки абразивного износа, оставленной в покрытии вращающимся шаром с известным диаметром. Измерения твердости и модуля упругости проводили с помощью прецизионных приборов PMT-3 и NHT-S-AX-000X фирмы «CSEM Instruments», соответственно. Адгезионную прочность покрытий оценивали на установке Micro-Scratch-Tester («CSEM Instruments», Швейцария) путем царапания поверхности алмазным конусом Роквелла при непрерывно нарастающей нагрузке. Сопоставляли значения минимальных нагрузок (Fn) при которых происходило начало процессов разрушения покрытий.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

Сравнительное изучение морфологии поверхности позволило отметить следующее. Покрытия TiAlSiN, полученные в результате применения стандартного прямооточного электродугового испарителя, имеют поры и в разной степени запылены продуктами эрозии катода – капельной фракцией (рис. 1.). Измеренные на профилометре данные по шероховатости показали, что она увеличивается в ~10 раз по сравнению с исходной поверхностью. В данном случае были зафиксированы значения параметр Ra~0,23-0,26 мкм. Напротив, применение криволинейного плазмодома обеспечило формирование гладкой однородной поверхности, точно повторяющей микрорельеф подложки до напыления (Ra~0,02 мкм), с минимальным количеством капельной фракции.

По толщине полученной пленки и известному времени напыления этой пленки оценивалась скорость V ее нанесения. В этой связи было выполнено измерение толщины покрытий с помощью методики калотест в сопоставлении с условиями транспортировки плазменных потоков к подложке. Напыление проводили при токах разрядов дугового испарителя  $I_d = 50$  А и газового источника  $I_{II} = 10$  А, давлении

рабочего газа  $P = 0,4$  Па. Величину отрицательного смещения изменяли дискретно с интервалом 100 Вольт в диапазоне 0–300 В. В экспериментах применяли два режима подачи смещения: стационарный и импульсно-частотный. Частота импульсного смещения во всех случаях составляла 40 кГц, коэффициента заполнения импульса  $\gamma=50\%$ . Оказалось, что скорость роста пленки изменялась в пределах от  $\approx 0,8$  до  $\approx 5,0$  мкм/час. Определяющее значение на этот параметр оказывает способ транспортировка плазменного потока. Для метода осаждения с применением криволинейного плазмоведа конденсирующийся слой формируется в 4-5 раз быстрее. Такой эффект можно объяснить существенной фокусировкой заряженных частиц в данном устройстве. Поток плазмы является сильно ионизованным и имеет высокую плотность по сечению, обеспечивая высокую реакционность при формировании соединений в процессе синтеза функциональных покрытий. Увеличение амплитуды потенциала смещения, подаваемого на образцы, в диапазоне 0-300 В, равно как и переход со стационарного режима в частотно-импульсный, оказывают слабое влияние на изменения значений скорости роста покрытия.

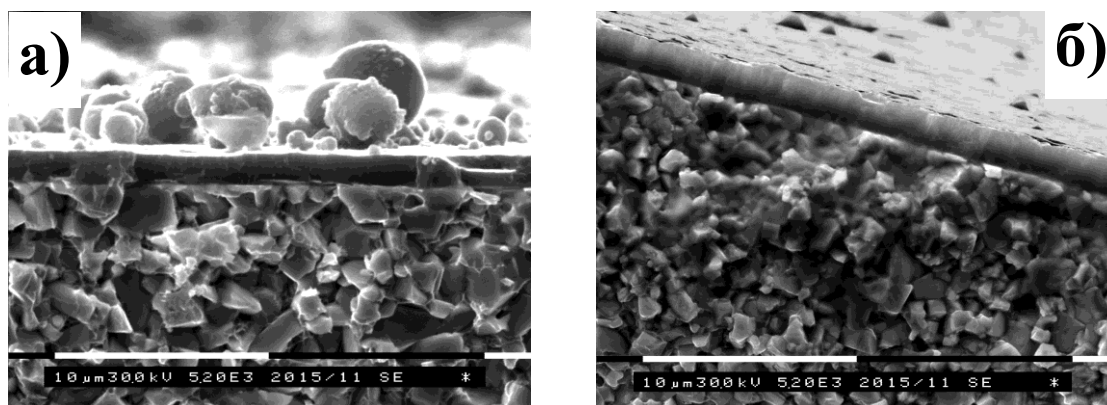


Рисунок 1. Типичный вид поверхностей с покрытиями TiAlSiN, сформированными в результате осаждения вакуумно-дуговым методом при распылении спеченных катодов  $Ti_{0.6}Al_{0.3}Si_{0.1}$ : а) без криволинейного плазмоведа; б) с криволинейным плазмоводом. Сканирующая электронная микроскопия

Характерной особенностью измерения твердости тонких износостойких покрытий является сильная зависимость результата от глубины внедрения индентора. Поэтому в данной работе оценку твердости покрытий разной толщины осуществляли по двум методикам.

Микротвердость определяли с помощью пирамиды Виккерса по методу восстановленного отпечатка. При индентировании в диапазоне испытательных нагрузок от 200 до 5000 мН на приборе ПМТ-3 было выявлено, что увеличение толщины покрытия способствует росту значений твердости (табл. № 1).

Использование устройства для фильтрации макрочастиц практически не оказывает существенного влияния на значительные изменения данного параметра покрытий. Максимальная твердость  $HV \sim 50$  ГПа соответствует покрытию TiAlSiN толщиной  $\sim 8$  мкм на поверхности твердого сплава ВК8.

Таблица 1 - Данные микротвердости поверхности сплава ВК8 с покрытием TiAlSiN

Толщина покрытия, h, мкм	Микротвердость HV, ГПа				
	Нагрузки индентирования, P, мН				
	200	500	1000	2000	5000
0	20,13	17,42	17,85	16,30	15,97
2,75	23,76	23,36	20,56	18,20	16,10
4,5	30,79	30,70	23,96	22,34	19,52
6,45	41,20	33,72	26,94	24,92	21,04
8,0	50,86	44,70	32,13	25,78	22,31

Для определения твердости покрытий при меньших нагрузках был применен динамический метод Оливера-Фара. При этом одновременно со снятием диаграмм внедрения индентора производилось определение и твердости, и модуля Юнга. В данных экспериментах глубина индентирования при нагрузке 50 мН не превышала  $h=0,25$  мкм. Твердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ) и упругое восстановление ( $W_e$ ) изучаемых покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Характеристики покрытий TiAlSiN при динамическом индентировании

ПАРАМЕТРЫ	Толщина покрытия, h, мкм			
	2,75	4,5	6,45	8,0
$H$ , ГПа	31,2	30,1	32,3	32,7
$E$ , ГПа	590	338	432	644
$W_e$ , %	50,8	48,1	49,2	52,6
$H/E$ , отн. ед.	0,053	0,089	0,075	0,051
$H^3/E^2$ , ГПа	0,087	0,24	0,18	0,084

Измерения поверхностей при малых нагрузках показали, что особенностью покрытий полученных с помощью катода предлагаемого состава является их высокая твердость. Абсолютные значения нанотвердости практически не зависят от толщины покрытия. Значения модуля Юнга, наоборот, имеют характерный минимум, соответствующий толщине пленки  $h \sim 4-5$  мкм. Величина упругого восстановления также меньше при данной толщине пленки.

Функциональные свойства покрытий TiAlSiN в зависимости от их толщины сопоставляли между собой по результатам величин критических нагрузок, измеренных в результате скратч-теста (табл. № 3).

Таблица 3 - Значения критической нагрузки  $F_n$ , полученные в процессе адгезионного тестирования поверхности сплава ВК8 с покрытиями TiAlSiN.

Толщина покрытия, h, мкм	2,75	4,5	6,45	8,0
Критическая нагрузка начала разрушения, $F_n$ , Н	5,4	8,2	6,1	4,05

Зависимость адгезионной стойкости для рассматриваемой системы «покрытие-подложка» не имеет монотонно возрастающий вид с увеличением толщины. Этот факт противоречит данным, полученным при измерении микротвердости, но вполне согласуется с результатами измерений нанотвердости и модуля Юнга. Максимальная стойкость, судя по значениям критической нагрузки  $F_n$  начала разрушения, зафиксирована для покрытия толщиной около 4-5 мкм и с дальнейшим увели-



чением слоя снижается. Вероятно, данное явление связано с изменениями дефектной структуры в материале пленки, вызванными формированием остаточных напряжений при росте как в процессе ионной бомбардировки, так в процессе остывания образцов после осаждения покрытия.

#### **Выводы:**

Получены покрытия системы Ti-Al-Si-N вакуумно-дуговым методом с одного композиционного катода. Покрытия указанного состава при определенных режимах конденсации, могут иметь плотную однородную структуру с низким уровнем шероховатости поверхности. Показано, что абсолютная твердость покрытий, полученных с помощью катода предлагаемого состава, заметно выше, чем у обычного TiN ( $H \sim 20$  ГПа) и имеет значение  $H \sim 30-32$  ГПа. По результатам эксперимента было подтверждено, что механические свойства поверхности твердого сплава ВК8 с покрытием (в данном случае твердость и модуль Юнга) существенно зависят от толщины пленки. Адгезионные характеристики покрытия также зависят от режимов техпроцесса, однако с увеличением толщины пленки ухудшаются.

#### **Список литературы**

1. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites // J. Vac. Sci. Technol. 2002. V. 20. №2. P. 650–664.
2. Shtansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Levashov E.A., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A.. Hard tribological Ti–B–N, Ti–Cr–B–N, Ti–Si–B–N and Ti–Al–Si–B–N coatings // Surf. And Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 208-212.
3. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурные пленки // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. № 5. – С. 501-509.
4. Holubar P., Jilek M., Sima M. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN-BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests // Surf. Coat. Techn. – 1999. V. 120–121. – P. 184–188.
5. Mannling H.-D., Patil D.S., Moto K. et al. Thermal stability of superhard nanocomposite coating consisting of immiscible nitrides // Surf. Coat. Techn. 2001. V. 146–147. P. 263–267.
6. Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hoffman M. Nanocomposite Ti–Si–N, Zr–Si–N, Ti–Al–Si–N, Ti–Al–V–Si–N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition. // Surf. Coat. Technol. 2005. V.200. P. 2228–2235.
7. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
8. Григорьев С.Н., Волосова М.А. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента / – М.: «СТАНКИН», Янус-К, 2007. – 324 с.
9. Получение электродуговой плазмы в криволинейном плазмоведе и нанесение покрытия на подложку. / Додонов А.И., Башков В.М. / Патент РФ на изобретение № 2173911 от 20.09.2001. / Заявлено: 04.04.1997
10. Федотов, А.Ф. Амосов А.П., Ермошкин А.А., Лавро В.Н., Латухин Е.И., Сметанин К.С., Алтухов С.И. Получение вакуумно-дуговых Ti–Al–N-покрытий с использованием многокомпонентных СВС-прессованных катодов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 1. – С. 58-65.

11. Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н. и др. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц // Изв. Вузов. Физика. – 2001. Том 44. – №9. – С.28-35.
12. Прибытков Г.А., Гурских А.В., Шулаев В.М., Андреев А.А., Коржова В.В. Исследование покрытий, осажденных при вакуумно-дуговом испарении спеченных порошковых катодов титан-кремний // ФХОМ, 2009, № 6 ,с.34-40.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПОРИСТОСТЬ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*С.А. СТЕПАНИУК<sup>1</sup>, ЛУНЛУН У<sup>1,2</sup>, Е.А. ДАРЕНСКАЯ<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Шеньянский политехнический университет, Китай

E-mail: ssstan17@gmail.com

## INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON POROUS CHROMIUM- NICKEL STEEL PRODUCED BY POWDER METALLURGY

*S.A. STEPANYUK<sup>1</sup>, LUNLUN U<sup>1,2</sup>, E.A. DARENSKAIA<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Shenyang Ligong University, China

E-mail: ssstan17@gmail.com

***Annotation.** In this paper the influence of mechanical activation on porous chromium-nickel steel produced by powder metallurgy. For the experiments, we use the same materials with different mechanical activation time. The effects of mechanical activation time on the porosity of the materials was studied. For images using a microscope LaboMet-I with visualization system.*

**Введение.** Механоактивация представляет собой образование химически активных веществ с помощью механического измельчения в шаровых мельницах. Измельчение в ударном, ударно-истирательном или истирательном режимах приводит к накоплению дефектов внутри структуры материала, которые приводят к увеличению кривизны поверхности, фазовых превращений, а в некоторых случаях, к аморфизации кристаллов [1, 2]. Данный метод является наиболее простым для получения нанокристаллического состояния в твердых телах.

**Материалы и методики.** В качестве материалов исследования использованы два стальных образца, полученных методом порошковой металлургии. Порошковые композиции, использованные для получения стальных образцов, имеют одинаковый химический состав, таблица 1, но разное время механической активации. Порошки подвергались механической активации в планетарной мельнице в течение 1 и 10 минут. Исходя из химического состава, можно обозначить марку образца как 03X17H12B2.

Таблица 1 – Химический состав стали 03X17H12B2, %

Cr	C	Ni	W	Fe
17	0,03	12	2	69,97

Исследуемые образцы имели форму таблеток. В ходе проведения экспериментов поверхности образцов были зашлифованы, полированы и протравлены. Исследования структуры проводились на металлографическом инвертированном микроскопе ЛабОмет-И с системой визуализации.

**Результаты и обсуждения.** На рисунке 1 представлены снимки нетравленной поверхности спеченных образцов 03X17H12B2, полученных из механически активированных в течение 1 и 10 минут порошков. Видно, что увеличение времени механической активации привело к повышению количества пор и их размеров. Об этом увеличении говорят и данные, полученные с помощью программы SIAMS, рисунок 2. Пористость образца, изготовленного из механически активированного в течение 1 минуты порошка, составила 5 %, а образца, изготовленного из механически активированного в течение 10 минут порошка – 15,7 %. Увеличивается не только количество пор, но и их размер. Гистограммы, рисунок 2, после односторонней активации порошков в спеченной стали основной объём пор (90 %) имеет размер от 5 до 13 мкм, а после десятиминутной активации – от 5 до 25 мкм. Так же стоит отметить, что спеченный образец из порошка, механически активированного в течение 1 минуты, имеет большее количество мелких пор.

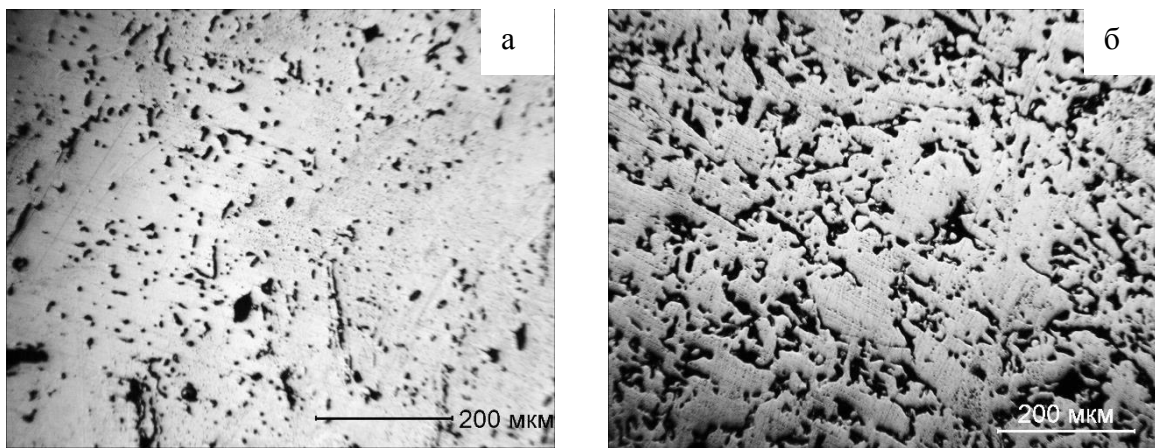


Рисунок 1 – Снимки нетравленной поверхности образцов: а) 1 мин активации, б) 10 мин

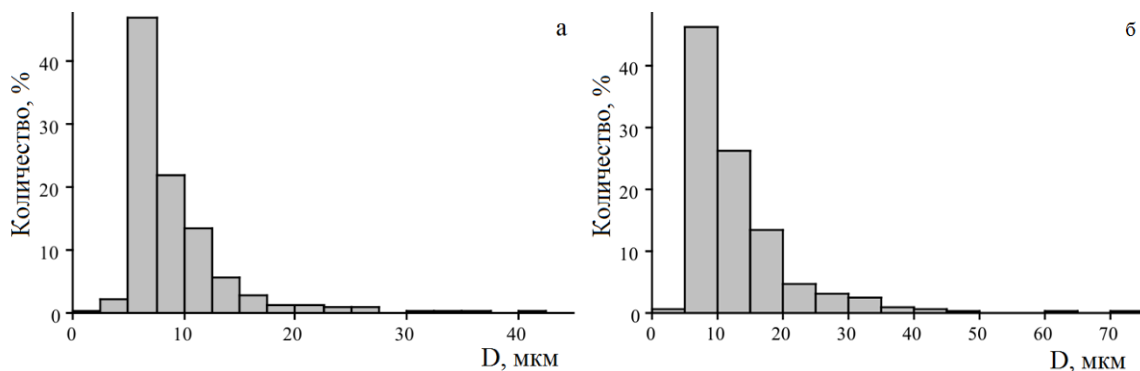


Рисунок 2 – Распределение пор на поверхности образцов: а) 1 минута активации, б) 10 минут активации

**Выводы.** Длительность механической активации оказывает влияние на пористость спеченной стали, а также форму и размер пор. Увеличение времени механического воздействия в планетарной мельнице на порошковые композиции с 1 минуты до 10 минут приводит к росту пористости спечённых сталей в пять раз и росту размера пор примерно в 2 раза.

#### **Список литературы**

1. Малкин А.И., Киселев М.Р., Ключев В.А. и др. Влияние механоактивации на теплоемкость порошкообразного вольфрама // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – № 11. – С. 26-30.
2. Полубояров В. А. Лапин А.Е., Коротаева З.А. и др. Влияние механической активации металлических порошков на их реакционную способность и свойства плазменных покрытий // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 219-225.

### **ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16**

*А.А ДРОНОВ, О.Ю. ВАУЛИНА*

Томский политехнический университет

E-mail: [kolgay@tpu.ru](mailto:kolgay@tpu.ru)

### **EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF ALUMINUM ALLOY D16**

*A.A DRONOV, O.Y. VAULINA*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [kolgay@tpu.ru](mailto:kolgay@tpu.ru)

**Введение.** В настоящее время, промышленные производства нуждаются в качественных цветных сплавах, соответствующие параметрам ГОСТ. Исследование металла на его соответствие перед дальнейшей обработкой является важным аспектом. Работа выполнялась в рамках предприятия ООО «Технотрон». На завод поступил материал, из которого необходимо было изготовить деталь – обечайку. Цель работы: определить марку материала, провести необходимую обработку для получения требуемых свойств для детали.

**Методики исследования.** Поверхность образцом готовили стандартными методами – шлифовка, полировка, травление ( $\text{HNO}_3$  + вода, соотношение 1 к 4). Металлографические исследование проводили на металлографическом микроскопе «ЛабОМет-И». Химический состав сплава определяли двумя методами - микрорентгеноспектральный анализ на растровом электронном микроскопе VEGA Tescan и с помощью экспресс-анализатора металла Niton XL3t GOLDD. Измерение микротвердости проводили по ГОСТ 9450-76 с использованием микротвердомера ПМТ-3 (нагрузка - 100 г). Твердость по Бринеллю - использовался пресс, диаметр шарика 5 мм, испытательная нагрузка 2452 Н (250 кгс) и коэффициент  $K = 10$ .

**Результаты и обсуждение.** На предприятие поступил материал, предположительно, алюминиевый сплав, из которого требовалось изготовить деталь «обечайку». Для начала необходимо было определить марку материала. Для определе-

## Секция 1. Проблемы прочности, пластичности и усталостной долговечности современных конструкционных материалов

ния химического состава материала использовали экспресс рентгенофлуоресцентный анализ образца. Анализатор выдал данные, представленные в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав по данным анализатора металлов Niton XL3t

Элемент	Al	Cu	Mn	Fe	прочие
Содержание, %	93,27	4,69	0,35	0,46	1,23

Сравнивая данные таблицы 1с химическим составом разных алюминиевых сплавов, пришли к выводу, что данный сплав является деформированным алюминиевым сплавом Д16. Для подтверждения данного предположения был проведен дополнительный химический анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA Tescan (рисунок 1).

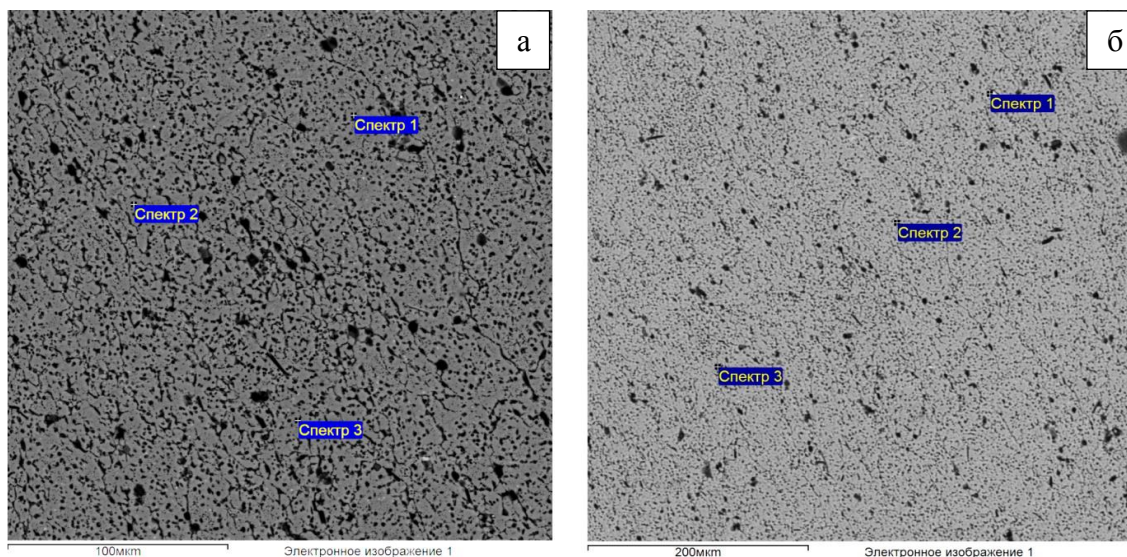


Рисунок 1 - Изображение структуры исходного образца

Основными элементами во всех спектрах (рисунок 1) является алюминий (около 95атом.%), магний (около 1%), медь (около 1 %). В спектрах на рисунке 2б также присутствует марганец (0,15-1,2%). На рисунке 1а спектры 1, 2, 3 и спектр 2 на рисунке 1б можно определить, как интерметаллидную фазу  $\text{CuMgAl}$  (S-фаза). На рисунке 1б спектр 1 – как интерметаллидную фазу  $\text{Cu}_2\text{AlFe}$  (N-фаза). На рисунке 1б спектр 3 – как интерметаллидную фазу  $\text{CuAl}$  ( $\theta$ -фаза). Результаты сведены в таблицу 2.



Таблица 2 – Сводные результаты электронно-микроскопического исследования образца Al-Cu-Mg (рисунок 1)

Спектр	Элемент (атом. %)						
	Mg	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Итого
Спектр 1а	0.93	96.83	-	-	-	0.99	99,69
Спектр 2а	0.61	97.58	-	-	-	0.75	99,76
Спектр 3а	0.52	97.32	-	-	-	0.74	99,87
Спектр 1б	0,52	33.64	0,58	2,59	1,20	0.99	99,27
Спектр 2б	0.53	96.65	-	-	0,15	0.59	99,52
Спектр 3б	-	97.84	-	-	0,20	0.62	100
Максимальное	0.52	97,84	0,58	2,59	1,20	0.99	-
Минимальное	0.93	33,64	0,58	2,59	0,15	0.62	-

Данные, полученные с помощью санирующей микроскопии, подтвердили, что данный материал является Д16.

Металлографические исследования травленной полированной поверхности исходного образца представлены на рисунке 2.

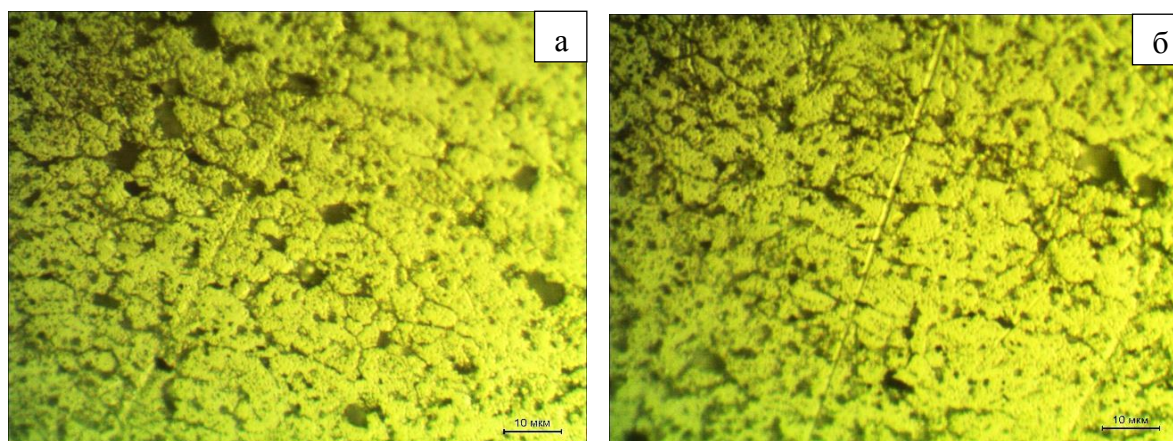


Рисунок 2 - Структура сплава Д16 в исходном состоянии

Структура дюралюминия в исходном состоянии состоит из твердого раствора альфа легирующих элементов в Al и различных включений интерметаллических соединений  $CuAl_2$  ( $\theta$ -фаза),  $CuMgAl$  (S-фаза),  $Cu_2AlFe$  (N-фаза),  $Mg_2Si$  и других.

Для получения необходимой для детали «обечайки» свойств образец подвергли упрочняющей термической обработке.

Алюминиевые сплавы не претерпевают полиморфных превращений, и термическую обработку для них выбирают в зависимости растворимости легирующих элементов.

Растворимость легирующих элементов в алюминии при понижении температуры снижается, что позволяет упрочнять такие сплавы с помощью закалки и старения (естественного и искусственного).

Для дуралюмина Д16 температура под закалку выбирается таким образом, чтобы интерметаллидные фазы растворились в алюминии максимально. Далее следует выдержка при этой температуре и быстрое охлаждение.

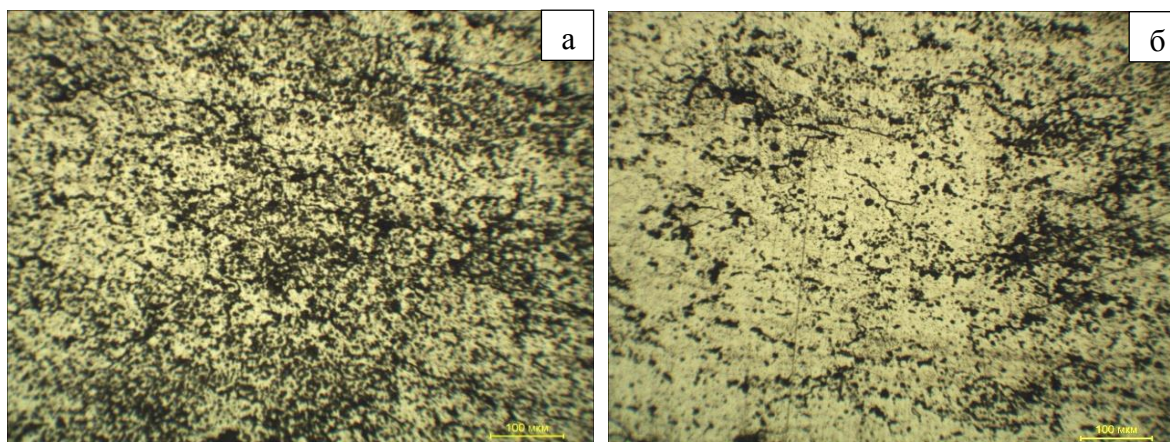


Рисунок 3 - Структура сплава Д16 после термической обработки (закалка + естественное старение)

Из диаграммы состояния для сплава Д16 (содержание меди в интервале 3,8 - 4,9%) можно назначить температуру закалки около 500°C, где для сплавов с содержанием меди до 5,5%, избыточная фаза  $\text{CuAl}_2$  растворится полностью и при быстром охлаждении фиксируется только пересыщенный  $\alpha$ -твердый раствор, содержащий столько меди, сколько ее находится в сплаве [1].

Обычно для алюминиевых сплавов в качестве среды охлаждения применяют подогретую воду (до 50 - 100°C), для избегания растрескивания поверхности и корrobления детали.

После закалки решили проводить старение. Данная обработка заключается в выдерживании при комнатной температуре четверо суток (естественное старение).

Микроструктура сплава Д16 после термической обработки, заключавшейся в закалке и старении, представлена на рисунке 3.

После такой закалки основное количество интерметаллидных соединений  $\text{CuAl}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}$  растворяется в алюминии, но соединения железа не растворяются. Поэтому в закаленном состоянии структура состоит из твердого раствора и нерастворимых включений сложного соединения железа  $\text{Cu}_2\text{AlFe}$  (N-фаза) (рисунок 3).

Микротвердость образцов измеряли с нагрузкой  $P=100$  г. Значения микротвердости по переводным таблицам перевели в значения твердости по Бринеллю, результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Данные твердости по Виккерсу, Бринелль

Термическая обработка	Микротвердость по Виккерсу, кг/мм <sup>2</sup>	Переведенная твердость по Бринеллю	Измеренная твердость по Бринеллю
Исходный	67	51	47
Закалка	110	105	106
Старение	140	135	136



Из таблицы 3 видно, что твердость возросла после закалки почти в 2 раза по сравнению с исходным образцом. После естественного старения твердость увеличилась еще на 30 единиц.

Также в работе была измерена твердость по Бринеллю. Результат измерения твердости приведен в таблице 3. С помощью микротвердости, благодаря малым нагрузкам, измеряется твердость только тонкого поверхностного слоя. По методу Бринелля твердость измеряется уже объема материала, а не только его поверхности.

Твердость по Бринеллю (таблица 3) так же, как и в случае с микротвердостью, увеличилась после термической обработки.

Сравнивая значения микротвердости (таблица 3) и твердости, измеренной по методу Бринелля, видно, что они практически одинаковые (отличия в пределах ошибки). Из сказанного можно сделать вывод, что закалка прошла сквозная, и закалился весь объем материала.

Сравнивая с табличными значениями твердости, то исследованный сплав показал значения соответствующие твердости алюминиевого сплава Д16Т (ГОСТ 4784-74) [2]).

### **Выводы**

1. Определена марка материала – алюминиевый сплав Д16.
2. Исследован исходный материал – «сырой» материал состоит из твердого раствора альфа легирующих элементов в Al и различных включений интерметаллических соединений  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ -фаза),  $\text{CuMgAl}$  (S-фаза),  $\text{Cu}_2\text{AlFe}$  (N-фаза),  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и других. Микротвердость и твердость  $67 \text{ кг/мм}^2$  и 47 НВ соответственно.
3. Подобран режим упрочняющей термической обработки. Проведена закалка при температуре  $490^\circ\text{C}$ , охлаждение в подогретой воде.
4. Исследован упрочненный материал - в закаленном состоянии структура сплава состоит из твердого раствора и нерастворимых включений сложного соединения железа  $\text{Cu}_2\text{AlFe}$  (N-фаза). Микротвердость и твердость после закалки и старения увеличилась в 2 и в 2,9 раз соответственно.

### **Список литературы:**

1. Арзамасов Б.Н, Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др.; Материаловедение. Под общ.ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина – 8-е изд., стереотип. – М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э. Баумана, 2008.-648 с.:
2. Платонов Г. П. Полевой ремонт самолетов. Г. П. Платонов, Г. И. Карлов ; под ред. Г. К. Волкова. — Москва., Воениздат., 1990. — 159, с. : ил.

## **Секция 2**

# **Поверхностное упрочнение и защитные покрытия**

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ,  
ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ  
АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 01X17H13M3 С ЗЕРЕННО-СУБЗЕРЕННОЙ  
СТРУКТУРОЙ РАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ**

*В.А. МОСКВИНА<sup>1,2</sup>, Е.Г. АСТАФУРОВА<sup>2</sup>, К.Н. РАМАЗАНОВ<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет

E-mail: [valya\\_moskvina@mail.ru](mailto:valya_moskvina@mail.ru)

**INFLUENCE OF ION NITRIDING ON STRUCTURE, STRENGTH PROPERTIES  
AND FRACTURE MECHANISM OF AUSTENITIC STEEL WITH GRAIN-  
SUBGRAIN STRUCTURE OF DIFFERENT MORPHOLOGY**

*V.A. MOSKVINA<sup>1,2</sup>, E.G. ASTAFUROVA<sup>2</sup>, K.N. RAMAZANOV<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup>Ufa State Aviation Technical University

E-mail: [valya\\_moskvina@mail.ru](mailto:valya_moskvina@mail.ru)

*We studied structure, strength properties and fracture mechanism of austenitic stainless steel after thermomechanical treatments of two regimes, and further low-temperature ion nitriding. Thermomechanical treatments contributed to the formation of grain-(sub) grain structure of submicron scale in the steel containing high density of defects – the grain boundaries, dislocations and (sub)grain boundaries. Ion nitriding contributed to the formation of hardened surface layer with a microhardness of 11-12 GPa. Formation of grain-(sub)grain structure of submicron scale led to the formation of a brittle surface layers – thick nitrated layer and zone of internal nitriding (solid solution hardening) in steel.*

Повысить коррозионную стойкость, микротвердость, износостойкость и усталостную прочность поверхностных слоев изделий из аустенитных нержавеющей сталей возможно комбинируя различные методы химико-термической обработки. Анализ современных литературных данных показал, что на сегодняшний день из всего многообразия методов поверхностного упрочнения азотирование является одним из наиболее распространенных способов структурно-фазового модифицирования металлов и сплавов. Перспективным методом создания материалов с упрочненным поверхностным слоем и вязкой матрицей является ионное азотирование [1], оно позволяет сократить время обработки материала и понизить температуру процесса по сравнению с азотированием в газе [2–3], а также дает возможность варьировать параметры азотированного слоя.

Данная работа направлена на установление влияния низкотемпературного ионного азотирования на особенности формирования упрочненного слоя и механизм разрушения аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 с развитой зеренно-субзеренной структурой разной морфологии.

В качестве объекта исследования выбрали аустенитную сталь Fe-17Cr-13Ni-1.7Mn-2.7Mo-0.5Si-0.01C, мас.% (01X17H13M3). Термомеханическую обработку стали проводили по двум режимам с целью получения зеренно-субзеренной структуры субмикронного масштаба: режим 1 – прокатка при комнатной температуре до степени осадки 80% , режим 2 – прокатка до 80% и отжиг при температуре 600°C в течение 2 часов с последующей закалкой в воду.

Из заготовок, подвергнутых термомеханическим обработкам, вырезали образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части  $1.7 \times 2.7 \times 18$  мм. После шлифовки и электролитической полировки образцы подвергали ионному азотированию при температуре  $540^\circ\text{C}$  в течение 12 часов на модернизированной установке ЭЛУ-5М (Уфа, УГАТУ). Рабочий газ при азотировании – смесь аргона, азота и ацетилена ( $\text{Ar}$  70%,  $\text{N}_2$  25%,  $\text{C}_2\text{H}_2$  5%). После азотирования лопатки растягивали при комнатной температуре со скоростью деформации  $4.6 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  на электромеханической установке Instron 3369 (одноосное растяжение).

После термомеханических обработок в стали были сформированы структурные состояния субмикронного масштаба с близкими размерами элементов структуры, но разной морфологией (рис. 1). Анализ рентгеноструктурных данных позволяет говорить о том, что независимо от режима обработки сталь имела структуру аустенита с параметром решетки 0.36 нм.

Механическая обработка стали прокаткой (режим 1) позволила сформировать в ней высоконеравновесную зеренно-субзеренную структуру с большим количеством дефектов (рис.1, а). Средний размер элементов структуры, определенный по электронно-микроскопическим изображениям, составил  $220 \pm 40$  нм (рис. 1, б). В структуре стали, обработанной по режиму 1, наблюдали высокую плотность дислокаций  $5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлено что, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) после обработки составили 110 нм ( $\Delta d/d = 4 \times 10^{-3}$ ).

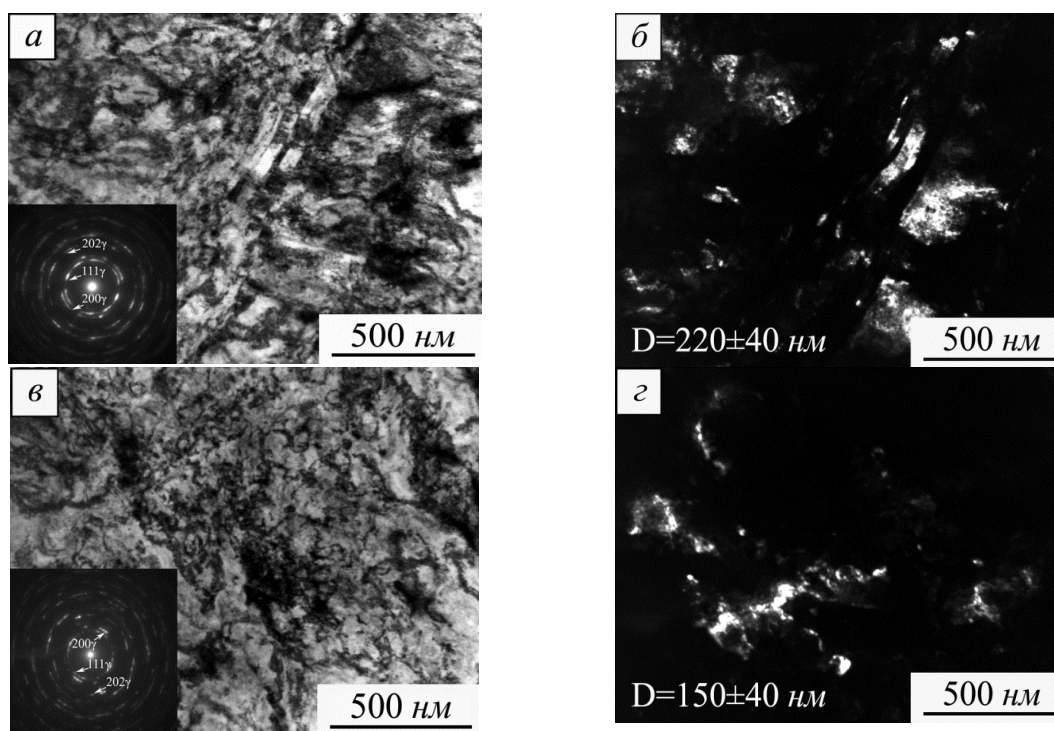


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические изображения (а–г) структуры стали 01Х17Н13М3 в исходных состояниях: а, б – режим 1, в, г – режим 2; а, в – светлопольные изображения и микродифракционные картины (вклейки); б, г – темнопольные изображения к (а, в), полученные в рефлексах  $\gamma$ -Fe

Прокатка и последующий отжиг при температуре 600°C (режим 2) способствовали формированию структуры со средним размером (суб)зерна  $150 \pm 40$  нм (рис. 1, г). Обработка по режиму 2 способствовала формированию в аустенитной стали высокодефектной, неравновесной структуры, но отжиг привел к релаксации внутренних напряжений после прокатки по сравнению с режимом 1. Величина микродеформации кристаллической решетки уменьшилась до  $2 \times 10^{-3}$ . Размеры ОКР для состояния, подготовленного по режиму 2, составили 165 нм и близки к размерам элементов зеренно-субзеренной структуры, определенным по электронно-микроскопическим изображениям.

В результате ионного азотирования происходит поверхностное упрочнение образцов, на поверхности стальных лопаток образуется хрупкий слой (рис. 2, а–б). Микротвердость азотированного слоя составляет 11-12 ГПа, а аустенитной матрицы – 1.8-2.0 ГПа. Толщина азотированного слоя, определенная по электронно-микроскопическим изображениям поверхностей излома (рис. 2), составляет 20–25 мкм и не зависит от режима обработки стали. Азотированный слой растрескивается с самого начала деформации растяжением. В образцах, подготовленных по режимам 1 и 2, содержащих изначально высокую плотность границ раздела - границ зерен, субзерен и дислокаций, на поверхности образцов при растяжении формируются грубые поперечные трещины. Более интенсивное растрескивание поверхности с образованием мелких сколов характерно для образцов, подготовленных по режиму 2. Поверхностный азотированный слой разрушается хрупко, в отличие от матрицы, которая деформируется и разрушается вязко с образованием ямок.

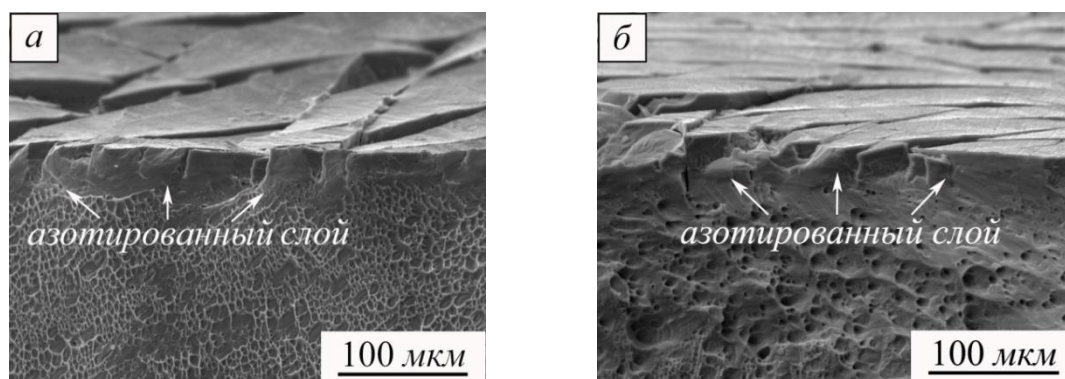


Рисунок 2 - Изображения поверхности излома азотированной стали после растяжения: а – обработка по режиму 1; б – по режиму 2

Между хрупким азотированным слоем и матрицей наблюдали формирование хрупкой переходной зоны (твердорастворное упрочнение аустенита азотом), с отличающимся от матричного и поверхностного характером излома. Переходная зона для образцов, обработанных по режиму 2, более выражена, микротвердость в ней выше, чем в образцах после прокатки (режим 1). Микротвердость в зоне с твердорастворным упрочнением последовательно уменьшается от 8 до 4 ГПа при переходе от поверхностного слоя к матрице. Толщина переходной зоны для образцов, подготовленных по режимам 1 и 2, составляет десятки микрометров. Параметр решетки в слое с твердорастворным упрочнением составляет 0.361-0.364 нм. Увеличенный по сравнению с исходным параметр решетки свидетельствует о высокой концентрации азота в твердом растворе в переходной зоне.

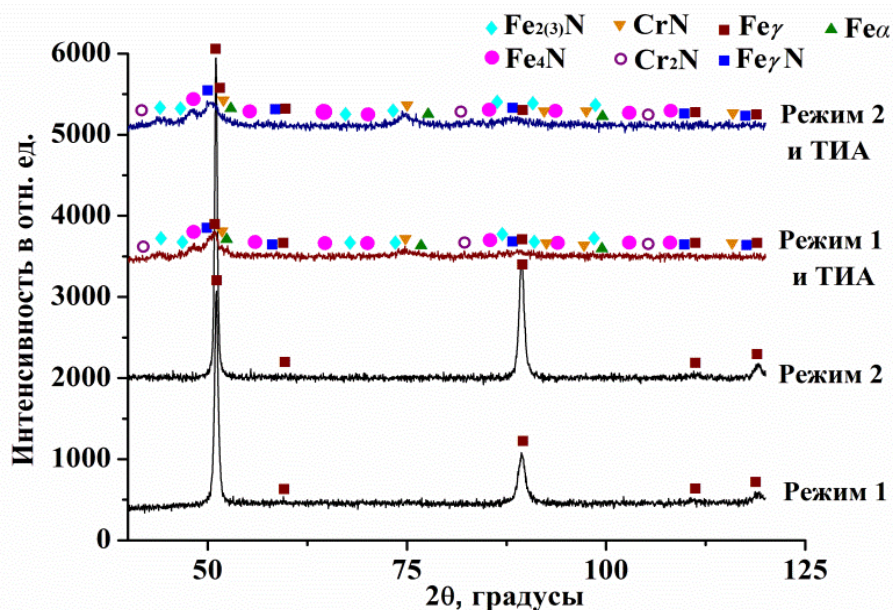


Рисунок 3 – Рентгенограммы для стали 01X17H13M3 после термомеханических обработок по режимам 1, 2; термомеханических обработок по режимам 1, 2 и ионного азотирования

По данным рентгеноструктурного анализа отжиг после прокатки (режим 2) способствует уменьшению ширины и увеличению интенсивности рентгеновских линий по сравнению с данными для образцов, обработанных по режиму 1 (рис. 3). Уширение рентгеновских линий обусловлено неравновесной, содержащей высокую плотность дефектов, структурой в стали после прокатки. После ионного азотирования наблюдали уменьшение интенсивности матричных рефлексов (рис. 3). На рентгенограммах, полученных от азотированных образцов, присутствуют рефлекссы от матричного аустенита, легированного азотом аустенита, а основными фазами в поверхностных слоях азотированной стали являются нитриды различного состава и феррит.

Таким образом, ионное азотирование способствует поверхностному упрочнению аустенитной стали. Формирование зеренно-субзеренной структуры субмикронного масштаба приводит к образованию толстого азотированного слоя и небольшой зоны внутреннего азотирования в стали. После термомеханических обработок и ионного азотирования в структуре аустенитной стали 01X17H13M3 основными фазами в поверхностных слоях являются аустенит, пересыщенный азотом аустенит, нитриды различного состава и  $\alpha$ -железо.

Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

### Список литературы

1. Филиппов М.А., Косицына И.И., Гервасьев М.А. Упрочнение и защита поверхности металлов. - Е.: УрО РАН, 2012. – 225 с.
2. Escalada L., Lutz J., Bruhl S.P., et al. // Surf. and Coat. Tech. - 2013. - V. 223. - P. 41-46.
3. Farokhzadeh K., Qian J., Edrisy A. // Mater. Sci. Eng. A. - 2014. - V. 589. - P. 199-208.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА  
МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО  
ТИТАНА ВТ1-0**

Р.Р. ХАЙРУЛЛИН<sup>1</sup>, А.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, А.И. КОЗЕЛЬСКАЯ<sup>2</sup>, М.С. КАЗАЧЕНОК<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [hairullin@list.ru](mailto:hairullin@list.ru)

**A STUDY OF THE ULTRASONIC TREATMENT EFFECT ON  
MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF  
COMMERCIAL PURITY TITANIUM**

R.R. HAIRULLIN<sup>1</sup>, A.V. PANIN<sup>1,2</sup>, A.I. KOZELSKAYA<sup>2</sup>, M.S. KAZACHENOK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [hairullin@list.ru](mailto:hairullin@list.ru)

***Annotation.** This work presents a study of the ultrasonic treatment effect on microstructure and mechanical properties of as-received and recrystallized commercial purity titanium specimens by means XRD, EBSD and TEM. It was demonstrated that the dislocation density growth and the twins with special boundaries  $\Sigma 7b$  and  $\Sigma 11b$  increase within the surface grains during ultrasonic treatment depend on initial structural state of the titanium specimens. The relationship between the structural parameters change and the surface layer microhardness value of the titanium specimens subjected to ultrasonic treatment was shown. It was found that differences in the hardened surface layer depth and the surface microhardness of as-received and recrystallized titanium specimens result in the same yield and ultimate tensile strength increment during ultrasonic treatment.*

**Введение.** Наличие высоких удельной прочности, коррозионной стойкости, биоинертности и хладостойкости обуславливает широкое применение титановых сплавов в качестве перспективных конструкционных материалов в авиационно-космической и химической промышленности, а также в медицине [1]. Для повышения механических и физико-химических свойств материалов, в т. ч. и титановых сплавов, активно используются различные методы поверхностного упрочнения (химико-термическая обработка, поверхностная закалка, обработка электронным пучком, ионная имплантация и др.), среди которых благодаря относительной простоте технической реализации и низкой себестоимости можно отметить ультразвуковую обработку (УЗО). Хорошо известно, что воздействие индентора, колеблющегося с ультразвуковой частотой, позволяет в широких пределах изменять дислокационную субструктуру материала, измельчать зерна и субзерна до размеров нано- и субмикронного диапазона, формировать сжимающие напряжения в поверхностном слое материала и, тем самым, существенно улучшать физические и механические свойства конструкционных материалов, такие как твердость, предел текучести, износостойкость, усталостная прочность и коррозионная стойкость [2].

Следует отметить, что эффект от ультразвуковой обработки зависит как от параметров обработки, так и от исходного структурного состояния образцов. В работах [3,4], где в качестве материала для исследований авторами были взяты отожженный сплав Zr-1%Nb и закаленный сплав Zr-2.5%Nb, было показано, что в процессе ультразвуковой обработки у данных циркониевых сплавов наблюдается различная степень упрочнения. Более мягкий отожженный сплав Zr-1%Nb характеризуется большим приростом по твердости после ультразвуковой обработки, чем



более твердый закаленный сплав Zr–2.5%Nb. Аналогичный эффект большего повышения прочностных характеристик у изначально более мягкого материала после его ультразвуковой обработки установлен в исследованиях с образцами из различных марок стали [5,6]. В указанных исследованиях в повышении механических свойств материала отмечается роль дислокационного скольжения, измельчения зерен или выделения вторичных упрочняющих фаз. Однако влияние среднего размера зерна, плотности дислокаций и других структурных параметров материала на закономерности изменения его микроструктуры в процессе ультразвуковой обработки и связанного с этим повышения механической прочности к настоящему времени остается не ясным. Целью данной работы являлось исследование влияния исходного структурного состояния технического титана BT1-0 на изменение его микроструктуры и механических свойств в процессе ультразвуковой обработки.

**Материалы и методика исследований.** В качестве материала для исследований были выбраны образцы технически чистого титана марки BT1-0 (0.2 % Al, 0.4 % Zr, 0.3 % Mn, 0.01 % Cr, 0.06 % Si, 0.2 % Fe, 0.02 % Cu и 98.8 % Ti), взятые в состоянии поставки (холодная прокатка на 5%, затем отжиг при 650 °С в течение 1ч) и подвергнутые рекристаллизационному отжигу в вакууме при температуре 750 °С в течение 1 часа. Средний размер зерна образцов, находящихся в состоянии поставки составлял 40 мкм, а рекристаллизованных образцов – 100 мкм.

Ультразвуковую обработку образцов BT1-0 проводили инструментом, представляющим собой колебательную систему, состоящую из ультразвукового магнитострикционного преобразователя и волновода-концентратора, к торцу которого присоединен сферический индентор из твердого сплава марки ВК8. В процессе ультразвуковой обработки инструмент прижимается к обрабатываемой поверхности титановых образцов с силой 200 Н, совершая колебания с частотой ~22 кГц и амплитудой ~40 мкм. Диаметр индентора и скорость его движения вдоль образцов составляли 10 мм и 0,015 м/с, соответственно.

Микроструктуру образцов титана BT1-0 исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 с системой регистрации дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) Oxford Instruments CHANNEL5. Рентгеноструктурные исследования образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-7 с использованием  $CoK_{\alpha}$ -излучения. Дефектную субструктуру исследуемых образцов определяли методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100. Фольги изготавливались из пластин путем механического шлифования до толщины 0.2 мм, а затем электрополировкой в растворе утоняли до 200 нм.

Измерения микротвердости  $H_n$  исследуемых образцов выполняли на микротвердомере “ПМТ-3” с нагрузкой 50 г.

**Результаты исследований.** По результатам EBSD-исследований установлено, что в исходном состоянии как в образцах, находящихся в состоянии поставки, так и в рекристаллизованных образцах, зерна имеют различную ориентацию. Ультразвуковая обработка титановых образцов приводит к уменьшению среднего размера поверхностных зерен в два раза, увеличению доли малоугловых границ (МУГ) и к формированию деформационных двойников с когерентными границами специального типа  $\Sigma 7b$  и  $\Sigma 11b$  (рисунок 1).

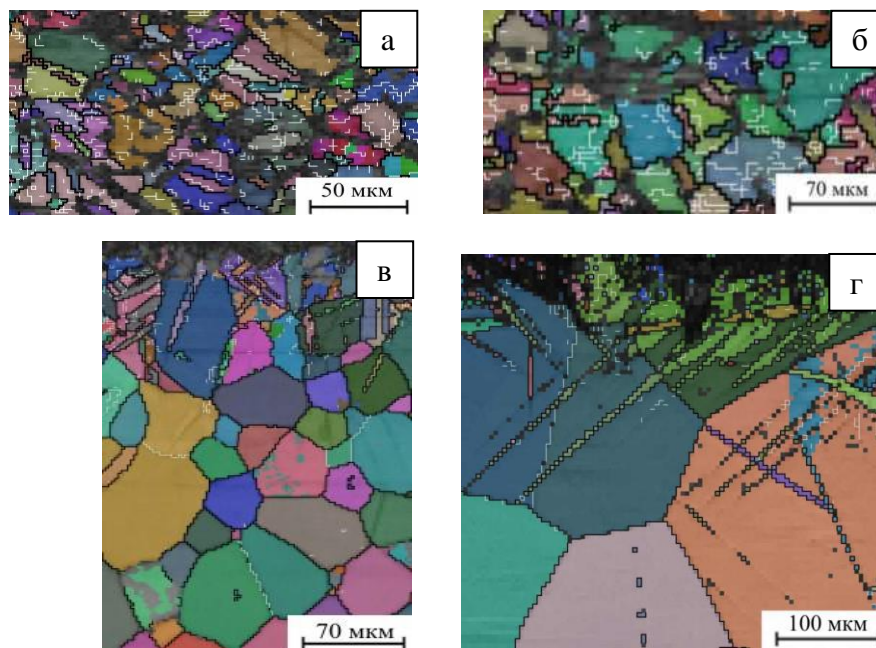


Рисунок 1 – EBSD – карты микроструктуры поверхности (а, б) и боковой грани (в, г) образцов BT1-0, находящихся в состоянии поставки (а, в) или рекристаллизованном состоянии (б, г) и подвергнутых последующей ультразвуковой обработке

Согласно полученным данным установлено, что после ультразвуковой обработки относительная доля МУГ в образцах BT1-0, находящихся в состоянии поставки, в три раза меньше, а доля двойникованных границ специального типа  $\Sigma 7b$  и  $\Sigma 11b$  в четыре раза больше, чем в рекристаллизованных образцах. Сравнительный анализ EBSD-карт боковой грани образцов BT1-0 продемонстрировал, что толщина модифицированного слоя образцов, находящихся в состоянии поставки, и рекристаллизованных образцов не превышает 70 мкм и 150 мкм, соответственно (рисунок 1, в, г).

Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что плотность дислокаций в образцах BT1-0, находящихся в состоянии поставки, и в рекристаллизованных образцах составляет  $10^9$  и  $10^8$  см<sup>-2</sup>, соответственно. Последующая ультразвуковая обработка приводит к росту плотности дислокаций в поверхностном слое (глубиной до 10 мкм) исследуемых образцов до  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

Рентгеноструктурными исследованиями выявлено, что после ультразвуковой обработки в образцах BT1-0, находящихся в состоянии поставки, величина микроискажений кристаллической решетки и средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляют 0,3 % и 80 нм, соответственно. В свою очередь в рекристаллизованных образцах, подвергнутых ультразвуковой обработке, величина микроискажений и средний размер ОКР в два раза меньше, что можно объяснить меньшей долей двойникованных границ специального типа  $\Sigma 7b$  и  $\Sigma 11b$  и большей долей МУГ. Кроме того, установлено, что величина остаточных макронапряжений после ультразвуковой обработки не зависит от исходного состояния материала и составляет -210 МПа (Табл. №1).

Таблица 1 – Средний размер зерна  $D$ , средний размер ОКР  $d$ , макронапряжения  $\sigma$  и микроискажения  $\varepsilon$  в поверхностном слое образцов титана ВТ1-0 при различных видах обработки

Вид обработки	$D$ , мкм	$d$ , нм	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
Поставка	40	>200	-145	0,15
Поставка+УЗО	20	80	-210	0,3
Отжиг	100	>200	0	0
Отжиг+УЗО	50	40	-210	0,15

Как видно из рисунка 2, в предварительно рекристаллизованных образцах ВТ1-0 микротвердость на поверхности увеличивается на 900 МПа после ультразвуковой обработки. В свою очередь, в образцах, находящихся в состоянии поставки, после ультразвуковой обработки микротвердость на поверхности увеличилась только на 600 МПа. Глубина упрочненного слоя также определяется исходным структурным состоянием и составляет 70 и 150 мкм для образцов, находящихся в состоянии поставки, и для рекристаллизованных образцов, соответственно, что согласуется с данными EBSD-исследований боковой грани (рисунок 1, в, г).

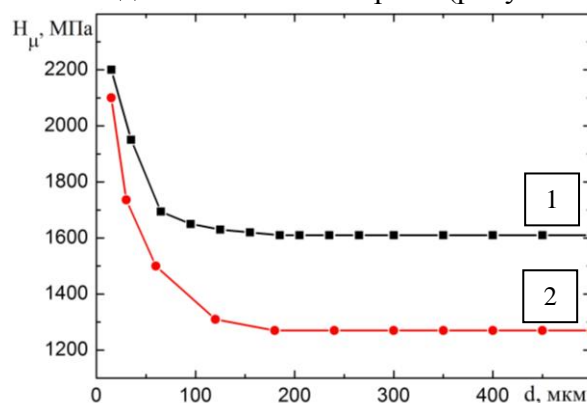


Рисунок 2 – Изменение микротвердости по глубине образцов ВТ1-0, подвергнутых ультразвуковой обработке, находящихся в состоянии поставки (1) и после рекристаллизационного отжига (2)

Несмотря на разную глубину упрочненного поверхностного слоя в рекристаллизованных образцах ВТ1-0 и образцах, находящихся в состоянии поставки, исследования на одноосное растяжение показало, что пределы прочности и текучести исследуемых образцов после ультразвуковой обработки увеличиваются на одну и ту же величину независимо от их исходного структурного состояния (рисунок 3).

**Обсуждение результатов.** На повышение микротвердости поверхностных зерен образцов ВТ1-0 после ультразвуковой обработки в общем случае влияют размер зерна, плотность дислокаций и двойников. Согласно известному закону Холла-Петча предел текучести поликристаллического материала возрастает с уменьшением среднего размера зерна. Средний размер зерна на поверхности образцов ВТ1-0 уменьшается после ультразвуковой обработки примерно в два раза независимо от исходного структурного состояния. В связи с этим объяснить больший прирост по микротвердости рекристаллизованных образцов большим уменьшением размера зерна не представляется возможным. Главной причиной более высокого прироста микротвердости в образцах, подвергнутых предварительному отжигу, является

больший на порядок прирост по плотности дислокаций в поверхностных зернах после ультразвуковой обработки. В то же самое время, в образцах, находящихся в состоянии поставки, также наблюдается существенное увеличение микротвердости поверхности после ультразвуковой обработки относительно исходного состояния. Данный эффект связан с более выраженным образованием двойников с границами типа  $\Sigma 7b$  и  $\Sigma 11b$  в поверхностных зернах данных образцов. Несмотря на то, что указанные двойники не являются эффективными барьерами для движения дислокаций [7], они вносят вклад в повышение микротвердости поверхности образцов ВТ1-0, находящихся в состоянии поставки, за счет увеличения микроискажений кристаллической решетки.

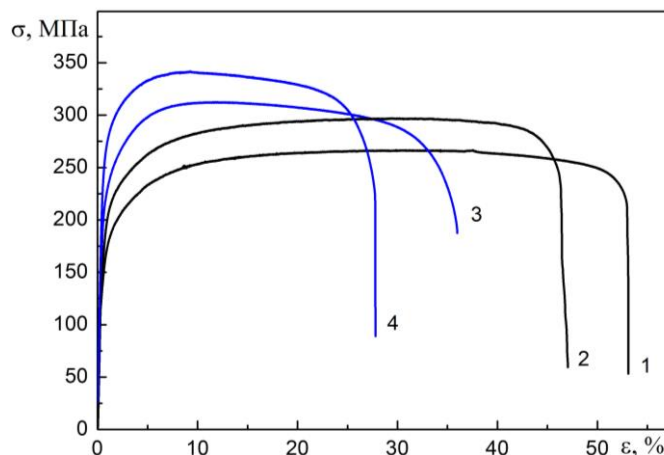


Рисунок 3 – Кривые «напряжение – деформация» образцов ВТ1-0, находящихся в различных структурных состояниях: рекристаллизованном (1); рекристаллизованном и подвергнутом ультразвуковой обработке (2); в состоянии поставки (3); в состоянии поставки и подвергнутом ультразвуковой обработке (4)

Одинаковый прирост пределов текучести и прочности после ультразвуковой обработки исследуемых образцов независимо от их исходного структурного состояния связан с различиями по глубине упрочнения и по микротвердости поверхностных зерен. Действительно, меньший слой упрочненного слоя в образцах, находящихся в состоянии поставки и подвергнутых ультразвуковой обработке, компенсируется большей микротвердостью поверхности. В результате, прирост по прочности после ультразвуковой обработки в данных образцах такой же, как и в предварительно рекристаллизованных, у которых, напротив глубина упрочненного слоя больше, а микротвердость поверхностных зерен меньше.

**Заключение.** Ультразвуковая обработка образцов ВТ1-0 приводит к фрагментации структуры их поверхностного слоя, интенсивному двойникованию, увеличению плотности дислокаций и внутренних напряжений, что способствует росту микротвердости поверхности, а также пределов прочности и текучести при растяжении. Двойникование, приводящее к формированию границ специального типа  $7b$  и  $11b$ , оказывается более выраженным в образцах ВТ1-0, находящихся в состоянии поставки.

Глубина поверхностного упрочнения титановых образцов в результате ультразвуковой обработки определяется средним размером зерна и исходной плотностью дислокаций. С уменьшением среднего размера зерна и с увеличением плотно-

сти дислокаций уменьшается глубина упрочненного поверхностного слоя после ультразвуковой обработки.

Большее увеличение твердости поверхностного слоя рекристаллизованных образцов ВТ1-0, подвергнутых ультразвуковой обработке, связано с более существенным увеличением плотности дислокаций в поверхностных зернах. Несмотря на то, что двойники с когерентными границами специального типа  $\Sigma 7b$  и  $\Sigma 11b$ , формирующиеся в поверхностном слое титановых образцов в процессе ультразвуковой обработки, не являются барьерами для внутризеренного скольжения, они дополнительно способствуют упрочнению поверхностного слоя образцов ВТ1-0, находящихся в состоянии поставки, за счет роста микроискажений кристаллической решетки.

В образцах ВТ1-0, находящихся в состоянии поставки и подвергнутых ультразвуковой обработке, твердость упрочненного поверхностного слоя оказывается больше, а его толщина – меньше по сравнению с образцами, подвергнутых предварительному рекристаллизационному отжигу. Как следствие, повышение пределов текучести и прочности в исследованных образцах ВТ1-0 оказывается одинаковым.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-19-00766). Экспериментальные исследования проводились на приборах ЦКП «НАНОТЕХ» Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

#### **Список литературы**

1. Ezugwu E.O., Wang Z.M.. Titanium alloys and their machinability – a review // *Journal of Materials Processing Technology*. –1997. – V. 68 (3). – P. 262–274.
2. Chang Ye, Abhishek Telang, Amrinder S.Gill et al. Gradient nanostructure and residual stresses induced by Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility // *Materials Science & Engineering A*. – 2014. – V.613. – P. 274–288.
3. Mordyuk B.N., Karasevskaya O.P., Prokopenko G.I., Khripta N.I.. Ultrafine-grained textured surface layer on Zr–1%Nb alloy produced by ultrasonic impact peening for enhanced corrosion resistance // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – V. 210. – P. 54-61.
4. Mordyuk B.N., Karasevskaya O.P., Prokopenko G.I.. Structurally induced enhancement in corrosion resistance of Zr–2.5%Nb alloy in saline solution by applying ultrasonic impact peening // *Materials Science & Engineering A*. – 2013. – V. 559. – P. 453–461.
5. Panin A. V., Kazachenok M. S., Pochivalov Yu. I., Ivanov Yu. F. and Panina A. A.. The influence of the initial structural state of Armco iron on the ultrasonic treatment effect // *Russian Physics Journal*. – 2009. – V. 52 (1). – P. 85-93.
6. B. Wu, P. Wang, Y. Pyoun et al. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue behaviors of plasma-nitrided S45C steel // *Surface and Coatings Technology* – 2012. – V. 213. – P. 271-277.
7. Panin A. V., Kazachenok M.S., Kozelskaya A.I., Hairullin R.R., Sinyakova E. A. Mechanisms of surface roughening of commercial purity titanium during ultrasonic impact treatment // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – V. 647. – P. 43-50

**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ  
МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ  
ОБРАЗЦОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

*А.А. ПРОЦЕНКО<sup>1</sup>, А.И. ЛОТКОВ<sup>2</sup>, О.А. КАШИН<sup>2</sup>, Д.П. БОРИСОВ<sup>2</sup>, М.Г. ОСТАПЕНКО<sup>2</sup>, А.А.  
НЕЙМАН<sup>2</sup>, К.В. КРУКОВСКИЙ<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [givemefire2012@gmail.com](mailto:givemefire2012@gmail.com)

**INFLUENCE OF PLASMA AND IMMERSION IONIC MODIFICATION ON  
PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF A NICKEL-TITANIUM**

*A.A. PROTSENKO<sup>1</sup>, A.I. LOTKOV<sup>2</sup>, O.A. KASHIN<sup>2</sup>, D.P. BORISOV<sup>2</sup>, M.G. OSTAPENKO<sup>2</sup>,  
A.A. NEUMANN<sup>2</sup>, K.V. KRUKOWSKI<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [givemefire2012@gmail.com](mailto:givemefire2012@gmail.com)

***Annotation.** The paper studies the mechanisms of microstructure formation in surface layers of a medical nickel-titanium (NiTi) alloy modified by plasma immersion implantation of silicon ions. It is shown that the treatment, depending on technological parameters, forms different structural phase states in the surface layers. The modified layers display high microhardness and high adhesion to the material bulk.*

**Введение.** Модификация поверхности различными ионно-плазменными методами в настоящее время широко используется для повышения коррозионной стойкости, сопротивления изнашиванию. Одним из актуальных и перспективных применений ионно-плазменных технологий является их использование для повышения биосовместимости медицинских имплантатов, в частности, внутрисосудистых стентов, которые используются для восстановления просвета кровеносного сосуда при его атеросклеротическом сужении. Однако при стентировании в ответ на имплантацию в сосуд чужеродного материала развивается местная воспалительная реакция, следствием чего является избыточное образование гладкомышечных клеток сосудистой стенки, приводящее к закрытию просвета сосуда и возвращению клинической картины - рестенозу. Развитие рестеноза вызывает необходимость проведения повторных операций по стентированию. Одним из путей предотвращения рестеноза является стимуляция восстановления повреждённого слоя эндотелиальных клеток и образования такого слоя на поверхности стента. Слой эндотелиальных клеток подавляет неконтролируемый рост гладкомышечных клеток [1]. К настоящему времени надёжно показано, что на взаимодействие клеток с имплантатами оказывает влияние химический и фазовый состав поверхностного слоя и его топография [2]. В частности, в работе [3] было установлено, что легирование методом высокодозной ионной имплантации кремнием поверхностного слоя никелида титана способствует пролиферации мезенхимальных стволовых клеток костного мозга крысы. В то же время изменение химического состава и структурно-фазового состояния поверхностных слоёв может в значительной мере изменить их механические свойства. Наиболее опасным является снижение пластичности поверхностных слоёв по сравнению с основным материалом, что может привести к их растрескиванию и отслоению в процессе эксплуатации имплантатов.

**Материалы и методики.** Технология плазменно-иммерсионной ионной имплантации, в отличие от классической ионной имплантации, позволяет вводить раз-

личные легирующие элементы в приповерхностный слой изделий сложной формы, какими являются сосудистые стенты. Плазменно-иммерсионную ионную модификацию поверхности модельных образцов из никелида титана проводили на вакуумно-плазменном технологическом комплексе «СПРУТ», разработанном и изготовленном в Томском государственном университете. Описание конструкции и технологических возможностей данного комплекса приведены в работе [4].

Образцы для исследований из сплава на основе никелида титана с содержанием никеля 50.9 ат.% были вырезаны в виде пластинок квадратного сечения 10×10 мм толщиной 1 мм. Механическую шлифовку поверхности выполняли на шлифовально-полировальной машине SAPHIR 550 с использованием шлифовальной бумаги разной зернистости, после чего проводили электрохимическую полировку в электролите из смеси хлорной и уксусной кислот. Для удаления остатков электролита с поверхности заготовки промывали в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде и высушивали в сушильном шкафу. Подготовленные образцы закрепляли в специальных держателях и размещали на рабочем столе вакуумно-плазменного комплекса. В процессе обработки образцов рабочий стол вращался со скоростью 2 об./мин., с такой же скоростью вращались держатели с образцами вокруг собственной оси.

Для всех использованных режимов начальной стадией была очистка поверхности образцов аргоновой газовой плазмой, генерируемой плазмотроном. На образцы подавали импульсное отрицательное напряжение смещения с частотой 30 кГц со ступенчатым увеличением амплитуды от 50 до 1000 В. Во время очистки идёт бомбардировка поверхности образца ионами аргона, в результате чего происходит распыление загрязнённого поверхностного слоя. При этом образец разогревается до температуры 300 °С. После очистки поверхности образцов включали магнетроны с катодами из кремния, в результате чего в плазме кроме ионов аргона появляются ионы кремния. В настоящей работе были исследованы микроструктура и свойства образцов никелида титана, обработанных по двум технологическим режимам в плазме, содержащей ионы кремния, которые в работе обозначены как режимы 1 и 2. При обоих режимах нагрев образцов при очистке составлял 300 °С. В режиме 1 суммарная мощность магнетронов составила 0.8 кВт, напряжение смещения на образцах при работе магнетронов составляло 160 В, время обработки – 10 минут, при включении магнетронов одновременно работал плазмотрон. В режиме 2 работал 1 магнетрон мощностью 0.2 кВт, напряжение смещения составляло 1000 В, время обработки – 15 минут, при включении магнетрона плазмотрон отключали.

Рентгеноструктурные исследования кристаллической структуры и фазового состава образцов до и после плазменно-иммерсионной ионной обработки проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск) в  $\text{Co-K}_\alpha$  излучении (для отсека  $\beta$ -излучения использовали Fe-фильтр). Для анализа фазового состава, структуры в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга-Брентано) и асимметричные схемы съёмок [5]. Послойный анализ элементного состава образцов NiTi с покрытиями, а также распределение химических элементов по глубине от поверхности образца проводили методом электронной Оже-спектроскопии на приборе «Шхуна-2» (ЦКП НИИЯФ, г. Томск). Структуру и химический состав материала вокруг и внутри царапин анализировали на растровом электронном микроскопе EVO 50 (Zeiss, Германия, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН) с волнодисперсионным спектрометром Oxford Instruments Wave 500.



**Результаты и обсуждение.** На рисунке 1 приведены концентрационные профили распределения основных химических элементов в приповерхностном слое модельных образцов из никелида титана после проведения плазменно-иммерсионной ионной модификации их поверхности по режимам 1 и 2. Видно, что при обработке по режиму 1 (рисунок 1, а) на поверхности образцов сформировался слой практически из чистого кремния толщиной  $\sim 150$  нм. В результате обработки по режиму 2 на поверхности образца покрытие из кремния не формируется, а наблюдается сложное распределение химических элементов, изменяющееся по глубине образца (рисунок 1, б). Максимальная концентрация кремния наблюдается на глубине около 10 нм, затем постепенно уменьшается и на глубине около 110 нм кремний отсутствует. Приведённые результаты свидетельствуют, что при обработке по режиму 1 преобладает осаждение ионов кремния на поверхность образца. При обработке по режиму 2 опережающим процессом становится распыление формирующегося покрытия с поверхности образца, в результате чего химический состав поверхностного слоя формируется за счёт имплантации ионов кремния в решётку никелида титана и их последующей диффузии вглубь образца.

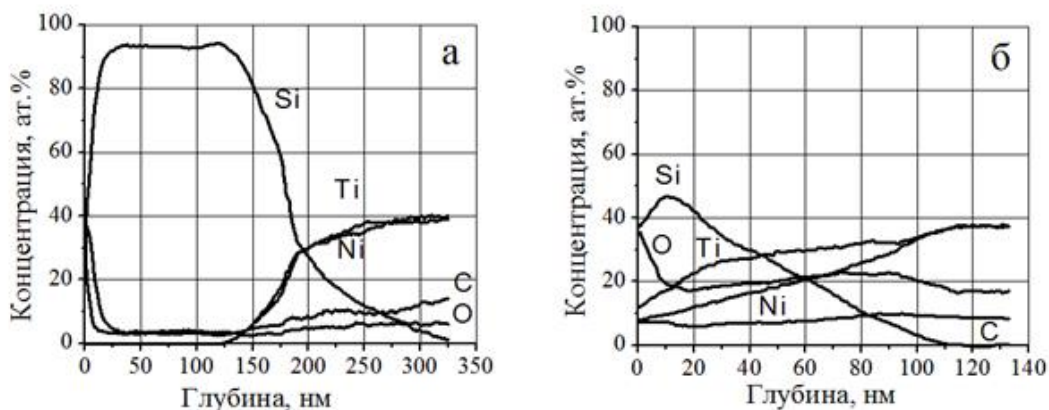


Рисунок 1 - распределение химических элементов в поверхностном слое модельных образцов из никелида титана после проведения плазменно-иммерсионной ионной модификации их поверхности по режимам 1 (а) и 2 (б)

Исследование микротвердости  $H_{\mu}$  проводили при постепенно возрастающих нагрузках, а затем по величине отпечатка определяли глубину проникновения индентора в образец. Результаты этих исследований приведены на рисунке 2. Микротвердость в поверхностном слое исходного образца NiTi (тёмные кружки) при проникновении индентора на глубину 0.5 мкм составляет около 5.5 ГПа, при увеличении глубины анализируемого слоя до 0.75 мкм микротвёрдость резко уменьшается примерно до 2.8 ГПа. При дальнейшем увеличении глубины микротвёрдость слабо изменяется. Высокие значения величины  $H_{\mu}$  в слое до 0.5 мкм в исходных образцах, по-видимому, обусловлены деформационным упрочнением поверхности при механической шлифовке образцов. Действительно, после нагрева исходных образцов ионами аргона в процессе очистки (светлые кружки) значение величины  $H_{\mu}$  на глубине 0.5 мкм значительно снижается ( $H_{\mu} \approx 3.3$  ГПа). Поэтому при анализе изменения микротвёрдости после обработок по режимам 1 и 2 следует проводить в сравнении с данными для образцов после очистки.

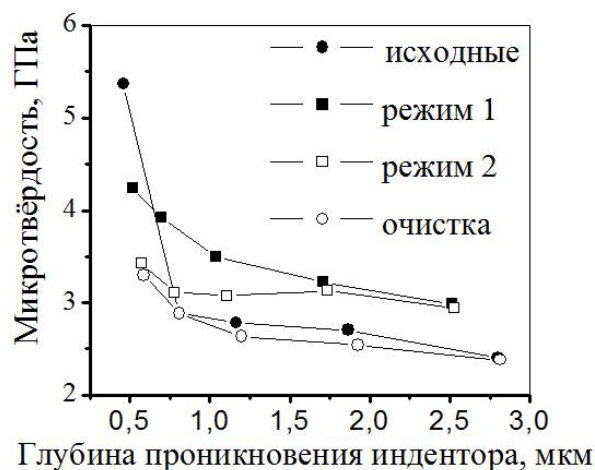


Рисунок 2 - Микротвёрдость образцов TiNi в зависимости от глубины проникновения индентора

В образцах с покрытиями из кремния (режим 1) величина  $H_{\mu}$  (тёмные квадраты) при всех исследованных нагрузках примерно на 25% выше по сравнению с образцами после очистки. Такое повышение микротвёрдости вполне ожидаемое, поскольку микротвёрдость поликристаллического кремния составляет около 9 ГПа и, следовательно, кремниевое покрытие толщиной 150 нм вносит существенный вклад в величину микротвёрдости.

После обработки образцов по режиму 2 значения  $H_{\mu}$  (светлые квадраты) при проникновении индентора на глубину 0,5 мкм незначительно превышают  $H_{\mu}$  для образцов после очистки и слабо изменяются по глубине при всех исследованных нагрузках. При глубине проникновения индентора около 1,7 мкм и больше значения микротвёрдости практически совпадают с таковыми для образцов, обработанных по режиму 1. Полученные результаты можно объяснить следующим. При обработке по режиму 1 до глубин ~1,7 мкм на величину микротвёрдости заметное влияние оказывает наличие твёрдого кремниевого покрытия. При больших глубинах это влияние не превышает 10%, а более высокие значения микротвёрдости по сравнению с микротвёрдостью исходных образцов обусловлены изменением структурно-фазового состояния: увеличения объёмной доли дисперсных выделений фаз  $Ti_3Ni_4$  и  $Ti_4Ni_2(O_2)$ , появления частиц фазы  $SiO_2$ , а также формированием мартенситной R-фазы. Этими же причинами обусловлена и более высокая микротвёрдость образцов, обработанных по режиму 2, по сравнению с исходными образцами.

Таким образом, в результате плазменно-иммерсионной ионной обработки по режимам 1 и 2 на образцах формируются модифицированные поверхностные слои с различным структурно-фазовым состоянием, имеющие повышенную микротвёрдость. Наличие на поверхности изделий слоёв с более высокой микротвёрдостью по сравнению с основным объёмом материала может привести к возникновению опасных концентраторов напряжения на границе раздела модифицированного слоя и основного материала при деформации в процессе эксплуатации. Одним из отрицательных последствий может быть образование трещин в поверхности и отслоение модифицированного слоя.

**Заключение.** Метод плазменно-иммерсионной модификации поверхности образцов сплава на основе никелида титана ионами кремния позволяет формировать поверхностные слои с различным структурно-фазовым состоянием. В зависимости от технологических режимов можно получать либо покрытие из кремния, либо легирование поверхностного слоя. В обоих случаях в поверхности происходит как трансформация структуры никелида титана, так и образование частиц новой фазы SiO<sub>2</sub>. Изменение микроструктуры приводит к повышению микротвёрдости образцов. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод плазменно-иммерсионной ионной модификации для повышения биосовместимости медицинских имплантатов из сплавов на основе никелида титана с организмом человека.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (Соглашение № 14.604.21.0031 от 17.06.2014 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI 60414X0031)*

#### **Список литературы**

1. J. Aoki, P.W. Serruys, H. van Beusekom et al. Endothelial progenitor cell capture by stents coated with antibody against CD34, J. Am. Coll. Cardiol. 45(10) (2005) 1574–1579.
2. T. Ziebart, A. Schnell, C. Walter et al. Interactions between endothelial progenitor cells (EPC) and titanium implant surfaces, Clin Oral Investig. 17(1) (2013) 301-309.
3. L.L. Meisner, A.I. Lotkov, V.A. Matveeva et al. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. In: Advances in Materials Science and Engineering, Hindawi, 2012, Article ID 706094.
4. Д.П. Борисов, К.Н. Детистов, А.Д. Коротаев et al. Вакуумно-плазменный технологический комплекс «СПРУТ» для создания новых нанокompозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий, Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 76(12) (2010) 32-36.
5. L.L. Meisner, M. G. Ostapenko, A.A. Lotkov and A.A. Neiman Surface microstructure and B2 phase structural state induced in NiTi alloy by a high-current pulsed electron beam, Applied Surface Science, V. 324 (2015) 44-52.

### **ТЕРМИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ СВИНЦОВО-ОЛОВЯНИСТОЙ БРОНЗЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ НИКЕЛЕМ**

*Н.С. КЛОЧКОВ<sup>1,2</sup>, Ю.П. ЕГОРОВ<sup>1,2</sup>, С.Е. ШИПОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ИФВТ Кафедра материаловедения и технологии металлов (МТМ)

<sup>2</sup>Томский политехнический университет

E-mail: [freightlinerflc120@mail.ru](mailto:freightlinerflc120@mail.ru)

### **HEAT STRENGTHENING OF LEAD-TIN BRONZE ALLOYED WITH NICKEL**

*N.S.KLOCHKOV<sup>1,2</sup>, U.P.EGOROV<sup>1,2</sup>, S.E. SHCIPOV<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>IFVT Department of materials science and technology of metals (MTM)

<sup>2</sup>Tomsk polytechnic university

E-mail: [freightlinerflc120@mail.ru](mailto:freightlinerflc120@mail.ru)

**Annotation:** Investigate the process of thermal hardening of bronze without heat treatment. Determined phase, which is the cause for age-hardening of the nickel bronze alloy by heat strengthening.

**Введение.** Переменная растворимость компонентов в твердом состоянии дает возможность значительно упрочнять сплавы путем термической обработки.

В настоящее время разработано большое количество сплавов на алюминиевой, медной, железной, никелевой и других основах, у которых можно значительно повысить прочностные свойства путем термической обработки, при этом прочность возрастает в результате дисперсионного твердения после закалки.

Дисперсионно-твердеющие сплавы претерпевают фазовые превращения в твердом состоянии и подвергаются закалке без полиморфного превращения. Закалка, или обработка на твердый раствор, преследует две цели: подготовить сплав к старению и добиться максимальной пластичности для дальнейшей деформации. Как известно при литье в металлическую форму, где присутствует высокая скорость охлаждения, фиксируется структурное состояние сплава, полученная при высокой температуре плавления. Поэтому при высоких скоростях охлаждения существуют условия для создания пересыщенного состояния твердого раствора сплава [1,2]. При данном состоянии старение сплава возможно без проведения операции закалки.

В данной статье рассмотрен процесс термического упрочнения свинцово-оловянистой бронзы, легированной никелем, без применения операции закалки. Данный сплав получен литьем в металлический кокиль, применяя центробежный способ литья.

#### **Методика эксперимента**

Образцы для исследования готовили плавкой из чистых шихтовых материалов (таб. 1)

Таблица 1 - Состав исследуемых образцов

Маркировка сплава	Массовая доля компонентов			
	Cu	Pb	Ni	Sn
БрС1005Н5	80%	10%	5%	5%
БрС10010Н5	75%	10%	5%	10%
БрС10015Н5	70%	10%	5%	15%

Плавку вели на высокочастотной терристорной установке в тигле из силицированного графита. Раскисление осуществляли фосфористой медью в количестве 0,05%. Заливку сплава проводили во вращающиеся металлические формы с вертикальной осью вращения на установке, разработанной сотрудниками кафедры МТМ ИФВТ.

Температура разлива сплава в форму составляла на 130-150°C выше температуры плавления сплава. Температуру контролировали оптическим пирометром ТПТ – 90 фирмы Agema (Швеция) с лазерным наведением.

Термическую обработку материала проводилась в муфельной печи. Время выдержки при выставленной температуре составляло 2 часа. Температура выдержки материала находилась в интервале 250-350°C. Образцы охлаждали на воздухе. Твердость измерялась на твердомере Бринелля ТШ-2.

Анализ микроструктуры выполняли с помощью исследовательского оптического микроскопа AxioObserver A1.m фирмы Carl Zeiss (Германия) и программного продукта AxioVision v.4. Для исследования микроструктуры готовились металлографические шлифы с помощью шлифовальных шкур с различным размером зерна абразива. Окончательную полировку проводили на сукне с применением водного раствора окиси хрома. Структуру выявляли травлением образцов концентрированной соляной кислотой.

Фазовый рентгеновский анализ осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН-3, оснащенного компьютером. Качественный фазовый состав определялся сравнением штрих-кодов, соответствующих им межплоскостным расстоянием  $dhkl$  аналогичных параметров известных веществ. Съемка проводилась в излучении  $CoK\alpha$  ( $\lambda=1,7902\text{Å}$ ), при напряжении анода 30кВ, силе тока 30мА и интервале углов  $2\theta$  от 5 до  $150^\circ$ .

#### Результаты исследования

На рис.1,2,3 представлена структура свинцово-оловянистой бронзы, легированной 5% никеля. Структура данной бронзы представляет собой в основе дендриты  $\alpha$ -твердого раствора олова и никеля в меди, между которыми расположены включения свинца.

При содержании в бронзе 5% Sn (рис.1), эвтектоид ( $\alpha$ +химическое соединение  $Cu_{31}Sn_8$ ) не представлен в структуре материала. Это можно объяснить неравномерной кристаллизацией и как следствие неравномерное распределение элементов в сплаве. Наличие эвтектоида возможно для неравновесной кристаллизации при содержании Sn от 7% [3].

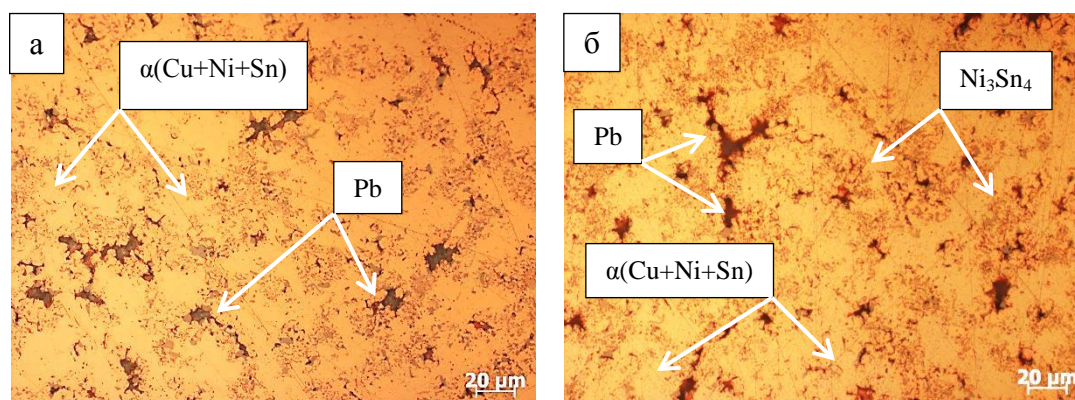


Рисунок 1 - Образец БрС10О5Н5: а) при температуре 20°C б) выдержка 2 часа при температуре 300°C

Структура бронзы, содержащей до 15% Sn (рис.2,3) состоит из дендритов  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектоида. Свинец в структуре представлен компактными включениями, которые располагаются по границам дендритов в местах выделения эвтектоида.

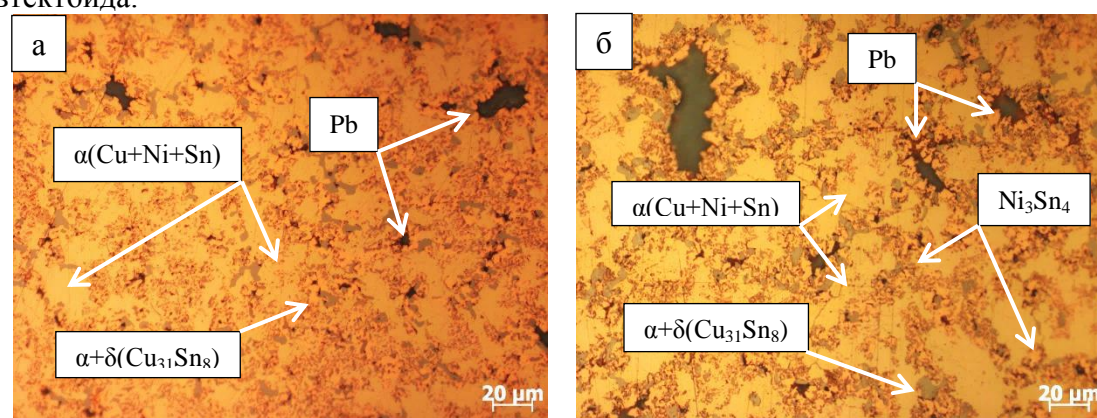


Рисунок 2 - Образец БрС10О10Н5: а) при температуре 20°C б) выдержка 2 часа при температуре 300°C



Для образцов было проведено старение с шагом нагрева 25°C и временем выдержки 2 часа для каждой температуры. При нагреве до 300°C и выдержки 2 часа в структуре наблюдается четкое выделение значительного количества частиц новой фазы (рис.3б). Как показал рентгеноструктурный анализ, данная фаза является химическим соединением Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>.

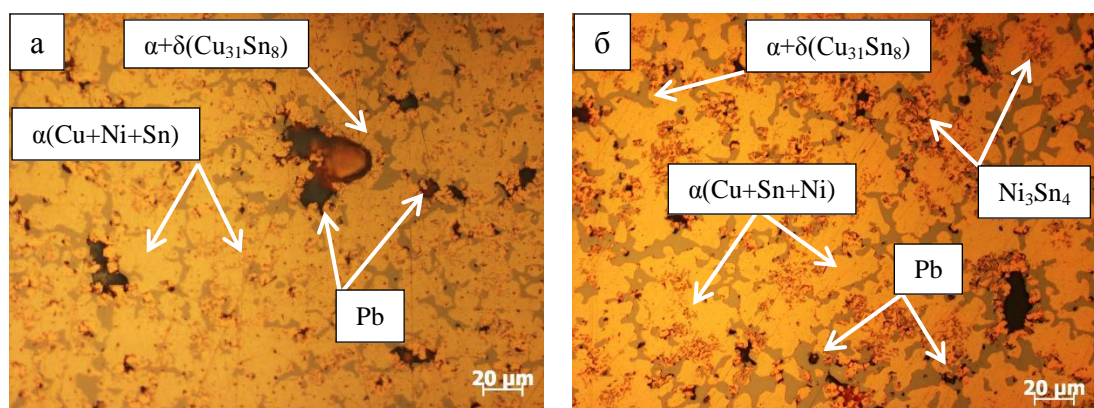


Рисунок 3 – Образец БрС10О15Н5: а) при температуре 20°C б) выдержка 2 часа при температуре 300°C

После каждой выдержки замерялась твердость образцов. Значения твердости представлены в таблице 2. Как показывают результаты измерений, рост твердости происходит с увеличением температуры. При температуре 300°C наблюдается максимальные значения твердости для исследуемых сплавов. Затем с повышением температуры твердость падает.

Таблица 2 – Значение твердости

Температура выдержки, °C	БрС10О5Н5	БрС10О10Н5	БрС10О15Н5
	Твердость, НВ	Твердость, НВ	Твердость, НВ
20	84,9	101	129
250	95	121	138
275	95	129	148
300	95	138	148
325	89,7	129	121

### Обсуждение результатов

Как известно, способность меди образовывать твердые растворы с легирующими элементами значительна, т.е. другие металлы хорошо растворяются в меди. При высокой температуре олово и никель растворяются в меди. Во время быстрого охлаждения, в нашем случае при литье в металлическую форму, химические соединения не успевают выделиться из медной основы. Таким образом, создается условие для термического упрочнения сплава [1,2]. При нагреве во время старения происходит процесс распада твердого раствора. Как показано на рис.3б и подтверждается фазовым рентгеновским анализом, выделяется фаза Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. Дисперсные частицы,

возникающие в твердом растворе в процессе выдержки после закалки, препятствуют скольжению дислокаций при деформировании, чтоб преодолеть их действие требуется затратить больше энергии или приложить большое усилие. Это приводит к повышению прочности и твердости. Как показывает таблица 2, рост твердости наблюдается с увеличением температуры. При температуре 300°C наблюдается максимальные значения твердости для исследуемых сплавов. Затем с повышением температуры твердость падает, что указывает на рост размера дисперсных частиц.

В результате данной работы можно сделать следующие выводы:

1. Высокая скорость охлаждения при литье в металлическую форму способствует образованию условий для проведения старения без операции закалки
2. Термоупрочнение свинцово-оловянистой бронзы, легированной никелем происходит за счет выделения химического соединения  $Ni_3Sn_4$

#### Список литературы

1. Металловедение и термическая обработка стали: Справ. изд. – 3-е изд./ Под ред. Бернштейна М.Л., Рахштадта А.Г., Металлургия, 1983. 352 с.
2. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф., Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
3. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. 2-е изд. Изд-во Металлургия, 1970. – 364

### ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ХРОМА С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ И НАНО - СТРУКТУРОЙ

*М.В. ПЕРОВСКАЯ, И.М. ПОЛЕТИКА, Т.А. КРЫЛОВА*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики  
прочности и материаловедения СО РАН

[mv\\_perovskaya@inbox.ru](mailto:mv_perovskaya@inbox.ru)

### ELECTRON BEAM CLADDING OF A COATINGS WITH A ULTRADISPERSIVE AND NANOSTRUCTURE ON THE BASIS OF CHROME CARBIDE

*M.V. PEROVSKAYA, I.M. POLETIKA, T.A. KRYLOVA*

*Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy  
of Sciences*

[mv\\_perovskaya@inbox.ru](mailto:mv_perovskaya@inbox.ru)

*Annotation.* Wear – and corrosion resistant coatings with satisfactory plasticity and a ultradispersive and nanostructure have been obtained by electron accelerator of powder mixtures chrome carbide with chrome and titanium carbide. Due to the investigation the coating structure and its phase composition the effect of wear resistance and plasticity increase has been studied. This effect is due to a modifying influence of titanium carbide.

**Введение.** Цель работы - получить на низкоуглеродистой стали Ст3 износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия с ультрадисперсной структурой методом наплавки в пучке релятивистских электронов с использованием для наплавки смеси



порошков хрома с карбидом хрома и введением в наплавочную смесь карбида титана в качестве модификатора.

Наплавку осуществляли на ускорителе электронов ЭЛВ 6. Пучок электронов с энергией  $U = 1,4$  МэВ и мощностью до 100 кВт выводили в атмосферный воздух. При токах пучка  $I = 25$  и 40 мА скорость перемещения образца под пучком  $V$  меняли в интервале 0,5-1,2 см/с. При этом плотность энергии излучения  $W$  на образце менялась в пределах 5,6 -14 кДж/см<sup>2</sup>. На сталь Ст3 наплавляли однослойные покрытия с использованием для наплавки смеси порошков карбида хрома  $Cr_3C_2$  с хромом и карбидом титана TiC.

Ранее нами были проведены эксперименты по наплавке на сталь Ст3 смесей порошков карбида хрома с чистым хромом в различных весовых соотношениях [1, 2]. Показано, что наиболее эффективные бифункциональные покрытия получают при наплавке на сталь порошковой смеси карбида хрома  $Cr_3C_2$  и хрома в весовом соотношении 2:1. Износостойкость покрытия составляет 8,5. При этом в наплавленном слое протекает дендритно-ячеистая кристаллизация и образуется структура, состоящая из зерен твердого раствора и эвтектики. По данным рентгеноструктурного анализа зерна дендритов и основа эвтектики представляют собой чистый аустенит. В эвтектике обнаружены два типа карбидов –  $Cr_7C_3$  и  $Cr_{23}C_6$ . Согласно этим данным, основной упрочняющей фазой в структуре является карбид  $Cr_7C_3$ , который образует пластинчатые выделения в эвтектике. Наноразмерные (15-25 нм) частицы карбида  $Cr_{23}C_6$  расположены по границам пластин  $\gamma$ - фазы и карбидов  $Cr_7C_3$ . Обнаружено незначительное количество соединений CrC и  $Cr_3C_2$ .

Дальнейшее повышение износостойкости было достигнуто путем измельчения структуры покрытия за счет введения в наплавочную смесь модификатора карбида титана TiC. Первоначально проверили способность данного карбида измельчать структуру при формировании наплавленных в пучке релятивистских электронов покрытий. Для этого на сталь Ст3 наплавляли чистый карбид титана. В результате наплавки была сформирована ультрадисперсная заэвтектическая структура, содержащая многочисленные дисперсные включения карбида титана в виде избыточной фазы. Основа слоя представляет собой аустенитно-мартенситную структуру. Износостойкость покрытий достигает 13,3.

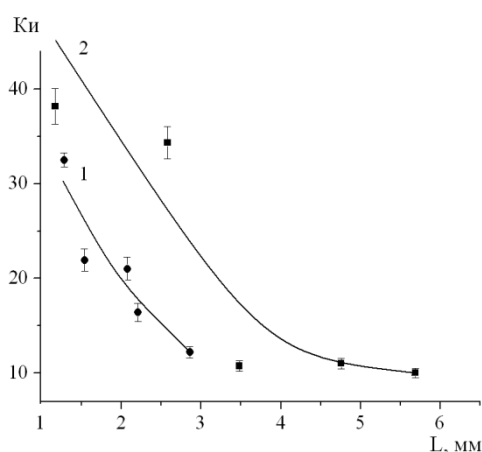


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента износостойкости  $K_i$  от глубины переплавленного слоя  $L$

На следующем этапе эксперимента на сталь Ст3 при двух токах пучка – 25 и 40 мА наплавляли смесь порошков  $Cr_3C_2 + Cr + TiC$ , толщиной от 1 до 6 мм. Изменение износостойкости в зависимости от глубины переплавленного слоя  $L$  приведено на рисунке 1. Наблюдаются две зависимости, соответствующие двум токам - 40 и 25 мА. В области малых значений удельной поверхностной энергии  $W$  износостойкость покрытий достигает аномально высоких значений: 33 – 38. С увеличением удельной поверхностной энергии излучения и толщины слоя наплавки твердость и износостойкость уменьшаются. Изменение твердости и износостойкости в слое определяется структурой и фазовым составом слоя. Структура наплавки состоит из

зерен твердого раствора окруженных областями эвтектики. На рентгенограммах фиксируются интенсивные линии карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , соединения которого заключены в аустенитно-мартенситную матрицу с преобладанием аустенитной фазы. Соединения карбида титана присутствуют на рентгенограммах в виде слабых рефлексов, очевидно, ввиду их высокой дисперсности. Высокие значения твердости и износостойкости связаны с выделением карбидов и образованием износостойкой аустенитной фазы в основе слоя. Наблюдаемый эффект резкого увеличения износостойкости в начале интервала энергий  $W$  обусловлен существенным измельчением структуры. Для каждого из токов при малых значениях удельной поверхностной энергии излучения образуется ультрадисперсная доэвтектическая дендритная структура (рисунок 2), в которой степень дендритной неоднородности и размер зерна существенно меньше, чем в случае наплавки без добавления модификатора. Кроме того, при добавлении TiC в наплавочную смесь получаемая структура становится более равноосной.

Более подробное исследование структуры и фазового состава покрытий произведены методом электронной микроскопии. В слое образуется эвтектика пластинчатого типа, в которой выявлено два вида карбидов хрома:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_3\text{C}_2$ . Во втором случае на электронограммах выявляются тяжёлые рефлексов карбидной фазы, что свидетельствует о переменном составе включений. Переменность состава включений связана с тем, что часть пластин карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  распадается с выделением внутри себя других карбидов овальной формы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Карбиды титана TiC обнаруживаются в виде включений глобулярной формы, расположенных в основном по границам зерен. Размеры частиц меняются в пределах микрометра. Анализ электронограмм позволяет выявлять в зернах твердого раствора и в металлической составляющей эвтектики рефлексыв  $\alpha$  и  $\gamma$ -железа и рефлексыв карбида титана. Внутри областей  $\alpha$ -фазы наблюдается дислокационная субструктура со скалярной плотностью дислокаций  $6,1 \cdot 10^{10}$ .



Рисунок 2 - Структура слоя, наплавленного смесью  $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr} + \text{TiC}$  при токе пучка  $I = 40\text{mA}$   
 $W = 5,60 \text{ кДж/см}^2$

Участки с хаотическим распределением дислокаций чередуются с участками фрагментированной дислокационной структуры (субзеренной), о чем свидетельствует квазиколецовое строение микроэлектронограмм, и с участками нанозерен. Размеры нанозерен колеблются от 30 до 100 нм. Это мелкие обособленные кристаллиты, разделенные между собой большеугловыми границами. Во всех перечисленных видах структур внутри  $\alpha$ -фазы обнаруживаются включения наноразмерных карбидов титана TiC – показаны стрелками на рисунке 3 а, б. На рисунке 3в приведена микроэлектронограмма от карбида TiC. Размеры частиц карбидов титана на границах нанозерен изменяются в пределах 50–75 нм, а на границах субзерен и на отдельных дислокациях 10-20 нм. Причиной образования дисперсной зеренной, нанозеренной и субзеренной структуры является выделение мельчайших карбидов титана TiC, которые служат как центрами кристаллизации, так и центрами образования субзерен.



Рисунок 3 - Электронно-микроскопическое изображение нанокристаллической структуры в слое, стрелками указаны наноразмерные выделения карбидов титана (а, б); микроэлектронограмма от наноразмерного карбида TiC (в)

В результате испытаний образцов с покрытиями на изгиб при наплавке смесью  $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}$  при приложении нагрузки покрытия легко разрушаются прочность покрытия низкая, угол изгиба -  $3-5^\circ$ . Металлографическая картина разрушения свидетельствует об образовании одной магистральной трещины, которая развивается очень быстро через всю толщу покрытия. Заходя в основной металл, магистральная трещина разветвляется на несколько мелких трещин, в том числе и вдоль границы раздела с основным металлом, которые тормозятся, приводя к значительной пластической деформации.

После модифицирования слоев предельная деформация и прочность до разрушения образцов с покрытиями заметно увеличиваются, угол их изгиба достигает  $9-11^\circ$ . Слой наплавки становится более пластичным. В начале интервала значений энергий излучения появляются одна или две трещины, состоящие из множества мелких спиралевидных трещин, соединенных между собой перемычками. С увеличением энергии излучения трещины становятся более тонкими и извилистыми и тормозятся либо на границе раздела слоев, либо уже в материале покрытия.

Результаты испытаний на коррозионную стойкость показали, что во всех случаях испытаний коррозионная стойкость покрытий достигает высоких значений, приближаясь к коррозионной стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Коррозионная стойкость слоев наплавки зависит от содержания хрома в твердом растворе, из которого он легко переходит на поверхность металла, образуя там защитную оксидную пленку.

Таким образом, в результате введения в наплавленный слой модифицирующей присадки в виде карбида титана удалось получить бифункциональные покрытия с аномально высокой износостойкостью, удовлетворительной пластичностью и коррозионной стойкостью, приближающейся к коррозионной стойкости нержавеющей стали.

#### Список литературы

1. Полетика И.М., Иванов Ю.Ф., Голковский М.Г., Перовская М.В. Структура и свойства покрытий, полученных электронно-лучевой наплавкой вне вакуума // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 6. – С. 48–56.
2. Полетика И.М., Иванов Ю.Ф., Голковский М.Г., Крылова Т.А., Перовская М.В. Структура и свойства коррозионно-стойких покрытий, полученных ме-

тодом электронно-лучевой наплавки в атмосфере воздуха // МиТОМ. – 2009. – № 12. – С. 33–39.

### **ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ИОНОВ Zr НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОЙ СТАЛИ**

Я.С. ЖАРИКОВ<sup>1</sup>, С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, И.В. ВЛАСОВ<sup>1,2</sup>, П.О. МАРУЩАК<sup>3</sup>, В.П. СЕРГЕЕВ<sup>1,2</sup>,  
Б.Б. ОВЕЧКИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

<sup>3</sup>Тернопольский национальный технический университет имени Ивана Пулюя

E-mail: [lans\\_yarik@mail.ru](mailto:lans_yarik@mail.ru)

### **INFLUENCE OF HIGH-INTENSITY TREATMENT BY IONS Zr BEAM ON IMPACT STRENGTH OF HEAT-RESISTANT STEEL**

Y.S. ZHARIKOV<sup>1</sup>, S.V. PANIN<sup>1,2</sup>, I.V. VLASOV<sup>1,2</sup>, P.O. MARUSHCHAK<sup>3</sup>, V.P. SERGEEV<sup>1,2</sup>,  
B.B. OVECHKIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

<sup>3</sup>Ternopol National Technical University

E-mail: [lans\\_yarik@mail.ru](mailto:lans_yarik@mail.ru)

***Annotation** Surface modification of heat-resistant 12Cr1MoV steel carried out with the use of high-intensity Zr ion beam has been conducted. It was revealed that the treatment gives rise to the formation of the softened modified surface layer. The effect of Zr ion beam irradiation onto impact toughness at ambient, increased and high temperatures of 20°C, 375°C and 600°C, and as well as analysis of loading diagrams "load vs. deflection" has been carried out. The analysis and discussion of the obtained results have been performed.*

**Введение.** Одним из эффективных и широко распространенных методов модификации поверхности, повышения прочностных характеристик поверхностных слоев металлов и сопротивления усталостному разрушению является ионная имплантация. В ИФПМ СО РАН разрабатывается высокоэффективный метод, основанный на вакуумно-дуговой ионно-плазменной обработке, позволяющий при облучении высокоинтенсивным потоком ионов металлов модифицировать структуру поверхностного слоя материала на глубину несколько микрометров, что существенно выше по сравнению с традиционными режимами имплантации. Представляет научный и практический интерес провести исследование влияния обработки высокоинтенсивным потоком ионов на изменение структуры и ударной вязкости конструкционной стали 12Х1МФ, как одной из ключевых механических характеристик.

В качестве материала исследований использовали теплостойкую сталь 12Х1МФ, которая характеризуется высокой пластичностью и должна обеспечивать длительное сохранение структуры и механических свойств в условиях высоких температур (до ~580 °С). Высокая вязкость данной стали позволяет предотвращать возможные аварийные ситуации, связанные с хрупким разрушением и воздействием

ударных нагрузок, которые могут иметь место при эксплуатации элементов энергетического оборудования [1].

В качестве материала для обработки был использован цирконий. Предварительные технологические исследования показали, что облучение ионами Zr приводит к образованию высокопрочных интерметаллидных фаз и карбидов циркония, реализующих дисперсное упрочнение. Их наличие должно сдерживать развитие деформационных процессов в поверхностном слое и приводит к повышению коррозионной стойкости, что является критичным фактором для сталей, эксплуатируемых в агрессивных средах [2-4].

Ранее были проведены исследования образцов в исходном состоянии и после обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr при статическом и циклическом растяжении. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что у образцов после обработки наблюдается повышение предела прочности на 15 %, а усталостной долговечности в 2-3 раза. При этом, в результате ионного облучения Zr происходит модификация структуры не только поверхностного слоя, но и в объеме образца [5]. Однако влияние такой обработки на сопротивление разрушению при ударном нагружении не было исследовано. В связи с этим цель работы заключалась в исследовании влияния обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr на структуру и ударную вязкость теплостойкой стали 12Х1МФ.

**Материал и методика исследований.** Образцы стали 12Х1МФ для испытаний вырезали из фрагмента трубы, после чего подвергали стандартной термообработке [6]. Для испытаний на ударную вязкость изготавливали образцы размером 55×10×8 мм в соответствии с ГОСТ 9454. Испытания проводили при 3-х температурах: комнатной - 20 °С, повышенной - 375 °С и высокой - 600 °С (аналогично исследованиям, проведенным авторами ранее в [7]).

Обработку образцов высокоинтенсивным потоком ионов проводили с помощью сильноточного вакуумно-дугового источника металлических ионов на установке УВН-0,2 «Квант» [8]. По уточненным данным пирометрического контроля во время обработки поверхностный слой образца испытывал кратковременный нагрев до температур порядка 600...900 °С. Однако, за счет вращения относительно ионного источника, образцы лишь периодически попадали под действия пучка, что позволило исключить их непрерывный нагрев (происходивший именно в момент их взаимодействия с ионным пучком) и вызванное этим разупрочнение (отпуск). В определенной степени можно говорить, что помимо облучения, образцы испытывали циклическое термическое воздействие, что должно было привести к структурным изменениям далеко за пределами тонкого поверхностного слоя, куда способны проникнуть ионы циркония.

Испытания на ударную вязкость проводили на маятниковом копре с инструментированном бойком Instron 450 МРХ. Измерение микротвёрдости выполняли на приборе ПМТ-3. Оже-спектроскопию образцов проводили на установке «Шхуна-2». Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.

**Элементный состав.** По данным Оже-спектроскопии построен график зависимости концентрации химических элементов от глубины измерения (рис. 1, а). Видно, что в поверхностном слое глубиной до 0,2 мкм преобладает Zr. В целом, глубина проникновения Zr не превышает 0,6 мкм.



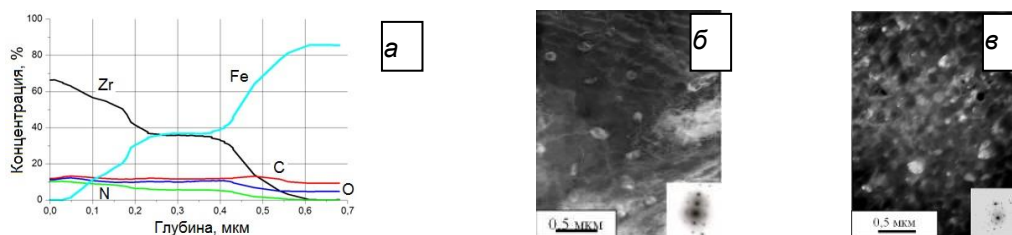


Рисунок 1 - График зависимости концентрации химических элементов (а); электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя стали 12Х1МФ (тёмное поле): б) в состоянии поставки; в) после облучения

Эти данные хорошо согласуются с результатами оценки толщины модифицированного слоя, определённой оптическим методом (0,5 мкм) при изучении канавки трения (царапания) на поверхности образца. Небольшое содержание азота (до 10 %), глубина проникновения которого также не превышает 0,6 мкм, наиболее вероятно связано с его остаточным содержанием в вакуумной камере установки, где ранее проводилось азотирование. Наличие кислорода в поверхностном слое может быть вызвано нагревом и окислением образца в процессе облучения. Представляет интерес наличие площадки с постоянным и одинаковым содержанием железа и циркония на глубине 0,2-0,4 мкм. Возможно, в данной области произошло образование равновесных интерметаллидных соединений.

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Структура поверхностного слоя стали в исходном состоянии представлена крупными ферритными зёрнами с включениями цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), средний размер которых составляет 120 нм (рис. 1, б). Тонкая структура стали после облучения потоком ионов Zr на глубине до 0,6 мкм представлена интерметаллидными фазами системы Fe-Zr ( $\text{FeZr}_2$ ,  $\text{FeZr}_3$ ), а также карбидами циркония размером порядка 100...150 нм (рис. 1, в).

**Металлография.** Исследование микроструктуры образцов обоих типов, в том числе после испытаний при различных температурах (рис. 2), показало, что при повышении температуры испытаний размер зерна в образцах в исходном состоянии не меняется и составляет порядка  $27 \pm 3$  мкм, что хорошо согласуется с теплостойким «статусом» исследуемой стали. В облученных образцах фиксируется снижение размера зерна в сердцевине (рис. 3), что наиболее вероятно вызвано развитием процессов перекристаллизации, в результате термическим воздействием при облучении.

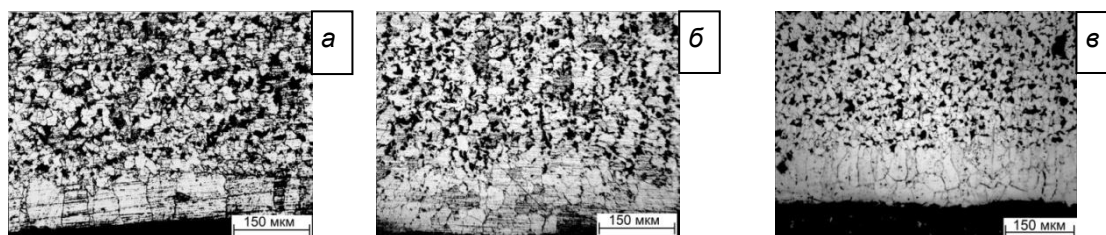


Рисунок 2 - Оптические изображения поперечного сечения образцов после облучения при температуре испытаний 20 °С (а); 375 °С (б) и 600 °С (в); модифицированная поверхность расположена внизу фотографии

Толщина модифицированного поверхностного слоя, состоящего из ферритных зёрен, составляет ~150-200 мкм, что аналогично изменениям, произошедшим в тонких образцах (толщиной 1 мм) для статических и циклических испытаний [5].

Средний размер зерна в модифицированном поверхностном слое составляет  $28 \pm 3$  мкм, что близко по значению к образцам в состоянии поставки. Дополнительно отметим, что многие зерна являются неравноосными и ориентированы параллельно направлению облучения (рис. 2). Это может быть вызвано высокой температурой нагрева поверхностного слоя в процессе обработки, а также высокой скоростью теплообмена при циклическом нагреве. При этом в модифицированном поверхностном слое не выявляется наличие перлитной фазы. Развитие высоких температур в поверхностном слое при облучении привело к частичному растворению и удалению углерода в стали. Можно ожидать, что карбидообразующие элементы в этом случае должны диффундировать в нижележащие слои.

**Микротвёрдость.** Проведено измерение микротвёрдости с поверхности и в поперечном сечении образцов в состоянии поставки и после облучения. Как показано выше, повышение температуры испытаний для образцов без обработки не привело к заметным изменениям структуры и размера зерна, однако при этом наблюдается снижение микротвёрдости в среднем на 100 МПа, что может быть связано с незначительной релаксацией внутренних напряжений в результате нагрева.

У всех образцов после облучения, при измерении в поперечном сечении, выявлено снижение значений микротвёрдости в поверхностном слое на глубину порядка 200 мкм, что хорошо совпадает с данными металлографии. Однако на большей глубине (200...1500 мкм) наблюдается упрочнение вследствие термического влияния при облучении. Распределение температуры по образцу в процессе облучения было неоднородным с максимумом в поверхностном слое. Можно предположить, что температуры, развивающиеся на глубине 200...1500 мкм и фазовый наклёп вследствие термоциклирования, способствовали перекристаллизации и упрочнению данного объёма образца. Это также подтверждается зависимостью между измерением среднего размера зерен и микротвёрдостью в поперечном сечении образца после облучения (рис. 3). Таким образом, основным фактором, влияющим на изменение структуры, микротвёрдости и размера зерна, является термическое воздействие в процессе обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr.

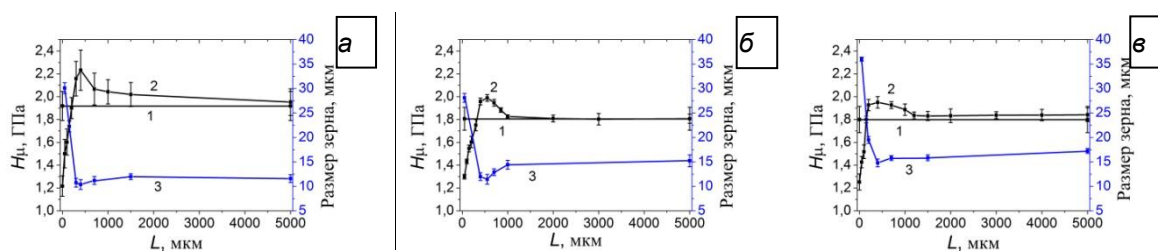


Рисунок 3 - Графики зависимости микротвёрдости и среднего размера зерна от глубины; температура испытаний - а) 20°C; б) 375°C; в) 600°C; 1–образец в исходном состоянии; 2–после обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr; 3–средний размер зерна образца после облучения

Для образцов без облучения нагрев в процессе проведения испытаний на ударную вязкость не привёл к существенному снижению микротвёрдости. В то время как для образцов после обработки повышение температуры испытаний, привело к снижению максимальной микротвёрдости на глубине  $\sim 500$  мкм (рис. 3). Очевидно что, нагрев во время испытаний сопровождался релаксационным процессом, который привел к снижению микротвёрдости. Для модифицированного поверхностного слоя глубиной до 150 мкм нагрев в процессе испытаний не оказал существенного



влияния, так как данный слой уже подвергался нагреву в процессе облучения (600...900 °С), поэтому более низкие температуры (375...600 °С) не привели к заметному изменению свойств.

На основании полученных результатов была предложена схема формирования слоистой макроструктуры в образцах стали 12Х1МФ после облучения (рис. 4, б). Она состоит из а) тонкого (0,5...0,6 мкм) поверхностного слоя, содержащего интерметаллидные соединения железа с цирконием и карбиды Zr; б) слоя ферритных зёрен (на глубину до 200 мкм); в) упрочнённого слоя глубиной от 200 до 1500 мкм, для которого, по мнению авторов, характерно повышенное содержание диффундировавших из поверхностного слоя при облучении карбидообразующих элементов; г) сердцевины, имеющей феррито-перлитную структуру.

**Испытание на ударную вязкость.** Испытание образцов проводили при температуре 20 °С, 375 °С и 600 °С (рис. 4). Определена их ударная вязкость *KCV* (табл. 1), которая для облученных образцов в зависимости от температур испытаний снижается на 5...40 %. Рассмотрим механизмы деформирования и последующего разрушения модифицированной стали 12Х1МФ при различных температурах.

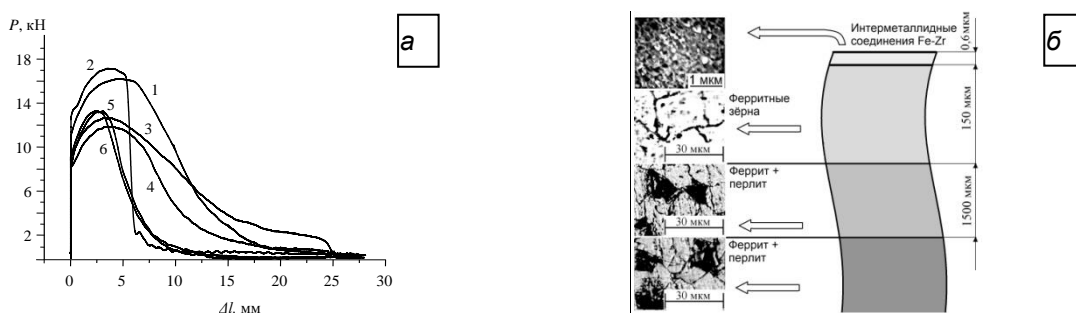


Рисунок 4 - а) диаграмма ударного нагружения в координатах «нагрузка - перемещение»; 1), 3), 5) образцы без обработки, 2), 4), 6) после облучения; температуры испытаний: 20 °С (1,2); 375 °С (3,4); 600 °С (5,6); б) схема сформированной слоистой макроструктуры

Таблица 1. Результаты испытания образцов стали 12Х1МФ на ударную вязкость

$T, ^\circ\text{C}$	$KCV$ образцов без обработки, Дж/см <sup>2</sup>	$KCV$ образцов после облучения, Дж/см <sup>2</sup>
20	226	130 (↓ 40 %)
375	190	152 (↓ 20 %)
600	99	94 (↓ 5 %)

**Температура испытаний  $T=20$  °С.** Наибольшее снижение ударной вязкости наблюдается при комнатной температуре, что объясняется охрупчиванием материала сердцевины в результате облучения (что согласуется с данными измерения микротвёрдости), а, следовательно, снижением энергоёмкости распространения трещины при динамическом нагружении [9].

**Температура испытаний  $T=375$  °С.** Как и при комнатной температуре испытаний, модификация приводит к более быстрому распространению трещины на этапе её роста, однако нагрев до температуры 375 °С повышает вязкость и снижает охрупчивание, вызванное облучением. В результате сокращается разрыв в значениях ударной вязкости между образцами в исходном состоянии и после облучения.

**Температура испытаний  $T=600$  °С.** Процесс пластической деформации при ударном нагружении облученного образца носит менее гомогенный характер, как с точки зрения ее распределения по образцу, так и по микромеханизмам деформирования и разрушения. Нагрев до 600 °С образцов после облучения сопровождается отпуском стали и приводит к повышению вязкости, что не сопровождается охрупчиванием, проявляющимся при меньших температурах испытаний.

**Заключение.** В результате обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr образцов стали 12X1МФ толщиной 10 мм модификация структуры протекает по всему поперечному сечению. Глубина проникновения Zr не превышает 0,6 мкм, при этом в данном слое формируются интерметаллидные соединения Fe-Zr, а также карбиды Zr. В слое толщиной до 200 мкм наблюдается снижение микротвёрдости, в то время как на глубине порядка 200...1500 мкм она оказывается несколько выше, чем в необлученном образце. Данные изменения микротвёрдости, в первую очередь связаны с изменениями размера зерна вследствие термического влияния при облучении.

Показано, что при комнатной температуре испытаний ударная вязкость в образце, подвергнутом облучению, снижается на 40 %, что связано с упрочнением/охрупчиванием материала сердцевины по сравнению с необработанной сталью. Это обусловлено меньшей энергоемкостью роста трещины. При повышении температуры до 375 °С и 600 °С различия в значениях ударной вязкости постепенно снижаются, что связано с общим снижением несущей способности стали в обоих состояниях по мере нагрева, а также повышением сопротивления распространению трещины в облученном образце вследствие отпуска материала сердцевины, что выявляется по данным снижения там микротвёрдости. Таким образом, обработка потоком ионов Zr не приводит к существенному снижению ударной вязкости теплостойкой стали 12X1МФ при рабочих температурах.

#### **Список литературы**

1. Смирнов А.Н. Исследование микроструктуры и фазового состава стали 12X1МФ после длительной эксплуатации // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2004. – № 2 (39). – С. 67-72.
2. Аргынов А.Б., Жубаев А.К., Русаков В.С. и др. Мессбауэровские исследования термически индуцированных фазовых превращений в слоистой системе Fe-Zr. // ФММ. – 2008. – т.105. – №2. – С.182-190.
3. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск.: Издательство ТПУ, 2008. – 276 с.
4. Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике. Труды конференции 14-19 июня 1999 г., г. Алушта, Крым. ВАНТ. 1999. – 137 с.
5. Панин С.В., Власов И.В., Сергеев В.П. и др. Повышение усталостной долговечности образцов стали 12X1МФ наноструктурированием поверхности ионным пучком  $Zr^+$ . Часть 2. Исследование деформации и разрушения на мезомасштабном уровне // Физ. мезомех. – 2014. – Т. 17. – №4. – С. 97-110.
6. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. Марочник сталей и сплавов. 2-е изд., доп. и испр. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.
7. Ясний П.В., Марущак П.О., Панин С.В. и др. Влияние температуры на характер ударного разрушения феррито - перлитной стали 25X1М1Ф // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т.13. – №4. – С. 73-84.

8. Сергеев В.П. Модификация поверхностных слоев высокопрочных сталей композиционными ионными пучками. Нанесение наноструктурных покрытий // Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Отв. ред. ак. В.Е.Панин. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2006. – Гл.10. – С. 363-403.
9. Yasniy O., Vuherer T., Yasniy V., et. al. Mechanical behaviour of material of thermal power plant steam superheater collector after exploitation // Engineering Failure Analysis. – 2013. – Vol.27. – P. 262-271.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ WC-Co ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

*А.М.КАСТЕРОВ*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

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

### INVESTIGATION OF THE EFFECT OF LASER TREATMENT ON THE CRACK RESISTENCE OF CERAMIC COATINGS WC-Co SUBJECTED TO THERMAL LOADING

*A.M. KASTEROV*

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

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

*Annotation.* The influence of laser radiation on the surface morphology, structure and phase composition, mechanical properties and adhesive strength of the coatings based on WC, caused by cold thermal spraying. The regularities of cracking and chipping WC coatings deposited on a substrate of stainless steel SUS304, during thermal cycling, impact and laser processing is set to fracture these coatings.

**Введение.** При высокой индустриализации современного общества, все острее становится необходимость использования возобновляемых источников энергии, а так же необходимость совершенствования имеющихся технологий. В частности, для вывода технологии параболических коллекторов солнечной энергии на новый уровень необходимо создать покрытие на абсорбер коллектора с более высокой светопоглощающей способностью, устойчивое к высоким температурам и воздействию окружающей среды.

Одним из перспективных методов нанесения селективных поглощающих покрытий является газотермическое напыление. Данный процесс включает в себя нагрев, [диспергирование](#) и перенос [конденсированных частиц](#) распыляемого материала газовым или плазменным потоком для формирования на подложке слоя нужного материала. Он широко используется для нанесения покрытий на основе WC, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoSi<sub>2</sub>. Преимуществом данной технологии является ее относительная простота и дешевизна, возможность наносить покрытия на детали сложной формы и большой площади из любого материала. В ряде исследований предлагается проводить дополнительную лазерную обработку газотермических покрытий с целью существенного увеличения их коэффициента поглощения. Варьирование мощности лазерного излучения и скорости перемещения лазерного луча вдоль обрабатываемой поверхности позволяет в широких пределах изменять шероховатость

поверхности и микроструктуру светопоглощающих покрытий, существенным образом понижая их отражательную способность. В связи с вышесказанным целью работы является исследование влияние лазерного излучения на морфологию поверхности, структуру, фазовый состав и механические свойства покрытий на основе WC, нанесенных методом холодного газотермического напыления.

**Методика эксперимента.** В качестве материала для подложек использовали сталь марки SUS-304. Образцы были изготовлены в форме пластин размером 20 мм × 20 мм × 5 мм. Покрытия WC-Co наносили методом высокоскоростного газопламенного напыления. Толщина покрытий WC-Co составляла 300 мкм. Часть образцов была подвергнута лазерной обработке.

Морфологию поверхности покрытий WC-Co исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D. Элементный состав покрытий WC-Co определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии с помощью системы микроанализа EDAX Genesis. Структурно-фазовый состав покрытий WC-Co исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-7 с использованием  $Cu K\alpha$ -излучения. Твердость и модуль упругости покрытий измеряли методом наноиндентирования с использованием нанотестера NanoTest. Испытания проводили с трехгранной пирамидкой Берковича при максимальных нагрузках от 1 до 100 мН.

Термоциклирование покрытий WC-Co проводили путем нагрева в муфельной печи до температуры 800 °С, выдержки при данной температуре в течение 1 минуты и последующего охлаждения в воду до комнатной температуры.

**Результаты эксперимента.** Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что поверхность исходных покрытий WC-Co характеризуется глобулярной структурой со средним размером частиц 1 мкм и высокой пористостью (рис. 1, а, б). Размер пор достигает 5 мкм. Последующее облучения покрытий WC-Co лазерным лучом, движущимся вдоль поверхности образца, приводит к плавлению по-

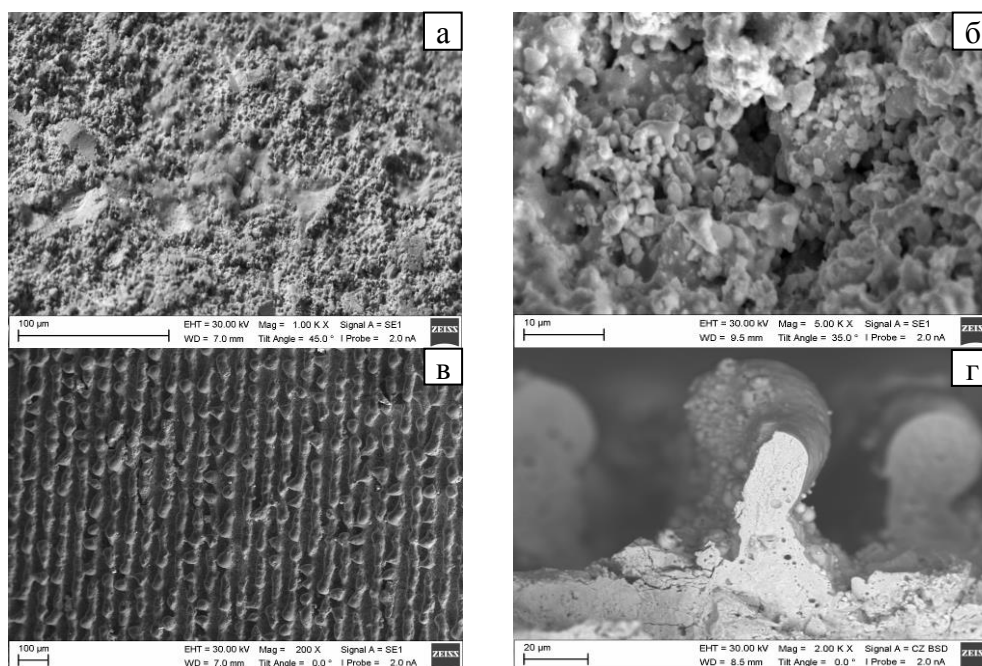


Рисунок 1 - Морфология поверхности (а – в) и боковой грани (г) покрытия WC-Co, до (а,б) и после обработки лазерным лучом (в, г). Растровая электронная микроскопия

верхностного слоя и формированию бороздчатого рельефа (рис. 1, в). В результате быстрой кристаллизации на поверхности покрытия вдоль направления перемещения лазерного луча формируются выступы шаровидной формы высотой ~50 мкм (рис. 1, г).

Рентгеноспектральный микроанализ боковой грани покрытий WC показал, что обработка лазерным лучом не приводит к изменению элементного состава ни в поверхностном слое, ни в объеме покрытия (рис. 2). Как внутри шаровидных выступов, так и в объеме покрытия содержание элементов сохраняется следующим: 40%W, 30%С, 30%Со.

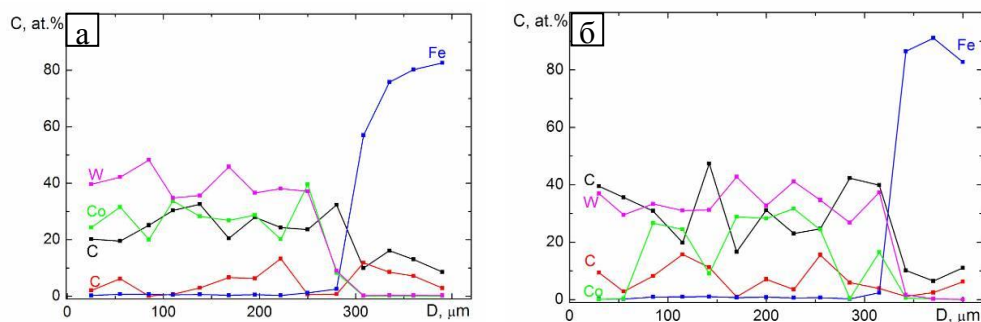


Рисунок 2 - Распределение химических элементов по боковой грани покрытия WC-Co до (а) и после обработки лазерным лучом (б)

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, основными фазами в покрытии WC-Co являются WC,  $W_2C$  и  $Co_3W_3C$  (рис. 3). Плавление поверхностного слоя покрытия в процессе обработки лазерным лучом сопровождается его обезуглероживанием, в результате которого уменьшается объемная доля фазы WC и увеличивается объемная доля  $W_2C$ . Более высокая плотность фазы  $W_2C$  (17,2 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с плотностью фазы WC (15,7 г/см<sup>3</sup>) обуславливает увеличение плотности поверхностного слоя покрытия на основе WC. Электронная микроскопия подтверждает отсутствие крупных пор на поверхности шаровидных выступов (рис. 1, г). Следует отметить, что в процессе обработки лазерным лучом в поверхностном слое покрытия имеет место образование летучих оксидов  $WO_3$ .

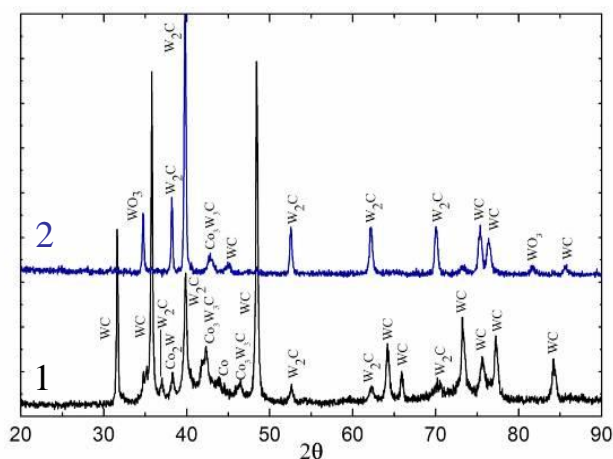


Рисунок 3 - Рентгеноструктурный анализ покрытия WC-Co до (1) и после обработки лазерным лучом (2)

Измерения твердости и модуля упругости покрытий WC-Co методом наноиндентирования, проведенные на боковой грани при разных расстояниях от поверхности покрытия, показали, что предварительная лазерная обработка не оказывает влияние на их механические характеристики. Измерения проводились вблизи поверхности (на глубине 80 мкм) и вблизи границы раздела покрытие-подложка (на расстоянии 50 мкм от нее). Установлено, что независимо от места измерения, твердость покрытий WC-Co до и после лазерной обработки составляют 6,5 и 6,4 ГПа соответственно, а их модули упругости 209 и 206 ГПа соответственно. Отметим, что величина модуля упругости данных покрытий оказывается существенно ниже модуля упругости объемного карбида вольфрама. Корректно провести измерения механических характеристик непосредственно расплавленного поверхностного слоя, изменившего свою структуру и фазовый состав не представляется возможным ввиду его высокой шероховатости.

В то же время, испытания на термостойкость покрытий WC-Co показали, что наличие модифицированного поверхностного слоя приводит к существенному увеличению их трещиностойкости. Показано, что местами преимущественного зарождения трещин при быстром охлаждении покрытий являются многочисленные поры и полости в объеме покрытия, а также впадины на его свободной поверхности (рис. 4). С одной стороны, обработка лазерным лучом должна приводить к уплотнению поверхностного слоя покрытия WC-Co, а также увеличению его прочности вследствие увеличения в нем объемной доли  $W_2C$ . С другой стороны, лазерная обработка обуславливает формирование зон сильной локальной отрицательной кривизны на поверхности покрытия, выступающих в качестве зародышей трещин. При используемых в работе режимах лазерной обработки положительное влияние упрочнения поверхности преобладает над негативным влиянием ее кривизны. Как следствие, зарождение трещин на поверхности покрытий WC-Co, подвергнутых лазерной обработке, начинается существенно позже (трещины в исходных покрытиях и подвергнутых предварительной лазерной обработке, наблюдаются после 4 и 16 циклов термического нагружения, соответственно).

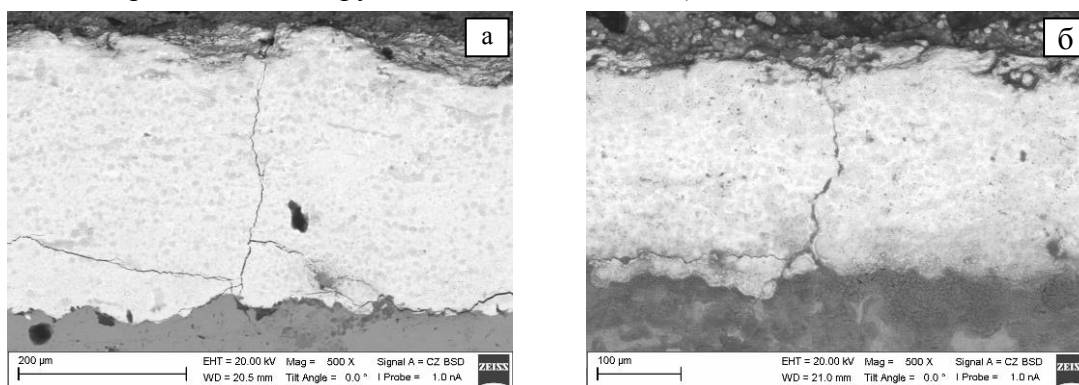


Рисунок 4 - Зарождение трещины на свободной поверхности и ее распространения вглубь покрытий исходных WC-Co (а) и обработанных лазерным лучом (б). Термоциклирование, 4 (а) и 16 циклов термического нагружения (б). Растровая электронная микроскопия

Анализ поверхности и боковой грани исследуемых образцов показал, что высокая шероховатость поверхности покрытий обуславливает криволинейную траекторию распространения внутри покрытия трещин нормального отрыва. При достижении зародившейся на поверхности трещиной границы раздела между покрытием

WC-Co и подложкой из нержавеющей стали SUS 304, дальнейшая диссипация энергии в вершине трещины происходит путем ее отклонения вдоль границы раздела. Вследствие развитой шероховатости границы раздела и высокой адгезионной прочности покрытий WC-Co, дальнейшее разрушение покрытий происходит преимущественно путем распространения когезионных трещин (рис. 4, а и 5, а). В свою очередь, трещины, распространяющиеся вдоль границы раздела, способны изменять свое направления и вновь распространяться в направлении свободной поверхности, обуславливая скалывание фрагментов покрытия (рис. 5). Установлено, в результате предварительной лазерной обработки количество циклов, при которых начинает скалываться покрытие WC-Co, увеличивается от 7 до 26.

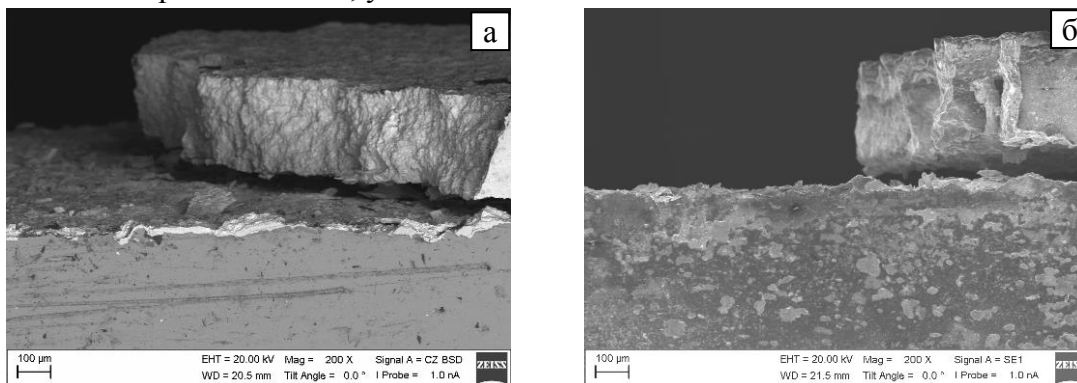


Рисунок 5 - Скалывание исходных (а) покрытий WC-Co и обработанных лазерным лучом (б) после 7 (а) и 26 циклов термического нагружения (б). Растровая электронная микроскопия

**Выводы.** В работе исследовано влияние лазерной обработки поверхности поглощающих селективных покрытий на основе WC-Co на их микроструктуру, морфологию поверхности, механические свойства и характер разрушения при повышенных температурах. Показано, что наличие модифицированного поверхностного слоя позволяет существенно увеличить шероховатость покрытий, необходимую для снижения их отражательной способности.

Изучено влияние кривизны поверхности керамических покрытий на закономерности их растрескивания и скалывания при повышенных температурах. Установлено, что предварительная лазерная обработка покрытий WC-Co приводит к существенному увеличению их трещиностойкости.

#### Список литературы

1. Алехин Владимир Анатольевич Области применения солнечной энергетики // Известия ТулГУ. Технические науки. 2013. №12-2 С.3-8.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ТИТАНОВЫМ СПЛАВОМ VT1-0 С НАНЕСЕННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ

М.Н. БАБИХИНА

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров  
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [m.babihina@mail.ru](mailto:m.babihina@mail.ru)

## INVESTIGATION OF HYDROGENATION PARAMETERS INFLUENCE ON THE HYDROGEN SORPTION RATE OF TITANIUM ALLOY VT1-0 COATED BY NICKEL LAYER

M.N. BABIHINA

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [m.babihina@mail.ru](mailto:m.babihina@mail.ru)

***Annotation.** The influence of parameters of hydrogenation of the hydrogen sorption rate VT1-0 titanium alloy coated with a layer of nickel. It is shown that an increase in one of the parameters of hydrogenation increases the hydrogen sorption rate. Also with increasing coating time decreases the rate of sorption of hydrogen.*

**Введение.** Титан и сплавы на его основе широко используются как конструкционные материалы в различных отраслях промышленности: медицине, химической и нефтегазовой промышленности, а также в авиапромышленности [1, 2]. Воздействие водорода на титан является актуальной проблемой. Проникновение и накопление водорода в изделия из титана приводят к изменению их физико-химических и эксплуатационных свойств и ведут к замедленному разрушению из-за водородного охрупчивания [3, 4].

Процесс взаимодействия водорода с различными металлами включает в себя последовательность стадий: адсорбция, абсорбция и диффузия в кристаллической решетке. Роль данных стадий в различных условиях может существенно меняться. Так, например, если вся поверхность образца находится в контакте с водородом, то через некоторое время в процессе взаимодействия при заданной температуре процесс завершится равномерным распределением металла по всему объему металла [5].

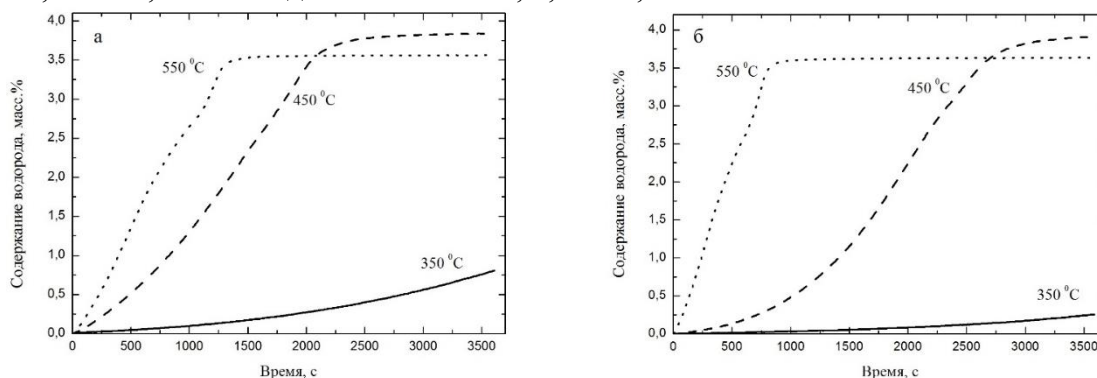
Также важным фактором при взаимодействии водорода с металлами является поверхность. Так, например, для предотвращения проникновения водорода возможна модификация поверхности [6-8], либо нанесение защитных покрытий [9, 10]. С другой стороны возможно увеличение скорости сорбции водорода, нанесением на поверхность металла тонких слоев никеля и палладия, так как 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 [11-13]. 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 [14-17].

Таким образом, появляется задача об установлении влияния того или иного покрытия на особенности взаимодействия водорода со сплавами. Однако, целью данной работы является отработка методики расчета энергии активации сорбции водорода в титановых и циркониевых сплавах с различными состояниями поверхности. Данная методика расчета представлена в статье [18], которая является условной и предназначена для того, чтобы показать как влияют различные покрытия на скорость сорбции водорода и соответственно на энергию активации сорбции водорода. Так как на данную величину влияют различные факторы, например, температура и давление при которых проходит процесс насыщения исследуемого материала.

**Материалы и методика исследований.** Для исследования использовались прямоугольные образцы титанового сплава ВТ1-0 размерами 20x20x1 мм. Образцы подверглись шлифованию наждачными бумагами с маркировками по ISO-6344 600, 1500, 2000 и 2500 для удаления окисной пленки и подготовки поверхности для дальнейшего эксперимента. Затем образцы подверглись ионной очистке с последующим нанесением слоя никеля на вакуумной установке «Радуга-спектр». После чего образцы насыщались из газовой среды на установке Gas Reaction Controller LPB.

После проведения насыщения образцов из газовой среды с помощью полученных экспериментальных данных можно построить кривые сорбции водорода насыщаемого материала. Из данных кривых рассчитывается скорость сорбции на начальной стадии поглощения, с помощью проведения усредненной прямой к начальному линейному участку прямой. Далее строится зависимость натурального логарифма скорости сорбции водорода от температуры в градусах Кельвина в степени минус один. К полученным точкам проводится аппроксимирующая прямая, по которой определяется тангенс угла наклона прямой. Полученное значение тангенса умножается на универсальную газовую постоянную и полученное произведение будет являться энергией активации сорбции водорода [19].

**Результаты исследований.** На рисунке 1 представлены кривые сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 с нанесенным слоем никеля при температурах 350 °С, 450 °С, 550 °С и давлениях 1 атм., 1,5 атм., 2 атм.



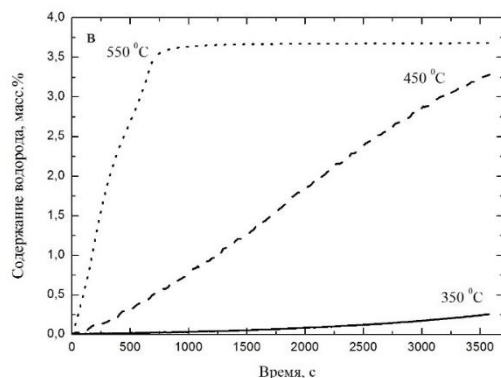


Рисунок 1 – Кривые сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 с нанесенным слоем никеля при температурах 350 °С, 450 °С, 550 °С и давлениях а) 1 атм., б) 1,5 атм., и в) 2 атм.

Из графиков видно, что при увеличении давления при постоянной температуре происходит увеличение скорости сорбции водорода. Аналогичный эффект происходит и при увеличении температуры при постоянном давлении. Результаты расчета скорости сорбции водорода сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты изменения скорости сорбции водорода при различных давлениях и температурах

№	Температура, °С	Давление, атм.	Скорость сорбции ВТ1-0+Ni, *10 <sup>-3</sup> масс.%/с
1	350	1	0,22
		1,5	0,066
		2	0,065
2	450	1	1,78
		1,5	1,48
		2	0,99
3	550	1	2,71
		1,5	4,39
		2	4,92

Установлено, что при увеличении давления при насыщении образцов из газовой среды с нанесенным слоем никеля энергия активации сорбции водорода увеличивается, что подтверждается результатами, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета энергии активации сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 с нанесенным слоем никеля

№	Давление, атм.	Температура, °С	Энергия активации адсорбции водорода, кДж/моль
1	1	350	55,16
		450	
		550	
2	1,5	350	90,81
		450	
		550	
3	2	350	92,54
		450	
		550	

Таким образом, насыщение образцов при постоянном давлении 1 атм. уменьшает энергию активации сорбции водорода в 1,68 раза в отличие от насыщения образцов при постоянном давлении 2 атм.

На рисунке 2 представлены кривые сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 при температуре 450 °С и давлении 2 атм. с различным временем нанесения покрытия.

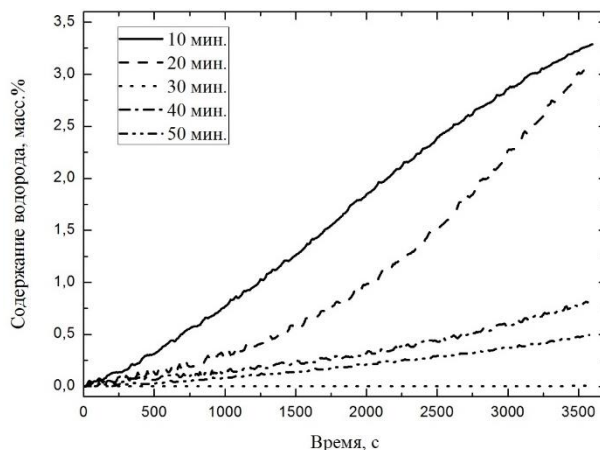


Рисунок 2 – Кривые сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 при температуре 450 °С и давлении 2 атм. с разным временем нанесения покрытия

Из рисунка 3 видно, что при увеличении времени нанесения покрытия уменьшается скорость сорбции водорода. Результаты измерения скорости сорбции сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты измерения скорости сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 с нанесенным слоем никеля при температуре 450 °С и давлении 2 атм.

№	Время нанесения покрытия, мин	Скорость сорбции ВТ1-0+Ni, *10 <sup>-4</sup> масс.%/с
	10	9,90
	20	8,54
	30	3,49
	40	2,12
	50	1,36

Таким образом, в зависимости от времени нанесения покрытия меняется скорость сорбции водорода. Так при 10-минутном нанесении покрытия скорость сорбции больше в 7,3 раза, чем при 50-минутном нанесении покрытия.

**Заключение.** В настоящей работе проведено исследование влияния параметров наводороживания на скорость сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 с нанесенным покрытием никеля. На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. В зависимости от времени нанесения покрытия при постоянных параметрах наводороживания уменьшается скорость сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0;
2. Происходит увеличение скорости сорбции водорода при увеличении давления при постоянной температуре и при увеличении температуры при постоянном давлении;

От увеличения скорости сорбции зависит энергия активации сорбции водорода титановым сплавом ВТ1-0 с нанесенным слоем никеля.

### Список литературы

1. Setoyama D. et al. Mechanical properties of titanium hydride //Journal of alloys and Compounds. – 2004. – Т. 381. – №. 1. – С. 215-220.
2. Shen C. C., Wang C. M. Effects of hydrogen loading and type of titanium hydride on grain refinement and mechanical properties of Ti–6Al–4V //Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 601. – С. 274-279.
3. Кудияров В. Н. и др. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды //Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 9.
4. Перевалова О. Б., Панин А. В., Кретова О. М. Водород в техническом титане //Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – №. 9 (1). – С. 121-125.
5. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. – Металлургия, 1974.
6. Бойко В. И., Валяев А. Н., Погребняк А. Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц //Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169. – №. 11. – С. 1243-1271.
7. Бурдовицин В. А. и др. Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсным электронным пучком //Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – №. 1.
8. Казаков А. В. и др. Структура поверхности полипропилена при облучении импульсным электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений //Доклады ТУСУРа. – 2014. – Т. 34. – №. 4.
9. Козлов В.А., Месник М.О. Основы коррозии и защиты металлов. – 2011.
10. Стекольников Ю. А., Стекольников Н. М. Физико-химические процессы в технологии машиностроения: учеб. пособие //Елец: ЕлецГУ. – 2008.
11. Горелов С. М., Цупак Т. Е., Винокуров Е. Г. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ–НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ //Специализированная экспозиция и конференция. – 2015. – С. 33.
12. Bibienne T. et al. Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr 7 Ni 10 //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 620. – С. 101-108.
13. Kido T., Sugano N. Trans. // At. Energy Soc. Jpn. 1 (2002) 469-471 (на японском)
14. Кудияров, В. Н., Лидер, А. М., Пушилина, Н. С., & Тимченко, Н. А. (2014). Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды. Журнал технической физики, 84(9). 23
15. Кудияров В. Н. , Тимченко Н. А. , Зубавичус Я. В. , Лидер А. М. Исследование формирования в титановом сплаве ВТ1-0 гидридных фаз при насыщении водородом из газовой среды методом коротковолновой дифракции синхротронного излучения // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 48-52 52
16. Лаптев Р. С. , Лидер А. М. , Кудияров В. Н. , Гаранин Г. В. , Бордулев Ю. С. Временное и импульсное распределение аннигиляции позитронов в титано-

- вом сплаве ВТ1-0 при различном содержании водорода // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 138-143
17. Бордулев Ю. С. , Лаптев Р. С. , Кудияров В. Н. , Лидер А. М. Исследование структуры титанового сплава ВТ1-0 при накоплении и термостимулированном выходе водорода методом спектроскопии по времени жизни позитронов // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 167-172
  18. Глазунов Г. П. и др. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1% Nb // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – №. 2. – С. 90-94.
  19. Глазунов Г. П. и др. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1% Nb // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – №. 2. – С. 90-94.

## ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКА ПН85Ю15

*О.А. РУБЦОВА, Е.Е. КОРНИЕНКО*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: [oksana.rubtsova@yandex.ru](mailto:oksana.rubtsova@yandex.ru)

## RESEARCH OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF 85Ni15Al PLASMA COATINGS

*O.A. RUBTSOVA, E. KORNIENKO*

Novosibirsk State Technical University

E-mail: [oksana.rubtsova@yandex.ru](mailto:oksana.rubtsova@yandex.ru)

*Annotation.* NiAl and Ni<sub>3</sub>Al phases are characterized by high heat resistance, corrosion resistance, wear resistance and relatively low density. Thus the materials can use in various branches of mechanical engineering. 85Ni15Al powder was sprayed on low carbon steel tubes. To select the optimal regimes of plasma spraying was varied arc current: 100, 140, 170 and 200 A. The mixture of air and propane-butane was used as protective gas. The microstructure, porosity, microhardness and wear resistance have been investigated. It was shown that the coatings produced at arc currents 170 and 200 A have maximum microhardness and wear resistance. The coating obtained at arc current 200 A has most dense. So for obtaining dense and wear resistant coatings is recommended to lead spraying on arc current more than 170 A.

**Введение.** Согласно диаграмме состояния, в сплавах системы Ni-Al образуется пять химических соединений: NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> [1]. Наибольшей жаростойкостью среди них обладают фазы NiAl и Ni<sub>3</sub>Al. Стоит отметить, что они также характеризуются относительно низкой плотностью, высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью [2]. Благодаря своим уникальным свойствам, фазы NiAl и Ni<sub>3</sub>Al на сегодняшний день являются наиболее изученными [3,4]. Относительно низкая удельная масса и высокая жаропрочность позволяют применять данные интерметаллиды в авиационной и аэрокосмической технике, высокая прочность и хорошее сопротивление окислению при высоких температурах обуславливает применение сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al для изготовления высокотемпературных штампов и форм и т.д. [5].

К недостаткам этих материалов можно отнести их низкую пластичность: при комнатной температуре обработка объемных изделий затруднена [5]. Целесообраз-

нее, в данном случае, формировать NiAl и Ni<sub>3</sub>Al покрытия на поверхности более дешевого и технологичного материала. Существует несколько способов формирования покрытий из алюминидов никеля: диффузионное насыщение [6], электронно-лучевая наплавка [7], высокоскоростное газопламенное напыление [8], плазменное напыление. Одним из наиболее эффективных методов нанесения покрытий является плазменное напыление. Данный метод обладает рядом преимуществ: высокая температура плазмы позволяет напылять порошки тугоплавких материалов, возможность регулировать температуру и скорость плазменной струи, а также использование инертных газов позволяет защитить частицы от окисления. Покрытия имеют хорошее сцепление с основой (около 50 МПа), однако отличаются высокой пористостью, которая обычно составляет 10...15 % [9,10].

В данной работе, покрытия из алюминида никеля наносили на стальную подложку при помощи плазмотрона с кольцевым вводом порошка. Ранее было показано, что такая конструкция ввода порошка в плазменную струю позволяет снизить пористость покрытий за счет более эффективного нагрева частиц [11].

Цель настоящей работы – сформировать износостойкие, плотные покрытия из алюминида никеля.

**Материалы и методы исследования.** На трубы из стали 20 с внутренним диаметром 60 мм и толщиной стенки 3 мм напыляли порошок ПН85Ю15 размерами 40...100 мкм. Химический состав порошка: 84,1 вес. % Ni, 15,9 вес. % Al.

Напыление покрытий проводили в Институте прикладной и теоретической механики СО РАН на установке плазменного напыления порошковых материалов «Термоплазма 50-01». Перед напылением поверхность стальных труб подвергали пескоструйной обработке. Режимы плазменного напыления: ток дуги – 100, 140, 170 и 200 А. В качестве защитного газа использовали смесь воздуха и пропан-бутана, в качестве транспортирующего, фокусирующего и плазмообразующего – воздух. Дистанция напыления составляла 170 мм. После напыления для снижения уровня остаточных напряжений проводили отжиг стальных труб с покрытиями при температуре 350 °С в течение 3 часов.

Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m. Пористость покрытий считали при помощи программного обеспечения Axio Vision Multiphase (Carl Zeiss). Микротвердость покрытий оценивали на приборе Wolpert Group 402MVD при нагрузке 50 г. Изнашивание образцов с покрытиями проводили в условиях трения скольжения со смазочным материалом по схеме диск-плоскость. На образцы прямоугольной формы из стали 20 размерами 30 × 10 × 10 мм наносили покрытия по режимам, представленным выше. Поверхность образцов со стороны покрытия полировали до шероховатости не грубее Ra=0,32 мкм. В качестве индентора использовали диск из закаленной и отпущенной стали 45 (HRC 50). Нагрузка на индентор составляла 100 Н, скорость вращения диска – 300 об/мин. Время изнашивания – 3 часа.

**Результаты исследования и их обсуждение.** На рисунке 1 представлены фотографии полученных покрытий. Толщина покрытий около 600...800 мкм. Видно, что в основном покрытия состоят из расплавленных и деформированных частиц, иногда встречаются неоплавленные частицы.

Обычно, плазменные покрытия характеризуются высокой пористостью (при плазменном напылении пористость покрытий может достигать 15 %). Влияние режимов плазменного напыления на пористость покрытий из Ni-Al показано на ри-



сунке 2а. Покрытия, полученные на токах дуги 140 и 170 А, имеют максимальную пористость: 9,79 и 8,28 %, соответственно. Минимальная пористость (5,3 и 5,77 %) наблюдается в покрытиях, полученных на токах дуги 100 и 200 А. К сожалению, напыление на токе дуги 100 А является не эффективным: значительная часть нерасплавленных частиц не участвует в формировании покрытия.

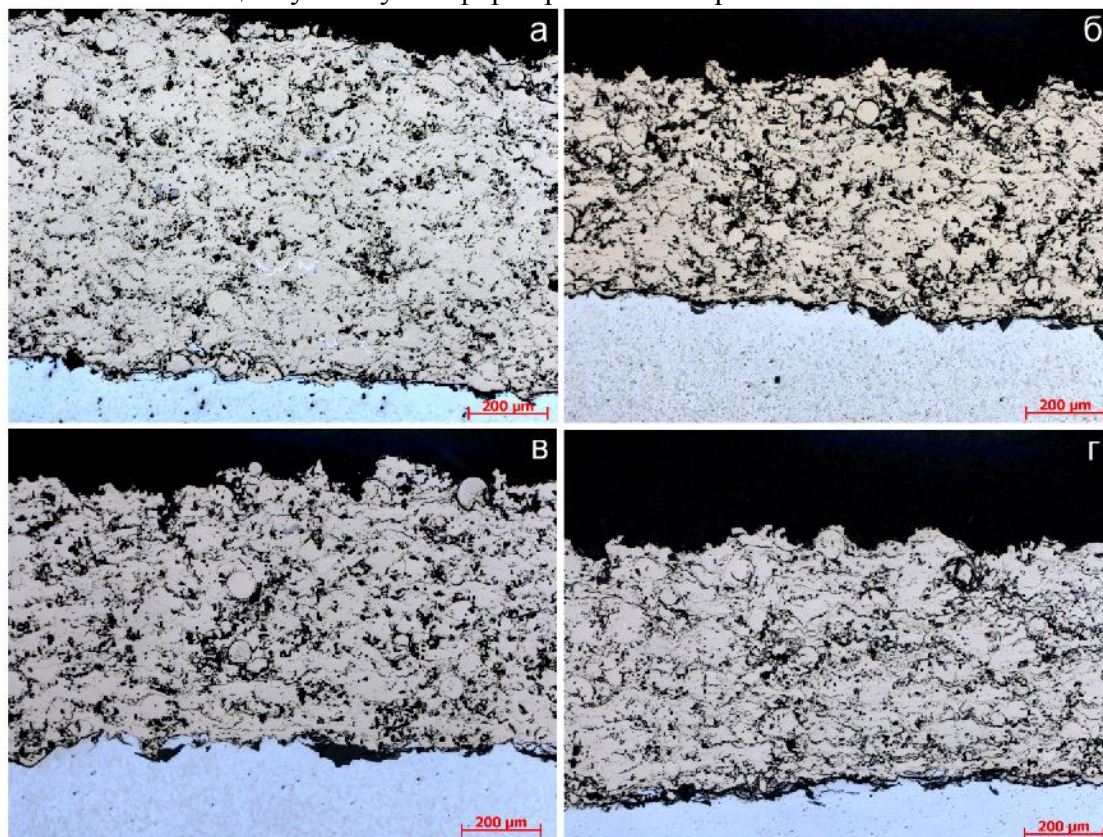


Рисунок 1 – Структура плазменных покрытий, полученных на разных режимах: а) 100 А, б) 140 А, в) 170 А, г) 200 А

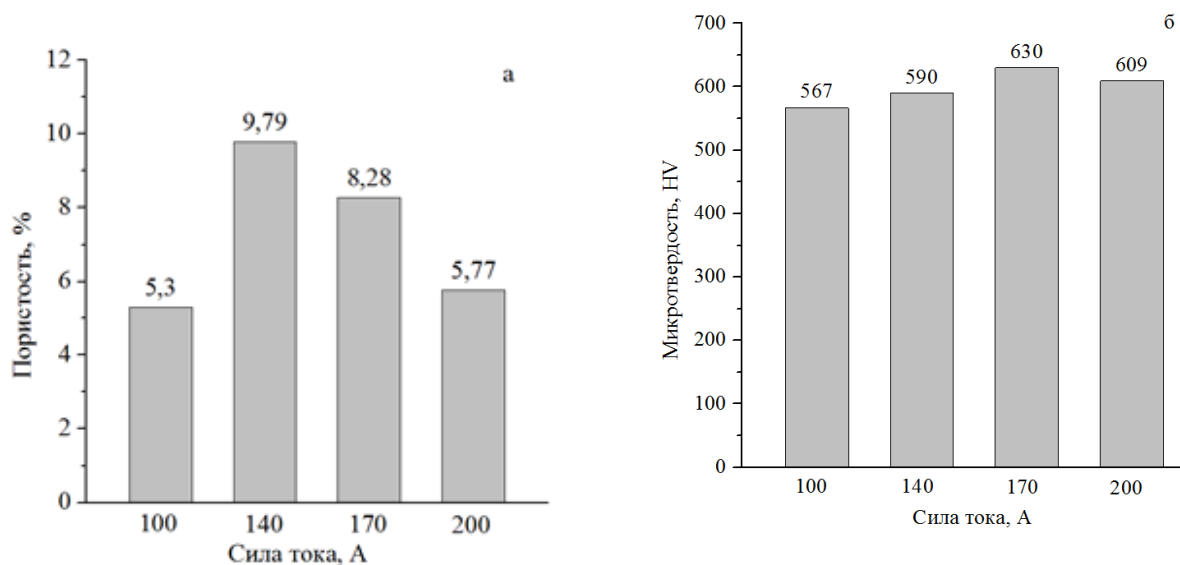


Рисунок 2 – а) влияние режимов плазменного напыления на пористость покрытий; б) влияние режимов плазменного напыления на микротвердость покрытий

Влияние режимов плазменного напыления на значения микротвердости покрытий представлено на рисунке 2б. Стоит отметить, что микротвердость всех покрытий находится примерно на одном уровне. Наибольшая микротвердость характерна для покрытий, полученных на токах дуги 170 и 200 А (630 и 609 НВ, соответственно).

Результаты триботехнических испытаний покрытий представлены на рисунке 3. Согласно полученным данным минимальный объем изношенного материала зафиксирован для покрытий, полученных на токе дуги 170 А, максимальный – для покрытий, полученных на токе дуги 140 А.

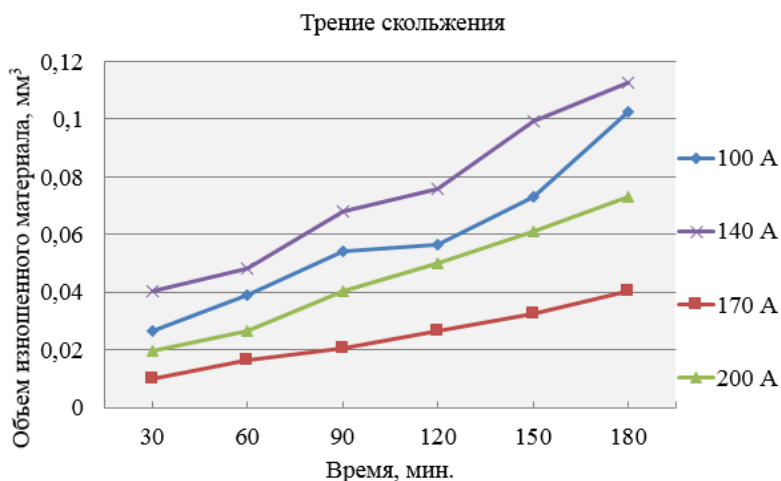


Рисунок 3 – Графики износа покрытий

**Выводы.** Было показано, что максимальной микротвердостью и износостойкостью обладают покрытия, полученные на токах дуги 170 и 200 А, при этом покрытия, полученные на токе дуги 200 А являются наиболее плотными. Таким образом, для получения плотных износостойких покрытий рекомендуется наносить покрытия на токе дуги не менее 170 А.

#### Список литературы

1. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем: в 4 т., т.1 – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959, 757 с.
2. Симс Ч. Т., Столлофф Н. С., Хагель У.К. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок - М.: Металлургия, 1995. - 384 с.
3. Колачев Б. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов - М.: МИСИС, 1999. - 416 с.
4. Косицын, С. В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминида никеля / С. В. Косицын, И. И. Косицына // Успехи физики металлов. – 2008. – Т. 9. – С. 195–258.
5. Гринберг Б. А., Иванов М. А. Интерметаллиды Ni3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение - Екатеринбург: УрО РАН, 2002. - 360 с.
6. M. Zielińska, M. Zagula-Yavorska, J. Sieniawski, R. Filip Microstructure and Oxidation Resistance of an Aluminide Coating on the Nickel Based Superalloy Mar

- M247 Deposited by the CVD Aluminizing Process / ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, Vol. 58, No. 3 – 2013 – P.697-701.
7. Зимоглядова Т.А. Электронно-лучевая наплавка высокопрочных борсодержащих покрытий / Т.А. Зимоглядова, А. В. Иванова // XV международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых. Екатеринбург, 8-12 декабря 2014: сборник научных трудов. — Екатеринбург: УрФУ, 2014. — С. 373-375.
  8. Нанесение покрытий из интерметаллидных Ni-Al соединений методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления / В.М. Кисель [и др.] // Авиационно-космическая техника и технология. – 2009. – 10 (67). – С. 50–55.
  9. Хасуи А., Моригаки О. – Наплавка и напыление / Пер. с япон. В.Н. Попова; Под ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. - М.: Машиностроение, 1985. - 240 с.
  10. Кудинов В. В. Плазменные покрытия - М.: «Наука», 1977. - 184 с.
  11. Kornienko E., Lapushkina E., Kuzmin V., Vaschenko S., Gulyaev I. Kartayev E. и др. Air plasma sprayed coatings of self-fluxing powder materials. Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 567. – Art. 012010. - DOI: 10.1088/1742-6596/567/1/012010

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА БОРА С ДОБАВКОЙ НИКЕЛЯ

*В.А БЕЗРУКОВА, Е.Е. КОРНИЕНКО*

Новосибирский государственный технический университет

## STRUCTURAL FEATURE OF B<sub>4</sub>C PLASMA COATINGS WITH Ni ADDITION

*V.A. BEZRUKOVA, E.E. KORNIENKO*

Novosibirsk State Technical University

E-mail: [vikabezrukova1995@mail.ru](mailto:vikabezrukova1995@mail.ru)

*Annotation.* B<sub>4</sub>C+Ni composite coatings were obtained by using air plasma spray. Powder B<sub>4</sub>C clad 40 % Ni and granular powder B<sub>4</sub>C+40%Ni were sprayed on the surface of low carbon steel. The optical microscopy and scanning electron microscopy were used to investigate the microstructure of coatings. It was found that the coatings clad Ni have higher density. It was established that the material of coating consists of undissolved particles of B<sub>4</sub>C. The metal matrix is nickel borides NiB, Ni<sub>3</sub>B and Ni. The coatings B<sub>4</sub>C clad 40 % Ni contained also eutectic areas with increased content of P.

**Введение.** В настоящее время одним из самых перспективных конструкционных материалов является карбид бора (B<sub>4</sub>C). Данный материал нашел применение в следующих областях промышленности: машиностроение, химическая промышленность, электроника, ядерная физика [1]. Разнообразие сфер применения карбида бора обосновывается такими его преимуществами как: высокая твердость, высокая температура плавления, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость. Тем не менее, существуют некоторые трудности в формировании изделий из B<sub>4</sub>C. Низкие пластичность и теплопроводность не позволяют формировать крупные изделия сложной формы из данного материала. В связи с этим большое количество работ



посвящено разработкам технологий формирования покрытий из карбида бора на более мягких подложках [2, 3]. К наиболее популярным относят следующие: воздушно-плазменное напыление, вакуумное плазменное напыление, реактивное плазменное напыление, HVOF (high velocity oxy-fuel) [4-6], вневакуумная электронно-лучевая наплавка [7]. В настоящей работе, в качестве способа нанесения покрытий из  $B_4C$  использовали воздушно-плазменное напыление. Известно, что эта технология отличается своей простотой и экономичностью [2], а также позволяет формировать покрытия из тугоплавких соединений [8, 9]. Для компенсации низких показателей пластичности и теплопроводности, приобретали порошок карбида бора с никелем в качестве связующего материала [10]. В настоящее время, существуют различные технологии производства композиционных порошков. Целью данной работы является исследование и сравнение структурных особенностей плазменных покрытий, сформированных из гранулированного и плакированного порошков  $B_4C+40$  мас. % Ni.

**Методика проведения эксперимента.** В качестве материала для нанесения покрытий использовали порошок  $B_4C$  (80 ат. % В и 20 ат. % С), плакированный 40 мас. % Ni (порошок 1) (рисунок 1а) и гранулированный порошок  $B_4C$  (80 ат. % В и 20 ат. % С) с добавкой 40 вес. % Ni (порошок 2) (рисунок 1б). При помощи локального химического анализа было обнаружено, что в составе порошка 1 кроме бора, углерода и никеля есть также незначительное количество фосфора. Размеры частиц обоих порошков находились в диапазоне от 40 до 100 мкм.

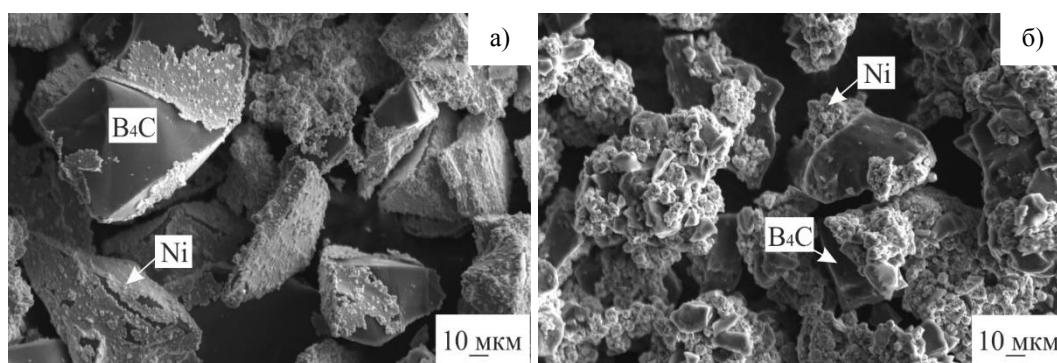


Рисунок 1 – а) частицы порошка  $B_4C$  плакированного Ni; б) гранулированный порошок  $B_4C+Ni$

Порошки напыляли на трубы из низкоуглеродистой стали 20 с внутренним диаметром 25 мм и толщиной стенки 3 мм. Напыление покрытий проводили в Институте прикладной и теоретической механики СО РАН на установке плазменного напыления порошковых материалов «Термоплазма 50-01» с кольцевым вводом порошка. В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа использовали воздух, в качестве защитного – смесь воздуха и пропан-бутана. Режимы напыления: сила тока – 180 А, напряжение – 265 В, дистанция напыления – 170 мм. Поверхность стальных труб перед напылением подвергали пескоструйной обработке. Далее, по тексту, покрытие, сформированное из порошка 1, будет называться покрытие 1, а из порошка 2 - покрытие 2.

Структурные исследования выполняли на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m и растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP с микроанализатором EDS X-Act. Образцами для структурных исследований высту-

пали поперечные микрошлифы, запрессованные в полимерную матрицу и подготовленные по стандартной методике. В качестве травителя структуры покрытий использовали реактив следующего состава: 10 мл HCl, 0.1 мл HNO<sub>3</sub> и 10 г FeCl<sub>3</sub>. Объемную долю частиц карбида бора в покрытиях считали при помощи программного обеспечения Axio Vision Multiphase (Carl Zeiss).

Микротвердость структурных составляющих в покрытиях оценивали на приборе Wolpert Group 402MVD при нагрузке 10 г. Образцами для исследований являлись нетравленные микрошлифы.

**Результаты исследований.** Изображение структуры плазменных покрытий представлено на рисунке 2. Толщина покрытий составляет 1000...1200 мкм. Ранее, при помощи рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, а так же локального химического анализа было показано, что покрытие 1 состоит из нерасплавившихся до конца частиц B<sub>4</sub>C и металлической матрицы, представляющей собой бориды никеля (NiB и Ni<sub>3</sub>B), а так же Ni [11]. Можно предположить, что покрытие 2 имеет такой же фазовый состав.

В результате структурных исследований было выявлено, что покрытие 1 имеет более высокую плотность (рисунок 2а). Видно что, объемная доля, как и размеры, частиц карбида бора в покрытии 1 (рисунок 2а) меньше, чем в покрытии 2 (рисунок 2б) (15,32 и 32,5 %, соответственно). Уменьшение объемной доли металлической матрицы в покрытии 2 способствует снижению когезии: значительная часть нерасплавленных частиц карбида бора выкрошивается в процессе подготовки микрошлифа.

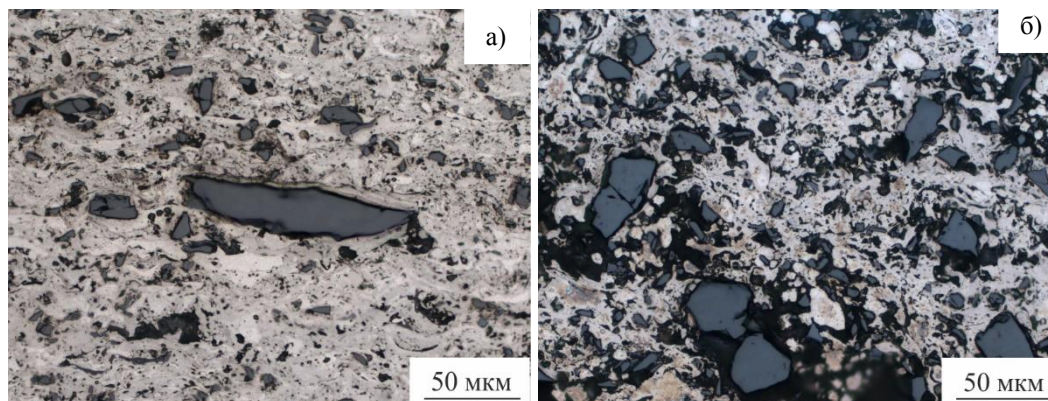
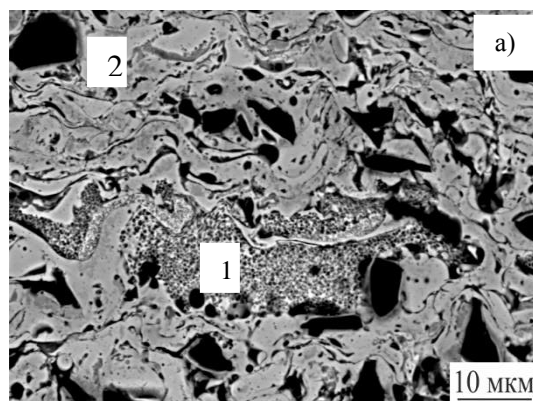


Рисунок 2 – а) микроструктура покрытия 1; б ) микроструктура покрытия 2

В результате измерений микротвердости было установлено, что твердость частиц карбида бора – 30...40 ГПа, металлической матрицы покрытия 2 - около 5 ГПа. Микротвердость металлической матрицы покрытия 1 имеет разные значения: 4,5...5,5 ГПа и 2,5...3,5 ГПа. Травление поверхности образцов позволило выявить в структуре покрытия 1 участки с эвтектическим строением (зона 1, рисунок 3а). Локальным химическим анализом показано, что данные области содержат повышенное количество Р по сравнению с соседними участками (зона 2, рисунок 3а). Химический состав данных областей представлен на рисунке 3б. Участки с повышенным количеством фосфора характеризуются минимальными значениями микротвердости.



Участок	Химический состав, вес. %				
	Ni	P	B	C	O
1	78,66	12,89	-	4,33	4,11
2	83,61	7,05	6,07	2,44	0,84

Рисунок 3 – а) микроструктура покрытия 1 после травления; б) химический состав участков покрытия 1

### Выводы

1. При помощи оптической микроскопии показано, что покрытия, сформированные из порошка карбида бора, плакированного 40 мас. % Ni, имеют более высокую плотность, чем покрытия, полученные из гранулированного порошка  $B_4C$  + 40 % Ni.

2. Выявлено, что объемная доля и размеры частиц карбида бора в покрытиях, полученных из гранулированного порошка  $B_4C$  + 40 % Ni больше. Уменьшение объемной доли металлической матрицы в этих покрытиях способствует снижению когезии.

3. Установлено, что покрытия состоят из нерасплавившихся до конца частиц  $B_4C$  и металлической матрицы, представляющей собой бориды никеля ( $NiB$  и  $Ni_3B$ ) и Ni. Кроме того, выявлено, что в покрытиях, сформированных из порошка карбида бора, плакированного 40 мас. % Ni, присутствуют также эвтектические области с повышенным содержанием P. Микротвердость этих участков 2,5...3,5 ГПа.

### Список литературы

1. Апасов А.М., Галевский Г.В., Данилов В.И. Материаловедение: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ. 2005. 622 с.
2. Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И. Методы исследований материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. – М.: Мир, 2004. 384 с.
3. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. – М.: Наука, 1977. 184 с.
4. Huiying Zhu, Yaran Niu, Chucheng Lin, Liping Huang, Heng Ji, Xuebin Zheng. Microstructures and tribological properties of vacuum plasma sprayed  $B_4C$ -Ni composite coatings // *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 101–110.
5. Yilbas B.S., Karatas C. Laser treatment of boron carbide surfaces: Metallurgical and morphological examinations // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 603. P. 125-131.
6. Kornienko E.E., Nikulina A.A., Lapushkina E.U., Kuz'min V.I., Kartaev E.V., Sergachev D.V. [Structural research of boron carbide coatings received by plasma](#)

- [sprayinginterfinish-seria // 2014](#) International Conference on Surface Engineering for Research and Industrial Applications. Novosibirsk, 2014. P.68
7. Krivezhenko D.S., Laptev I.S., Zimoglyadova T.A. Electron-Beam Cladding of Boron Carbide on Low-alloyed Steel at the Air Atmosphere // Applied Mechanics and Materials. 2015. V. 698. P. 369-373.
  8. Hayun S., Kalabukhov S., Ezersky V., Dariel M.P., Frage N. Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics // Ceramics International. 2010. V. 36. P. 451–457.
  9. Sahibzada Shakir Rehman, Wei Ji, Shahzad Ahmad Khan, Muhammad Asif, Zhengyi Fu, Weimin Wang, Hao Wang, Jinyong Zhang, Yucheng Wang. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C based ceramics with Fe<sub>3</sub>Al as sintering aid by spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. 2014. V. 34. P. 2169–2175.
  10. Rafiei M., Salehi M., Shamanian M., Motallebzadeh A. Preparation and oxidation behavior of B<sub>4</sub>C–Ni and B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub>–TiC–Ni composite coatings produced by an HVOF process // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 13599–13609.
  11. Безрукова В.А., Корниенко Е.Е., Кузьмин В.И. Структурные особенности плазменных покрытий системы B<sub>4</sub>C–Ni // Пятая региональная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы современной науки». Публикация находится в печати.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>2</sub>N  
ПРИ ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИЯ БЕЗ СМАЗКИ  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25 - 600°C**

*Г.В. ГОРДИЕВСКИЙ<sup>1</sup>, Н.К. ГАЛЬЧЕНКО, В.П. САМАРЦЕВ*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН  
E-mail: [gennadygordievsky@yandex.ru](mailto:gennadygordievsky@yandex.ru)

**RESEARCH OF STRUCTURE AND TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS  
OF PLASMA COVERINGS OF THE AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>2</sub>N SYSTEM AT A SLIDING  
FRICTION WITHOUT GREASING IN THE RANGE OF TEMPERATURES 25-  
600°C**

*G.V.GORDIEVSKY<sup>1</sup>, N.K. GALCHENKO, V.P. SAMARCEV*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University  
Institute of Strength Physics and Materials Science  
E-mail: [gennadygordievsky@yandex.ru](mailto:gennadygordievsky@yandex.ru)

*Annotation* This paper studies the friction and wear characteristics of plasma coating of system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo<sub>2</sub>N (in the finger-disc friction without lubrication). Tribological characteristics were correlated with microstructure and micromechanical properties of the coatings. The optimum coating compositions that ensure maximum microhardness and wear resistance were determined. The coatings Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo<sub>2</sub>N showed high wear resistance at sufficiently low microhardness and a small wear rate and a low friction coefficient when contacting with a counterbody made of SiC. The tests have shown that the developed composite powder coatings have high durability and can be used as protective coatings of critical parts.



**Введение.** В области упрочнения и восстановления деталей актуальной задачей является создание на их поверхности защитных покрытий с широким диапазоном свойств, способных надёжно работать в условиях повышенных температур, высоких нагрузок и скоростей трения. Из покрытий системы  $Al_2O_3-Me_xN_y$  ( $Me_xN_y$  – нитриды металлов VI-VIII групп) особый интерес представляют покрытия на базе дисульфидов и нитридов молибдена, последний из которых является хорошей альтернативой покрытиям из нитрида титана благодаря более высоким триботехническим характеристикам при повышенных температурах, обусловленным образованием в зоне трения оксида молибдена, играющего роль твердой смазки [1-3]. В настоящий момент композиционные покрытия системы  $Al_2O_3-Mo_2N$  изучены недостаточно, что делает актуальным проведение исследования свойств и структурных особенностей данных материалов.

Цель работы – проведение исследований, устанавливающих взаимосвязь между составом, структурой и трибологическими свойствами покрытий системы  $Al_2O_3-Mo_2N$  в зависимости от содержания нитридов и температуры испытаний.

**Материалы и методика эксперимента.** Для формирования покрытий системы  $Al_2O_3-Mo_2N$  использовали смесь порошков исходных компонентов дисперсностью менее 40 мкм, которую гранулировали гидростатическим прессованием с последующим дроблением и выделением фракции 65-100 мкм. Покрытия наносили с использованием плазменной установки УПУ – 8М и плазмотрона ПП-25. Режимы напыления:  $U=40V$ ,  $I=400A$ ; плазмообразующий газ – транспортирующий газ – аргон; расход плазмообразующего газа –  $2m^3/ч$ ; расход порошка – 60 г/мин; дистанция напыления – 100-120 мм. Покрытия наносили на подложки из меди с промежуточным подслоем из сплава Н85Ю15; плазмообразующий газ –  $Ar+N_2$ . Трибологические свойства покрытий исследовали на машине трения PC-Controlled High Temperature Tribometer THT-S-AX0000 по схеме «неподвижный индентор из карбида кремния SiC диаметром 1,5мм – вращающийся диск»: скорость вращения –  $v=8$  см/сек, нагрузка –  $P=600g$ , температура испытания – 25 и  $600^0C$ .

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В результате проведенной оптимизации составов покрытий по их качеству (отсутствию видимых дефектов и отслаивания от медных подложек) выбраны покрытия двух составов: 1)  $Al_2O_3-30\text{мас.}\%Mo_2N$ ; 2)  $Al_2O_3-70\text{мас.}\%Mo_2N$ , фазовый состав которых представлен на рисунке 1.

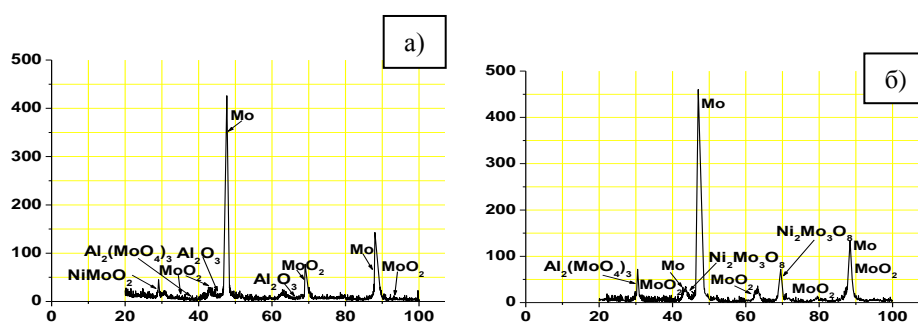


Рисунок 1 – Рентгенограммы, полученные с поверхности покрытий а)  $Al_2O_3-30\text{ мас.}\% Mo_2N$ ; б)  $Al_2O_3-70\text{ мас.}\% Mo_2N$

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис.1), основу исследуемых составов покрытий составляют молибденовая связка и сложные оксиды основных ле-

гирующих элементов, происхождение которых, вероятно, стало результатом частичной диссоциации оксидов алюминия и взаимодействия через расплав элементов покрытия и материала подслоя Н85Ю15. Если на дифрактограмме покрытия с 30мас.%  $\text{Mo}_2\text{N}$  можно наблюдать рефлексы от фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 1,а), то в покрытии с 70 мас.%  $\text{Mo}_2\text{N}$  алюминий присутствует лишь в составе шпинелей  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рисунок 1, б).

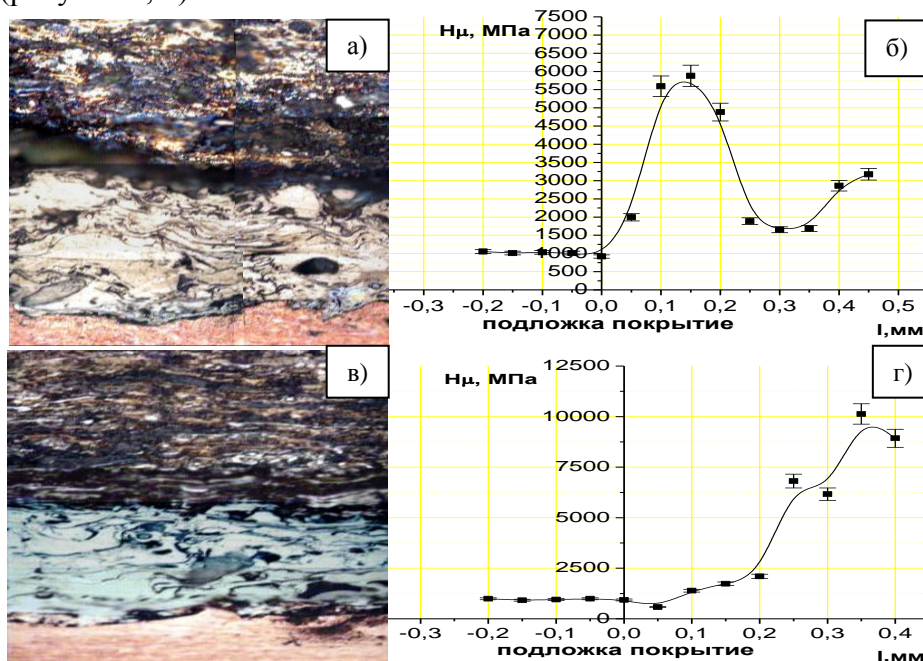


Рисунок 2- Микроструктуры и графики распределения микротвёрдости по глубине покрытий: а,б-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30% масс.%  $\text{Mo}_2\text{N}$ ; в,г-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70% масс.%  $\text{Mo}_2\text{N}$  (в,г). X1000

Результаты исследований показали, что соотношение компонентов в напыляемой смеси влияет на структуру и свойства металлокерамических покрытий. С повышением концентрации  $\text{Mo}_2\text{N}$  в исходной смеси однородность структур и плотность (напылённых покрытий) повышаются за счёт увеличения доли металлической составляющей. Максимальную плотность имеют покрытия состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70%  $\text{Mo}_2\text{N}$  ( $\gamma=8,8 \text{ г/см}^3$ ) (таблица 1).

Таблица 1 - Гидростатическая плотность покрытий системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}_2\text{N}$

Расчетное содержание $\text{Mo}_2\text{N}$ в покрытии	5%	15%	30%	70%
плотность, $\gamma$ , $\text{г/см}^3$	5,3	7,04	8,69	8,8

Характер неоднородности структур по глубине слоя исследуемых покрытий отражают значения микротвёрдости, представленные на рис.1б,г.. Показано, что максимальные значения микротвёрдости в покрытии с 30%  $\text{Mo}_2\text{N}$  находятся в центре слоя и составляют  $H\mu \approx 5500 \text{ МПа}$ . На поверхности твёрдость резко падает до  $H\mu = 3000 \text{ МПа}$ , что, видимо, обусловлено слоистостью структуры покрытия, повышенной пористостью и наличием в поверхностных слоях покрытия преимущественно чистого  $\text{Mo}$  с единичными включениями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В покрытиях состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70%  $\text{Mo}_2\text{N}$  наблюдается плавное увеличение микротвердости до  $H\mu \approx 8800 \text{ МПа}$ .

Результаты сравнительных характеристик трения и изнашивания покрытий-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30% мас.%  $\text{Mo}_2\text{N}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70% мас.%  $\text{Mo}_2\text{N}$  по схеме «неподвижный индентор из карбида кремния SiC - вращающийся диск» при температурах 25 и 600°C представлены на рисунке 3.

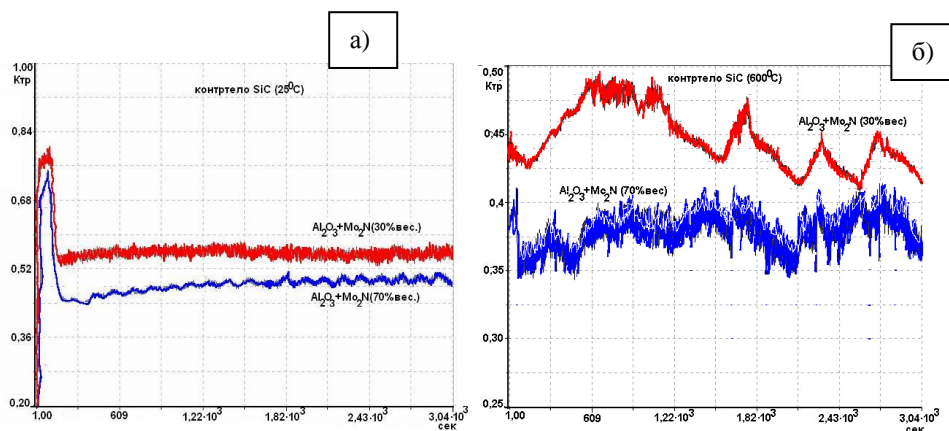


Рисунок 3 - Сравнение коэффициентов трения покрытий-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30% мас.%  $\text{Mo}_2\text{N}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70% мас.%  $\text{Mo}_2\text{N}$  а) при комнатной температуре; б) и при 600 °C

Эксперимент показал, что покрытие состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70%вес. $\text{Mo}_2\text{N}$  наряду с более высокими значениями плотности и микротвердости обладают также более низкими значениями коэффициентов трения как при комнатной, так и при повышенной температурах, что, вероятно, обусловлено наличием в поверхностях трения шпинелей  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , играющих роль твёрдой смазки.

На рисунке 4 представлены фотографии поверхностей износа покрытий, иллюстрирующие характер разрушения покрытий при трении. При износе в паре

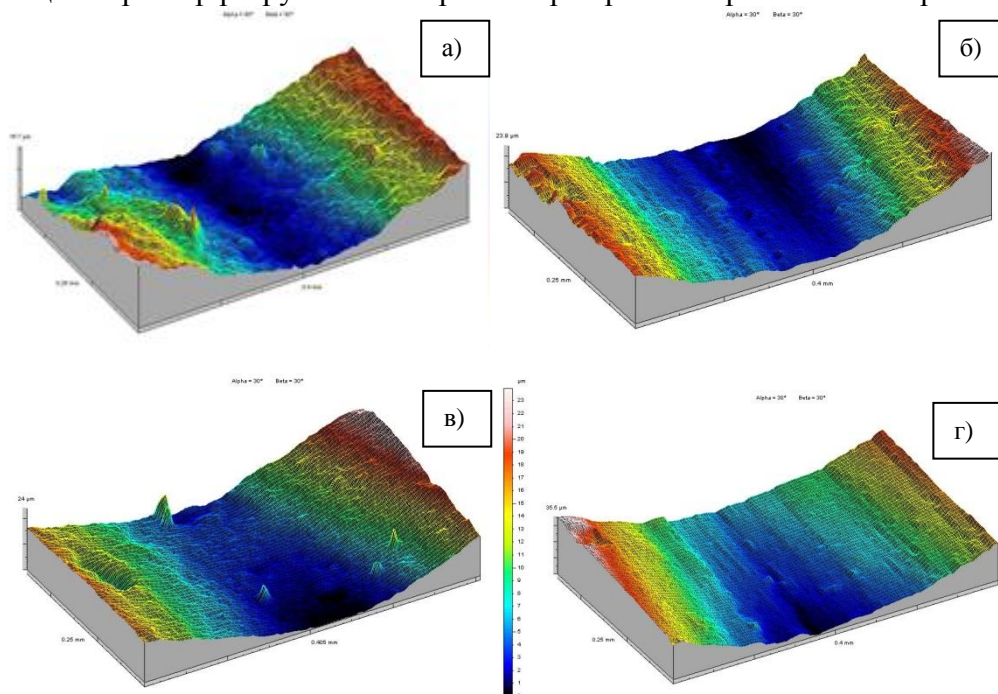


Рисунок 4 - Вид поверхности износа контртелом из SiC при температурах (а,в) 25°C; (б,г) 600°C; а,б.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  (30% мас.); в,г.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  (70% мас.)

трения с контртелом SiC (рисунок 4) покрытие  $Al_2O_3$ -70%вес. $Mo_2N$  имеет более гладкую поверхность по сравнению с покрытием с 30%мас. $Mo_2N$ , у которого происходит частичное вырывание отдельных частей покрытия и отмечены явно выраженные признаки схватывания в результате фрикционного взаимодействия.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, в процессе плазменного напыления формируются композиционные покрытия системы  $Al_2O_3$  –  $Mo_2N$  на основе молибденовой связи и сложных оксидов основных легирующих элементов. Эксперимент показал, что исследуемые в работе составы покрытий с повышением температуры испытаний показывают снижение значений коэффициента трения и удельного износа. Гораздо лучшие трибологические показатели имеют покрытия  $Al_2O_3$ -70% масс  $Mo_2N$ , у которых при повышении температуры испытания до 600°C при условиях благоприятной приработки обеспечивается снижение коэффициента трения с 0,5fтр (при 25°C) до 0,38 fтр, что, очевидно, обусловлено образованием фаз оксида молибдена, выполняющих роль высокотемпературных твердых смазок в условиях нагрева.

#### Список литературы

1. Гальченко Н.К., Самарцев В.П. Белюк С.И., Гальченко В.Г. Особенности формирования структуры и свойства металлокерамических покрытий, полученных нитридо-плазменной технологией // Проблемы черной металлургии и материаловедения, -№1.-2010.-С. 60-64.
2. Buck V. Morphological properties of sputtered  $Mo_2S$  films // Wear . – 1983- V.191. –Р. 81-88
3. S.M. Aouadi, Y.Paudel, W.J. Simonson, Q. Ge, P. Kohli, C. Muratore, A.A. Voevodin, Tribological investigation of adaptive  $Mo_2N/Mo_2S/Ag$  coatings with high sulfur content// Surface and Coatings Technology. -2009 –Vol. 203.-P. 1304-1309.

### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОТНОСИТЕЛЬНУЮ АДГЕЗИЮ

*Ю.А. УЛЫБИНА, Б.С. ЗЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [yau@tpu.ru](mailto:yau@tpu.ru)

### ASSESSMENT OF PROCESS THERMAL SPRAYING ON FACTORS DETERMINED BY THE RELATIVE ADHESION

*Y.A. ULYBINA, B.S. ZENIN*  
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 selected models of activation energy of the atoms of the substrate depends on the deposition process parameters.

**Введение.** Одним из способов решения проблем, связанных с защитой изделий от воздействия агрессивной окружающей среды, повышением износостойкости элементов конструкций может быть нанесение специальных покрытий на поверхность изделий газотермическими методами напыления.

Анализ литературных данных [5] показал, что в последние годы появились и получают свое развитие новые способы газотермического напыления: сверхзвуковое газопламенное напыление, сверхзвуковое плазменное напыление, сверхзвуковое газодинамическое напыление. Таким образом, можно отметить мировую тенденцию, что повышение адгезии покрытий можно обеспечить за счет увеличения скорости напыляемых частиц.

В работе [1] показано, что относительная адгезия зависит от энергии активации атомов в подложке  $E_a$ :

$$\frac{N(\tau)}{N_0} = 1 - \exp \left[ - \frac{v\tau}{\exp\left(\frac{E_a}{kT_k}\right)} \right] \quad (1)$$

где  $N_0$  – количество атомов на поверхности основы находящихся в физическом контакте;  $N(\tau)$  – количество атомов из числа  $N_0$ , прореагировавших за время  $\tau$ ;  $v$  – частота собственных колебаний атомов,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_k$  – температура в контакте на границе покрытие-подложка.

**Целью работы** являлось рассмотрение зависимости энергетических условий взаимодействия напыляемой частицы с подложкой от технологических параметров процесса газотермического напыления.

**Материалы и методика исследования.** В работе [3] для расчета баланса энергии в системе «частица-основа» была использована модель, в которой температура частицы в момент столкновения с основой и температура в контакте на границе частица-основа не зависели от скорости частицы. В результате, был сделан парадоксальный вывод, что энергия активации атомов в «горячем» слое основы (один из параметров получения высокой адгезии) не зависит от скорости частицы.

Настоящая модель, рассматриваемая в рамках данной работа, направлена на дополнение и уточнение модели [3]. Вводится критерий, учитывающий роль скорости частицы на нагрев порошка. Этим критерием служит: температура дополнительного нагрева частицы при ударе  $\Delta T$  [4]

$$\Delta T = \frac{v^2}{c_{\text{ч}}} - \frac{3\sigma \left[ \frac{2r_{\text{ч}}}{3x_0} + \sqrt{\frac{x_0}{3r_{\text{ч}}}} - 1 \right]}{c_{\text{ч}} \rho r_{\text{ч}}},$$

где  $\rho$  – плотность материала покрытия;  $r_{\text{ч}}$  – радиус частицы;  $x_0$  – толщина сплэта.

В работе [2] представлена модель взаимодействия частицы с подложкой, в которой выделялся приповерхностный «горячий» слой, определяющий степень активации атомов в подложке ( $E_a$ ).

Учитывая [2,3,4], настоящая модель предполагает, что напыляемая частица, диаметром  $d_{\text{ч}}$ , имеющая в момент столкновения результирующую температуру  $T_{\text{рез}} = (W_{\text{к}}/m_{\text{ч}} * c_{\text{ч}}) + T_{\text{пл}}$ , при встрече с подложкой деформируется, образуя плоский тонкий диск - сплэт, цилиндрической формы (рисунок 1). Температура в контакте ( $T_k$ ) при ударе частицы о подложку изменяется, в зависимости от скорости частицы.



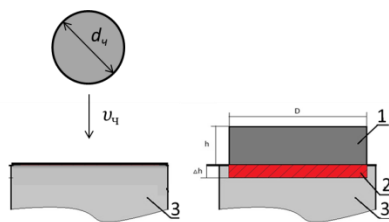


Рисунок 1 – Схема формирования сплэта: 1 – сплэт; 2 – «горячий» слой; 3 – подложка;  $d_p$  – диаметр частицы;  $v_p$  – скорость частицы

В соответствии с законом сохранения энергии запишем уравнение баланса энергии в системе «частица-подложка» для нашей модели до и после столкновения:

$$Q'_m + Q_L = Q_p + Q_{гсл} + Q_{об} \quad (2)$$

где  $Q'_m$  – энергия частицы с учетом вклада кинетической энергии  $W_k$  ( $W_k = mv_p^2/2$ );  $Q_L$  – скрытая теплота кристаллизации;  $Q_p$  – тепловая энергия, сохраняемая в частице к моменту полной кристаллизации;  $Q_{гсл}$  – энергия в «горячем» слое подложки;  $Q_{об}$  – энергия, передаваемая в объем подложки.

В работе проведена оценка распределения энергии в системе «частица-подложка» до и после столкновения, в соответствие с уравнением (2) при разных скоростях для модельных материалов: подложка – Fe, напыляемые частицы – Ni.

Распределение температуры по глубине подложки, необходимой для определения толщины «горячего слоя» строится на основании данных, полученных с помощью программного комплекса «CRISTALL». Программа позволяет определить толщину частицы после удара о подложку (толщина сплэта  $x_0$ ), время полной кристаллизации.

Расчет температурных условий взаимодействия частицы с подложкой проводили для следующих условий: диаметр частицы  $d_p = 0,1 \cdot 10^{-3}$  м; температура подложки  $T_0 = 300$  К; толщина «горячего» слоя определялась при заданном условии  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ ; скорость частицы варьировалась в пределах  $v_p = 100$ -1000 м/с;

**Результаты моделирования и их обсуждение.** Результаты расчета распределения энергии в системе «частица-подложка» представлены в таблице 2. Количественная оценка составляющих  $Q_i$  проведена по аналогии [2].

Таблица 2 - Составляющие теплового баланса в системе «частица-подложка»

$v_p$ м/с	$\Delta T$ , К	$Q'_m$ , Дж	$Q_L$ , Дж	$Q_p$ , Дж	$Q_{гсл}$ , Дж	$Q_{ост}$ , Дж
100	13,39	2,44E-03	1,40E-03	2,14E-03	6,67E-05	1,64E-03
200	54,45	2,51E-03	1,40E-03	2,17E-03	6,75E-05	1,67E-03
300	123,02	2,63E-03	1,40E-03	2,23E-03	7,06E-05	1,73E-03
400	219,08	2,79E-03	1,40E-03	2,31E-03	8,04E-05	1,80E-03
500	342,61	3,00E-03	1,40E-03	2,42E-03	8,78E-05	1,90E-03
600	493,63	3,26E-03	1,40E-03	2,55E-03	9,34E-05	2,02E-03
700	672,13	3,56E-03	1,40E-03	2,70E-03	1,08E-04	2,16E-03
800	878,11	3,91E-03	1,40E-03	2,87E-03	1,14E-04	2,33E-03
900	1111,57	4,31E-03	1,40E-03	3,07E-03	1,27E-04	2,51E-03
1000	1372,50	4,75E-03	1,40E-03	3,29E-03	1,35E-04	2,73E-03

Анализ полученных данных показывает, что общая энергии системы «частица-подложка» до соударения, а также суммарная энергия после соударения в си-

стеме «сплэт-подложка» и энергия отдельных частей системы растут с увеличением скорости частицы. Рассмотрим подробнее, как распределяется энергия в системе после столкновения. Построим гистограмму зависимости составляющих энергии в системе «частица-подложка» после взаимодействия частицы с основой от ее скорости (рисунок 2).

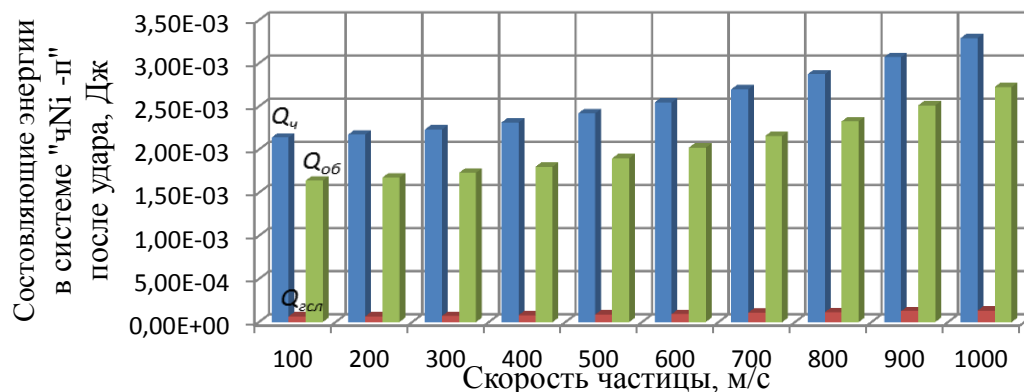


Рисунок 2 - Гистограмма зависимости составляющих энергии частицы никеля, после взаимодействия с подложкой от скорости частицы

Из гистограммы видно, что большая часть энергии сохраняется в частице к моменту полной кристаллизации  $Q_{ср}$ . В дальнейшем, для оценки относительной адгезии частицы на основе, нас будет интересовать только тепловая энергия в «горячем» слое, которая определяет прочность связи на границе «покрытие-основа». При изменении скорости частицы от 100 до 1000 м/с энергия в горячем слое подложки  $Q_{сл}$  возрастает примерно в два раза.

Для оценки влияния скорости частицы на условия, определяющие относительную адгезию, построим их зависимости от скорости частицы (рисунок 3).

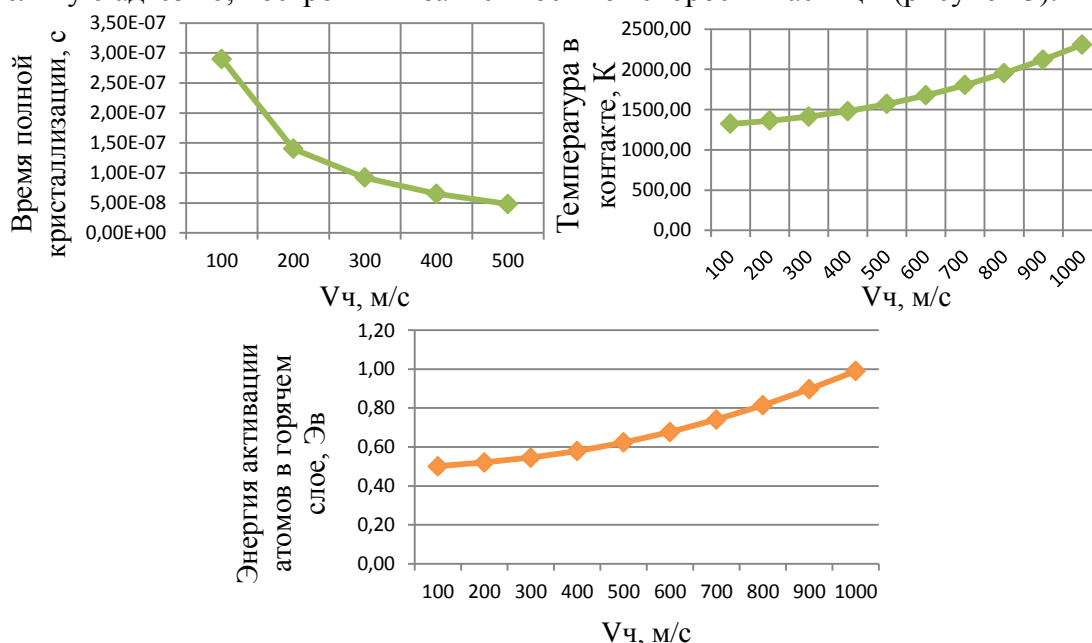


Рисунок 3 – Влияние скорости частицы на параметры взаимодействия частиц с подложкой



Энергия «горячего» слоя с увеличением скорости возрастает, а значит, энергия активации отдельных атомов «горячего» слоя зависит от скорости частицы. Температура в контакте с увеличением скорости частицы возрастает, это объясняется увеличением температуры частицы, за счет учета дополнительного нагрева частицы при ударе. Заметим, что время кристаллизации частицы уменьшается с увеличением ее скорости. Это явление обусловлено, уменьшением толщины сплэта с возрастанием скорости частицы.

**Выводы.** Полученные зависимости параметров, определяющих величину относительной адгезии, от скорости частицы не позволяют однозначно оценить характер влияния скорости на адгезию частицы. Для этого необходимо рассмотреть, какой из факторов (температура в контакте или время полной кристаллизации) вносит решающий вклад в величину относительной адгезии.

#### **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. Улыбина Ю.А. Зенин Б.С., Храпковская Ю.А. Оценка влияния скорости частицы при газотермическом напылении на энергию активации атомов в поверхностном слое подложки. ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА-СЕМИНАР с международным участием. Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений 2015, с. 160-164
4. Газотермическое напыление композиционных порошков. / Ю.С. Борисов, А.Я.Кулик, А.С.Мнухин - Л.: Машиностроение, 1985. - 199 с.
5. Кузнецов Ю.А. Перспективные способы высокоскоростного газотермического напыления покрытий. // Материалы 8-й Междунар. практ. конф. "Новые материалы и технологии в машиностроении". 2011.

### **ГРАНИЧНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ**

*ЧЭНЬ МИНШУ, Б.С. ЗЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: t13940132979@gmail.com

### **BOUNDARY TEMPERATURE CONDITIONS AT PRODUCING MULTILAYER COATINGS BY THERMAL SPRAYING**

*CHEN MINGSHU, B.S. ZENIN*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: t13940132979@gmail.com

*Abstract. In this article we examined the temperature conditions in contact sputtered particle - substrate at the formation of a multi-layer thermal spray coating. The calculations of contact temperature at the interface sputtered particle - substrate for various combinations of the contacting materials were carried.*

*Given that the temperature in the contact is an important condition for the formation of the adhesive bond coating to the substrate, we studied the possibility of using the intermediate layer for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on a steel substrate.*

**Введение.** Порошковые материалы нашли широкое применение в машиностроении. Основные направления, в которых в качестве исходного материала при изготовлении деталей машин и механизмов используются порошки различного состава, это традиционные технологии: порошковая металлургия, различные виды наплавки, газотермическое напыление покрытий, и относительно новые технологии, такие как само распространяющийся высокотемпературный синтез и аддитивные технологии. Главными достоинствами технологий, использующих в качестве исходного материала порошки, являются высокая производительность, высокий КПД использования материала, возможность регулирования состава материала изготавливаемой детали, изготовление деталей из композиционных материалов [1].

В настоящее время в различных отраслях промышленности существует множество проблем, связанных с защитой изделий от воздействия высоких температур, коррозии, повышение износостойкости элементов конструкций, ремонтом и восстановлением в течение всего срока их эксплуатации. Одним из способов решения этих проблем может быть нанесение специальных покрытий на поверхность изделий газотермическими методами напыления (ГТН). Высокотехнологичными и перспективными способами нанесения покрытий являются методы газопламенного напыления (ГПН), высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF), плазменного напыления (ПН) и электродуговой металлизации (ЭДМ).

Применяя технологии (ГТН), возможно получить покрытия широкого спектра назначения для промышленности: для микрометеоритной защиты, радиационной защиты, защиты стартовых сооружений и др. Нанесение многослойных газотермических покрытий разнородными материалами обеспечивает как снижение термических напряжений, так возможность получения композиционных покрытий со специальными свойствами [2].

Важной характеристикой любого покрытия является адгезия (когезия), роль которой возрастает при создании многослойных покрытий. Величина адгезии покрытий определяется условиями на уровне контактного взаимодействия частица – подложка, частица – частица и зависит от многих параметров: температура частицы, температура подложки, размер и скорость частицы, время высокотемпературного контакта, давление в контакте и др.

В настоящей работе поставлена задача рассмотреть одно из главных условий, определяющих адгезию (когезию) покрытий - температуру на границе напыленная частица – подложка. Провести для выбранных схем многослойных покрытий расчет контактной температуры на границе «напыляемая частица – основа» при различных режимах напыления, где в качестве основы рассматриваем: а) поверхность напыляемой детали (материал Ст20), б) поверхность предварительно напыленного слоя (подслоя).

**Методика расчета контактной температуры.** В работе [3] рассматривается процесс деформации напыляемой частицы на подложке и предлагается метод расчёта температурных условий на границе.

Температуру в контакте "частица - подложка" можно определить как

$$T_c(\xi, \tau) = T_c^0(\xi, \tau) + T_v(\xi, \tau),$$

где  $T_c^0$  - температура в контакте двух различно нагретых тел без учета скорости;  $T_v$ - температура дополнительного подогрева контакта за счет тепла, выделяемого при ударе. В первом приближении температуру контакта двух полубесконечных тел можно оценить по формуле:

$$T_c^0(\xi, \tau) = T_c^0 = \frac{T_s + K_p T_p}{1 + K_p}, \quad (1)$$

где  $K_p = (\rho_p \lambda_p C_p / \rho_s \lambda_s C_s)^{1/2}$  – критерий тепловой активности частицы по отношению к подложке;  $T_s, T_p$  температуры подложки и частицы перед ударом;  $\rho_s, \rho_p, \lambda_s, \lambda_p, c_s, c_p$  – плотность, коэффициент теплопроводности и коэффициент теплоемкости подложки (s) и частицы (p) соответственно.

Для более точного определения температура в контакте необходимо учитывать скорость напыляемой частицы (кинетическую энергию). Согласно уравнению (1), для этого необходимо знать температуру дополнительного подогрева контакта за счет тепла, выделяемого при ударе [4]. Для расчёта температуры дополнительного подогрева рассмотрим баланс энергии, принимая, что вся кинетическая энергия частицы  $E_{кин}$  переходит в тепловую энергию  $Q$ . Тогда из условия:

$$\frac{mv^2}{2} = mc\Delta T,$$

можно рассчитать  $\Delta T$  – разность температур частицы до удара и после удара или дополнительный подогрев частицы.

$$\Delta T = \frac{v^2}{2c}, \quad (2)$$

Таким образом, учитывая (1) и (2) контактную температуру для произвольной скорости частицы можно определить по формуле

$$T_{cv} = \frac{T_s + K_p (T_p + \Delta T)}{1 + K_p}$$

**Материалы и схемы многослойных покрытий.** В качестве материала покрытия в работе рассматривается  $Al_2O_3$ . Данное покрытие наносим на подложку СТ20 непосредственно или используя в качестве подслоя Ni и Ti. Для анализа температурных условий на границе напыляемая частица–подложка рассмотрим условия контакта  $Al_2O_3/Ст20$ ,  $Ni/Ст20$ ,  $Ti/Ст20$ ,  $Al_2O_3/Ni$ ,  $Al_2O_3/Ti$ , определяющие адгезию напыляемого слоя, и  $Al_2O_3/Al_2O_3$ ,  $Ni/Ni$ ,  $Ti/Ti$ , определяющие когезию внутри напыленного слоя. Схемы многослойных покрытий, для которых проводился расчет, показаны на рис.1.

$T_c^0$

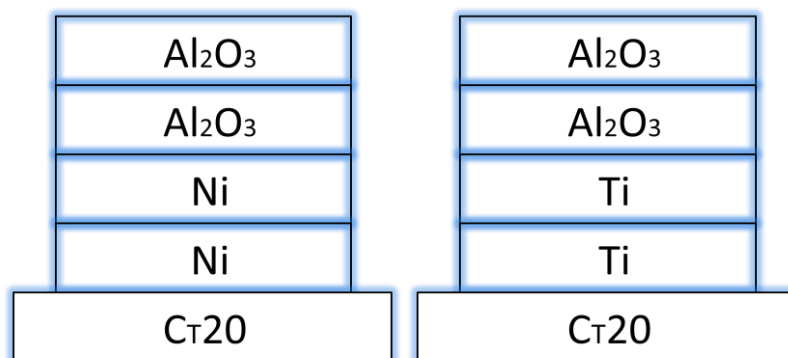


Рисунок 1 - Схемы многослойных покрытий

В таблице 1 представлены теплофизические свойства материалов подложки и частицы, индексы (s) и (p) соответствуют значению свойств материалов при комнатной (s) и высокой (p) температуре.

Таблица 1-Теплофизические свойства материалов

Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$c$ , Дж/(кг*К)	$\lambda$ , Вт/(м*К)	$T_m$ , К
Ni (s)	8900	443.6	90.4	1728
Ni (p)	8100	625	78.5	1728
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	3970	784	30.3	2288
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (p)	3970	1666	7.58	2288
Ti (s)	4500	530.8	22.3	1944
Ti (p)	4260	854.1	33	1944
CT20(s)	7850	690	50.7	1538

Расчеты проводили для следующих условий: нагретые до температуры плавления напыляемые частицы в твердом состоянии, скорость частиц изменяется в пределах от 0 до 1000 м/с, температура подложки  $T_s = 300\text{K}$ .

В таблице 2 представлены результаты расчета.  $T_c^0$  – температура в контакте частиц с подложкой без учета скорости,  $\Delta T$  – дополнительный нагрев за счет кинетической энергии,  $T_{cv}$  – температура в контакте с учетом скорости частиц.

Таблица 2 - Результаты расчета контактных температур

Группа	Материал	$T_c^0$	$\Delta T, \text{K}$					$T_{cv}, \text{K}$				
		К	V100	V300	V500	V800	V1000	V100	V300	V500	V800	V1000
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (p)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	1417.4	3	27	75	192	300	1418	1428	1449	1498	1543
2	Ni (p)/CT20(s)	1079.8	8	72	200	512	800	1084	1119	1188	1359	1516
3	Ni (p)/Ni (s)	1033.1	8	72	200	512	800	1037	1070	1135	1296	1443
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (p)/Ni (s)	841.1	3	27	75	192	300	842	849	862	894	923
5	Ti (p)/CT20(s)	954.2	5	52	146	374	585	956	975	1012	1103	1187
6	Ti (p)/Ti(s)	1359.41	5	52	146	374	585	1363	1393	1454	1600	1736
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (p)/Ti(s)	1080	3	27	75	192	300	1081	1091	1110	1156	1198

По данным таблицы 2 были построены графики зависимости температура в контакте от скорости частицы.

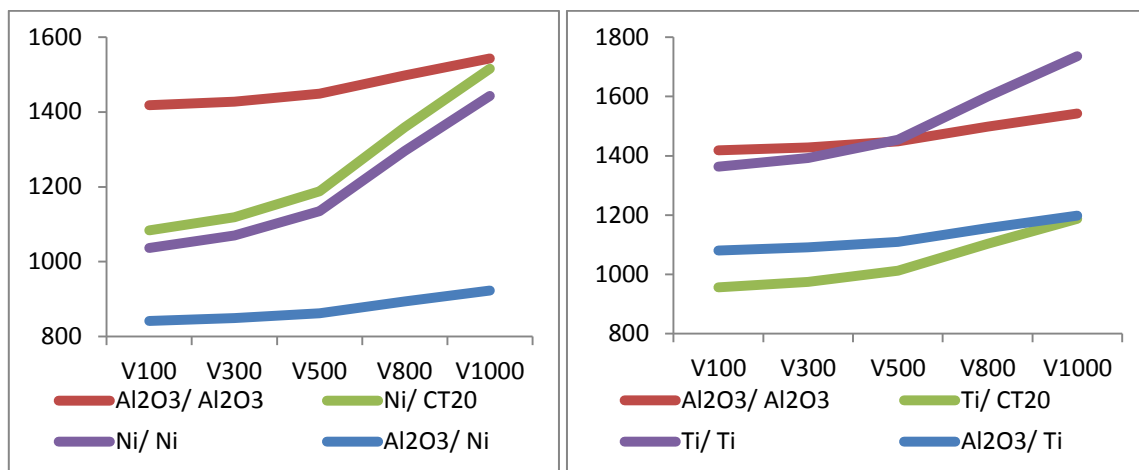


Рисунок 2 - Влияние скорости на величину контактной температуры в многослойных покрытиях Ст/ Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ст/ Ti/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Анализ графиков показывает, что при скоростях от 0 до 500 м/с, вклад кинетической энергии в контактную температуру незначителен. При более высоких скоростях от 500 до 1000 м/с температура в контакте металл - подложка заметно возрастает.

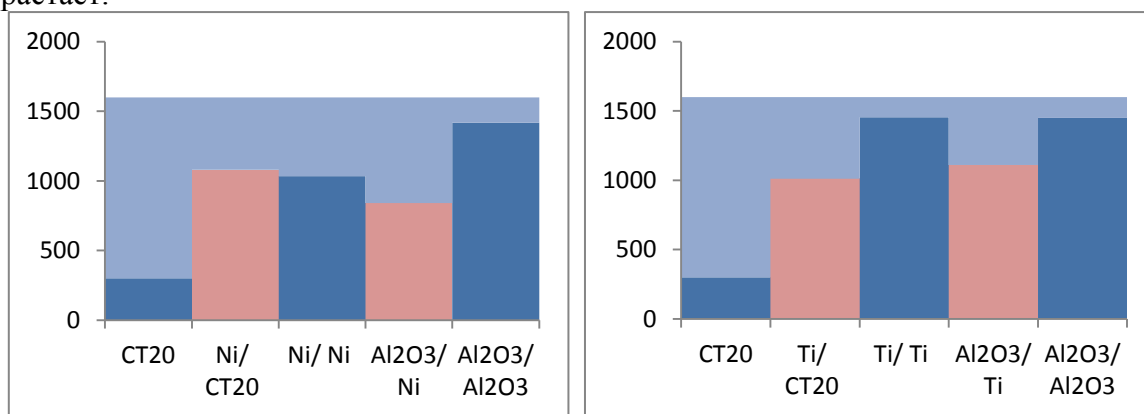


Рисунок 3 - Распределение контактной температуры в система Ст/ Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в системе Ст/ Ti/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На рис.3 показано распределение температуры в контакте в рассматриваемых системах при скорости  $V = 500$ : температура в объеме подложки (Ст), на границе Ст/ Ni, на границе Ni / Ni (в объеме слоя Ni покрытия), на границе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на границе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(в объеме слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытия). По данным температурам можно качественно оценивать величину адгезионной и когезионной связей в многослойном покрытии. Анализ рис.3 показывает, что при нанесении покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве материала подслоя титан обеспечит более высокую адгезию по сравнению с никелем.

### Список литературы

1. Бобров Г.В., Ильин А.А. Нанесение неорганических покрытий. //М.: «Интермет Инжиниринг» 2004.
2. Солоненко О.П. Теплофизические основы формирования плазменных покрытий из порошков оксидов. //Физическая мезомеханика 4 6 (2001). 45-56с.
3. Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В. Ф. Температура вблизи контактной границы при высокоскоростном соударении микрочастицы с поверхностью. //Физическая мезомеханика 3 1 (2000) 53-57с.

4. Кулик А. Я., Борисов Ю. С., Мнухин А. С., Никити М. Д. Газотермическое напыление композиционных порошков. //Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. –199с., ил.

#### **СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВАКУУМЕ**

*Т.К АХМЕТШАРИПОВА<sup>1</sup>, В.В СОХОРЕВА<sup>1</sup>, Л.И КРАВЕЦ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований,  
Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова

E-mail: [Tamina.Akhmetsharipova@mail.ru](mailto:Tamina.Akhmetsharipova@mail.ru)

#### **PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) TRACK MEMBRANES WITH POLYMER LAYER FORMED BY MAGNETRON SPUTTERING OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE IN VACUUM**

*T.K. AKHMETSHARIPOVA, V.V. SOKHOREVA, L.I. KRAVETS*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions

E-mail: [Tamina.Akhmetsharipova@mail.ru](mailto:Tamina.Akhmetsharipova@mail.ru)

*Annotation. The surface, structure and electrotransport properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by magnetron sputtering of polytetrafluoroethylene in vacuum has been studied.*

В настоящее время большой интерес представляет разработка методов создания двухслойных полимерных мембран, в которых один из слоев имеет гидрофобную природу, а также изучение электротранспортных свойств таких систем. Один из методов создания мембран подобного рода заключается в осаждении на пористую подложку слоя полимера, синтезированного в плазме. Использование плазмы имеет большие преимущества: возможность регулирования толщины осажденного слоя полимера, его высокую адгезию, малое время проведения процесса и возможность применения широкого круга органических и элементарноорганических соединений. С целью создания композитных мембран с гидрофобным слоем в [1, 2] были проведены исследования по модификации поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран в плазме органических соединений, не содержащих функциональные группы: ацетилене [1] и 1,1,1,2-тетрафторэтане [2]. Однако, как было показано авторами, обработка в плазме данных соединений приводит к формированию полимерных слоев, содержащих карбоксильные группы, образование которых связано с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере и с окислением при выносе образцов на воздух. В этой связи поиск новых методов синтеза двухслойных полимерных мембран, в составе которых один из слоев имеет гидрофобную природу, является весьма актуальным.

В данной работе с целью получения двухслойных композитных мембран, содержащих гидрофобный слой, на одну из сторон пористой подложки, в качестве которой была использована полиэтилентерефталатная трековая мембрана (ПЭТФ ТМ),



методом магнетронного распыления политетрафторэтилена (ПТФЭ) в вакууме наносили тонкие слои полимера. В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм, изготовленную на основе пленки толщиной 10.0 мкм. Для получения мембраны пленку облучали ускоренными на циклотроне ионами криптона (с энергией  $\sim 3$  МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял  $1.3 \times 10^9$  см<sup>2</sup>. Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л, по методике [3].

Пленку ПТФЭ на поверхность мембраны наносили осаждением из активной газовой фазы методом магнетронного распыления полимера в вакууме [4]. В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла 100 см<sup>3</sup>/мин. Остаточное давление воздуха в вакуумной камере до начала проведения процесса составляло  $\sim 10^{-4}$  мбар, рабочее давление аргона  $6.8 \times 10^{-3}$  мбар. Процесс осаждения проводили при мощности разряда 50 Вт. В качестве мишени использовали пластину ПТФЭ толщиной 2.5 см и размером 2.5×3.5 см. Скорость нанесения покрытия ПТФЭ составляла 6 нм/мин. Время проведения процесса варьировали. Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик, подробно описанных в [1, 2].

Таблица 1- Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении слоя ПТФЭ на ее поверхность

Параметры	Исходная мембрана	Время осаждения, мин		
		10	20	30
Увеличение массы образца, %	—	1.6	2.2	2.9
Толщина осажденного слоя ПТФЭ, нм	—	60	120	180
Поток воздуха при $\Delta P = 2 \times 10^4$ Па, мл/мин см <sup>2</sup>	155	140	110	60
Эффективный диаметр пор, нм	95	90	80	70
Краевой угол смачивания, град	65	112	112	110

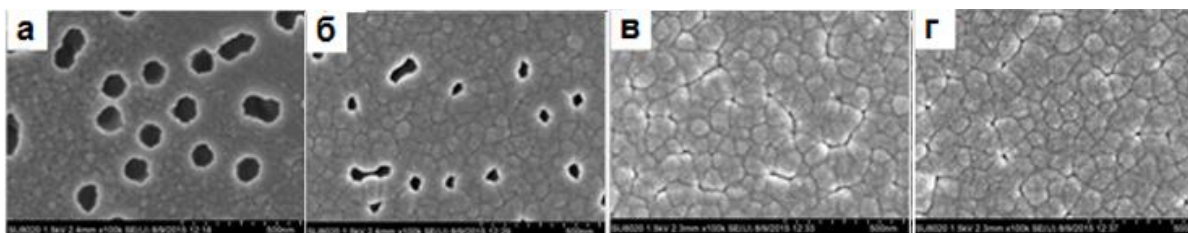


Рисунок 1 - Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран со слоем ПТФЭ толщиной 60 (б), 120 (в) и 180 нм (г)

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ и мембран после нанесения слоя полимера методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме на ее поверхность представлены в таблице 1. Из приведенных данных следует, что осаждение слоя ПТФЭ вызывает прирост массы образца мембраны. Толщина мем-

браны при этом увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается. Это означает, что осаждение полимера происходит как на поверхности мембраны, так и на стенках пор. Например, при проведении процесса в течение 10 мин толщина осажденного слоя ПТФЭ составляет 60 нм, а эффективный диаметр пор полученной композитной мембраны уменьшается до 90 нм. Уменьшение эффективного диаметра пор композитных мембран означает, что диаметр пор в осажденном слое полимера меньше диаметра пор исходной ПЭТФ ТМ.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран показывает, что осаждение полимера в разряде при выбранных параметрах происходит преимущественно на поверхности образцов. Причем для мембраны, обработанной в течение 10 мин, наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор (рис. 1б). Для мембран, обработанных в течение 20 и 30 мин уменьшение диаметра пор существенно (рис. 1в, г). Исследование поперечных срезов таких мембран с помощью электронной микроскопии показывает, что на их поверхности образуется сплошной слой ПТФЭ, который полностью перекрывает поры.

Таблица 2 - Данные РФЭС по элементному составу пленок ПТФЭ

Образец	Содержание атомов, ат. %			
	F	C	O	N
Исходный ПТФЭ	68.4	31.6	—	—
Пленка ПТФЭ толщиной 60 нм	47.8	47.5	3.6	1.1
Пленка ПТФЭ толщиной 120 нм	49.8	45.7	3.4	1.1
Пленка ПТФЭ толщиной 180 нм	49.7	45.9	3.4	1.0

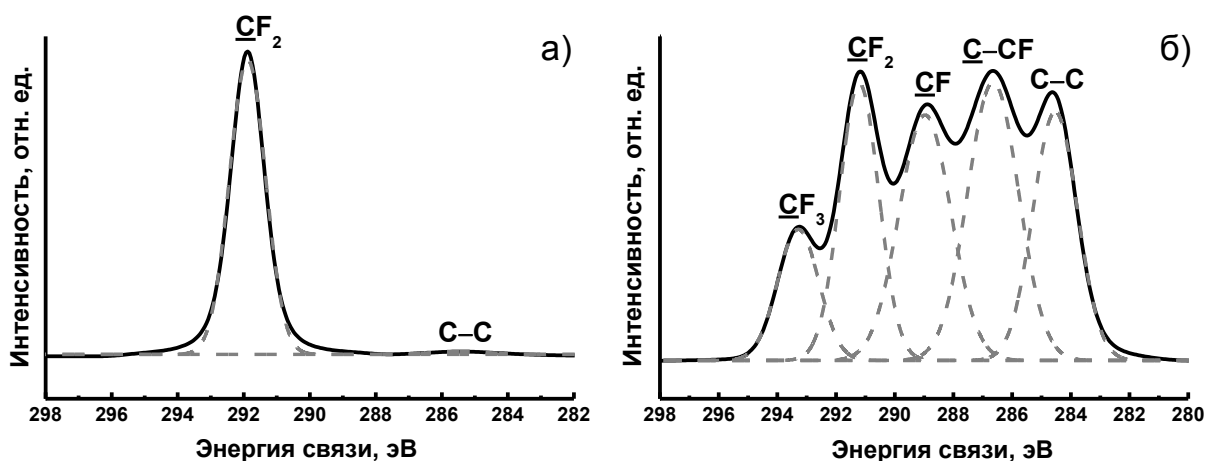


Рисунок 2 - Спектры РФЭС атомов  $C_{1s}$  исходного ПТФЭ (а) и пленки, осажденной его магнетронным распылением в вакууме в течение 10 мин (б)

Исследование поверхностных свойств композитных мембран показывает, что при осаждении пленки ПТФЭ происходит существенная гидрофобизация. Если исходная мембрана характеризуется величиной краевого угла смачивания по воде ( $\theta$ ) равной  $65^\circ$ , то для ПЭТФ ТМ со слоем ПТФЭ на поверхности  $\theta$  составляет в среднем  $111^\circ$ . Для установления природы полимера, полученного методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме, было проведено исследование его химической

структуры методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Анализ спектра РФЭС слоя ПТФЭ показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода, фтора, а также незначительным содержанием азота и кислорода. Появление последнего возможно, как в связи с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере, так и с последующим окислением ПТФЭ при выносе образцов на воздух. Для ПТФЭ отношение числа атомов фтора к углероду равно 2. Для полимеров, полученных его магнетронным распылением в вакууме, это отношение ниже (табл. 2), что свидетельствует об удалении фтора.

Детальный анализ  $C_{1s}$ -спектра образца ПТФЭ (рис. 2б) показывает, что он в отличие от спектра исходного ПТФЭ (рис. 2а) имеет более сложный характер. В исходном ПТФЭ присутствуют связи  $C-F_2$  (291.2 эВ) и  $C-C$  (284.5 эВ). Полимер, образованный магнетронным распылением ПТФЭ в вакууме, кроме этого, характеризуется наличием связей  $C-CF$  (286.6 эВ),  $C-F$  (288.9 эВ), а также незначительным количеством связей  $C-F_3$  (293.3 эВ). Последние, скорее всего, существуют в качестве концевых групп на макромолекулах полимера. Концентрация химических связей в пленках ПТФЭ различной толщины колеблется незначительно (табл. 3). Следует заметить, что наличие пика, соответствующего энергии связи 286.6 эВ, может свидетельствовать также о присутствии в полимере кислородсодержащих связей  $C-OH$  и  $C-OR$ . Это означает, что часть атомов углерода связана с кислородом. По-видимому, эти группы атомов существуют в виде концевых функциональных групп. Именно с образованием некоторого количества полярных кислородсодержащих групп связана более низкая величина  $\theta$ , равная  $111^\circ$  по сравнению с исходным ПТФЭ, для которого  $\theta = 120^\circ$ .

Таблица 3 - Химический состав пленок ПТФЭ

Образец	Химические связи в пленках ПТФЭ, %				
	$CF_2$ 291.2 эВ	$C-C$ 284.5 эВ	$CF$ 288.9 эВ	$C-CF$ 286.6 эВ	$CF_3$ 293.3 эВ
Исходный ПТФЭ	98.5	1.5	—	—	—
Пленка ПТФЭ толщиной 60 нм	20.0	20.4	23.4	26.2	10.0
Пленка ПТФЭ толщиной 120 нм	25.0	17.5	22.1	25.6	9.8
Пленка ПТФЭ толщиной 180 нм	22.2	14.6	24.5	27.9	10.8

Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ, таким образом, приводит к образованию композитной мембраны, состоящей из двух слоев, одним из которых является исходная матрица ПЭТФ, характеризующаяся наличием на поверхности концевых карбоксильных групп [5] и имеющая средний уровень гидрофильности.  $pK_{COOH}$  для ПЭТФ составляет 3.6–3.7, т.е. в растворах хлористого калия ( $pH = 6.0$ ) происходит их диссоциация. Это вызывает появление отрицательного заряда на сегментах макромолекул, наличие которого способствует набуханию поверхностного слоя мембраны и образованию полиэлектролитного геля. Второй слой, нанесенный методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме, имеет гидрофобную природу. Содержание ионогенных функциональных групп на его поверхности незначительно.

Результаты измерения вольт-амперных характеристик мембран показывают, что электрическая проводимость исходной ПЭТФ ТМ не зависит от направления тока (рис. 3а). Напротив, анализ вольт-амперных характеристик мембран, модифицированных в разряде, показывает, что их проводимость зависит от направления тока (рис. 3 б-г). Это означает, что осаждение слоя ПТФЭ на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к появлению у композитных мембран асимметрии проводимости – выпрямляющего эффекта, сходного с *p-n* переходом в полупроводниках. Величина этого эффекта характеризуется коэффициентом выпрямления ( $k_r$ ), который рассчитывается как отношение значений тока при потенциалах  $-1$  и  $+1$  В. Так, например,  $k_r$  для мембраны, модифицированной в разряде в течение 30 мин в растворе КСl с концентрацией  $10^{-1}$  моль/л равен 3.8, с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л – 3.6.

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что если проводимость исходной ПЭТФ ТМ в растворах электролита не зависит от направления тока, то осаждение слоя полимера на ее поверхности методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме приводит к созданию композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости – выпрямляющим эффектом. Это обусловлено существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в разряде, а также существованием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем полимера, обладающих различным уровнем гидрофильности.

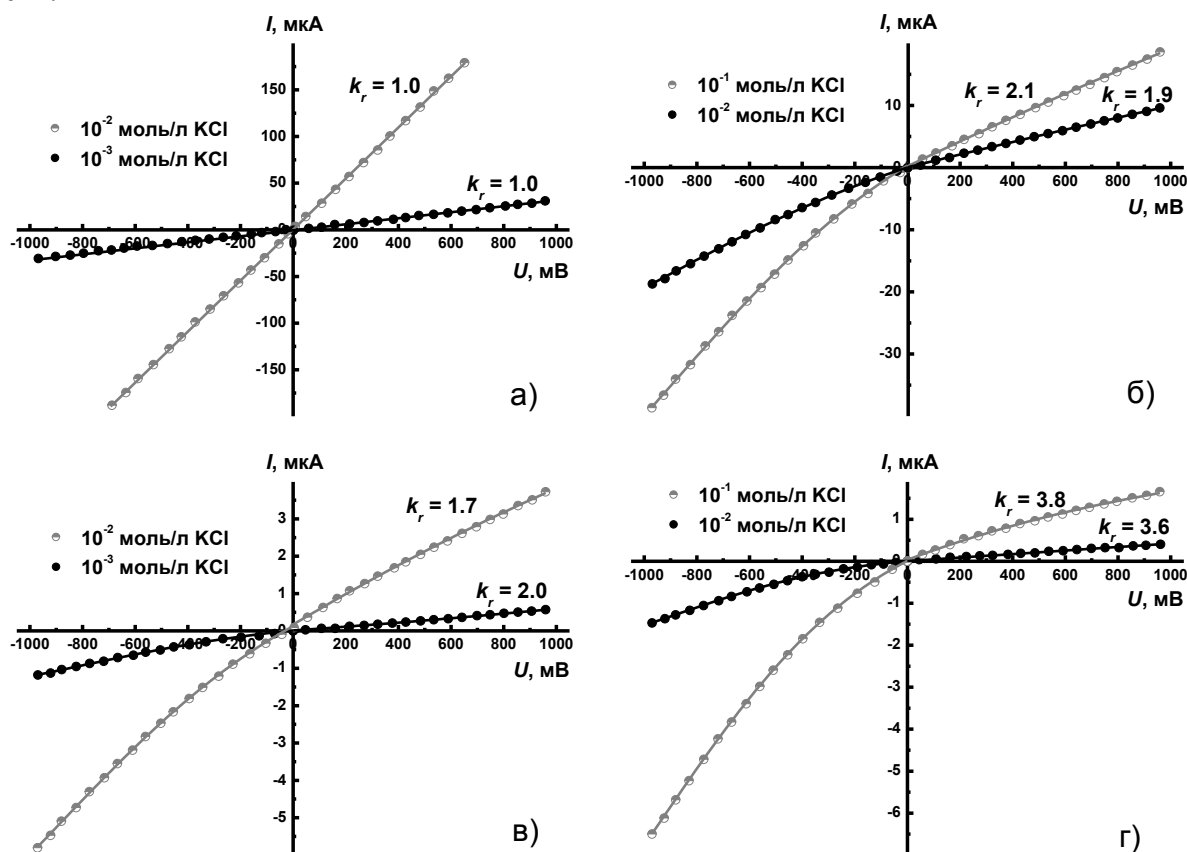


Рисунок 3 - Вольт-амперные характеристики исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с нанесенным слоем ПТФЭ толщиной 60 (б), 120 (в) и 180 нм (г) в растворах КСl с различной концентрацией

**Список литературы**

1. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Алтынов В.А. и др. Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости. // Электрохимия. - 2011. - Т. 47. - № 4. - С. 499–510.
2. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Горячева Т.А. и др. Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана. // Мембраны и мембранные технологии. – 2011.- № 2. - С. 126–138.
3. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // Advances in Natural Sciences – Nanoscience and Nanotechnology. - 2011. - Vol. 2. - No. 013002.
4. Панфилов Ю.В. Нанесение тонких пленок в вакууме. // Технологии в электронной промышленности. - 2007. - № 3. - С. 76–80.
5. Апель П.Ю., Кравец Л.И. Деструкция полиэтилентерефталата при облучении высокоэнергетичными тяжелыми ионами: выход и концентрация карбоксильных групп в треках. // Химия высоких энергий. - 1991.- Т. 25.-№ 2. - С. 138–143.

## **Секция 3**

# **Перспективные материалы и технологии**

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПУТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТЬЮ ПРЕСС-ПОРОШКА

*Н.С. БЕЛОУСОВА, С. В. ВЕСЕЛОВ, Н. Ю. ЧЕРКАСОВА, Р. И. КУЗЬМИН,  
А. В. ФЕЛОФЬЯНОВА, М. Ю. ПЕРЕПЕЛКИН*

Новосибирский государственный технический университет  
E-mail: ninachekasova60@gmail.com

## THE OBTAINING A DENSE OXIDE CERAMICS BY CONTROL OF PRESS- POWDER MOISTURE

*N.S. BELOUSOVA, S. V. VESELOV, N. Yu. CHERKASOVA, R. I. KUZMIN, A.V. FELOFYANOVA,  
M. Yu. PEREPELKIN*

Novosibirsk State Technical University  
E-mail: ninachekasova60@gmail.com

**Abstract.** *The effect of the structure and the strength of the ceramic, depending on the physico-chemical condition of press powder was analyzed. Samples prepared from a material with a moisture content from 1 to 2 wt. % were produced. Optimal moisture content (1.5 wt.%) was established. The strength of ceramics after sintering was more than 400 MPa.*

**Введение.** Повышение прочности керамических изделий осуществляется использованием высокодисперсных порошков и снижением размера и плотности структурных дефектов, которые являются концентраторами напряжений и отрицательно сказываются на уровне механических характеристик материала. Уменьшение количества дефектов возможно за счет тщательного технологического контроля получения материала на этапе формования [1].

Выделяют три стадии уплотнения гранул пресс-порошка в процессе формования: перераспределение гранулированного порошка в пресс-форме, деформация гранул в точках их соприкосновения, разрушение гранул. Соответственно, необходимо контролировать как свойства пресс-порошка, так и режимы прессования [2].

При прессовании необходимо выбрать оптимальное давление, необходимое для разрушения гранул и, в то же время, не приводящее к появлению перепрессовки или формированию неравноплотности по сечению прессовок [3, 4].

Важными характеристиками пресс-порошка, влияющими на свойства керамического материала, являются форма и размер гранул [5], их плотность, прочность, пластичность. Управление этими характеристиками осуществляется за счет введения органических добавок и изменения влажности [5 - 7]. Проведенные ранее эксперименты [3, 7] позволили выбрать оптимальное содержание влажности при использовании органических добавок фирмы Zschimmer& Schwarz (Германия). Настоящие исследования проведены с использованием органических добавок российского производства.

**Материалы и методы исследования.** Целью экспериментов было установить влияние влажности пресс-порошка на процессы, происходящие при формовании изделия, и формирование физических и механических свойств керамики. Для этого были подготовлены экспериментальные образцы, отличающиеся влажностью пресс порошка.

В качестве исходных материалов использовали субмикронные порошки  $Al_2O_3$  (СТ 3000 SG, Almatiss, Германия) чистотой 99,9 % и  $3Y-ZrO_2$  (PSZ-5.5YS, Stanford Materials, США) чистотой 99,9 %. Диспергирование исходных материалов



производили с использованием бисерной мельницы. В качестве размольных тел использовали шары из циркониевой керамики диаметром 0,5 мм. В качестве диспергатора в суспензию вводили Dolapix CE-64. В качестве связующего и пластифицирующего органических веществ – ПВХ 16 и ПЭГ 400. Гранулирование суспензий с временными органическими добавками проводили на распылительном сушиле MobileMinor 0.8 GEA Niro.

Для оценки влияния физико-химического состояния пресс-порошка на процессы формования, дефектность структуры и свойства получаемого из него керамического материала использовали пресс-порошок, содержащий различное количество влаги (таблица 1). Насыщение пресс-порошка производилось в камере с контролируемой атмосферой. Из подготовленного пресс-порошка при давлении формования 100 МПа были изготовлены экспериментальные образцы в форме балочек прямоугольного сечения размером 4,5х5х45 мм.

Спекание образцов проводили в лабораторной печи LHT 02/17 (Nabertherm) при температуре 1520 °С.

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.** Экспериментальные исследования по определению оптимальной влажности пресс-порошка проводили на алюмооксидной керамике. Было подготовлено три серии с различным содержанием влаги (таблица 1).

Таблица 1. Свойства керамики при варьировании влажности пресс-порошка

№	Влажность пресс-порошка, %	Относительная плотность спрессованных образцов, % от теор.	Линейная усадка, %	Относительная плотность спеченных образцов, % от теор.	Предел прочности на изгиб, МПа
1	1	55,3	17,7	95	340
2	1,5	55,3	17,6	96	420
3	2	54,5	17,8	97	380

Анализ поверхности излома прессовок, полученных из пресс-порошка с различным содержанием влажности, позволил установить различный характер разрушения образцов и сделать выводы о процессе формования керамических заготовок. Видно, что уже при влажности пресс-порошка 1% все гранулы деформированы, уплотнены относительно друг друга, между ними отсутствуют поры (рис. 1, а). Однако разрушение таких прессовок происходило преимущественно по граням гранул, что свидетельствует о недостаточном адгезионном взаимодействии между ними. С увеличением влажности пресс-порошка до 1,5 % доля в изломе областей разрушенных по границам гранул уменьшается до 30 % (рис. 1, б), а при содержании влаги на уровне 2 % (серия 3) разрушение прессовки происходит преимущественно по телу гранул (рис. 1, в).

При этом плотность прессовок для 1 и 2 серии составила 2.21 г/см<sup>3</sup> и 2.17 г/см<sup>3</sup> для 3 серии. Вероятно, это связано с тем, что в связи с высокой адгезией гранулы с влажностью 2 % уплотняются не успевая распределиться в пресс-форме. В результате возникает неравноплотность по сечению прессовки.

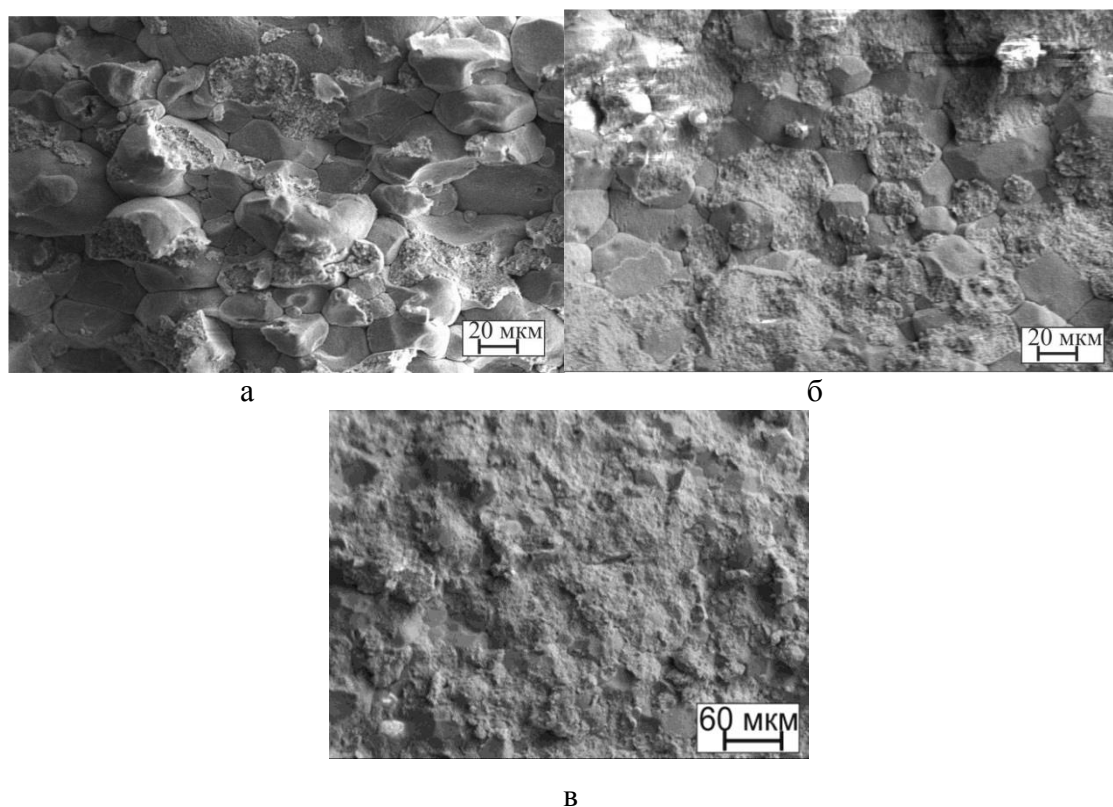


Рисунок 1 – Фрактограммы прессовок из пресс-порошка с влажностью: а – 1 %, б – 1.5 %, в – 2 %

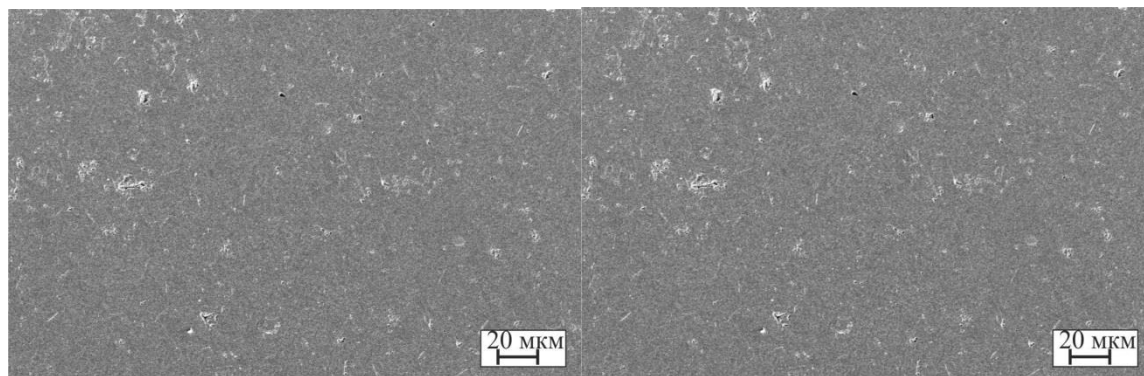


Рисунок 2 – Структура керамики из пресс-порошка с влажностью: а – 1 %, б – 1.5 %

Характер взаимодействия между гранулами отразился на механических характеристиках материала. Предел прочности при изгибе образцов варьируется в диапазоне 300 - 420 МПа (табл. 1). Максимальной прочностью обладают образцы из пресс-порошка с влажностью 1.5 % (рис. 2, а). Близкими значениями обладает материал из пресс-порошка с влажностью 2 %. Снижение его механических характеристик связано с неравноплотностью. Минимальным уровнем предела прочности обладает образец материала, полученного из пресс-порошка с влажностью 1 % в связи с низким адгезионным взаимодействием между гранулами и, как результат, высокой пористостью (рис. 2, б).

**Выводы.** В результате проведенных исследований было определено, что прочностные свойства керамики определяются физико-механическим взаимодействием между гранулами на этапе формования. В работе показано, что варьирование влажностью пресс-порошка позволяет управлять степенью адгезионного взаимодействия между гранулами, достигать их равномерного распределения и уплотнения. В результате, при оптимальных выбранных параметрах влажности (1.5 %) формируется плотная структура алюмооксидной керамики с пределом прочности на изгиб на уровне 400 МПа. Согласно литературным источникам, полученные значения предела текучести  $Al_2O_3$  керамики соответствуют достижениям мировых аналогов [8]. Таким образом, выбранный параметр можно считать оптимальным при сохранении прочих параметров эксперимента (вида и количества органических добавок, давления формования).

#### **Список литературы**

1. Кингери У.Д. Введение в керамику. Справочник. М.: Издательство литературы по строительству, 1967. - 499 с.
2. 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.
3. Белоусова Н.С., Веселов С.В., Ануфриенко Д.А. Влияние давления прессования и влажности пресс-порошка на структуру компактов керамического материала // *Инновационные технологии и экономика в машиностроении*. – Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск – 2014. С. 339-341.
4. Belousova N., Veselov S., Anufrienko D., Goryainova O. Evaluating the effectiveness of axial and isostatic pressing methods of ceramic granular powder. *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. –V. 698. – pp. 472-477.
5. Belousova N., Veselov S., Kuzmin R., Melnikova E. The influence of molding powder breakup on the sintered ceramic quality. – *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. –V. 698. pp. 513-518.
6. Белоусова Н.С., Кузьмин Р.И., Фелюфьянова А.В., Замятина А.М. Влияние связующих и пластифицирующих временных органических добавок на структуру и свойства керамики // *Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении*. – 2015. – С. 179-183.
7. Белоусова Н.С., Веселов С.В., Ануфриенко Д.А., Тимаревский Р.С., Кузьмин Р.И. Исследование влияния влажности и гранулометрического состава пресс-порошка на структуру и свойства спеченной алюмооксидной керамики. *Актуальные проблемы в машиностроении*. – 2014. – № 1. – С. 467-472.
8. Лукин Е.С., Макаров Н.А., А. И. Козлов, Н.А. Попова и др. Современная оксидная керамика и области ее применения // *Конструкционные материалы*. – Москва. – 2007. С. 3-13.

**THE EFFECT OF PARTICLE SIZE OF POLYTETRAFLUORETHYLENE ON PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE**

NGUYEN XUAN THUC, PANIN S.V.  
Tomsk Polytechnic University, Russia

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

НГУЕН СУАН ТЬУК, ПАНИН С.В.  
Томский политехнический университет, Россия

***Аннотация.** С целью исследования влияния дисперсности наполнителя на структуру, механические и триботехнические свойства композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), был использован политетрафторэтилен (ПТФЭ) с различными размерами. Экспериментальные результаты показали, что при добавлении маленького наполнителя ( $\varnothing$  10 мкм) структура композитов более однородная, механические свойства снижаются меньше и износостойкость при сухом трении скольжения выше в 2 раза, чем при добавлении большого наполнителя ( $\varnothing$  100-180 мкм). Указано оптимальное содержание наполнителя для повышения износостойкости композитов на основе СВМПЭ. Полученные результаты обсуждались чтобы преодолеть ограничения структуры и относительного удлинения, предел прочности при растяжении композитов.*

**INTRODUCTION**

Ultra-high molecular weight Polyethylene (UHMWPE) holds an important place in the group of polymeric materials because of special properties, such as low friction coefficient, high abrasion resistance, good chemical corrosion resistance, large plastic impact indicators, often used in the machine building, machine parts manufacturing and machine structures. Composite materials based on UHMWPE allows for increased the abrasion resistance of the details frequent heavy loads [1-3]. The basic problem of processing UHMWPE is low capable of adhesion molecules between the substrate and filler in composite structure [4-5].

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a perfluorinated, straight chain, high molecular weight synthetic polymer [6]. In contrast to most inorganic functional filler, PTFE is an organic filler having a unique combination of high heat and chemical resistance together with the lowest friction coefficient of any known internal lubricant, high purity, and dielectric properties. The features and benefits of PTFE include excellent slip, antiblocking, improved stability against polishing, and improved abrasion, scratch, mar, and scuff resistances [7].

In [8] the author has shown that the addition of 10% PTFE (F-4PN) ( $\varnothing$ 100-180  $\mu$ m) wear resistance under dry sliding friction increased 1.6 times, but the elongation and tensile strength reduced to 40 %, the molecular structure of composites unbalanced greater than UHMWPE. In this paper were investigated the effect of the size of PTFE filler with different weight content on the structure and properties of UHMWPE.

**RESEARCH METHODOLOGIES**

We used the powder UHMWPE (GUR-2122 by company Ticona) with the molecular weight of 4.0 million carbon units and particle size of 5-15  $\mu$ m, the powder Polytetrafluoroethylene (F-4PN20 -  $\varnothing$  14  $\mu$ m) and Polytetrafluoroethylene F-4PN ( $\varnothing$  100 -

180 μm). Samples of the polymer-polymeric composites were prepared by hot pressing at pressure of 10 MPa and temperature of 200°C with rate of the subsequent cooling of 4°C/min.

Wear resistance of materials under dry friction was determined on a "shaft-tree" scheme at a load of 68.8 N per sample and the speed of rotation of 100 min<sup>-1</sup> in accordance with ASTM G99 on friction machine SMT-1 (slip speed 0.32 m/s). The size of samples was H×W×L = 7×7×10 mm. A counterbody diameter of steel ShKh15 was 62 mm. The area of friction track was determined by the software «Rhino Ceros 3.0» by manual selection of contour of abrasion surface (friction track) and then automatically calculation of its area. Tribotechnical characteristics were evaluated by averaging the four samples.

Structural investigations were carried out by the scanning electron microscope LEO EVO 50 at an accelerating voltage of 20 kV on the notched cleavage surfaces of samples destroyed mechanically after exposure to liquid nitrogen. Structural studies were carried out with the use of scanning electron microscope LEO EVO 50 at the accelerating voltage of 20 kV. Cleavage surfaces were obtained by mechanical fracture at fast bending of specimens preliminary cooled in liquid nitrogen. The degree of crystallinity was measured with the use of STD Q600 installation. Mechanical characteristics were determined under tensile tests at electromechanical testing machine Instron 5582. Testing coupons were dog-bone shaped with the number of specimens of each type not less than 5 (according to Russian state standard - GOST 11262-80).

## RESULTS AND DISCUSSION

In this work were investigated the structure and properties of composites based on UHMWPE with addition of PTFE particles (5, 10, 20, 40 wt. %). Table 1 shows mechanical properties and friction coefficient of "UHMWPE-PTFE" compositions.

**Table 1** - Mechanical properties and friction coefficient of UHMWPE-PTFE compositions with the small (1) and the large (2) size of the filler powder.

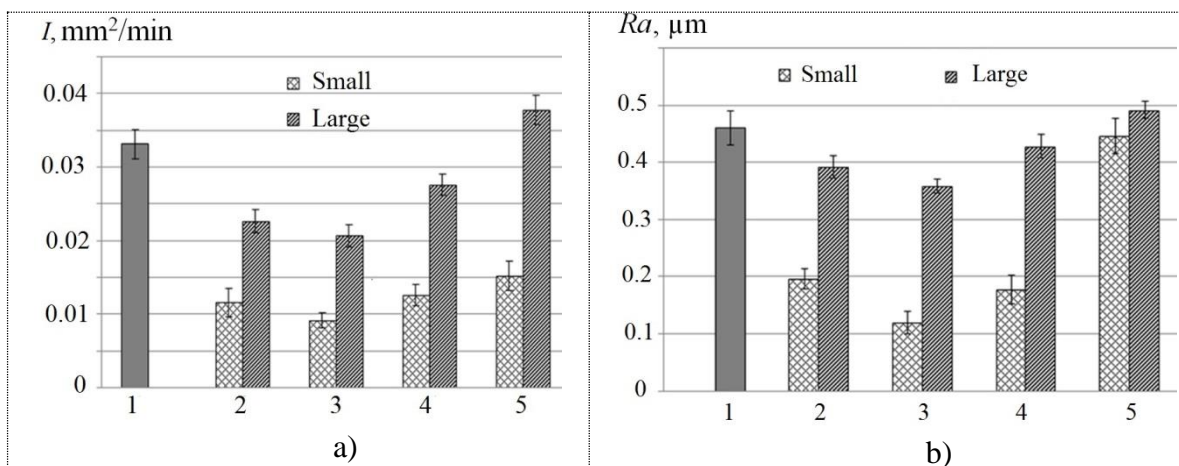
Filler content wt. %	Density g/cm <sup>3</sup>	Shore D hardness	Tensile strength $\sigma_U$ , MPa	Elongation $\varepsilon$ , %	Cryst. $\chi$ , %	Friction coef. $f$
0	0,93	59,5±0,6	32,3±0,9	485±23	44,8	0,12
5(1)	0,97	59,8±0,5	29,2±1,0	465±23	39,5	0,067
10 (1)	1,00	59,6±0,6	27,0±1,2	428±25	35,8	0,067
20 (1)	1,06	59,7±0,6	24,7±1,3	406±24	35,0	0,068
40 (1)	1,22	59,8±0,6	20,2±1,0	217±23	26,0	0,075
5(2)	0,97	59,5±0,5	28,5±1,0	438±25	36,5	0,089
10 (2)	0,99	59,8±0,4	25,1±1,2	384±24	34,3	0,098
20 (2)	1,01	59,6±0,6	22,6±1,3	332±23	32,8	0,098
40 (2)	1,12	59,9±0,5	18,1±1,0	289±23	20,6	0,099

It can be seen from table 1 that the density of composites UHMWPE-PTFE increase, the hardness does not change significantly and mechanical properties (tensile strength and value of elongation to failure) gradually reduce with the increasing of content PTFE. The powder size of particles PTFE determines the uniformity of its distribution in the matrix and by doing so homogeneity and crystallization of the permolecular structure formed (the crystallinity reduces by the weight content of the filler). Furthermore also it

shows that mechanical properties of composites based on UHMWPE when adding filler PTFE with the small size of particles better than with the large size.

*Dry sliding friction:* As is followed from Fig. 1, a the wear rate of “UHMWPE-PTFE” compositions depends on the weight fraction of the filler and its size (the wear rate is reduced more than twice in the composition with smaller size filler). If this takes place the lowest wear rate is characteristic for the composition of “UHMWPE + 10 wt. % PTFE” (column 3). Wear track surface roughness of the composition “UHMWPE + 10 wt. % PTFE” is also the lowest (Fig. 1, b). Thus, despite a slight decrease in tensile strength, “UHMWPE-PTFE” composite is characterized by more than double increase in wear resistance under dry sliding friction. The subsequent increase of the PTFE weight fraction above 10 wt. % is not effective from the improving wear resistance point of view. By doing so, the friction coefficient is also reduced (Table 1).

To clarify the relationship between nature of wear (under dry sliding friction), the structure, wear track surface topography as a function of size and weight fraction of the PTFE in UHMWPE based composites were studied (after end of testing). Also the counterface surface and permolecular structure of the “UHMWPE-PTFE” compositions with different size of the filler were examined (Fig. 2, 3).



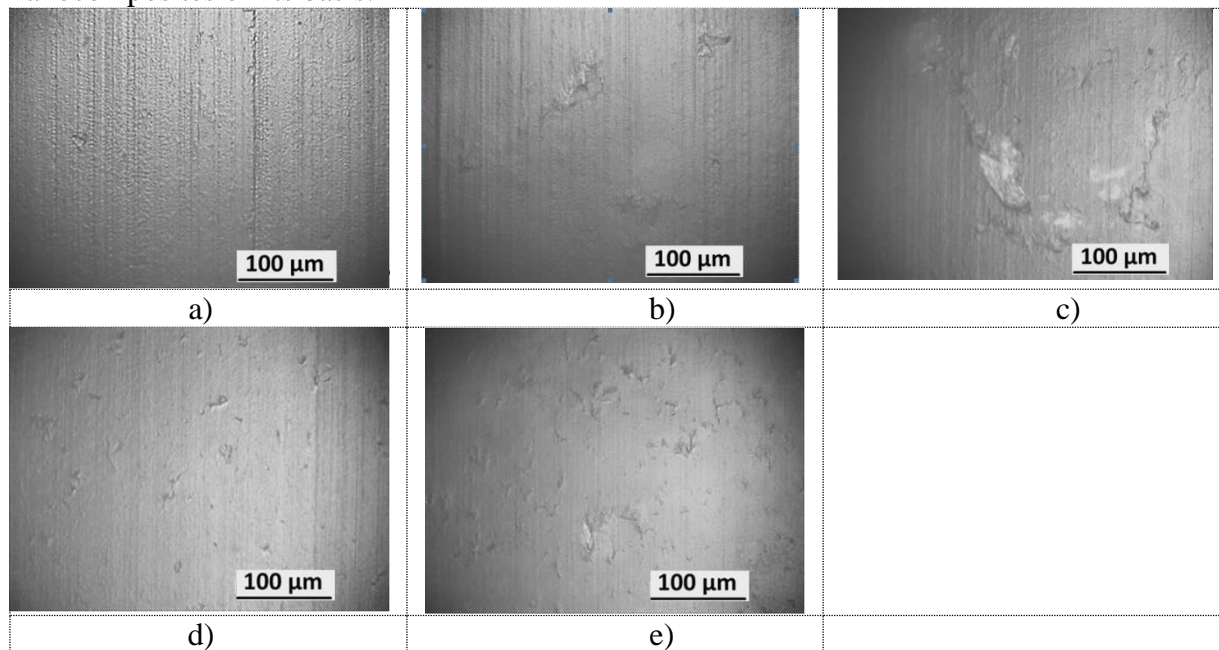
**Fig. 1.** Wear rate (I) (a) and surface roughness of the wear tracks (Ra) (b) of UHMWPE and UHMWPE-PTFE compositions: pure UHMWPE (1) UHMWPE + 5 wt.% PTFE (2) UHMWPE + 10 wt.% PTFE (3) UHMWPE + 20 wt.% PTFE (4) and UHMWPE + 40 wt.% PTFE (5) under dry sliding friction

In dry powder form, particles PTFE are effective lubricants due to their lamellar structures. Such lamellar structures are even able to prevent contact between highly loaded stationary surfaces. In the direction of motion, the lamellae easily shear over each other resulting in low friction. As a result, micro-groves that are characteristic feature for the wear track surface of pure UHMWPE and composite “UHMWPE-PTFE” with large particles, are practically not observed in compositions with smaller particles of PTFE, which indicates that small PTFE particles added in the UHMWPE play a good self-lubrication effect under dry sliding friction. In “UHMWPE-PTFE” compositions the most smooth wear track surface is observed when weight fraction of the PTFE makes 10 wt. % PTFE (Fig. 6, c). This is in a good agreement with data on the wear rate (Fig. 1, a).

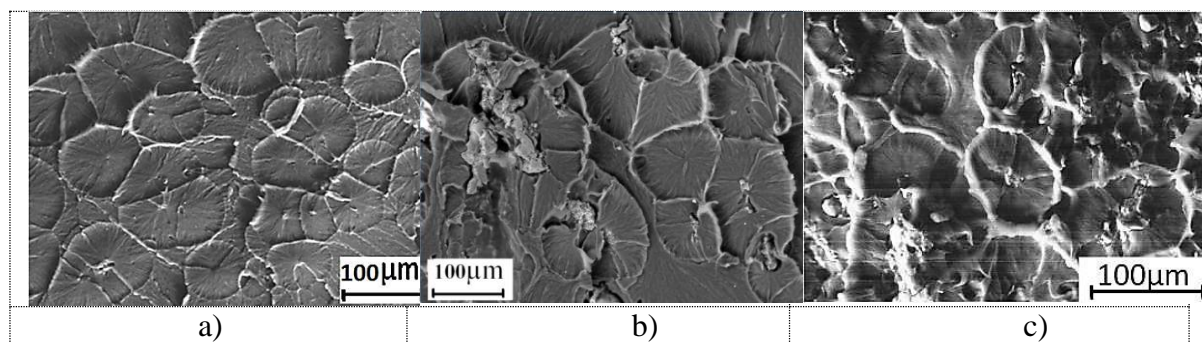
As is followed from Fig. 3 the increasing of weight fraction of the PTFE in the blends gives rise to a gradual change in the permolecular structure pattern: with the in-



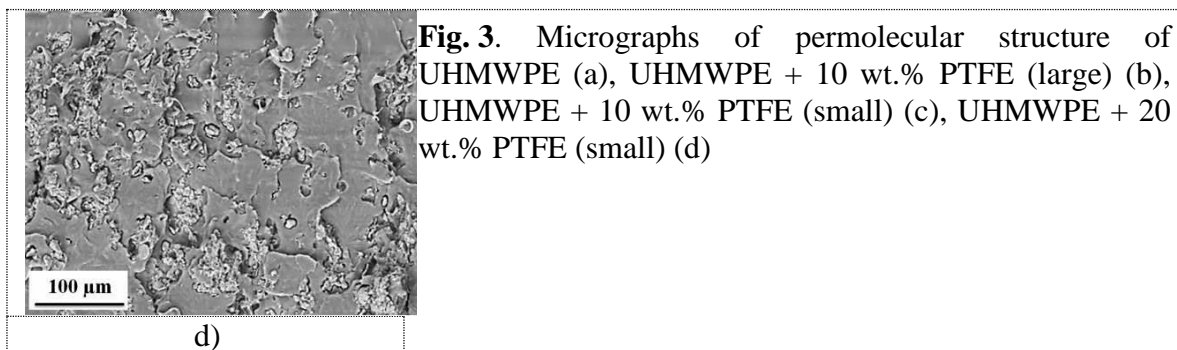
crease of PTFE content to 10 wt.% there observed refinement of spherulitic structure elements (fig. 3, b, c), then it becomes less uniform, while after, formation of spherulitic structure is suppressed (at 20 wt. % of PTFE – Fig. 3, d). It is seen from the figure that the adhesion between the filler and the matrix is quite satisfactory. Increasing of the PTFE particle size gives rise to formation of very non-uniform per molecular structure. In compositions with the small PTFE particles uniform small-size spherulitic structure is formed with the higher crystallinity in contrast with one at use of large polymeric filler particles. On the other hand, the PTFE particles being toughly "pressed" into the UHMWPE matrix play a role damping inclusions that although increase the wear, but do not lead to the decrease in overall wear resistance. Therefore small PTFE particles are preferable when choosing a polymer-polymeric composition (UHMWPE-PTFE) for further design of solid nanocomposites on its basis.



**Fig. 2.** Micrographs of wear track surfaces of UHMWPE (a), UHMWPE + 10 wt.% PTFE (large) (b), UHMWPE + 20 wt.% PTFE (large) (c), UHMWPE + 10 wt.% PTFE (small) (d) and UHMWPE + 20 wt.% PTFE (small) (e) under dry sliding friction







Thus, reducing the size of filler suit the size of UHMWPE particles help to improve the structure and mechanical properties of composites based on UHMWPE. But because the melting temperature of PTFE is higher than prepared temperature of composites ( $330^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 200^{\circ}\text{C}$ ) should structure still not very homogeneous. To overcome this problem, the author has used a different type of fillers, satisfy the necessary requirements. The results of that experiment will be introduced in the next paper.

### CONCLUSION

The dispersion of filler greatly affect the structure and properties of composites “Ultra-high molecular weight Polyethylene - Polytetrafluoroethylene” (UHMWPE + PTFE):

+ When adding PTFE with small size of particles ( $\varnothing 14 \mu\text{m}$ ) structure of composites were more homogeneous, mechanical properties decreased less than adding filler with large size ( $\varnothing 100\text{-}180 \mu\text{m}$ );

+ The wear resistance of composites “UHMWPE + PTFE (small)” higher 2 times than composites “UHMWPE + PTFE (large)” and 3.5 times compared with pure UHMWPE (the best content of PTFE – 10 wt.%).

### References

1. Kozlova S.P. Transfer tekhnologiy iz transportnoy otrasli v gorodskoye khozyaystvo po sozdaniyu izdeliy, obladayushchikh antiobledenitel'nymi i antikorroziionnymi svoystvami i sposobnykh rabotat' v agressivnoy srede / «Polimernyy klaster Sankt-Peterburga», 2012 [Russian language]
2. Harley L. Stein. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // Engineered Materials Handbook.-1999, Vol.2: Engineering Plastics.
3. Okhlopkova A.A., Sokolova O.V., Shits Ye.YU. Polimernyye kompozitsionnyye materialy na osnove sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena i ul'tradispersnykh soyedineniy // Treniye i iznos.- 2004(25), № 2, 202-206 [Russian language].
4. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. Carbon Nano-fibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications // Journal of Applied Polymer Science.- 2007, Vol.104, 4173-4181.
5. Mashkov YU.K., Ovchar Z.N., Baybaratskaya M.YU., Mamayev O.A. Polimernyye kompozitsionnyye materialy v tribotekhnike. – M.: OOO «Nedra-Biznessentr», 2004 [Russian language].
6. Gapi Group, Virgin PTFE at [www.gapigroup.com/ptfe2.HTM](http://www.gapigroup.com/ptfe2.HTM).
7. Rohr, F E. (2003) Paint Coat. Ind., Defining and Predicting Performance of Surface Modifiers in Coatings, 19 (10), 110, accessed at [www.pcimag.com](http://www.pcimag.com).

8. Nguyen Xuan Thuc. Effect of adding Polytetrafluoroethylene on properties of Ultra-high molecular weight polyethylene // Journal of Natural Science of Hue University. – T110, S.11 (2015) [Vietnamese language]
9. Marino Xanthos. Functional Fillers for Plastics / Marino Xanthos, - 2nd Edition, updated and enlarged, 2010. – 531 p.

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

*Д.К.КУРМАНГАЛИ<sup>1</sup>, А.В. ГУРСКИХ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [dkk@tpu.ru](mailto:dkk@tpu.ru)

## CHANGES IN THE STRUCTURE OF THE SINTERED ALUMINUM BRONZE AFTER PROCESSING BY A METHOD OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION

*D.K.KURMANGALI<sup>1</sup>, A.V. GURSKIH<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [dkk@tpu.ru](mailto:dkk@tpu.ru)

*Annotation.* The purpose of this work is to study the structure and the mechanical properties of sintered aluminum bronze after high plastic deformation. Pressure with changing of deformation axis was used. Porosity, after deformation, was reduced. Microhardness was increased.

**Введение.** Для спеченных материалов характерно наличие остаточной пористости и неоднородное распределением легирующих компонентов [1], что обуславливает снижение их механических свойств. Данная работа направлена на изучение возможности применения методов интенсивной пластической деформации (ИПД) для изменения структуры и улучшения механических свойств спеченных с переменной порошковых материалов на примере системы Cu-Al.

Целью данной работы является исследование возможности модифицирования структуры спеченных высоколегированных сплавов системы Cu – Al методами интенсивной пластической деформации для улучшения их механических свойств путем создания субмикро- и нанокристаллической структуры материала.

### **Материалы и методика эксперимента**

В качестве объектов исследования использовались спеченные при 950°C прессовки кубической формы из смесей порошков меди марки ПМС-1 и алюминия марки ПА-4 в соотношении соответствующему двухфазному ( $\alpha+\gamma$ )–составу (24 ат. % Al) согласно диаграмме фазового равновесия системы Cu-Al. Пористость исследуемых спеченных образцов составляла 17 -25 %, средний размер зерен:  $\alpha$ -фазы составил 30-60 мкм,  $\gamma$ -фазы в виде пластин со средней толщиной 2-3 мкм. Одноосное сжатие образцов для определения предельно допустимых значений деформации осуществляли на установке МС-500 при комнатной температуре и после предвари-

тельного подогрева пресс-формы вместе с образцами в печи СНОЛ до 250, 370, 500 и 600°C. Микротвердость в областях твердого раствора составляла 117,5 МПа и 217,3 МПа у интерметаллидной фазы.

Для измельчения структуры использовалось многократное деформирование с переменной осью сжатия (именуемое также «АВС» ковкой [2]). Деформирование осуществлялось установке МС-500 при температуре 450 °С после предварительного подогрева пресс-форм вместе с образцами в печи СНОЛ. Температура деформирования подбиралась с учетом мартенситных превращений [3].

После деформирования проводили металлографические исследования структуры образцов, оценивали степень измельчения фазовых составляющих.

Общая деформация образцов рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = \ln \frac{a_{i+1}}{a_i} + \ln \frac{b_i}{b_{i+1}} + \ln \frac{c_i}{c_{i+1}},$$

где  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  - исходные размеры образца, а  $a_{i+1}$ ,  $b_{i+1}$ ,  $c_{i+1}$  - размеры после одного цикла деформации.

Дополнительно измеряли микротвердость деформированных образцов с помощью прибора ПМТ-3.

### Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены исходная структура алюминиевой бронзы Cu - 24 at% Al в исходном состоянии (а), после 3-х циклов осадки (б) и после 7 циклов осадки (в).

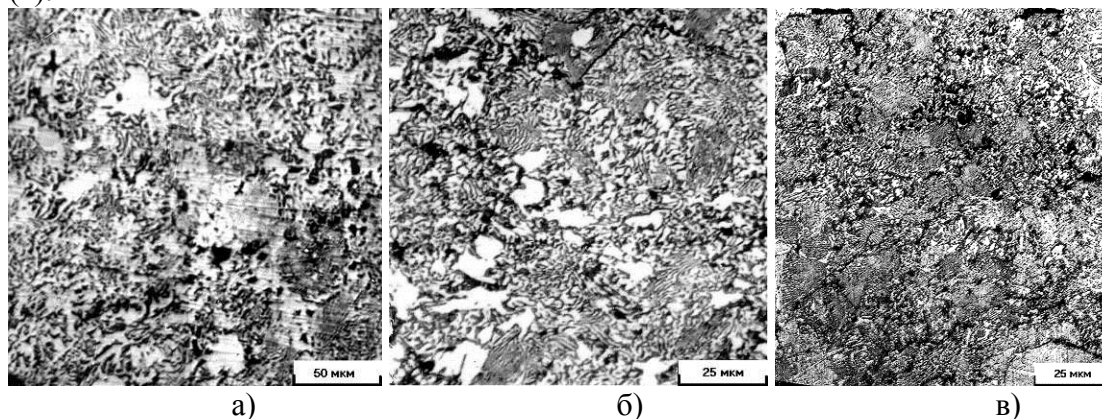


Рисунок 1 - Структура спеченной алюминиевой бронзы Cu - 24 at.% Al:  
а) исходная; б) после 3-х цикловковки; в) после 7-ми цикловковки

Таблица 1 - Размеры структурных составляющих и свойства деформированных образцов

Образец	Размер зерен $\alpha$ - фазы, мкм	Размер зерен $\gamma$ - фазы, мкм	Микротвердость, МПа	Начальная пористость, %	Конечная пористость, %
Исходный	30-60	2-3	1830	20-25	
После 3-х циклов деформации	30-55	2-3	2000	17	13,5
После 7-ми циклов деформации	6-10	менее 1	2770	23	16,8

После 3-х циклов многократной деформации с переменной осью сжатия на поверхности образца появились трещины. Вполне вероятно, что произошло разрушение образца. Однако после проведения анализа выяснилось, что трещины носят поверхностный характер и существенного влияния на прочность образца не оказывают. Структура при данной обработке претерпела изменения, в первую очередь, за счет поровой составляющей (рис.1б). Существенного измельчения зерен  $\alpha$  - фазы не произошло (см. Таб. 1), пластинчатость  $\gamma$  - фазы также сохранилась (рис.2б). твердость возросла незначительно (см. Таб.1).

Так как анализ структуры и свойств предыдущего образца показал, что разрушения не произошло, было принято решение проводить дальнейшую деформацию с постепенным увеличением нагрузки.

После семи циклов многократной деформации с переменной осью сжатия произошло существенное изменение структуры (рис.2в). Размер зерен  $\alpha$  - фазы изменился существенно, по сравнению с исходным. Пластинчатая структура  $\gamma$  - фазы разрушилась, что положительно сказалось на пластичности деформируемых образцов. Произошло сплющивание пор, однако сваривания краев не произошло.

### **Заключение**

Данная работа показала, что таким простым в технологическом отношении способом ИПД как многократная осадка с переменной осью деформирования можно не только существенно изменить исходную структуру, но повысить некоторые свойства деформируемого образца.

В дальнейшем планируется провести многократную осадку с переменной осью деформирования в стесненных условиях, т.е. когда течение материала будет ограничено по одной из осей.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-38-00200 мол\_а на 2016-2017 гг.*

### **Список литературы**

1. Федорченко И.М., Андриевский Р.А. Основы порошковой металлургии / Киев: Изд-во АН УССР., 1963., 420с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / М.; Наука, 2000., 272с.
3. Сучков А.М. Медь и ее сплавы / М.: Металлургия, 1967., 248с.

**АДДИТИВНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПСЕВДОСПЛАВОВ Al-Sn**Н.М. РУСИН<sup>1</sup>, А.Л. СКОРЕНЦЕВ<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, РоссияE-mail: [skoralexan@mail.ru](mailto:skoralexan@mail.ru)**ADDITIVITY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF Al-Sn PSEUDOALLOYS**RUSIN N.M.<sup>1</sup>, SKORENTSEV A.L.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS, Tomsk, Russia<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Tomsk, RussiaE-mail: [skoralexan@mail.ru](mailto:skoralexan@mail.ru)

*Annotation.* The influence of deformation on the mechanical properties of sintered Al-Sn composites was investigated. It was found that under compression test the strength of investigated materials is an additive value and determined by the rule of mixture. After processing by ECAP the strength of sintered Al-Sn composites increases by more than 2 times but remains additive value. During ECAP, the strengthening of the composites is caused by grinding of the grain structure of the aluminum matrix.

**Введение.** Композиционные материалы (КМ) с не взаимодействующими фазами можно представить как механическую смесь составляющих их структурных элементов. Для оценки ряда свойств таких композитов, например, плотности, модуля упругости, твёрдости и др. можно применить правило смеси, подразумевающее, что искомое свойство обладает аддитивностью, то есть является суммой свойств составляющих КМ фаз, с учётом их объёмной доли:

$$G_{AB} = G_A f_A + G_B f_B, \quad (1)$$

где  $G$  и  $f$  являются искомым свойством и объёмной долей фазы с соответствующим индексом, соответственно, а  $f_A + f_B = 1$ . Аддитивность свойств  $G$  подразумевает также, что силы связи на границах фаз лишь удерживают их в едином конгломерате и не влияют на внутренние свойства фаз. То есть, форма и расположение фазовых включений на свойства композитов влияния не оказывают. При фиксированных значениях  $G_A$  и  $G_B$ , уравнение (1) есть уравнение прямой с одной переменной  $f$ :

$$G_{AB} = G_A - (G_A - G_B) f_B = G_B + (G_A - G_B) f_A. \quad (2)$$

Ряд композиционных материалов с металлической матрицей содержат пластический наполнитель и могут подвергаться «in situ» обработке, в ходе которой взаимное расположение частиц наполнителя и их форма меняются [1-3]. Если силы связи фаз велики, то даже при согласованном изменении формы границ фаз и отсутствии локализации деформации это приведёт к появлению здесь дополнительных напряжений. В результате принцип аддитивности нарушится, так как изменение удельной межфазной поверхности отразится на внутренних свойствах фаз. В отсутствие прочных связей между фазами изменение формы включений будет сопровождаться проскальзыванием по межфазным границам, и аддитивный характер свойств КМ сохранится.

В последнем случае, имея кривые течения каждой из фаз и учитывая их упрочнение при равных деформациях, можно априори рассчитать прочность всего композита по правилу смеси. На практике теоретическое значение прочности не всегда совпадает с экспериментальным её значением по причине неоднородного

распределения деформации по объёму материала при его обработке, локализации деформации, растрескиванию одной из фаз или их отслоения и ряда других причин [1-3]. Иногда прочность композитов становится даже выше, чем предсказывает правило смеси [4].

В триботехнике широкое распространение получили композиты с непрерывной алюминиевой матрицей, наполненной более мягкими включениями вторых фаз. Это может быть, например, олово, или другой мягкий материал (ГОСТ), химически не взаимодействующий с алюминием. В процессе получения готовых изделий, указанные КМ, как правило, подвергаются значительным деформациям, поэтому влияние пластической обработки на их механические свойства имеет большое практическое значение.

Цель настоящей работы – исследовать механические свойства композитов Al-Sn с различным содержанием второй фазы, подвергнутых деформациям, в том числе и с большой интенсивностью.

**Материал и методика эксперимента.** Образцы для исследований были получены спеканием порошков алюминия марки АСД-4 (ТУ 48-5-226-87) и олова марки ПО 2 (ГОСТ 9723-73). Концентрация последнего варьировалась от 0 до 50 вес.%, с шагом в 10%. При большем содержании включения Sn фрагментировали алюминиевую матрицу на несвязанные между собой агломераты, и матрица теряла непрерывность.

Спечённые образцы были подвергнуты испытаниям на сжатие, при скорости осадки 0,5 мм/мин. Высота образцов превышала их поперечный размер в 2 раза. Часть спечённых брикетов подвергалась интенсивной пластической обработке методом равноканального углового прессования (РКУП), а затем из них вырезались образцы для испытаний на сжатие. Спечённые заготовки перед РКУП нагревались до 200 °С, и далее подвергались заданному числу прессований. Достижение заданного числа РКУП осуществлялось непрерывным образом, без вынимания образцов из пресс-формы, что не позволяло им сильно охладиться.

Характер установившейся структуры исследовали с помощью РЭМ на шлифах, параллельных плоскости течения материала. Среднюю толщину межфазных прослоек определяли по методу секущей. Кроме того, измеряли твёрдость материала по методу Бринелля, а также микротвёрдость алюминиевой фазы с помощью прибора ПМТ-3.

**Результаты и их обсуждение.** Примеры структуры спечённых КМ Al-Sn приведены на рис. 1. Видно, что алюминиевые зёрна соединены между собой в непрерывные цепочки. Толщина и разветвлённость оловянных прослоек в КМ увеличиваются по мере повышения содержания олова. При концентрации его около 50% (~25% об.) прослойки второй фазы развиты настолько, что почти полностью разбивают алюминиевую матрицу на несвязанные агломераты Al зёрен, и число контактов на одну алюминиевую частицу становится меньше 2.

Испытания спечённых образцов на сжатие установили, что условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) КМ растёт с понижением  $f_{Sn}$ . При графическом отображении полученных результатов было обнаружено (рис. 2), что, несмотря на существенно разную исходную структуру образцов, измеренные значения  $\sigma_{0,2}$  с высокой точностью ложатся на прямую, описываемую уравнением (2). Причём данному уравнению отвечает не только условный предел текучести спечённых КМ Al-Sn, но и напряжение течения композитов при больших деформациях, вызывающих упрочнение образцов.

Прямолинейный вид зависимости « $\sigma(\varepsilon) - C_{Sn}$ » указывает, что при равной величине осадки образцов Al матрица испытывает равное упрочнение, то есть, деформация распределяется по объёму КМ равномерно. При этом олово не упрочняется из-за высокой гомологической температуры испытаний, составляющей  $>0,6T_{пл}$ . Последнее означает, что при сжатии КМ на границах фаз дополнительных напряжений со стороны олова не возникает из-за высокой скорости их релаксации. Следовательно, прочность спечённых КМ Al-Sn является величиной аддитивной и при умеренной деформации априори может быть найдена по правилу смеси при наличии соответствующих кривых течения чистого алюминия и олова.

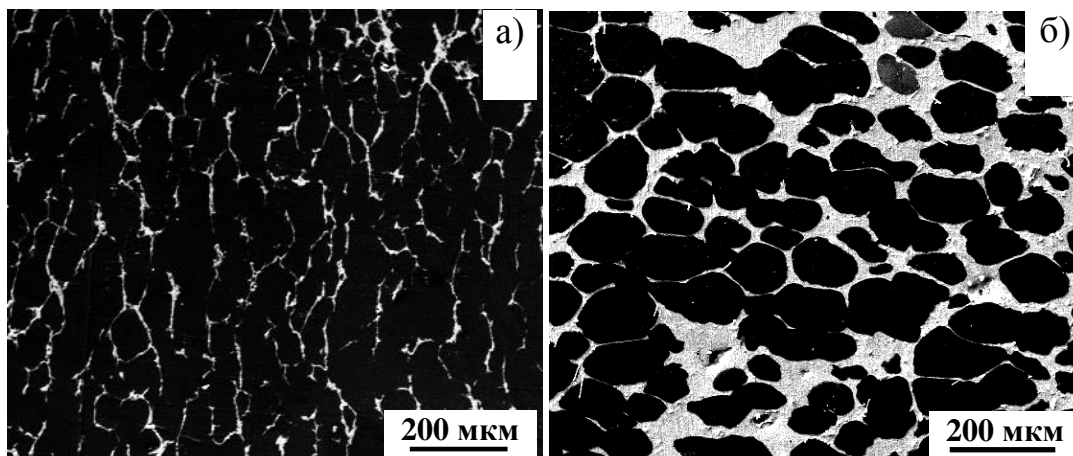


Рисунок 1 - Структура спечённых КМ Al-Sn. Концентрация олова, вес. %: *a* – 10; *b* – 50

Однако при РКУП обработке интенсивность деформации спечённых композитов Al-Sn намного выше, чем при осадке, а в случае маршрута А [5] сильно меняется также и их макроструктура. Например, в плоскости течения материала существенно сокращается межфазное расстояние и резко возрастает площадь межфазных границ (рис. 3).

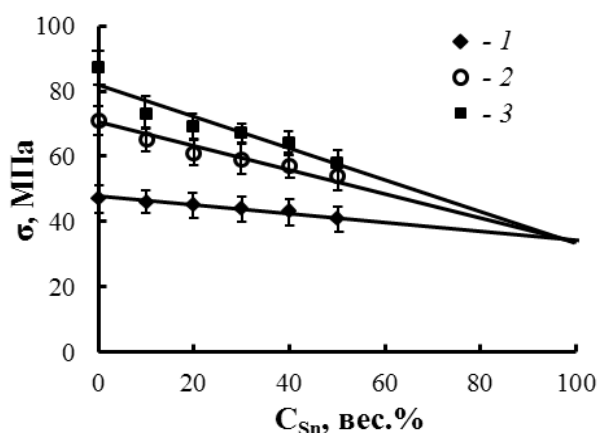


Рисунок 2 - Зависимость напряжения течения спечённых ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 час) КМ Al-Sn от концентрации в них олова. Деформация сжатием, %: 1 – 0,2; 2 – 2; 3 – 4



Как и в случае спечённых образцов, значения прочности обработанных композитов при степени осадки 2% вновь хорошо укладываются на прямые линии, положение концов которых определяется прочностью чистых алюминия и олова (рис. 4). Следовательно, прочность КМ Al-Sn после РКУП обработки остаётся аддитивной характеристикой материалов, величина которой определяется правилом смеси.

Из рис. 4 видно, что прочность спечённых КМ увеличивается после каждого прохода маршрутом А и возрастает почти в 2 раза. Поскольку олово при этом не упрочняется, то весь прирост прочности композитов обусловлен упрочнением их алюминиевой матрицы. Темпы упрочнения матрицы и алюминиевого образца совпадают, следовательно при РКУП матрица прорабатывается равномерно и каждое прессование испытывает деформацию, задаваемую конструкцией пресс-формы:

$$\gamma = 2ctg\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad (3)$$

где  $\varphi$  – угол пересечения каналов [6]. С учётом большой интенсивности производимой деформации, РКУП применяют для упрочнения пластичных материалов за счёт измельчения их зёрненной структуры. Прочность и твёрдость обработанных материалов определяют с помощью уравнения Холла-Петча:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-n}, \quad (4)$$

где  $k$  – постоянная,  $d$  – средний размер зёрен, а  $n$  обычно около 0,5.

Из рис. 4 и 5 видно, что темпы упрочнения алюминиевой матрицы в КМ Al-Sn с увеличением числа проходов снижаются, хотя величина деформации, производимой за одно прессование (3), неизменна. Обычно замедление процесса измельчения зёрен объясняют большой поглощающей способностью решёточных дислокаций малоугловых границ, удельная доля которых резко возрастает при интенсивной пластической обработке металлов. Однако в КМ помимо границ зёрен в большом количестве присутствуют и межфазные границы, которые не проницаемы для решёточных дислокаций ввиду некогерентности решёток фаз.

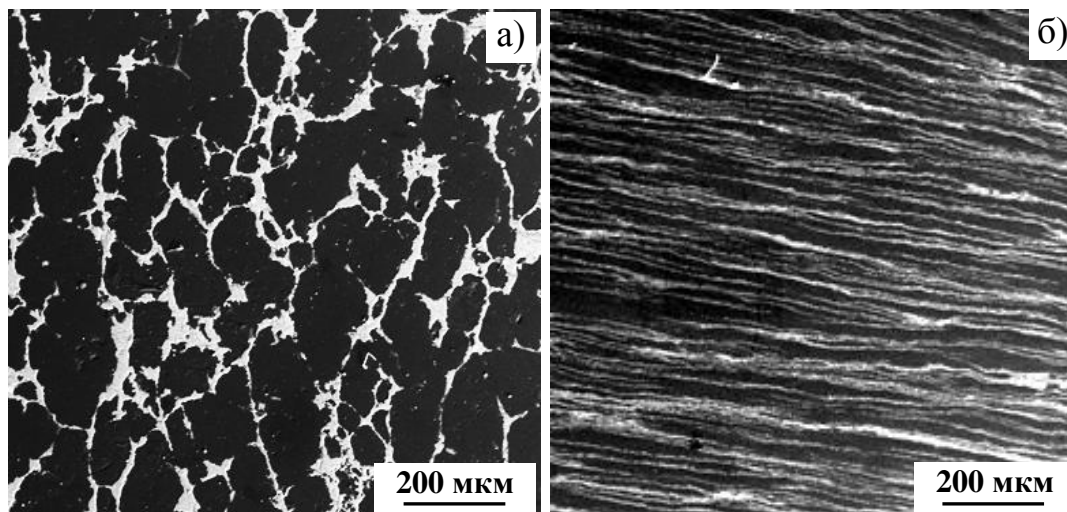


Рисунок 3 - Структура КМ Al-30Sn после спекания (а) и 4-х РКУП маршрутом А (б)

Исследуемые нами КМ также содержат Al и Sn фазы с отличной кристаллической решёткой. Площадь таких межфазных границ при РКУП маршрутом А резко

возрастает (рис. 3). Было бы логично, если бы прочность подвергнутых РКУП композитов росла быстрее, чем растёт прочность чистого алюминия. Однако, как следует из рис.4, это не так, и прочность КМ Al-Sn вследствие интенсивной пластической обработки растёт не быстрее. То есть на деле, упрочнение матрицы и включений в композитах протекает независимо и определяется только величиной испытанной деформации. Дополнительных напряжений на границах фаз вследствие изменения их конфигурации в КМ Al-Sn не возникает ввиду высокой релаксационной способности низкоплавкого олова.

Более того, с помощью микроструктурных исследований было установлено, что размеры субзёрен алюминия вблизи межфазных границ были значительно больше, чем в центральных областях алюминиевых прослоек. То есть, вследствие аккомодационного течения в мягком олове, накопление дислокаций в матрице вблизи её границ с оловом замедленно. Другое дело, что алюминиевые прослойки в спечённых КМ достаточно толстые, и на отрезке между соседними включениями олова укладывается большое число алюминиевых субзёрен. Поэтому вклад малого числа субзёрен большого диаметра в прочность матрицы (4) незначителен.

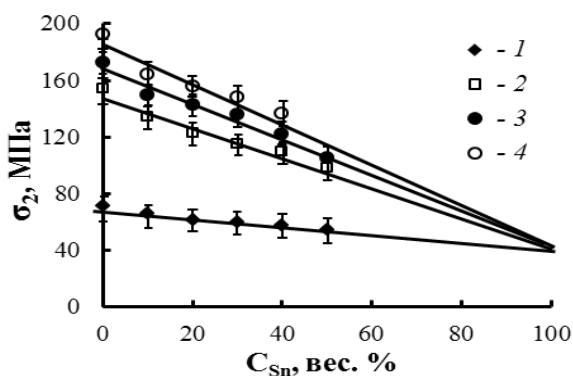


Рисунок - 4. Напряжение течения ( $\sigma_2$ ) при осадке на 2% КМ Al-Sn после обработки их методом РКУП(А). Число проходов: 1 – 0 (спеченный), 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4

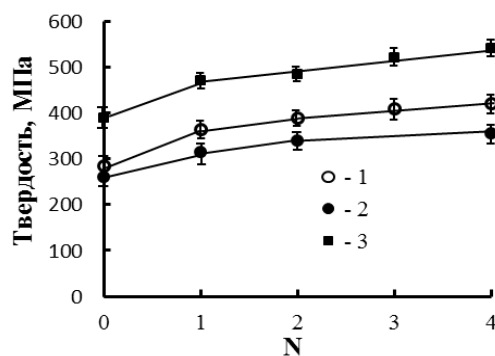


Рисунок - 5. Влияние числа РКУП на твердость спечённых КМ Al-Sn (2,3) и алюминиевой матрицы (1). Содержание олова, вес. %: 1,2 – 20, 3 – 40

По мере увеличения числа РКУП алюминиевые прослойки утоняются, и, по идее, вклад приграничной поверхности в прочность КМ должен усиливаться. Однако микроструктурные наблюдения показали, что по мере утонения оловянных прослоек их аккомодационная способность также снижается, и размеры алюминиевых субзёрен выравниваются по всей толщине матричных прослоек. Это приводит к тому, что при большом числе РКУП, сопровождающемся утонением межфазных прослоек, поперечный размер зажатых в них алюминиевых субзёрен уменьшается пропорционально сближению межфазных границ. Утонение прослоек подчиняется уравнению [7]:  $h = h_0[1 + (2N)^2]^{-0.5}$ , где  $N$  – число проходов,  $h_0$  и  $h$  – исходная и текущая толщина межфазных прослоек, то есть темпы его замедляются, следовательно, замедляются и темпы упрочнения КМ Al-Sn.

### Выводы

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы.

- Прочность спечённых КМ Al-Sn является величиной аддитивной и определяется по правилу идеальной смеси.

- В процессе деформации спечённых КМ Al-Sn и изменения формы оловянных включений на границе фаз не возникает дополнительных напряжений, прочность композитов остаётся величиной аддитивной.
- Упрочнение КМ Al-Sn в ходе пластической обработки методом РКУП обуславливается измельчением зёрновой структуры алюминиевой матрицы, темпы которого падают с увеличением числа прессований и контролируются темпами утонения межфазных прослоек.

*Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ №№ 16-08-00603 и 16-08-00236.*

#### **Список литературы**

1. Xu K., Wongpreedee K., Russell A.M. Microstructure and strength of a deformation processed Al-20%Sn in situ composite // Journal of materials science. – 2002. – Vol. 37. – P. 5209–5214.
2. Hernandez O., Gonzalez G. Microstructural and mechanical behavior of highly deformed Al-Sn alloys // Materials characterization. – 2008. – Vol. 59. – P. 534–541.
3. Liu X., Zeng M.Q., Ma Y., Zhu M. Promoting the high load-carrying capability of Al-20 wt% Sn bearing alloys through creating nanocomposite structure by mechanical alloying // Wear. – 2012. – Vol. 294-295. – P. 387–394.
4. Funkenbusch P.D, Courtney T.H. On the strength of heavily cold worked in situ composites // Acta Metall. – 1985. – Vol. 33. – P. 913–922.
5. Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Мишин И.П. Эволюция структуры и свойств композитов Al-Sn при деформации // Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 5–17.
6. Segal. V.M. Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation // Mater. Sci. Eng. – 1999. – Vol. 271A. – P. 322–333.
7. Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Миронов Ю.П., Мишин И.П. Структура и механические свойства спеченных композитов Al – Sn, обработанных с помощью равноканального углового прессования // Перспективные материалы. – 2014. – № 11. – С. 63–72.

## DEPOSITION OF NANOSIZED POLYMER FILMS BY ELECTRON-BEAM DISPERSION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE IN VACUUM ON THE TRACK MEMBRANE SURFACE

A.A. DYUSSEMBEKOVA<sup>1</sup>, V.V. SOKHOREVA<sup>1</sup>, M.YU. YABLOKOV<sup>2</sup>, A.B. GILMAN<sup>2</sup>,  
O.L. ORELOVITCH<sup>3</sup>, L.I. KRAVETS<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

<sup>3</sup>Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research

E-mail: [aad38@tpu.ru](mailto:aad38@tpu.ru)

## ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВАКУУМЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ

A.A. ДЮСЕМБЕКОВА<sup>1</sup>, В.В. СОХОРЕВА<sup>1</sup>, М.Ю. ЯБЛОКОВ<sup>2</sup>, А.Б. ГИЛЬМАН<sup>2</sup>,  
О.Л. ОРЕЛОВИЧ<sup>3</sup>, Л.И. КРАВЕЦ<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии Наук

<sup>3</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,  
Объединенный институт ядерных исследований

E-mail: [aad38@tpu.ru](mailto:aad38@tpu.ru)

***Аннотация.** Исследованы структурные и электрохимические свойства композитных мембран, образующихся при осаждении на поверхность полипропиленовой трековой мембраны слоя полимера, полученного электронно-лучевым диспергированием политетрафторэтилена в вакууме.*

In recent years great interest of the work, in which the questions of mass transfer under the action of electric current in track membranes from polyethylene terephthalate (PET TM) modified by plasma enhanced chemical polymerisation deposition on the surface of a thin film polymer of a different chemical nature [1, 2]. Thus, in [1] were investigated the properties of PET TM modified in the plasma pyrrole, and in [2] - in the plasma of thiophene. The initial PET TM is characterized by the presence on the surface of cation-exchange carboxyl groups [3], whereas in the layer obtained via polymerization of pyrrole in the plasma, contain anion-exchange nitrogen-containing groups [1] and in the layer obtained on the basis of the thiophene - sulfur-containing groups [2]. It is known that the contact ion-exchange membranes of opposite charges leads to asymmetry of conductivity - the effect of the current rectification similar to p-n junction in semiconductors [4].

With the aim of obtaining composite membranes containing hydrophobic layer, in [5] on one side of the membrane made of polypropylene (PP TM), which has a contact angle for water is  $\theta = 120$  degree, applied a thin layer of hydrophilic polymer by polymerization in the plasma for vapour of pyrrole. In another case, on the surface of PET TM by method of electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene (PTFE) in vacuum [6].

In the experiments used PP TM with an effective pore diameter of 300 nm obtained at the Joint Institute for nuclear research (Dubna) based on PP film Torayfan T2372 produced by "Toray" (Japan) with a nominal thickness of 10.0  $\mu\text{m}$ . For membranes used PP film was irradiated at the cyclotron accelerated xenon ions (with an energy of 1 MeV/nucleon), ion fluence was  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Chemical etching of the irradiated films to ob-

tain through pores was carried out at a temperature of 80 degrees in an aqueous solution of chromic anhydride with a concentration of 1000 g/l by the method of [7].

A thin layer of PTFE applied to the surface of PP TM deposition from the active gas phase by electron beam dispersing of polymer in vacuum. As the source of electrons used electron-beam gun with the direct channel cathode, which allows to form beams with a current density of 5-100 A/m<sup>2</sup>, particle energy 0.5–2 Kev and cross-sectional area (5–10)×10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>. The initial pressure of the residual gases in the vacuum chamber was ~10<sup>-3</sup> PA, the temperature of the substrate surface ~300 K, the emission current of 60 mA, the electron energy is 1.2 Kev.

As a target used a PTFE thickness of 10 mm and a diameter of 35 mm (JSC “Plast-polymer”, St.-Petersburg). The deposition rate of the coating PTFE was 10 nm/min, the time of the dispersion process varied. The scheme of installation and processing method described in detail by us in [7]. The characteristics of the initial and modified membranes were determined using a number of complementary techniques are described in detail in [1, 2]. When conducting the process within 6 min the thickness of the deposited layer of PTFE is 60 nm, and effectively pore diameter of the resulting composite membrane is reduced to 275 nm. The deposition of the polymer film thickness of 120 nm results in the decrease in pore diameter of the composite membrane to 230 nm.

Investigation of the surface of composite membranes with an electron microscope shows that the deposition of the polymer occurs predominantly at the surface of the samples (Fig. 1-3). For the membranes treated for 6 min, there is a slight decrease of pore diameter (Fig. 1б), whereas the membrane treated for 12 min, the decrease of the pore diameter is more significant (Fig. 1в). The study of the cross-cleavage of this membrane shows (Fig. 2в, 3) that the pores in the layer of deposited polymer is markedly narrowed, and the average pore diameter at the mouth is 50-60 nm.

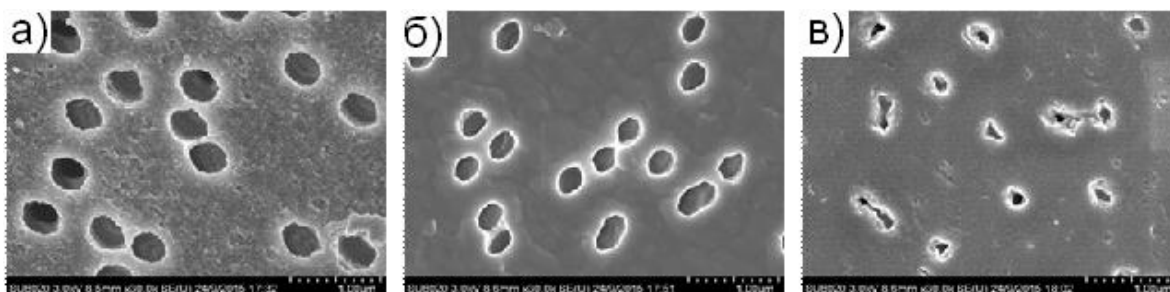


Figure 1 – Electronic micrograph of the surface of the original PP TM (a) and membranes with the deposited layer of PTFE with a thickness of 60 nm (б) and 120 nm (B); an increase 30000

The original PP TM is characterized by the magnitude of limiting wetting angle for water ( $\theta$ ) equal to 120 degrees. For composite membranes with a layer of PTFE value  $\theta = 110$  degrees. This means that the deposition of a film of PTFE on the surface of PP TM leads to the formation of composite membranes containing two hydrophobic layers.

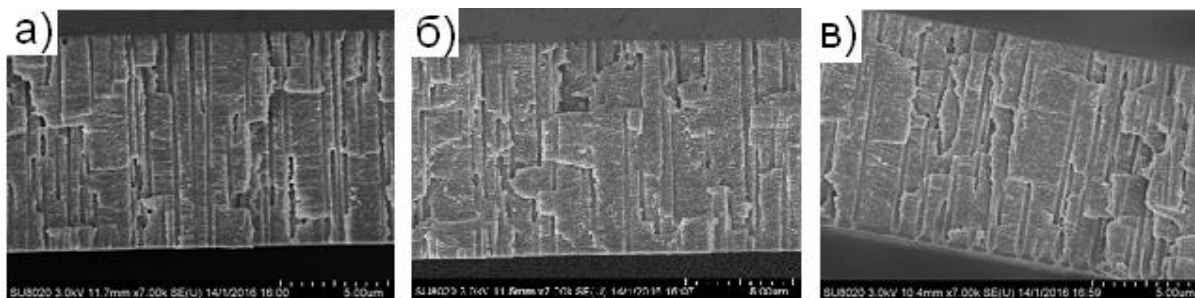


Figure 2 – Electronic micrograph of the transverse chips of the original PP TM (a) and membranes with the deposited layer of PTFE with a thickness of 60 nm (б) and 120 nm (в); an increase of 7,000

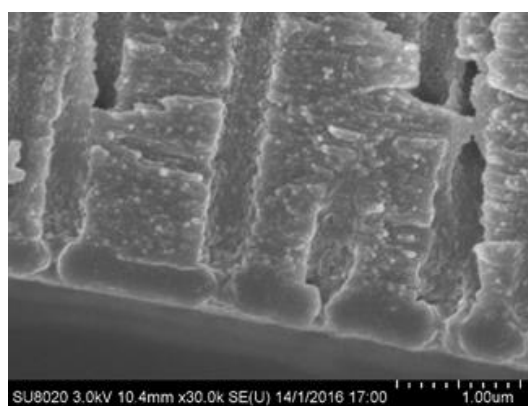


Figure 3 – Electron micrograph of transverse cleavage of the membrane with the deposited layer of PTFE with a thickness of 120 nm; an increase of 30000

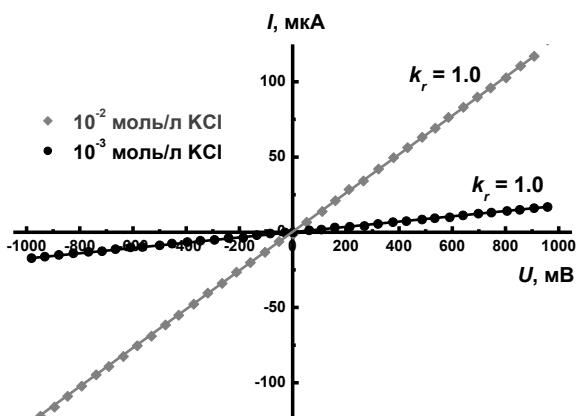


Figure 4 – Volt-ampere characteristics of the original PP TM in solutions of KCl with concentrations of  $10^{-2}$  and  $10^{-3}$  mol/l

The results of measuring current-voltage characteristics of the membranes show that the electrical conductivity of the source PP TM does not depend on the direction of the current (Fig. 4). In front of, the analysis of current-voltage characteristics of the modified membranes shows that their conductivity depends on the direction of the current (Fig. 5). The magnitude of this effect can be characterized by a coefficient straightening ( $k_r$ ) calculated as the ratio of current in two opposite directions: the potentials of +1 and -1 V. The studies show that the coefficient straightening for the membrane with the layer of PTFE with a thickness of 60 nm in KCl solution with concentration  $10^{-2}$  mol/l equal to 1.3, and in a solution with a concentration  $10^{-3}$  mol/l – 1.2. The coefficient straightening for the membrane with the layer of PTFE with a thickness of 120 nm in KCl solution with a concentration of  $10^{-1}$  mol/l is equal to 1.8, and in the solution with concentration  $10^{-2}$  mol/l – 2.4.

This is indicated by the experimental data of the research of electrochemical properties of composite membranes with a layer of PTFE of a thickness of 60 nm, for which the diameter of the pores on the surface and the effective pore diameter remains almost unchanged. The deposition of the layer of PTFE with a thickness of 120 nm induces the

formation of conical pores. The diameter of the pores in the estuary of the composite membranes markedly reduced.

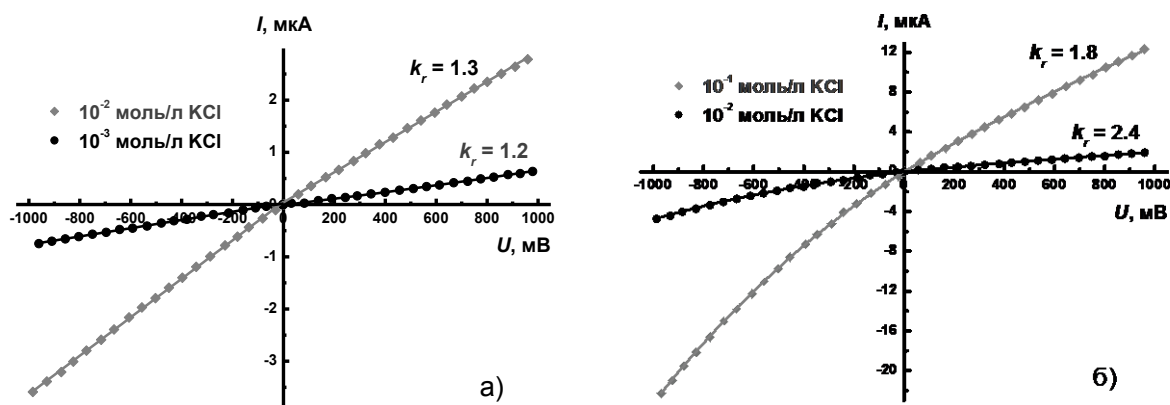


Figure 5 – Current-voltage characteristics PP TM membranes with the deposited layer of PTFE with a thickness of 60 nm (a) and 120 nm (б) in solutions of KCl with different concentrations

*Work is executed at financial support RFBR (project No. 14-08-00896).*

### Literature

1. Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of pyrrole vapors // Nucl. Instr. and Meth. B. – 2010. – Vol. 268. - № 5. – P. 485–492.
2. Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Satulu V., Gilman A., Yablokov M. Polymer composite nanomembranes with asymmetry of conductivity // Materials Science Forum. – 2010. – Vol. 636–37. – P. 812–818.
3. Апель П.Ю., Кравец Л.И. Деструкция полиэтилентерефталата при облучении высокоэнергетичными тяжелыми ионами: выход и концентрация карбоксильных групп в треках // Химия высоких энергий. – 1991. – Т. 25. - № 2. – С. 138–143.
4. Bassignana I.C., Reiss H. Ion-transport and water dissociation in bipolar ion-exchange membranes // J. Membr. Sci. – 1983. – V. 15. - № 1. – P. 27–41.
5. Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. A novel technique for fabrication of nanofluidic devices with polymer formed by plasma // High Temperature Mater. Proces. – 2015. – V. 19. - № 1. – P. 1–18.
6. Кравец Л.И., Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Щеголихин А.Н., Mitu B., Dinescu G. Микро- и нанофлюидные диоды на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49. - № 5. – С. 410–418.
7. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран // Химия высоких энергий. – 1997. – Т. 31. - № 2. – С. 108–113.



## ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Nb МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*И.А. ГЛУХОВ<sup>1</sup>, А. МАЙРАМБЕКОВА<sup>2</sup>, И.А. ПОЛЯКОВ<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет

E-mail: [gia@ispms.tsc.ru](mailto:gia@ispms.tsc.ru)

## ALLOYS OF TI-Nb SYSTEM OBTAIN BY METHOD OF NON-VACUUMED ELECTRON BEAM POWDER METALLURGY

*I.A. GLUKHOV IVAN<sup>1</sup>, A. MAIRAMBEKOVA AIKOL<sup>2</sup>, I.A. POLYAKOV<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup>Novosibirsk State Technical University

***Annotation.** The method of non-vacuumed electron beam powder metallurgy is investigated in present work. It has shown that this method could obtained the alloy of Ti-Nb system with different ratio of Nb. It was determine the optimal ratio of component in the furnace burden. The obtained alloys have homogeneous structure and properties.*

**Введение.** В настоящее время наблюдается активный рост исследований по разработке и применению безникелевых низко модульных биоинертных сплавов для медицинских приложений. К таким сплавом относятся и сплавы системы Ti-Nb [1-5]. Данные сплавы при определенной концентрации Nb (40-45 мас. %) имеют низкий модуль упругости, сопоставимый с модулем упругости костной ткани. Поэтому такие сплавы являются перспективными материалами для биомедицинских приложений [1-5].

Одна из проблем получения данных сплавов состоит в высокой разности температур плавления компонентов. Известен ряд методов получения данных сплавов [6-9]. К ним относятся электродуговая плавка в металлургических печах с расходуемым или нерасходуемым электродом, методы порошковой металлургии, в том числе компактирование и спекание порошков. При применении традиционных металлургических методов получения сплавов для достижения однородного состава слитка, требуется многократный переplav[6-9], что сильно удорожает процесс получения сплавов. Получение сплавов системы Ti-Nb возможно также осуществлять и за один цикл плавки, используя, как источник энергии для нагрева, релятивистский электронный луч, выпущенный в атмосферу.

Достоинством метода вневакуумной электроннолучевой порошковой металлургии является большой пробег электронов в обрабатываемом материале, что позволяет обеспечить высокую скорость нагрева наплавочного порошкового материала и поверхностных слоев подложки, что является важным, если компоненты сплава имеют существенно отличающуюся температуру плавления [10-15]. В результате возможно за один цикл плавки получать однородные сплавы системы Ti-Nb.

**Материалы и методы исследований.** Схемы реализации метода вневакуумной электроннолучевой порошковой металлургии и установка для его реализации подробно рассмотрены в [10-12,15,16]. В нашем случае шихта состоит из смеси порошков, в которую входят флюсообразующие компоненты, смачивающая компо-

нента и модифицирующая компонента. В качестве флюсообразующих компонент в работе применяли смесь фтористых солей  $\text{CaF}_2$  и  $\text{LiF}$ . Смачивающая компонента представляет собой порошок титана марки ВТ1-0 дисперсностью  $10 \pm 5$  мкм (рис. 2.а) и совпадает по химическому составу с подложкой. В качестве модифицирующей компоненты применен порошок Nb дисперсностью  $20 \pm 10$  мкм (рис. 2.б).

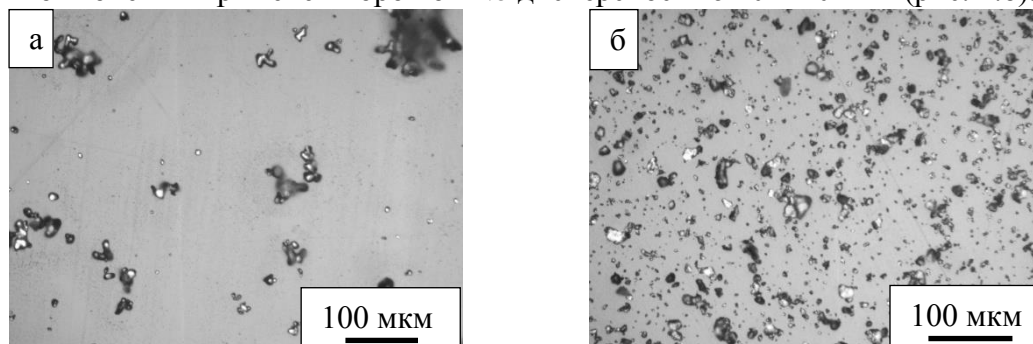


Рисунок 2 - Морфология используемых порошков Ti (а) и Nb (б)

Металлографические исследования проводили на поперечных шлифах (рис.3) на оптическом микроскопе Altami MET – 1 МТ. Резку (рис.3.а) и шлифовку с полировкой образцов осуществляли на оборудовании ТМЦКП НУ ТГУ Struers Secotom и Struers Tegra System. Элементный состав определяли с поверхности образцов со стороны наплавки (рис.3.а) с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Niton XL3t серии 900.

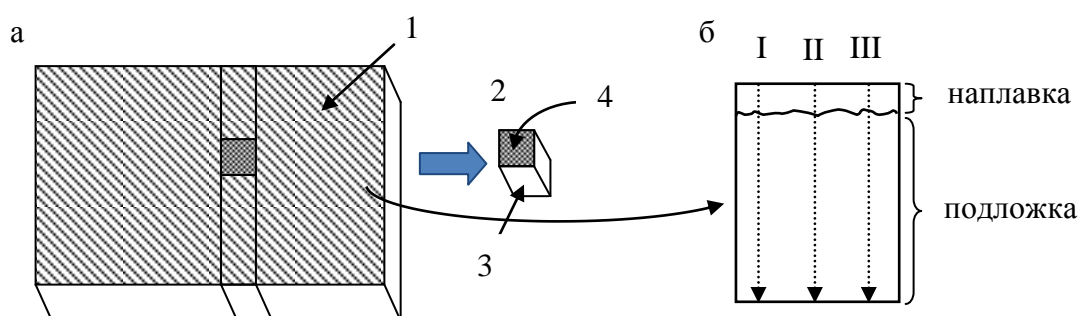


Рисунок 3 - Схемы резки (а) и измерения микротвердости (б) по поперечному сечению образцов. 1 – подложка с наплавленной порошковой смесью; 2 – образец для исследований; 3 – поверхность образца для измерения микротвердости и металлографических исследований; 4 – поверхность образца для определения элементного состава; I, II, III – линии, вдоль которых измерялась микротвердость

Измерение микротвердости по методу Виккерса проводили на поперечных шлифах образцов на приборе ПМТ – 3 М при нагрузке на индентор 0,1 Н. Измерение осуществлялось по 3-м параллельным линиям, начинающихся от поверхности образца со стороны наплавки и заканчивающихся на противоположной поверхности подложки (рис.3.б). Расстоянием между двумя соседними отпечатками составляло 0,5 мм.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Состав шихты для различных режимов получения сплавов приведены в табл.1. Выбор составов шихты осуществ-

лялся на основании результатов, представленных в работах [10-12,15,16]. В работе использованы соотношения массовых долей порошков, формируемых сплав, и порошков флюса в шихте 3 к 2, как в режиме 1, и 1 к 1, как в режимах 2-4. В режиме 4 отсутствовала смачивающая компонента (порошок Ti) для определения возможности получения сплавов в таком режиме. Для сравнения с режимом 4 были получены образцы по режиму 5, в котором, при сохранении массовой доли модифицирующей компоненты (порошок Nb), в шихту была введена смачивающая компонента.

Концентрация ниобия в наплавленном сплаве в значительной степени определяет конечную микроструктуру и механические свойства сформированного слоя. Поэтому в работе определяли элементный состав наплавленного слоя. Результаты анализа элементного состава образцов приведены в табл.1. Из табл. 1 видно, что концентрация ниобия в получаемых сплавах варьируется в пределах 20,35-31,51 мас. %. Её можно изменять варьируя соотношение компонентов шихты.

Качество поверхности у образцов определяли визуально до удаления шлака. Важными параметрами при этом была ее гладкость, наличие либо отсутствие трещин. Также важно, легко ли удалялся шлак с поверхности образца. Необходимо отметить, что наилучшее качество поверхности получалось в режиме 1, где шлак легко удалялся и трещин на поверхности образца не образовывалось. Это связано с составом шихты. Следовательно, для получения сплавов целесообразно использовать массовое соотношение порошков сплава к порошкам флюса 3 к 2, как и в случае режима 1. Режим 4, не содержащий в шихте смачивающую компоненту (порошок Ti), получился удачно. Таким образом, можно получать наплавки используя только Nb совместно с флюсами в шихте.

Таблица 1 - Соотношение порошков в насыпке и элементный состав полученных сплавов

Номер режима	Содержание исходных порошков в шихте, мас. %				Содержание элементов в наплавке, мас. %	
	Ti	Nb	CaF <sub>2</sub>	LiF	Ti	Nb
1	25	35	30	10	78,79 ± 0,38	20,79 ± 0,22
2	30	20	34	16	74,14 ± 0,44	25,66 ± 0,30
3	38	12	34	16	79,16 ± 0,4	20,35 ± 0,23
4	–	50	33	17	68,25 ± 0,5	31,51 ± 0,42
5	17	50	22	11	73,26 ± 0,4	26,41 ± 0,32

Содержание ниобия в полученных сплавах больше в тех режимах, в которых соотношение модифицирующей компоненты (порошка Nb) к смачивающей компоненте (порошок Ti) выше, что закономерно. Близкое содержание ниобия оказалось в образцах, полученных по режимам 1 и 3 (20,79 мас. % Nb и 20,75 мас. % Nb соответственно), 5 и 2 (26,41 мас. % Nb и 25,66 мас. % Nb соответственно). Причем в образцах, полученных по режимам 3 и 2, содержание наиболее дорогого компонента шихты – порошка Nb меньше в 2,5 раза чем в образцах, полученных по режимам 1 и 5 (12 мас. % Nb в режиме 3 и 35 мас. % Nb в режиме 1, 20 мас. % Nb в режиме 2 и 50 мас. % Nb в режиме 5 соответственно). Таким образом, удачное соотношений компонент при меньших материальных затратах позволяет получать подобные результаты. Наибольшее содержание ниобия наблюдается в образцах, полученных по режиму 4.

Оптические изображения поперечных сечений образцов представлены на рис. 4. На всех изображениях можно выделить три зоны. Первая зона — это сплав титан-ниобий. Вторая зона – это зона подложки с измененной структурой вследствие термического воздействия в процессе наплавки. Далее расположена подложка без структурных изменений. Видно, что размеры сформировавшихся зон не меняются независимо от состава шихты. Так толщина сформировавшегося сплава у всех образцов находится на уровне 1,5 мм. Характерной особенностью данной зоны является наличие мелкодисперсных, закономерно ориентированных пластин. Это может быть обусловлено мартенситным превращением  $\beta$ -фазы при быстром охлаждении с формированием предположительно структуры закалки  $\alpha'$  – фазы.

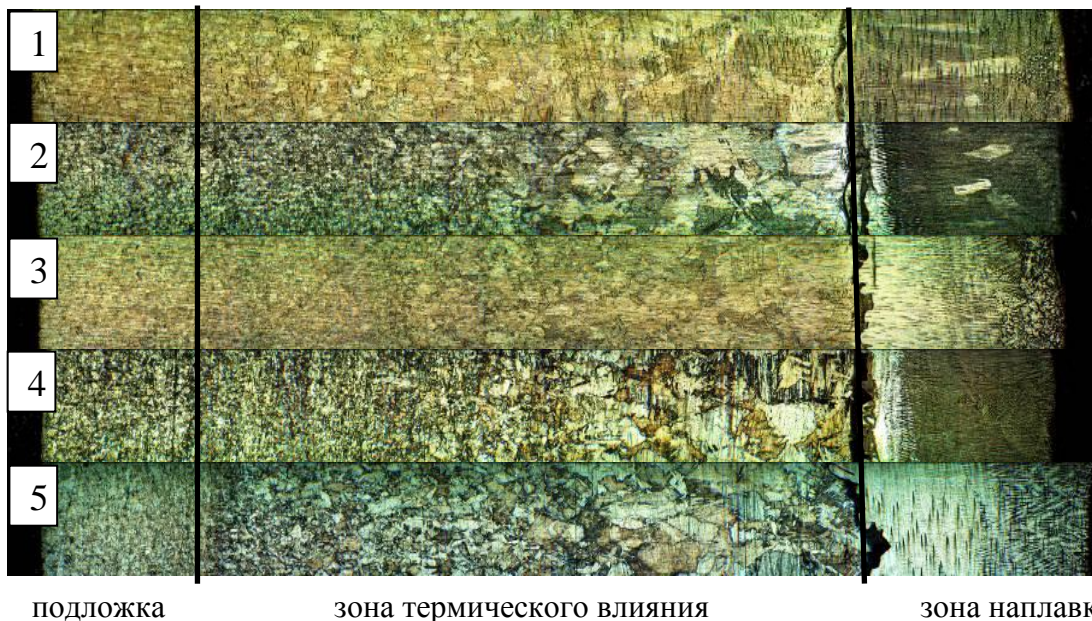


Рисунок 4 - Структура образцов в поперечном сечении. Номера образцов показаны в левой части рисунка. Границы образовавшихся зон выделены линиями

Сформированные зерна наблюдаются на отдельных образцах. Они являются неравноосными, их длина составляет 0,3 – 1 мм при параметре неравноосности в интервале 2 – 10. В зоне термического влияния наблюдаются пластинчатая структура мартенситного типа  $\alpha'$ -фазы, формирование которой так же обусловлено превращением  $\beta$ -фазы при охлаждении. Причем размеры зерен в области, близкой к зоне подложки без изменений, соответствуют размерам зерен в ней. Ближе к зоне сформированного сплава наблюдается интенсивный рост зерен вплоть до 0,5 – 0,7 мм. Это происходит вследствие сильного нагрева под действием электронного пучка, который ослабевает с ростом глубины проникновения электронов. В зоне, соответствующей подложке без изменений, структура представлена равноосными зернами, характерными для  $\alpha$ -Ti.

Однородность распределения микротвердости в зоне наплавки для всех режимов практически не меняется по всей ее толщине. Разброс значений составил не более 10 %, что согласуется с результатами, представленными в работе [16]. Среднее значение микротвердости образцов в зоне наплавки для всех режимов приведено на рис. 5. Видно, что независимо от концентрации ниобия в полученных сплавах и соотношения порошков, образующих сплав (Ti и Nb), к порошкам флюса в шихте

микротвердость образцов, в исследованном нами интервале концентрации ниобия (от 20 до 32 мас. % Nb), находится на уровне 3000 МПа, что соответствует микротвердости среднелегированных титановых сплавов.

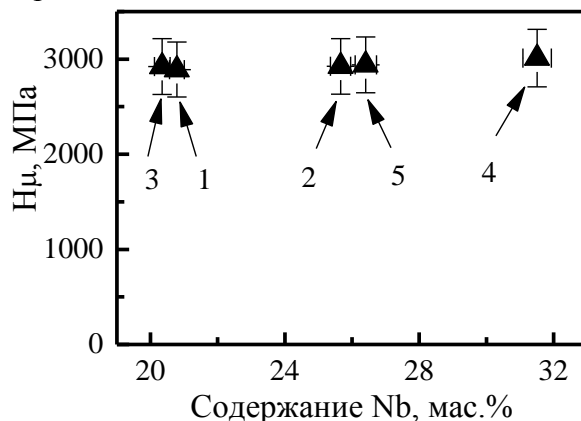


Рисунок 5 - Зависимость средней микротвердости в зоне наплавки от концентрации Nb

### Заключение

1. Метод вневакуумной электроннолучевой порошковой металлургии позволяет получать сплавы системы Ti-Nb в виде наплавленного слоя толщиной 1,5 мм и с варьируемым элементным составом. При этом возможно использование шихты, состоящей из модифицирующей компоненты и флюсов.

2. Оптимальным соотношением массовых долей порошков сплава и порошков флюса в шахте является 3 к 2. При этом соотношении получают наиболее высокое качество поверхности образцов.

3. Микротвердость полученных сплавов для всех образцов однородна по толщине наплавки и находится на уровне 3000 МПа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК».*

*Авторы выражают благодарность Шаркееву Ю.П., Голковскому М.Г., Батаеву В.А., Ерошенко А.Ю за обсуждение результатов, внимание к работе, полезные советы.*

### Список литературы

1. Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda. Development of new metallic alloys for biomedical application // Acta Biomaterialia. – 2012. – №8. – P. 3888-3903.
2. Васин С.Л., Немец Е.А., Перова Н.В. и др. Биосовместимость /Под ред. В. И. Севастьянова. – М., 1999, – 368 с.
3. Иванова М.С, Пирожкова М.А. Перспективы по практическому применению сплавов циркония в ортопедической стоматологии // Российский стоматологический журнал. – 2008. – № 3. – С.40-44.
4. Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues, American Society for Testing and Materials, USA; 1996, pp. 475.
5. Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda. Development of new metallic alloys for biomedical application // Acta Biomaterialia – 2012 – № 8 – P. 3888-3903.

6. Ниобий и тантал и их сплавы. Пер. с англ. Захарова А.М., Минц Р.С., Беляева Г.Ф. / Под ред. Проф. Е.М. Савицкого. "Металлургия", 1966. – С. 332.
7. Ванадий, ниобий, тантал. Киффер Р., Браун Х. Пер. с нем.: Изд-во «Металлургия», 1968 – С. 331.
8. Structure property correlations in superconducting Ti-Nb alloys *Pramana*, Vol. 26, No. 6, June 1986, pp. 513-524. Printed in India.
9. Structure property relationship of cast Ti-Nb alloys. Lee C.M., Ju C.P., Chernlin J.H. *Journal of Oral Rehabilitation*, 2002 – № 29 – P. 314-322.
10. Голковский М.Г., Полетика И.М., Салимов Р.А. Электронно-лучевая наплавка покрытий на титановые сплавы. *Физика и химия обработки материалов*, 2009 – №1 – С. 56-64.
11. Golkovski M.G., Bataev I.A., Bataev A.A., Ruktuev A.A., Zhuravina T.V., Kuksanov N.K., Salimov R.A., Bataev V.A. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum // *Material Science & Engineering A* 578 – 2013 – P. 310-317.
12. Fadeev S.N., Golkovski M.G., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavruhin A.V., Petrov S.E., Salimov R.A. and. Vaisman A.F. Technological applications of BINP industrial electron accelerators with focused beam extracted into atmosphere // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2000 vol. 57. – № 3-6. – P. 653-655.
13. Salimov R.A., Cherepkov. V.G., Golubenko J.G., Krainov G. S., Korabelnikov B.M., Kusnetsov S.A., Kuksanov N.K., Malinin A.B., Nemytov P.J., Petrov S.E., Prudnikov V.V., Fadeev S.N. and Veis M.E // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2000. – vol.57. - №3-6. - P. 661-665.
14. Jun Cheol Oh, Eunsub Yun, Mikhail G. Golkovski, Sunghak Lee // *Materials Science and Engineering* – 2003 – A351 – P. 98 – 108.
15. Голубенко Ю.И., Вейс М.Э., Куксанов Н.К., Кузнецов С.А., Корабельников Б.М., Малинин А.Б., Немытов П.И., Прудников В.В., Петров С.Е., Салимов Р.А., Черепков В.Г., Фадеев С.Н. Ускорители электронов серии ЭВЛ: состояние, применение, развитие // *ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН*, 1997 г.
16. Sharkeev Yu.P., Golkovski M.G., Glukhov I.A., Eroshenko A.Yu., Bataev V.A. and. Fortuna S.V. Producing titanium-niobium alloy by high energy beam. *AIP Conference Proceedings* 1698, 050004 (2016); doi: 10.1063/1.4937853.



### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

С.А. КУЗНЕЦОВА<sup>1</sup>, А.Г. МАЛЬЧИК<sup>2</sup>, О.С. ХАЛИПОВА<sup>1</sup>, В.В. КОЗИК<sup>1</sup>

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

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

E-mail: [onm@xf.ru](mailto:onm@xf.ru)

### SOL-GEL SYNTHESIS Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

S.A. KUZNETSOVA<sup>1</sup>, A.G. MAL'CHIK<sup>2</sup>, O.S. KHALIPOVA<sup>1</sup>, V.V. KOZIK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National research Tomsk state university

<sup>2</sup> National research Tomsk polytechnic university

E-mail: [onm@xf.ru](mailto:onm@xf.ru)

**Annotation.** Relevance of the work was caused by absence information about complex research of regularities of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formation by sol-gel method. Powders of tantal(V) oxide was obtained by sol-gel method from alcohol solution of tantal(V) chloride. In present work by IR spectroscopy, thermal analysis with mass spectrometry and X-ray diffraction the composition of sol and dried gel was determined. It was found that thermal destruction of dried gel at 600 °C leads to obtaining rhombic crystal phase β- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Оксид тантала(V) в настоящее время находит широкое применение для создания различной полифункциональной керамики и материалов медицинского назначения. На его основе изготавливают реставрационные материалы для челюстно-лицевой хирургии, стоматологии, травматологии и ортопедии [1]; рентгеноконтрастный стоматологический клей [2], стекла, поглощающие гамма-излучение [3]. Значительное влияние на физико-химические свойства и морфологию Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а, в конечном итоге, и на функциональные свойства материалов на его основе, оказывает метод синтеза. Из всех известных методов получения оксидов значительными преимуществами, связанными с простотой технологии, характеризуется золь-гель синтез. Он включает три основные стадии: получение золя, перевод золя в гель и формирование оксида путем термической обработки последнего. Для формирования золя и геля в качестве исходных веществ используют легко гидролизующиеся соединения или соединения способные к взаимодействию с растворителем, продукты которых вступают в реакцию поликонденсации. Данным требованиям отвечает хлорид тантала(V). Несмотря на то, что в литературе представлен ряд работ [4, 5] по получению Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из TaCl<sub>5</sub>, комплексные исследования закономерностей формирования этого оксида золь-гель методом отсутствуют. В связи с этим, целью данной работы являлось получение и исследование процессов образования Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> золь-гель методом из спиртового раствора хлорида тантала(V).

Оксид тантала(V) получали из золя. Для этого хлорид тантала(V) (C(TaCl<sub>5</sub>) = 6,6·10<sup>-2</sup> моль/л) растворяли в 98 мас.% этаноле. Высушенный этанол 98 мас. % использовали с целью снижения степени гидролиза TaCl<sub>5</sub>. Полученные золи выдерживали при комнатной температуре в течение 7 суток, после чего они образовывали гель. Гели сушили при 60 °C и отжигали в течение 1 часа при температуре 600 °C, выбранной на основании результатов термического анализа. Процессы образования Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> изучали методами ИК-спектроскопии и термического анализа. ИК спектры золь-гелей, а также высушенных и оттоженных гелей получали на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в частотном диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>.



Интерпретацию полученных результатов проводили, основываясь на литературных данных [6–8]. Синхронный термический анализ высушенных гелей в температурном интервале 25–900 °С и атмосфере воздуха выполняли на приборе STA 449 F1 Jupiter совмещенном с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных при 600 °С образцов проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex 600, проводя идентификацию дифракционных максимумов с использованием базы данных JSPDS. Размер кристаллитов оценивали по области когерентного рассеивания, рассчитанной по уравнению Шеррера. Морфологию поверхности образцов Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> исследовали при помощи сканирующего растрового электронного микроскопа Hitachi TM3000.

Согласно литературным данным [5] и результатам ИК спектроскопии в растворе [TaCl<sub>5</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] хлорид тантала(V) взаимодействует с этанолом с образованием TaCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Как видно из рис. 1 (кривая 1), в этанольном растворе хлорида тантала(V) присутствуют полосы поглощения при частотах 3248, 2864, 2970, 1371 и 875 см<sup>-1</sup> соответствующие валентным колебаниям –ОН групп, а также валентным и деформационным колебаниям связей –CH<sub>2</sub>, –CH<sub>3</sub> групп этанола. Полосы поглощения при 1040 и 1030 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии связи С–О–Н в первичном спирте C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Поглощения при частотах 566 и 428 см<sup>-1</sup> могут относиться к колебаниям связей Ta–Cl и Ta–O соответственно. Образование связи Ta–O доказывает взаимодействие TaCl<sub>5</sub> с этанолом при формировании золя.

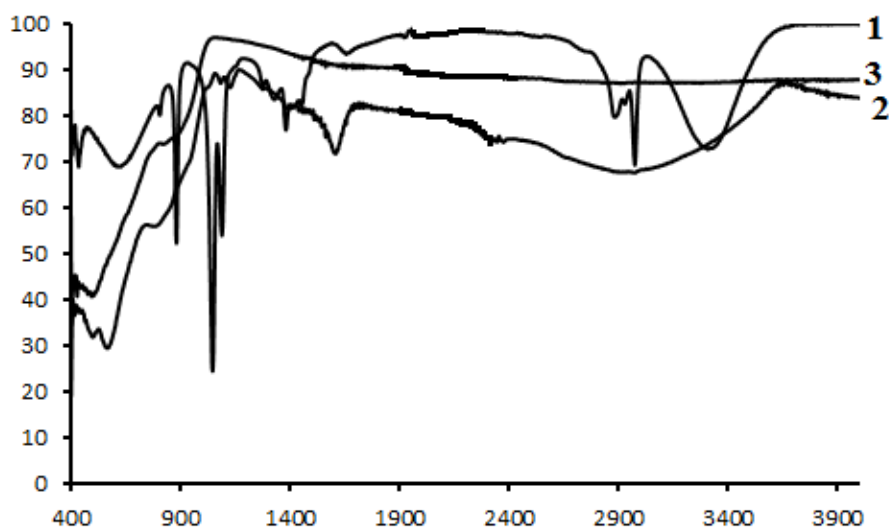


Рисунок 1 – ИК спектры пропускания: 1 – золь TaCl<sub>5</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 2 – высушенный при 60 °С гель TaCl<sub>5</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 3 – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

После гелеобразования и высушивания геля при 60 °С в его ИК спектре остаются валентные колебания связей –ОН и –CH<sub>2</sub>, –CH<sub>3</sub> групп этанола (рис. 1, кривая 2), так как наблюдается размытый пик поглощения при частотах 2850–3000 см<sup>-1</sup>, появляется пик поглощения при частоте 1598 см<sup>-1</sup> соответствующий деформационным колебаниям –ОН групп. Наблюдается смещение полос поглощения колебаний связей Ta–Cl в короткочастотную область ( $\nu = 540$  см<sup>-1</sup>) и Ta–O в высокочастотную область ( $\nu = 483$  см<sup>-1</sup>). В ИК-спектре отожженного при 600 °С геля остается только полоса поглощения при 492 см<sup>-1</sup>, которая соответствует колебаниям

связи Ta–O (рис. 1, кривая 3). Что свидетельствует об удалении этокси-, –ОН групп, а также разрушение связей Ta–Cl в процессе термической обработки.

По данным ТГ кривой (рис. 2), рассчитанная молярная масса высушенного геля составляет 548,5 г/моль, что соответствует смеси  $Ta(OH)_3ClOC_2H_5 \cdot 0,45Ta_2O_5 \cdot 2H_2O$  ( $M = 547,4$  г/моль). Приписанный состав смеси согласуется с результатами ИК спектроскопии.

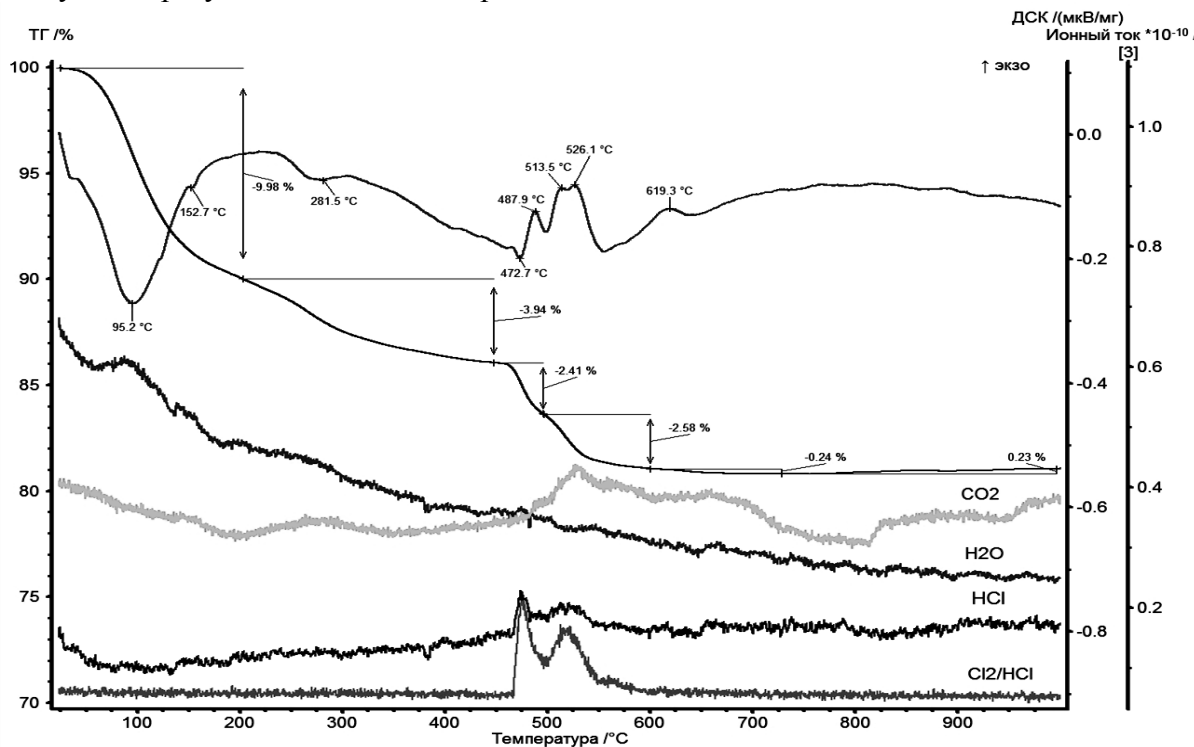


Рисунок 2 – Термограммы с масс-спектрами продуктов разложения высушенных при 60 °С гелей  $TaCl_5-C_2H_5OH$

Как видно из представленной термограммы (рис. 2) разложение высушенного геля протекает в несколько стадий. На первой стадии в интервале температур 60–200 °С, сопровождаемая двумя эндотермическими эффектами, происходит удаление двух молекул адсорбированной воды и одной молекулы воды из соединения  $Ta(OH)_3ClOC_2H_5$ . Теоретически рассчитанная убыль массы на данном этапе составляет 9,86 % и хорошо согласуется с экспериментальными данными (9,98 % практ.). В интервале температур 200–600 °С происходит разложение  $Ta(OH)OC_2H_5$ , которое сопровождается двумя эндотермическими и четырьмя экзотермическими эффектами. В процессе термической деструкции, согласно результатам масс-спектрометрии, разложение вещества сопровождается удалением HCl, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>.

Конечным продуктом разложения, согласно результатам РФА, является β-модификация Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ромбической сингонии с параметрами решетки:  $a = 0,6221$  нм,  $b = 0,3649$  нм,  $c = 0,3873$  нм и размером кристаллита – 17 нм. В процессе синтеза кристаллиты спекаются в крупные агломераты размером до 100 мкм, характеризующиеся высокой плотностью и наличием пористых включений игольчатой формы (рис. 3).

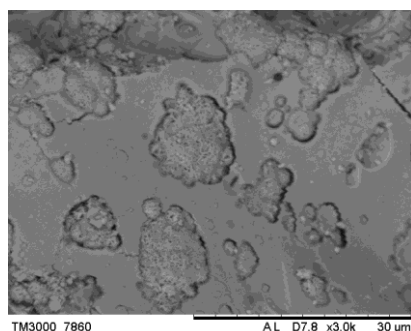
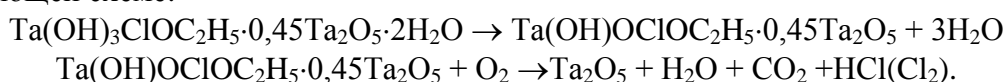


Рисунок 3 – Морфология поверхности образца  $\text{Ta}_2\text{O}_5$

Таким образом, на основании проведенных исследований в работе показано, что при получении  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  золь-гель методом из спиртового раствора хлорида тантала(V) на первом этапе происходит формирование золя за счет реакций взаимодействия  $\text{TaCl}_5$  и этанола с образованием  $\text{TaCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . После перехода золя в гель и высушивания геля при  $60^\circ\text{C}$  формируется смесь состава  $\text{Ta}(\text{OH})_3\text{ClOC}_2\text{H}_5 \cdot 0,45\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , термическое разложение которой завершается при  $600^\circ\text{C}$  образованием кристаллической фазы ромбического  $\beta$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и протекает по следующей схеме:



*Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.*

#### Список литературы

1. Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н. Химия и технология ниобия и тантала. Простые и сложные оксиды. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. – 178 с.
2. Heiko Schulz, Bjoern Schimmoeller, Sotiris E. Pratsinis, Ulrich Salz, Thorsten Bock Radiopaque dental adhesives: Dispersion of flame-made  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  nanoparticles in methacrylic matrices // Journal of dentistry. – 2008. – V – 36. – P. 579–587.
3. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. Получение наноразмерных пентаоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения // Химия и технология неорганических материалов. – 2015. – Т. 10. – № 1. С. 76–82.
4. Heiko Schulz, Sotiris E. Pratsinis, Heinz Rüeggler, Jörg Zimmermann, Simone Klapdohr, Ulrich Salz. Surface functionalization of radiopaque  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – V. 315. – P. 79–88.
5. Gryaznov R.V., Borilo L.P., Kozik V.V., Mal'chik A.G. Physicochemical study of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  film formation from film-formation solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – № 1. – P. 18–20.
6. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических соединений. М.: Мир, 1992. – 300 с.
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР – спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*С.О. МАГОМАДОВА, Л.Н. ШИЯН, Е.Н. ГРЯЗНОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
E-mail: valishevskaya\_s@mail.ru

**MODIFICATION OF ALUMINUM OXYHYDROXIDE TO OBTAIN NANOCOMPOSITE MATERIALS HAVE MANY FUNCTIONAL PROPERTIES**

*S.O. MAGOMADOVA, L.N. SHIYAN, E.N. GRYAZNOVA*

Tomsk Polytechnic University  
E-mail: valishevskaya\_s@mail.ru

*Annotation.* It was shown the method of modified nanomaterials. The aluminum oxyhydroxide was modified by copper ions (II) during the synthesis. It was shown that modified aluminum oxyhydroxide has new function properties. In the phase composition of the samples modified and reduced content hydroxid and oxyhydroxide aluminum phases, which leads to a drop of the specific surface area from 254,52 to 15,84 m<sup>2</sup>/g.

**Введение.** В настоящее время в научно-исследовательских коллективах ставятся задачи по разработке наносистем нового поколения, а именно многоуровневых композитных наноматериалов обладающих много функциональными свойствами. Так, к примеру, оксигидроксид алюминия, находит применение для улучшения прочностных свойств, для повышения термостойкости, применяются в качестве сорбентов, а также в качестве модификаторов для мембран благодаря своим техническим характеристикам [1–4].

Вместе с тем поиск новых возможностей применения этого материала следует считать перспективной задачей, и одним из способов ее решения является применение метода модифицирования. В связи с этим целью данной работы является получение модифицированного оксигидроксида алюминия ионами металлов переходной группы. Ионы меди, относящиеся к металлам переходной группы, могут использоваться в качестве модификаторов наноматериалов, для повышения коррозионной стойкости, увеличения электропроводности и повышения каталитических свойств материалов, благодаря своим химическим свойствам [5–6].

**Модифицирование оксигидроксида алюминия.** Объектом исследования являлся оксигидроксид алюминия, микрофотография которого представлена на рисунке 1.

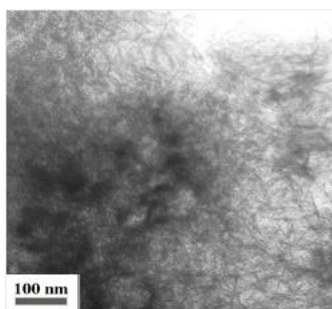
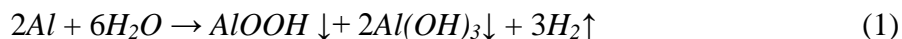


Рисунок 1 – Микрофотография оксигидроксида алюминия

В качестве модификатора использовали ионы меди (II), образующиеся при диссоциации их соли квалификации ч. д. а.

Классической реакцией взаимодействия нанопорошка алюминия с водой является реакция 1. Нанопорошок алюминия получен методом электрического взрыва проводника в среде аргон с дальнейшей пассивацией на воздухе. В этой реакции образуются два твердых продукта, но только оксигидроксид алюминия обладает развитой поверхностью с сорбционными свойствами.



Идея модифицирования оксигидроксида алюминия ионами меди (II) состояла в совмещении стадии получения и модифицирования. Так как получение оксигидроксида алюминия протекает в водной среде, то и процесс модифицирования ионами меди можно осуществляться в водной среде. Последовательность получения модифицированного оксигидроксида алюминия заключается в приготовлении суспензии состоящей из точной навески нанопорошка алюминия, а вместо воды используется водный раствор соли модификатора. Полученную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течении 5 мин, для получения гомогенной системы. Далее суспензию помещали в термостат при 60 °С на 6 часов для протекания синтеза. После истечения данного времени осадок разделяли на фильтре с дальнейшей сушкой при 105 °С до постоянной массы. По данной методике было получено пять образцов (таблице 1).

Таблица 1 – Свойства исследуемых образцов

№ образца	Концентрация меди в образце, мас. %	Величина площади удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	Содержание металлического алюминия, мас. %
0	0,0	286,55	0,2
1	0,4	254,52	1,0
2	0,6	225,30	2,9
3	3,7	86,70	21,0
4	12,3	15,84	50,8

Концентрацию ионов меди в растворе и в составе модифицированных образцов определяли по ГОСТ 4388-72. Для определения концентрации меди в модифицированном оксигидроксида алюминия навеску образца (15 мг) растворения в 50 мл разбавленной серной кислоты (2:3). Результаты химического анализа показали, что в модифицированных образцах присутствуют ионы модификатора и их концентрация увеличивается с повышением концентрации модификатора в растворе при синтезе.

Содержание металлического алюминия определяли волюмометрический метод. Площадь удельной поверхности измеряли методом тепловой десорбции азота при помощи прибора Сорботметр М (Россия). Как видно из таблицы 1 с увеличением концентрации модификатора в растворе происходит увеличение содержания металлического алюминия и снижение площади удельной поверхности. Такой характер изменений, как площади удельной поверхности, так и состава можно объяснить большим содержанием модификатора в растворе при синтезе оксигидроксида алю-

миния, вследствие чего ионы модификатора сорбируются на поверхности металлической частицы, блокируя центры роста оксигидроксида алюминия.

Фазовый состав полученных образцов анализировали при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (Япония). В таблице 2 представлены результаты рентгенофазового анализа исходного и модифицированного оксигидроксида алюминия.

Таблица 2 – Фазовый состав синтезируемых образцов

№	Концентрация меди в образце, мас. %	Фазовый состав, %
0	0	<i>Al; AlOOH; Al(OH)<sub>3</sub></i>
1	0,4	<i>Al; AlOOH; Al(OH)<sub>3</sub></i>
2	0,6	<i>Al; AlOOH; Al(OH)<sub>3</sub></i>
3	3,7	<i>Al; Cu; AlOOH</i>
4	12,3	<i>Al; Cu</i>

Согласно рентгенофазовому анализу в образцах зафиксированы рефлекс фаз кристаллического *Al(OH)<sub>3</sub>*, аморфного *AlOOH*, а также фазы металлического *Al* и *Cu*. С увеличением содержания модификатора в образцах уменьшается количество гидроксида и оксигидроксида алюминия, вплоть до полного исчезновения.

Синтезируемые образцы являются термически не устойчивыми [7]. Для исследования влияния температуры на формирования структуры модифицированного оксигидроксида алюминия, образцы подвергли термической обработке. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Фазовый состав образцов после прокаливания

Обозначение образцов		0 ( <i>AlOOH</i> )	<i>Cu</i> (0,4 мас.%)	<i>Cu</i> (12,3 мас.%)
<i>t</i> °C	360	<i>AlOOH</i>	<i>Al; AlOOH</i>	<i>Al; CuO</i>
	850	<i>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CuAl<sub>2</sub>; δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>

Прокаливание при температуре 360°С приводит к исчезновению фаз байерита (*Al(OH)<sub>3</sub>*), однако в этих образцах зафиксированы фазы металлического алюминия, который не является конечным продуктом. В модифицированных образцах прокаленных при температуре 850°С формируются различные высокотемпературные оксиды, а именно обнаружены такие фазы, как *α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *CuAl<sub>2</sub>* и *δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Прокаливание при температуре 850°С позволило получить устойчивые многоуровневые системы, которые характеризуется наличием поликристаллов.

#### Выводы

1. Показано, что модифицирование оксигидроксида алюминия ионами меди (II) возможно в процессе его синтезе. Установлено, что модификатор входит в состав получаемого материала в диапазоне концентраций от 0,4 до 3,7 мас. % .

2. Показано, что с увеличением концентрации меди в образце изменяется фазовый состав: снижается содержание бемитной фазы вплоть до полного исчезновения и основными продуктами синтеза являются металлические алюминий и медь.

Снижается величина площади удельной поверхности материала от 285,66 до 15,84 м<sup>2</sup>/г.

#### Список литературы

1. Ooi Y. et al. Clinical experience of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics as a surgical implant //International orthopedics. – 1982. – Т. 6. – №. 2. – С. 93-101.
2. Хан В. А. и др. Разработка комплекса безреагентной очистки воды //Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2013. – №. 86.
3. Бакина О.В. Закономерности превращения нанопорошков алюмонитридной композиции в водных средах: Автореф. дис. ... к.х.н. – Томск 2012. – 22 с.
4. Грязнова Е. Н. Технология получения модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия нановолокнистой структуры и материалов на его основе: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17. 11 :дис. – 2015.
5. Thu T. V. et al. Synthesis of delafossite CuAlO<sub>2</sub> p-type semiconductor with a nanoparticle-based Cu (I) acetate-loaded boehmite precursor //Materials research bulletin. – 2011. – Т. 46. – №. 11. – С. 1819-1827.
6. Xu Z., Yu J., Jaroniec M. Efficient catalytic removal of formaldehyde at room temperature using AlOOH nanoflakes with deposited Pt //Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Т. 163. – С. 306-312.
7. Волкова Г. И., Иванов В. Г., Кухаренко О. А. Влияние условий синтеза на структуру и свойства ультрадисперсных оксигидроксилов алюминия //Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – №. 3. – С. 427-432.

### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВНУТРЕННЕОКИСЛЕННОГО СПЛАВА V–Cr–Zr–W ПОСЛЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

*В.Л. РАДИШЕВСКИЙ<sup>1</sup>, И.В. СМIRНОВ<sup>1,2</sup>, К.В. ГРИНЯЕВ<sup>1,2,3</sup>*

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

<sup>2</sup> Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

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

E-mail: [rvt@myttk.ru](mailto:rvt@myttk.ru)

### THERMAL STABILITY OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN INTERNAL OXIDIZED V–Cr–Zr–W ALLOY DURING SEVERE PLASTIC DEFORMATIONS

*V.L. RADISHEVSKY<sup>1</sup>, I.V. SMIRNOV<sup>1,2</sup>, K.V. GRINYAEV<sup>1,2,3</sup>*

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

<sup>2</sup> Siberian Physical-Technical Institute

<sup>3</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

E-mail: [rvt@myttk.ru](mailto:rvt@myttk.ru)

*Annotation.* In this article the study of thermal stability of the microstructure and microhardness of dispersion-strengthened V–Cr–Zr–W alloy after severe plastic deformation by torsion under high pressure through one turn is presented.



**Введение.** Тугоплавкие металлы с ОЦК-кристаллической решеткой традиционно являются основой для создания конструкционных материалов, используемых в экстремальных условиях эксплуатации, таких как высокие температуры и давления, агрессивные среды, радиационное излучение и т.д. [1, 2]. Вследствие этого изучение особенностей взаимосвязи формирующихся структур и комплекса физико-механических свойств таких материалов при реализации больших пластических деформаций является актуальной фундаментальной задачей, необходимой для разработки новых способов обработки металлов и сплавов.

В настоящей работе проведено изучение термической стабильности микроструктуры и микротвердости дисперсно-упрочненного сплава системы V–Cr–Zr–W после большой пластической деформации кручением под давлением.

**Материал и методики эксперимента.** Для исследования использован сплав V–8,75Cr–1,17Zr–0,14W–0,01C–0,02O–0,01N (вес. %) (далее V–Cr–Zr–W) после термомеханической [3] и последующей химико-термической [4] обработки. Перед деформацией образцы подверглись часовому отжигу при 1400 °С. Образцы-диски толщиной 0,2 мм (0,15 мм после кручения) и диаметром 8 мм были деформированы кручением под давлением ~ 7 ГПа при комнатной температуре с числом оборотов наковальни  $N = 1$ . После деформации проведены часовые отжиги в вакуумной печи СШВЛ в интервале температур от 700 до 1200 °С.

Исследование структуры проведено с использованием просвечивающей электронной микроскопии на приборе Philips CM30 (300 кВ) и метода дифракции обратно рассеянных электронов (Electron Backscatter Diffraction – EBSD [5]) на растровом электронно-ионном микроскопе FEI Quanta 200 3D (30 кВ) с приставкой Pegasus. Образцы для изучения методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии препарированы из сечений, нормальных плоскости наковален (ПН). Для исследования методом EBSD образцы подвергались шлифованию с последующей электрополировкой в 20%-ном растворе серной кислоты в метаноле при напряжении 15 В. Методика препарирования для просвечивающей электронной микроскопии описана в работе [6].

Измерение микротвердости проведено по методу Виккерса на приборе «Neophot 21», при нагрузке 0,5 Н и выдержке 15 секунд в сечении, перпендикулярном плоскости наковален.

**Результаты исследования.** После отжига при 1400 °С микротвердость ( $H_{\mu}$ ) составляла 1,5 ГПа. Деформация кручением под давлением приводит к ее 2,3-кратному повышению до 3,5 ГПа.

Установлено, что отжиги при температурах 700 °С, 800 °С и 900 °С не оказывают влияния на значения  $H_{\mu}$  (рис. 1). Повышение температуры до 950 °С приводит к снижению микротвердости до 2,9 ГПа. В интервале 950–1050 °С значения  $H_{\mu}$  находятся в диапазоне 2,8–2,9 ГПа (рис. 1). После отжигов при 1100 и 1200 °С наблюдается уменьшение значений  $H_{\mu}$  до 2–2,2 ГПа.

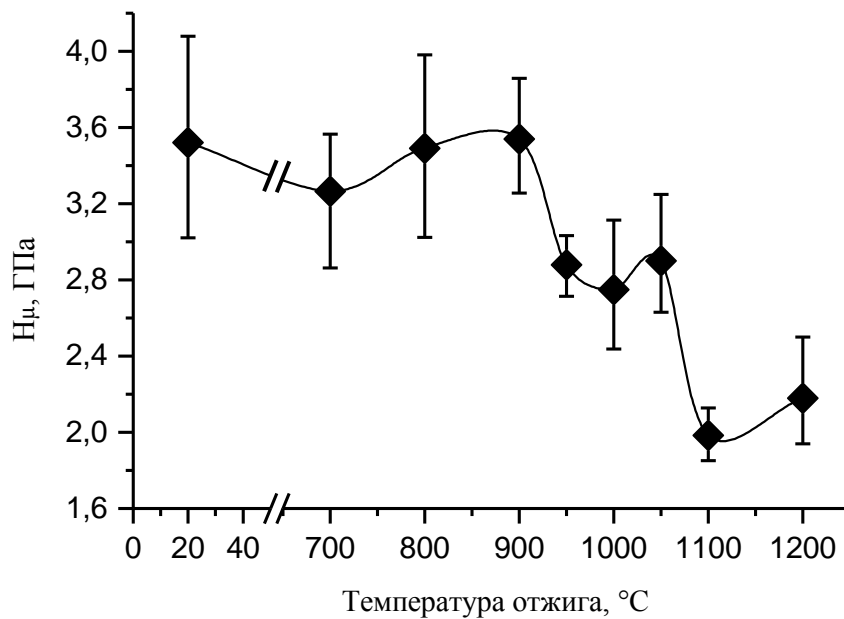


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости сплава V–Cr–Zr–W после деформации кручением ( $N = 1$ ) от температуры отжига

Ранее в работе [7] было показано, что после деформации кручением под давлением изучаемый сплав характеризуется анизотропной субмикроструктурной структурой (рис. 2 а). Размеры зерен в направлениях параллельных ПН находятся в пределах 70–700 нм, в то время как в направлении оси кручения (ОК) они составляют 50–200 нм. В объеме материала обнаружены мелкодисперсными (3–10 нм) частицы, представляющие собой оксикарбонитриды на основе  $ZrO_2$ . Результаты оценок, проведенных на основании данных об элементном составе, показали, что максимальное значение объемной доли данных частиц в изучаемом сплаве достигает  $\sim 0,027$  [7].

После отжига при температуре 800 °C на фоне анизотропного субмикроструктурного состояния появляются зерна размерами 50–250 нм почти равноосной формы (рис. 2 б).

Увеличение температуры отжига до 900 °C приводит к заметному росту и изменению формы кристаллитов: основной объем материала представлен почти равноосными зернами размерами 0,7–1,7 мкм на фоне которых встречаются мелкие зерна с характерными размерами 0,4–0,6 мкм. Большая часть зерен имеет искаженную форму границ.

Отжиги при 950 °C и 1000 °C приводят к формированию структурного состояния, характеризуемого равноосными зернами размерами от 1,2 до 2,6 мкм (рис. 2 в) и от 1,7 до 2,8 мкм соответственно. Помимо того, встречаются большие зерна размерами около 5 мкм. Существенным отличием от структуры после отжига при 900 °C является преобладающее наличие ровных межкристаллитных границ.

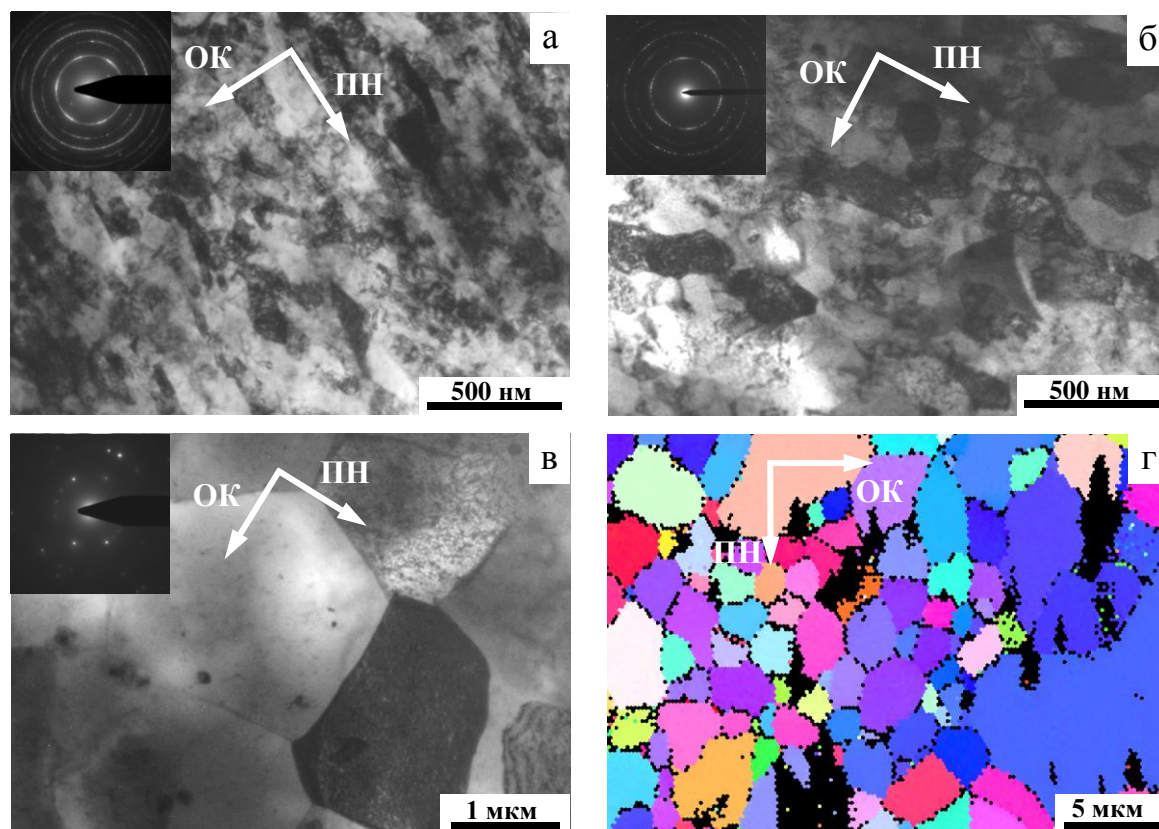


Рисунок 2 – Структурное состояние сплава V–Cr–Zr–W после деформации кручением ( $N = 1$ ) (а), после последующего отжига при 800 °С (б), 950 °С (в), 1200 °С (г). Просвечивающая электронная микроскопия (а, б, в). Растровая электронная микроскопия, EBSD-анализ (г)

После отжига при температуре 1200 °С основной объем материала представлен зернами размерами 2–5 мкм, на фоне которых встречаются крупные зерна размерами более 15 мкм (рис. 2 г), что свидетельствует об начале протекания процессов вторичной рекристаллизации.

**Заключение.** Проведено исследование влияния температуры отжига на микроструктуру и микротвердость сплава V–Cr–Zr–W после деформации кручением. Установлено, что при 800 °С в материале протекают процессы возврата, и начинается первичная рекристаллизация: происходит зарождение и рост зерен, форма которых близка к равноосной. При температуре отжига 900 °С процесс первичной рекристаллизации протекает более интенсивно. Данный процесс сопровождается быстрым ростом зерен при неизменных значениях микротвердости, что свидетельствует о сохранении субструктурного упрочнения за счет закрепления дефектной структуры мелкодисперсными частицами второй фазы [4, 7]. Дальнейшее увеличение температуры до 950–1050 °С приводит к активизации процессов собирательной рекристаллизации, вследствие которой происходит значительное увеличение доли равноосных зерен, и как следствие, снижение значений микротвердости. При температуре 1200 °С начинаются процессы вторичной рекристаллизации, в результате которой значительно увеличиваются размеры отдельных зерен и существенно уменьшаются значения микротвердости.

*Исследования проведены с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ. Авторы выражают благодарность Дитенбергу И.А., Тюменцеву А.Н., Корзникову А.В. и Чернову В.М. за организацию исследовательской работы, предоставление материалов и обсуждение полученных результатов.*

#### **Список литературы**

1. Григорович Е.Н., Шефтель В.К. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1980. – 303 с.
2. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. – Киев: Наукова Думка, 1978. – 320 с.
3. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Гриняев К.В. и др. Влияние режимов термомеханических обработок на микроструктуру и механические свойства сплавов системы V—Me(Cr, W)—Zr—C // ВАНТ-ТС. – 2014. – Т. 37. – вып. 1. – С. 18–26.
4. Тюменцев А.Н., Овчинников С.В., Дитенберг И.А. и др. Микроструктура и механические свойства сплавов V—Me(Cr, W)—Zr—(C, N, O) в зависимости от режимов химико-термической обработки // ВАНТ-ТС. – 2014. – Т. 37. – вып. 1. – С. 27–33.
5. Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. – 339 p.
6. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Гриняев К.В. и др. Эволюция дефектной субструктуры при больших пластических деформациях сплава V–4Ti–4Cr // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 6. – С. 68–74.
7. Smirnov I.V., Ditenberg I.A., Grinayev K.V., Radishevsky V.L. Features of formation of nanocrystalline state in internal-oxidized V-Cr-Zr-W and V-Mo-Zr system alloys during deformation by torsion under pressure // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 116. – № 1. – I. 012037. – P. 1–5.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОНТРЕЛА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ЭЛЕКТРОКОНТАКТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

К.А. АЛЕУТДИНОВ<sup>1</sup>, М.И. АЛЕУТДИНОВА<sup>2,3</sup>, В.В. ФАДИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

<sup>3</sup>Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

E-mail: aleut@ispms.ru

## EFFECT OF COUNTERBODY STRUCTURE ON CHARACTERISTICS OF THE SLIDING ELECTROCONTACT OF METAL COMPOSITES

K.A. ALEUTDINOV<sup>2</sup>, M.I. ALEUTDINOVA<sup>1,3</sup>, V.V. FADIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

<sup>3</sup>Seversk Technological Institute NRNU «MPhI»

E-mail: aleut@ispms.ru

***Annotation.** Comparison of some characteristics of electrocontact at sliding metal composites against steel and copper counterbodies with high ( $>100 \text{ A/cm}^2$ ) contact current density was carried out. It is shown that sliding against steel leads to formation of friction induced structure layer and FeO oxide which interferes with adhesive interaction and promotes realization of satisfactory wear resistance. Sliding against copper counterbody is accompanied by strong adhesive wear in case of inability of composites to create «the third body». The industrial composite forms a transfer layer (i.e. «the third body») on a copper counterbody that considerably reduces wear.*

**Введение.** Характер контактного взаимодействия металлических материалов при скольжении с токосъёмом проявляется, в первую очередь, в изменении прочности поверхностных слоёв контактирующих материалов в зависимости от изменения входных параметров трибосистемы. Такими параметрами часто являются структура материалов или параметры внешнего воздействия, например, скорость скольжения, давление, контактная плотность тока и т.п. Низкая начальная шероховатость контртела является необходимым параметром трибосистемы для слабого изнашивания некоторых токосъёмных материалов (углеграфитов и металлографитов).

Износостойкость является интегральным выражением механической прочности поверхностного слоя (ПС). Особый интерес представляет изучение взаимосвязи износостойкости при трении под воздействием электрического тока с контактной плотностью более  $100 \text{ A/cm}^2$ . Усложнить режим трения можно за счёт увеличения шероховатости контртела без применения смазки. В общем случае тяжелый режим трения сопровождается пластической деформацией ПС и его разрушением в режиме малоциклового усталости. Представляет научный интерес испытать в этих условиях металлические композиты на стальной и железной основах. Необходимым этапом изучения триботехнического поведения материалов в этих условиях является определение структурных изменений ПС. Контртелом обычно служит медь или сталь. Токосъёмные материалы, как правило, содержат графит в своей структуре.

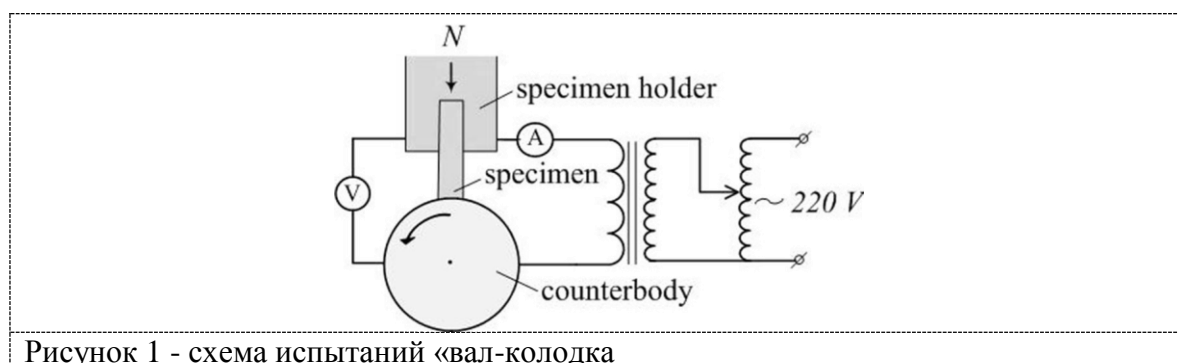
Целью настоящей работы является изучение взаимосвязи первичной структуры, структурных изменений поверхностного слоя и функциональных характеристик контакта металлических композитов со сталью и медью при нагружении трением и электрическим током контактной плотностью более  $100 \text{ A/cm}^2$ .

**Материалы и методики эксперимента.** Модельные композиты имели составы по шихте как показано в таблице, где Гр – графит, ШХ15 – сталь ШХ15, переработанная из шлифовальных отходов подшипникового производства. Экспериментальные композиты 1 и 2 спечены в вакууме при 1100 °С в течение 2 часов. Металлографическое изучение поверхностного слоя проведено на оптическом микроскопе Neophot-21. Твердость  $HB$  определена на твердомере Бринелля. Пористость  $P$  измерена методом гидростатического взвешивания. Удельное электросопротивление  $\rho$  определено методом амперметра-вольтметра. Начальные параметры шероховатости ( $R_a=5$  мкм,  $R_z=31$  мкм) поверхности скольжения медного контртела и параметры шероховатости стального контртела ( $R_a=2.9$  мкм,  $R_z=12.3$  мкм) измерены на бесконтактном профилометре MICRO MEASURE 3D station. Контртелом служила медь ( $HB=0.7$  ГПа) и сталь 45 (50 HRC).

Таблица –1 Механические и физические свойства металлических композитов

Свойства / состав, об.%	$HB$ , ГПа	$P$ , %	$\rho$ , $\mu\Omega \cdot m$	$a_{Cu}$ , нМ	$a_{Fe}$ , нМ	$a_{Feo}$ , нМ	$a_{Cu}$ , нМ	$a_{\alpha-Fe}$ , нМ
1. Cu-10%Гр-70% Fe	1220	10	0.16	0.3615	0.2866	0.4300	0.3618	0.2869
2. Cu-10%Гр-70% ШХ15	1722	12	0.24	0.3618	0.2867	0.4296	0.3617	0.2869
3. ИЛГТ	610	15	0.16	0.3615	0.2867	0.4280	0.3616	0.2868
контртело				Сталь 45			Медь М1	

Испытания композитов на износ проведено в условиях скользящего электроконтакта без смазки при переменном токе (50 Гц), при давлении 0,13 МПа, скорости скольжения 5 м/с на машине трения СМТ-1. Испытания осуществлены по схеме «вал-колодка» (рис.1). Путь трения при каждом испытании составлял 9 км. Линейная интенсивность изнашивания определена как  $I_h=h/L$ , где  $h$  – изменение высоты образца на пути трения  $L$ . Контактная плотность тока  $j$  определена как  $j=i/A_a$ , где  $i$  – ток, протекающий через номинальную площадь контакта  $A_a=10$  мм<sup>2</sup>. Для сравнения приведены аналогичные свойства неспеченного промышленного композита ИЛГТ (об.%, Cu-42% Fe-7% Pb-2% Zn-11% графит), применяемого как токосъемная вставка троллейбуса.



**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Наиболее явно характер контактного взаимодействия проявляется в токовой зависимости интенсивности изнашивания  $I_h$  и удельной поверхностной электропроводности контакта  $r_s^{-1}=j/U$  ( $U$  – контактное падение напряжения). Видно, что электропроводность  $r_s^{-1}$  контакта и ин-

тенсивность изнашивания  $I_h$  композитов увеличивается при увеличении плотности тока  $j$  (рис.2) при скольжении по стали. Видно также, что композит 1, содержащий незначительное количество легирующих элементов и фаз, формирует контакт с более высокой электропроводностью и с более низкой  $I_h$ . При некоторой  $j$  наблюдается резкое увеличение  $I_h$ , что соответствует началу катастрофического изнашивания. Одновременно уменьшается  $r_s^{-1}$ .

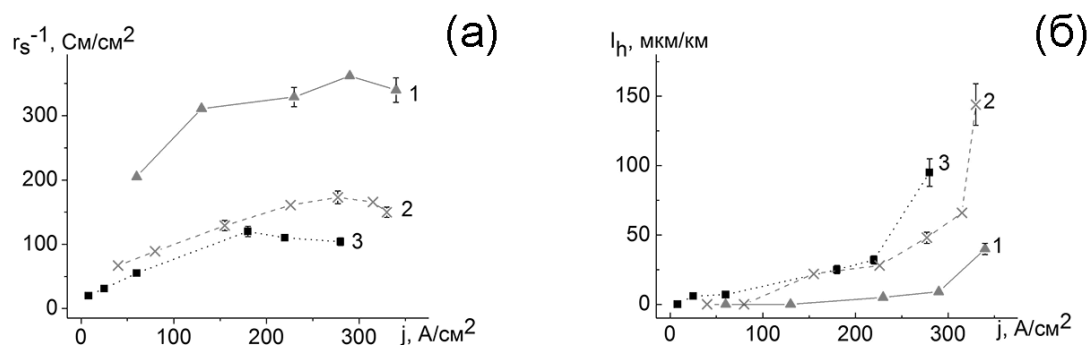


Рисунок 2 - токовая зависимость удельной поверхностной электропроводности  $r_s^{-1}$  контакта (а) и интенсивность изнашивания  $I_h$  (б) композитов Cu-10%Гр-70% Fe (1), Cu-10%Гр-70% ШХ15 (2) и ИЛГТ (3) при скольжении по стальному контртелу

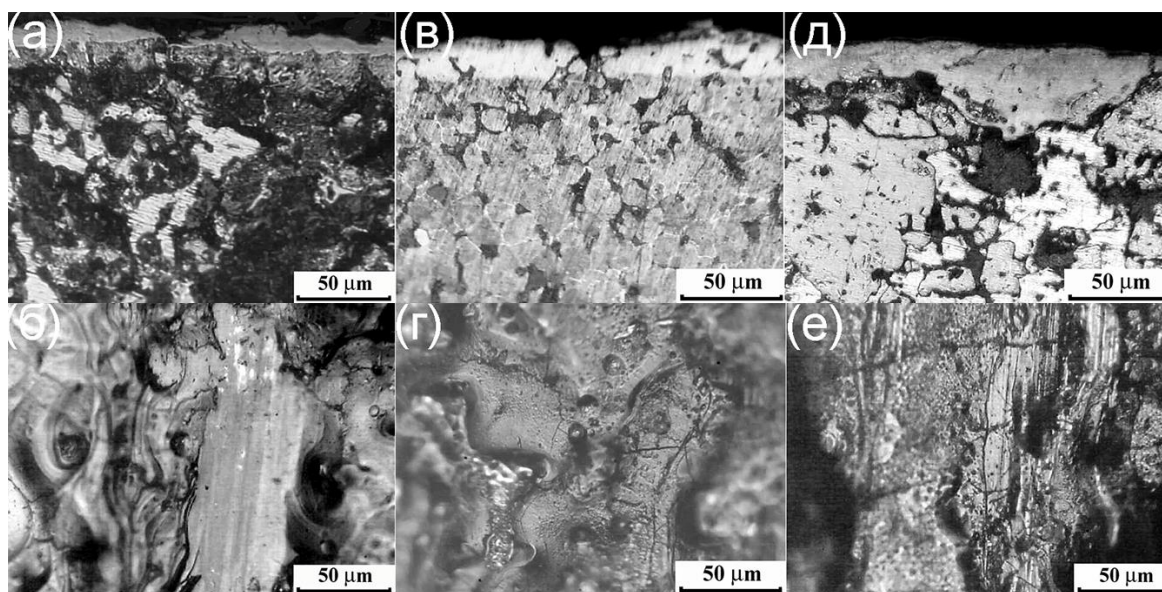


Рисунок 3 - поперечное сечение и изображение поверхности трения композитов Cu-10% Гр-70% Fe (а,б), Cu-10% Гр-70% ШХ15 (в,г), ИЛГТ (д,е) после скольжения с плотностью тока более  $150 \text{ A/cm}^2$  по стали 45

Скольжение по стальному контртелу вызывает появление слоя вторичных структур (BC) белого цвета (рис.3). Следует отметить, что толщина этого слоя увеличивается до значений более 20 мкм при увеличении плотности тока. Поверхность трения может иметь признаки образования вязкой жидкости. Но иногда при этом



она имеет слабые следы адгезионного взаимодействия или пластического отгеснения неровностями поверхности контртела (рис.3).

Характеристики контакта и пластичность поверхностного слоя в значительной степени зависят от фазового состава ВС. Рентгеновским фазовым анализом показано, что ВС содержат ОЦК-железо, медь а также оксид FeO (таблица 1). Другие окислы отсутствуют. Видно, что значения параметров решётки этих фаз близки к известным значениям, отмеченных в таблицах ASTM X-ray Standard.

Скольжение этих же композитов по меди также приводит к тому, что электропроводность  $r_s^{-1}$  контакта и интенсивность изнашивания  $I_h$  увеличивается при увеличении плотности тока  $j$  (рис.4). Видно, что скольжение композитов 1 и 2 происходит с высокой интенсивностью изнашивания  $I_h$  и с низкой электропроводностью  $r_s^{-1}$  в интервале  $j= 0-50$  А/см<sup>2</sup>. Промышленный композит ИЛГТ изнашивается медленнее при более высоких  $j$  и при более высоких  $r_s^{-1}$ .

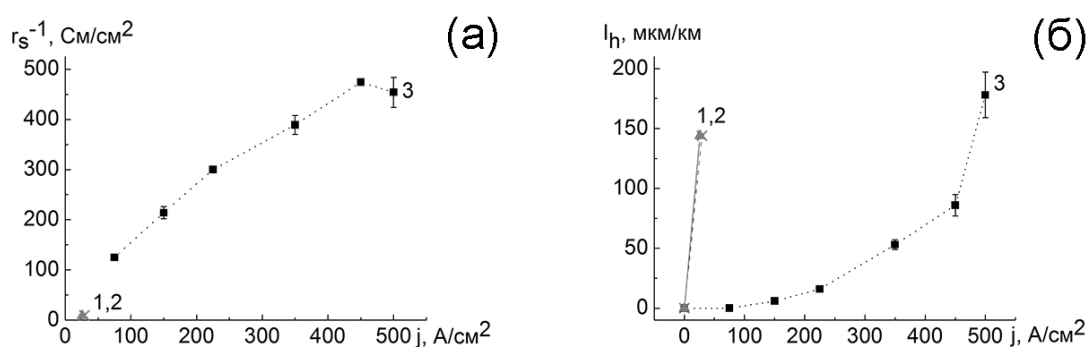


Рисунок 4 - токовая зависимость удельной поверхностной электропроводности  $r_s^{-1}$  контакта (а) и интенсивность изнашивания  $I_h$  (б) композитов Cu-10%Gr-70% Fe (1), Cu-10%Gr-70% ШХ15 (2) и ИЛГТ (3) при скольжении по медному контртелу

Скольжение композитов 1 и 2 по меди происходит в условиях сильного адгезионного взаимодействия (рис.5а,в). Видны следы меди, выванной из контртела и размазанной по поверхности трения. Видны также частицы меди, вырванные из контртела и прикреплённые к поверхности трения вследствие переноса (рис.5б,г). Кроме того, наблюдаются участки глубокого проникновения перенесённой меди в пористый каркас композитов 1 и 2. Структурные изменения поверхностного слоя композитов 1 и 2 в виде образования слоя вторичных структур (ВС) отсутствуют после скольжения по меди (рис.5б,г). Явные признаки однотипного адгезионного взаимодействия композитов 1 и 2 с медным контртелом хорошо видны на рис.6а. Композит 3 формирует слой вторичных структур на поверхности контртела (рис.5д), где видны также большие участки меди. Этот слой не является результатом структурных изменений первичного материала (рис.5е), но появляется после многократного переноса продуктов изнашивания с одной поверхности на другую. Аналогичный слой переноса наблюдается на сопряжённой поверхности медного контртела (рис.6б). Рентгеновским фазовым анализом показано, что окислы на поверхности раздела композит/медь отсутствуют и отражения наблюдаются только от меди и железа.

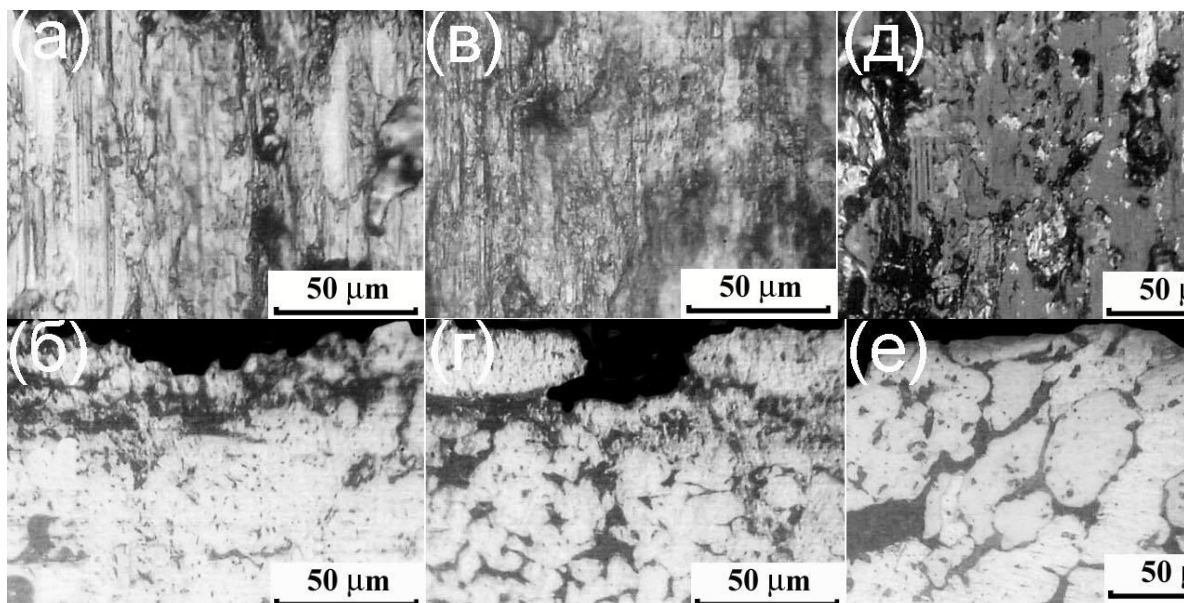


Рисунок 5 - изображение поверхности трения композитов и его поперечное сечение композитов Cu-10% Gr-70% Fe (а,б), Cu-10% Gr-70% ШХ15 (в,г) после скольжения с плотностью тока менее  $100 \text{ A/cm}^2$  и поперечное сечение и изображение поверхности трения композита ИЛГТ (д,е) после скольжения по медному контртелу с плотностью тока более  $100 \text{ A/cm}^2$

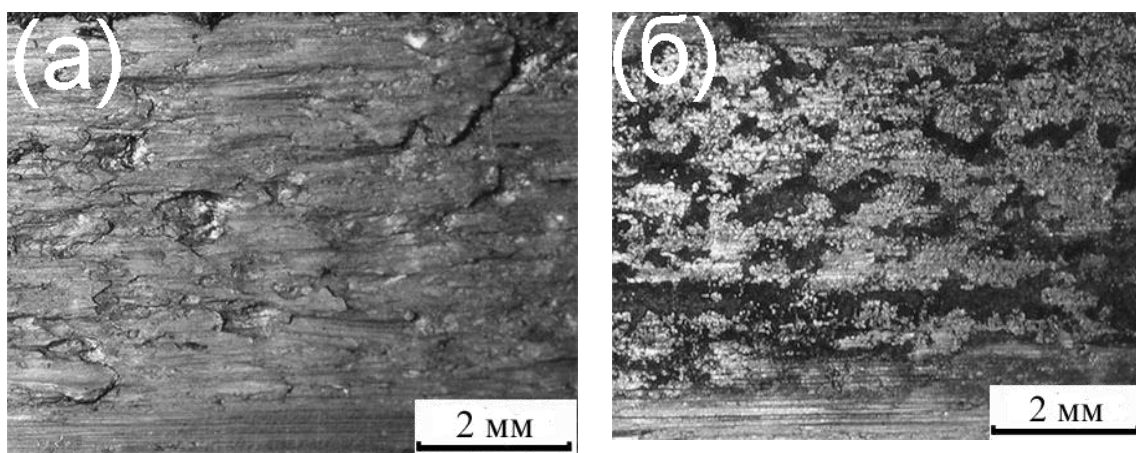


Рисунок 6 - изображение изношенной поверхности медного контртела после скользящего электроконтакта с композитами 1 и 2 (а) и композитом 3 (б)

Известно, что обеспечение внешнего трения в скользящем контакте является одним из условий достижения высокой износостойкости материалов пары трения. Для этого необходимо появление «третьего тела» в зоне контакта. В настоящей работе оксид FeO, возникающий при скольжении по стали, является основой «третьего тела» между контактными поверхностями и служит барьером для адгезии [1]. Однако многие окислы имеют высокую твердость и обеспечивают абразивное изнашивание. Оксид FeO появляется во вторичных структурах композита ИЛГТ в меньшем количестве, чем во вторичных структурах композитов 1 и 2. Кроме того,

ВС композита ИЛГТ содержат свинец и большое количество углерода [2]. Но более низкая механическая прочность вторичных структур композита ИЛГТ и их слабая связь с первичной структурой приводит к их относительно быстрому абразивному разрушению частицами оксида FeO, т.е. к низкой  $I_h$  (рис.2). Вторичные структуры композитов 1 и 2 заметно прочнее, хорошо сохраняют оксид FeO в своей структуре и слабо подвержены абразивному и адгезионному изнашиванию.

Отсутствие образования «третьего тела» при скольжении по меди композитов 1 и 2 приводит к слабому проявлению внешнего трения и осуществляется, в основном, режим внутреннего трения в виде адгезионного изнашивания обоих контактирующих материалов. Наиболее простой способ создания «третьего тела» в контакте композитов 1 и 2 с медью – ввести смазку в контактное пространство. Но это должно быть темой отдельной работы. Композит ИЛГТ способен создавать «третье тело» в виде слоя переноса, способного релаксировать напряжения в зоне контакта за счёт пластических сдвигов в масштабе зерна. Это приводит к сдвиговой устойчивости в масштабе ПС, что проявляется как относительно высокая износостойкость при плотности тока более 100 А/см<sup>2</sup> без смазки.

**Заключение.** Скольжение металлических композитов по стальному контртелу под воздействием электрического тока приводит к образованию слоя вторичных структур, содержащих оксид FeO. Кроме того, оксид FeO является основой «третьего тела», снижает адгезионное взаимодействие в контакте и замедляет процесс изнашивания. Промышленный композит ИЛГТ, имея структуру порошковой прессовки, испытывает абразивное воздействие частицами оксида FeO и относительно быстро изнашивается. Неспособность некоторых материалов формировать «третье тело» при скольжении по медному контртелу приводит к интенсивному адгезионному изнашиванию обоих контактирующих материалов. Промышленный композит ИЛГТ формирует слой переноса на контртеле, который выполняет роль «третьего тела», что способствует реализации относительно высокой прочности поверхностного слоя в процессе скольжения и достижению относительно высокой износостойкости.

*Работа выполнена по проекту III.23.2.4 программы III.20.2 фундаментальных исследований СО РАН и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-48-700434*

#### **Список литературы**

1. Kragelsky I.V., Dobychin M.N., Kombatov V.S. Friction and Wear Calculation Methods. Pergamon Press, New York, 1982. –297 p.
2. Алеутдинова М.И., Фадин В.В. Взаимосвязь характеристик контакта и элементного состава поверхностного слоя металлических композитов после трения с током // Материаловедение. – 2013. – №3. –С. 31-36.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА И ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

*А. А. ЯХИН, ГО ФУЦЗАЙ, А. А. КОНДРАТУК*  
Томский политехнический университет  
Институт физики высоких технологий  
E-mail: [aay9@tpu.ru](mailto:aay9@tpu.ru)

## RESEARCH OF INFLUENCE THE NUMBER AND TYPES OF FILLERS ON THE STRENGTH OF UHMWPE MATRIX COMPOSITES

*A. A. YAKHIN, GO FUJAY, A. A. KONDRATUK*  
Tomsk Polytechnic University  
Institute of High Technology Physics  
E-mail: [aay9@tpu.ru](mailto:aay9@tpu.ru)

*Annotation. In this study we were obtained and tested for hardness UHMWPE matrix composites with different number and types of fillers, and reinforced with continuous fibers. Tests were carried out on the hardness tester 359 TCM. The results were shown in tables.*

**Введение.** Полиэтилен отличается от других термопластов весьма ценным комплексом свойств. Полиэтилен получают полимеризацией этилена либо при высоком давлении 100-400 МПа и температуре 200-320°C (ПЭВД), либо при низком давлении 0,2-6 МПа и температуре до 200°C (ПЭНД). [1, 2]

По принятой в нашей стране классификации ПЭНД подразделяют на так называемый стандартный ПЭНД с молекулярной массой от 30 000 до 700 000 и сверхвысокомолекулярный ПЭНД с молекулярной массой от 1 000 000 и выше (СВМПЭ).

Специфические свойства СВМПЭ обуславливают и особые области применения - СВМПЭ используется там, где обычные марки ПЭНД и многих других термопластов не выдерживают жестких условий эксплуатации. [1, 2]

В связи с развитием науки и техники повышаются требования к материалам. Появляются такие области применения, где чистый СВМПЭ уже не может использоваться. Таким образом, создаются композиты с разными количеством и типом наполнителей.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются разновидностью пластмасс. В них используются дисперсные, волокнистые, а также листовые армирующие наполнители. [4]

Композиты на основе СВМПЭ обладают уникальными свойствами. Добавляя разное количество и типы наполнителей можно получить требуемые эксплуатационные свойства. [3]

**Получение модельных заготовок** из СВМПЭ проводилось компрессионным спеканием. Для каждого вида используется специальная пресс-форма.

Процесс компрессионного спекания состоит в следующем: повышение температуры до 160 – 180°C при удельном давлении 10 – 12 МПа. Далее выдержка под давлением равным удвоенному первичному – примерно 120 мин. при толщине изделия 40 мм. Затем снятие давления и охлаждение изделия до 40 – 30°C в течение 60 мин.

В качестве наполнителей для композитов на основе СВМПЭ использовались порошки нитрида бора (BN) гексагонального ТУ 2-036-707-77 марки А, электролитической меди марки ПМС – 1 (электролитическая), антистатическая (Б) и антифрикционная (А) полимерные добавки, а также волокна базальта. Для армирования были использованы стальная сетка с различными параметрами ячейки и стеклоткань. Модельные заготовки представлены на рисунках 1, 2, 3.

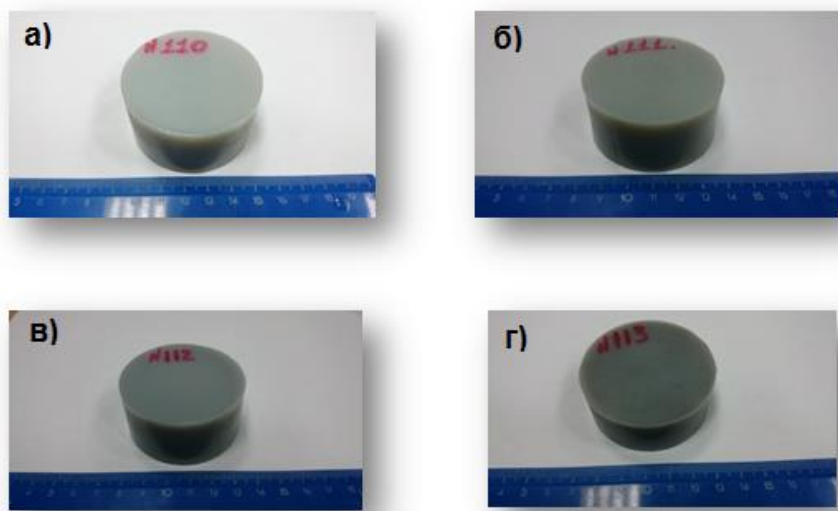


Рисунок 1 - СВМПЭ + а) 3% Антифрикционная добавка (А); б) 13% Антифрикционная добавка (А); в) 3% Антистатическая добавка (Б); г) 13% Антистатическая добавка (Б)

Выбор антифрикционной полимерной добавки (А) в качестве наполнителя обусловлен, уменьшением коэффициента трения, снижением износа трением.

Использование в качестве наполнителя антистатическую полимерную добавку (Б) позволяет избавиться от статического эффекта, присущего всем полимерам.

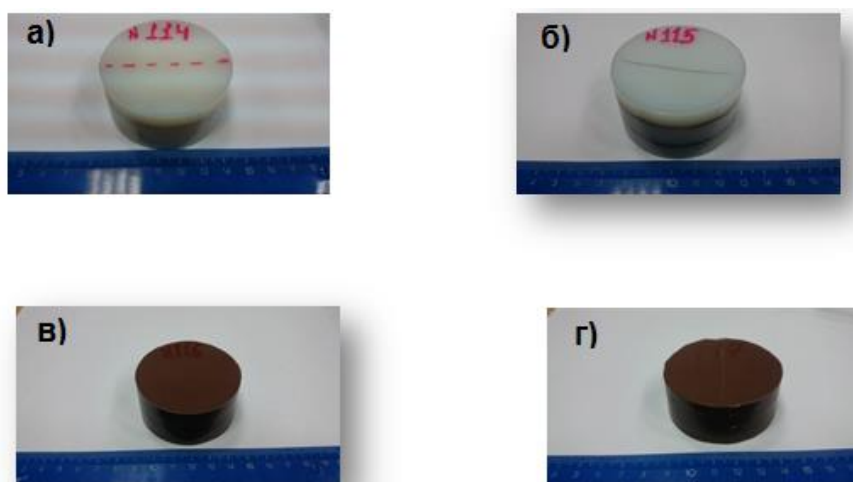


Рисунок 2 - СВМПЭ армированный: а) стеклотканью; б) стальной сеткой (с мелкой ячейкой); СВМПЭ + 13% Си армированный: в) стальной сеткой (с крупной ячейкой); г) стеклотканью



Выбор медного дисперсного наполнителя обусловлен, повышением износостойкости полимерного композиционного материала, а использование нитрида бора в качестве наполнителя композита на основе СВМПЭ обусловлено, не только повышением износостойкости, но и способностью поглощать нейтроны в ядерных реакторах.

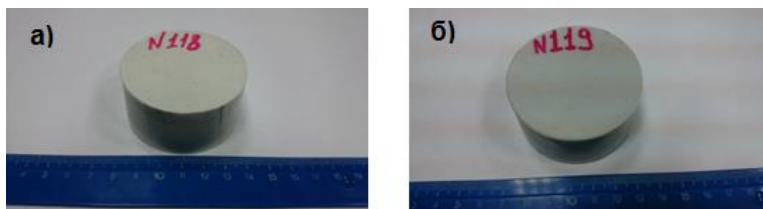


Рисунок 3 - СВМПЭ + BN(нитрид бора): а) 13%; б) 3%

Изображения структуры (рисунок 4) получили при помощи оптического микроскопа «Лабомет-М».

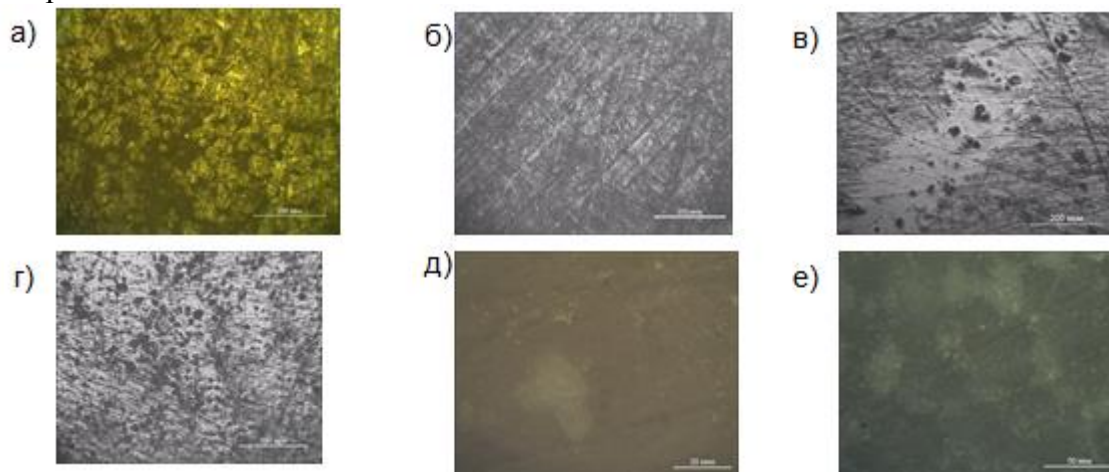


Рисунок 4 - Изображения поверхности композита с наполнителем:

а) СВМПЭ+3% антифрикционной добавки (А) ;б) СВМПЭ+13% антифрикционной добавки (А); в) СВМПЭ+3% антистатической добавки (Б); г) СВМПЭ+13% антистатической добавки (Б); д) СВМПЭ+3%BN; е) СВМПЭ+13%BN

Измерения **твердости поверхности** модельных заготовок проводились переносным портативным твердомером «ТКМ-359» (рисунок 6).



Рисунок 6 - Твердомер ТКМ-359

Данные измерений представлены на рисунке 7. По результатам анализа значений твердости для композитов с различным количеством и типом наполнителя можно сделать выводы о том, что значения твердости у композитов, имеющих в качестве наполнителей дисперсную медь имеют максимальные значения по сравнению с остальными наполнителями.

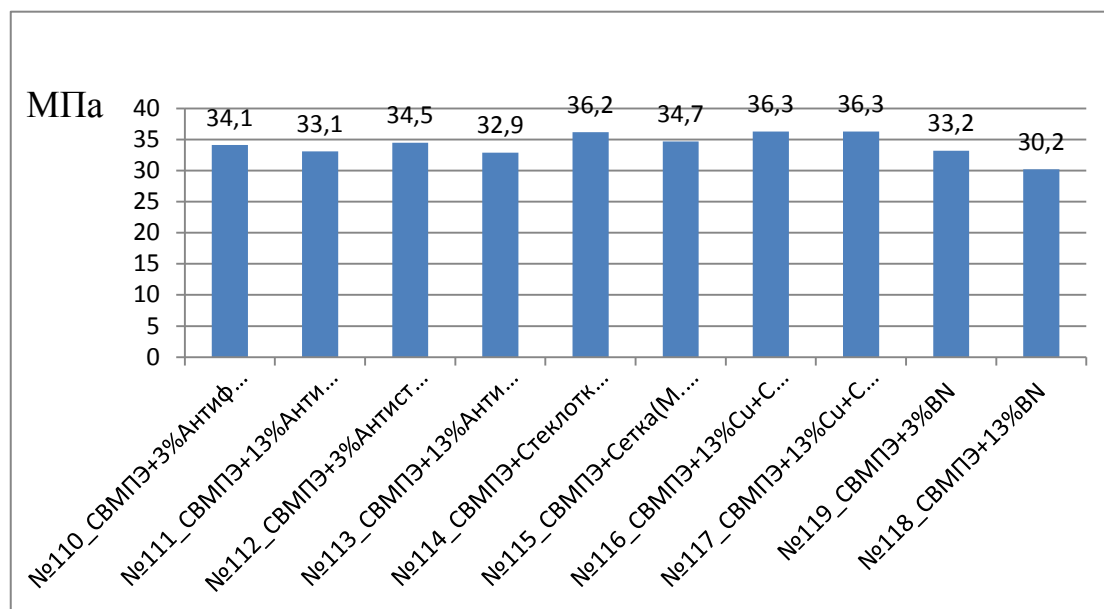


Рисунок 7 – Твердости модельный заготовок с различным количеством и типом наполнителя

Увеличение количества наполнителей от 3% до 13% приводит к уменьшению значений твердости у наполнителей типа BN (нитрид бора), антифрикционная добавка (А) и антистатическая добавка (Б).

**Заключение.** Изменяя тип и количество наполнителя в композитах на основе СВМПЭ можно повлиять на характеристики твердости - как понизить, так и повысить их.

Полученные экспериментальные данные могут быть применены в различных отраслях инженерно-технического комплекса.

### Список литературы

1. Крыжановский В. К., Бурлов В. В. Прикладная физика полимерных материалов. — СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2001. — 261 с.
2. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. — Л.: Химия, 1977. — 368 с.
3. Пахаренко В. А. и др. Наполненные термопласты: Справочник / В. А. Пахаренко, В. Г. Зверлин, Е. М. Кириенко; Под общ. ред. акад. Ю. С. Липатова. — К.: Технжа, 1986. — 182 с.
4. Конструкционные полимеры: Методы экспериментального исследования / П. М. Огибалов, Н. И. Малинин и др.; Под ред. П. М. Огибалова. — М.: Изд-во МГУ, 1972. Кн. 1 и 2.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА И ВИДА НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ**

*Р.Э.ВИЦКЕ, А.А. КОНДРАТЮК*

Томский политехнический университет

E-mail: [conoros2005@mail.ru](mailto:conoros2005@mail.ru)

**INVESTIGATION OF INFLUENCE QUANTITY AND TYPE OF FILLER ON  
MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYMER COMPOSITES BASED ON  
UHMWPE**

*R.E. VITSKE, A.A. KONDRATYUK*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [conoros2005@mail.ru](mailto:conoros2005@mail.ru)

*Annotation.* Composite materials based on a UHMWPE polymer with different reinforcement (organic, inorganic and fibrous materials) were manufactured. The results of experimental studies of the effect of filler type and its percentage on strength, hardness and wear resistance are presented. The numerical values of strength, hardness and wear resistance of composites were obtained.

**Введение.** Развитие науки и техники, появление новых технологий и потребностей общества обуславливают повышение таких показателей качества конструкционных материалов, как жесткость, прочность, износостойкость, теплостойкость, коррозионная и радиационная стойкость, снижение веса и технологичность. Проектирование изделий на основе современных композиционных материалов, в том числе на полимерной основе, является одним из важнейших условий улучшения эксплуатационных и экономических показателей изделий и машин.

В настоящее время разработаны такие полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые по своим физико-механическим характеристикам не уступают алюминиевым и титановым сплавам, а их применение позволяет снизить вес изделия, что является актуальным в аэрокосмической отрасли, судостроении, машиностроении, горно-добывающем и нефтегазовом комплексе.

Наибольшее применение получила группа полиэтиленов. Полиэтилен производят полимеризацией этилена либо при высоком давлении (100÷400 МПа) и температуре 200÷300 °С (плотность составляет 916÷935 кг/м<sup>3</sup>, молекулярная масса 8·10<sup>4</sup> ÷ 5·10<sup>5</sup>) – полиэтилен высокого давления (ПЭВД); либо при низком давлении (0,2÷6 МПа) и температуре до 200 °С (плотность составляет 917÷970 кг/м<sup>3</sup>, молекулярная масса 3·10<sup>4</sup> ÷ 7·10<sup>5</sup>) полиэтилен низкого давления (ПЭНД).

Наиболее перспективной матрицей может служить сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – полиэтилен с молекулярной массой более 1·10<sup>6</sup> углеродных единиц. Высокая молекулярная масса этого полимера определяет его уникальные физико-механические свойства, резко отличающие его от других марок полиэтилена.

СВМПЭ обладает высокой устойчивостью к коррозионно-активным химическим соединениям, имеется низкое влагопоглощение и морозостойкость (диапазон рабочих температур от -200 °С и до +120 °С). Следует отметить его устойчивость к воздействию радиации и вакуума, а также износостойкость, низкий коэффициент трения и не токсичность. Однако, из-за довольно большого молекулярного веса, вязкость расплава данного полимера – высока, это привело к невозможности ис-

пользования при его переработке ряда некоторых распространённых таких технологических методов как литье под давлением и шнековое экструдирование. Поэтому наиболее приемлемым, при промышленном производстве изделий из СВМПЭ, принято считать горячее компрессионное прессование (Г.П.). [2]

Рассмотрим более подробно, используемые авторами, наполнители. Наиболее дешевым из дисперсных органических наполнителей является древесная мука, представляющая собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры. К сравнительно не дорогим и доступным можно отнести и стекловолокна – у нас они представлены в виде искусственного базальта полученного при использовании плазмотронной технологии. Применены так же наполнители в виде мелкодисперсного порошка VN и среднedisперсного порошка Cu. В качестве армирующего элемента использована стальная сетка с различными параметрами ячейки.

На рисунке 1 представлена принципиальная зависимость прочностей ПКМ от типа и содержания наполнителей. Так как на прочностные характеристики ПКМ влияет исходная дисперсность материала матрицы (в данном случае СВМПЭ производства ООО «ГНХК» г. Томск). [1]

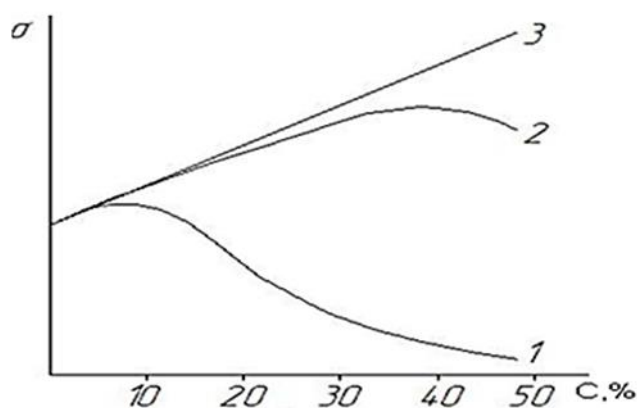


Рисунок 1 - Принципиальная зависимость прочности ( $\sigma$ ) полимерного материала от содержания (C,%) наполнителя: 1 - дисперсного; 2 - волокнистого рубленого; 3 - армирующего (непрерывное волокно, тканый наполнитель).

**Твердость по Бринеллю.** Измерения твердости производились на портативном переносном твердомере ТКМ-359, исследовалась поверхность модельных заготовок, контактирующая с пуансонами пресс-формы. Результаты представлены на рисунке 2. Рассматривая изменения значений твердости по типу вводимых наполнителей, очевидно, что введение среднedisперсной меди во всех случаях приводит к увеличению твердости образцов по сравнению с чистым СВМПЭ. Введение мелкодисперсного порошка VN привело к снижению твердости ПКМ по сравнению с немодифицированным СВМПЭ. Применение в качестве наполнителя базальта и древесной муки понижают твердость полученных ПКМ по сравнению с чистым СВМПЭ, однако она выше, чем у образцов, имеющих в качестве наполнителя VN.

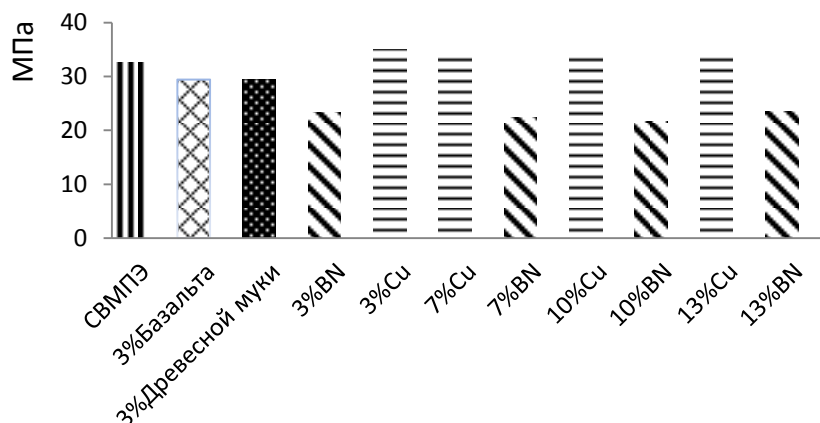


Рисунок 2 – Твердость по Бринеллю

**Прочность на растяжение.** Исследование механической характеристики образцов изготовленных по ГОСТ 11262-80 было проведено на машине Instron 5582. Графическая интерпретация поведения образцов, в плоть до их разрушения, приведена на рисунке 3. Скорость нагружение составляла 2 мм/мин.[3]

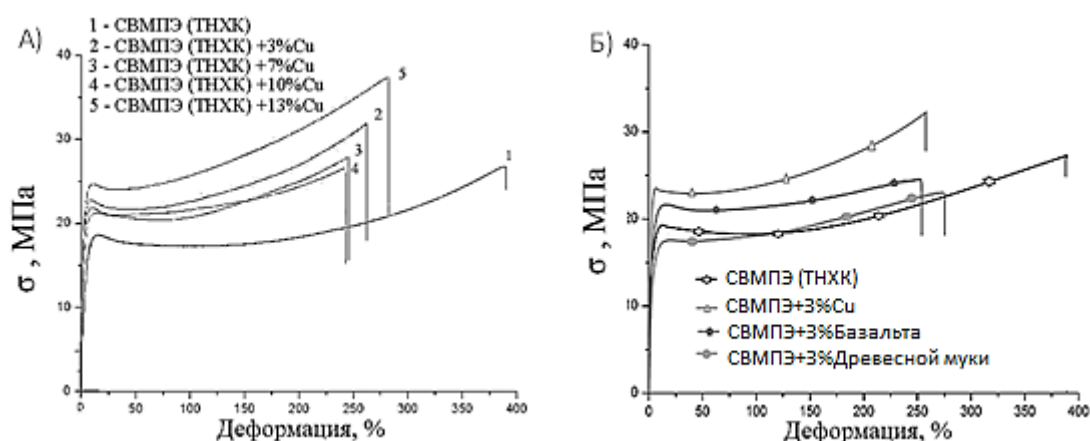


Рисунок 3 - Зависимости напряжения разрушения от деформации для образцов с различными: А) процентным содержания меди, Б) видом наполнителя

По результатам анализа прочностных характеристик ПКМ, можно сделать вывод о том, что с возрастанием количества вводимого наполнителя увеличивается значения прочности, при одновременном снижении деформации разрушения по сравнению с эталонным образцов СВМПЭ изготовленным без введения наполнителей.

Сравнивая аналогичные кривые полученные при исследования ПКМ содержащих по 3% наполнителей различного типа, делаем вывод о том, что чем прочнее наполнитель, тем механические свойства композита выше (древесная мука – пластична, базальт – хрупок).

В ходе испытаний на растяжение образцов армированных стальной сеткой, было установлено два пиковых значения прочности. Первое значение принадлежало стальным проволокам армирующей сетки, второе значение самой полимерной матрице, хотелось бы отметить, что после разрушения армирующей составляющей об-

разец продолжал нести нагрузку еще некоторое время, после чего разрушался. Данный эффект может быть использован в ответственных узлах различных агрегатов. Графическая зависимость представлена на рисунке 4.

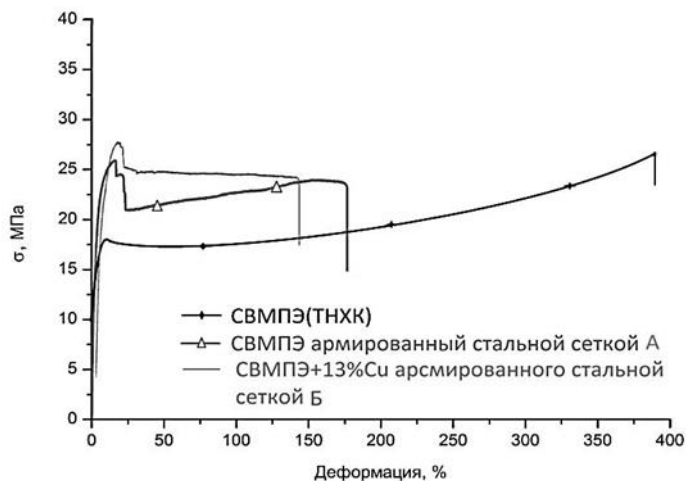


Рисунок 4 - Зависимости напряжения разрушения от деформации для армированных ПКМ.

**Износостойкость.** 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». Результаты представлены на рисунках 5,6,7 для порошка Cu и BN с различным процентным содержанием и для различных видов наполнителя с одинаковым процентным содержанием соответственно.

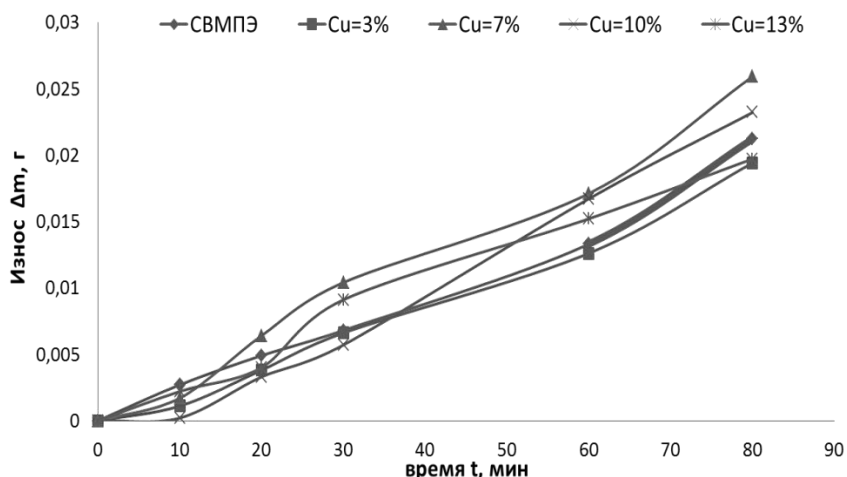


Рисунок 5 – Результаты исследования износостойкости ПКМ модифицированных порошком меди (Cu) различного процентного содержания

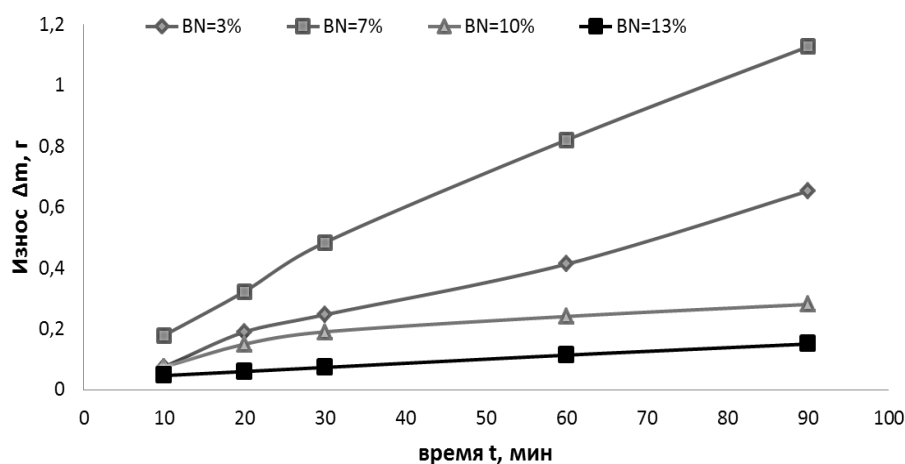


Рисунок 6 – Результаты исследования износостойкости ПКМ модифицированных порошком нитрида бора (BN) различного процентного содержания

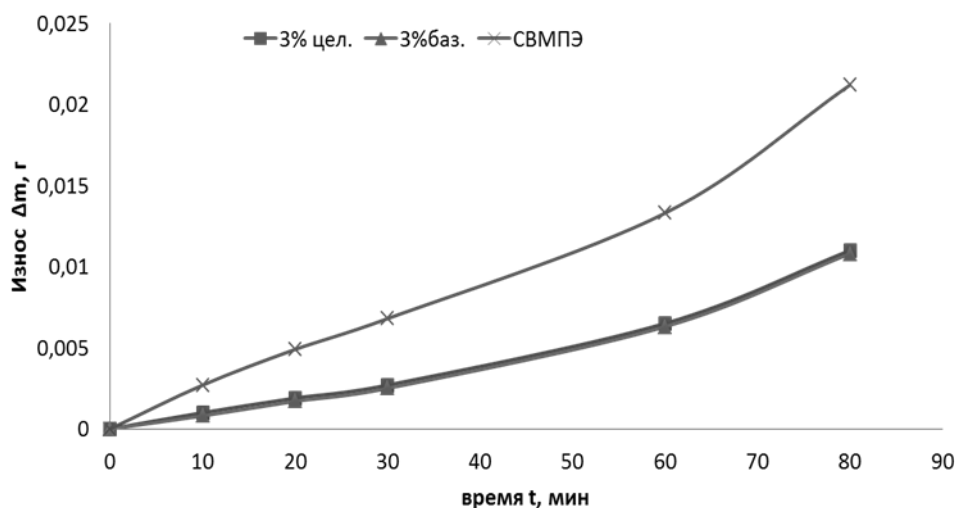


Рисунок 7 – Результаты исследования износостойкости ПКМ модифицированных различными видами наполнителей

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. В случае использования наполнителя в виде нитрида бора в количестве от 3 до 13% износ полимерных композитов уменьшается. Композиты, модифицированные базальтом и древесной мукой так же снижают значения износа.

**Заключение.** При помощи модифицирования полимерной матрицы из СВМПЭ различными видами наполнителей и варьируя процентное содержание, можно достичь изменения механических характеристик, как в положительную сторону, так и в отрицательную.

Приведенные экспериментальные данные могут быть использованы инженерно-техническими и научными работниками при создании новой техники в различных отраслях.

#### Список литературы

1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / Под ред. И.Н. Андреевой, – Л.: Издательство Химия, 1982.–80с.
2. Кондратюк А.А., Матренин С.В., Недосекова О.Ю. Исследование влияния количества наполнителя на механические характеристики композиционных полимеров // Известие ВУЗов, Физика. – 2014. – Т57. - №9/3. – С.98-102.
3. Vitske R. E., Kondratyuk A. A., Nesterenko V. P. Influence of Filling Agent Quantity on Characteristics of Polymeric Composites // Key Engineering Materials. - 2016 - Vol. 685. - p. 548-552

### СТРУКТУРЫ ВИХРЕВЫХ ЗОН, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ГРАНИЦАХ СВАРЕННОГО ВЗРЫВОМ МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

*И.Д. КУЧУМОВА*

Новосибирский государственный технический университет

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

### THE STRUCTURE OF THE VORTEXES, PRODUCED AT THE INTERFACE OF EXPLOSIVELY WELDED MULTILAYER COMPOSITE MATERIAL

*I.D. KUCHUMOVA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Novosibirsk State Technical University

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

*Annotation.* In this article described results about researching of the structure and microhardness layered composite material which produced by explosion welding. It is shown that the boundary between the welded materials has a undulatory character. The mixing zones formed in some parts of the boundary of two materials.

**Введение.** Соединение между собой разнородных материалов является одной из актуальных, но в то же время весьма сложных задач в машиностроении. Как правило, сварка разнородных материалов не возможна с применением классических (газопламенная, электродуговая сварка и т. д.) или современных методов сварки (лазерная сварка, плазменная сварка и т. д.), поэтому для получения соединения из разнородных материалов в таких случаях применяют метод сварки при высокоскоростном соударении за счет высокоскоростного соударения двух изделий. Сварка при высокоскоростном соударении металлических тел так же применяется для упрочнения поверхности металлических пластин или труб [1].

Наиболее характерным для сварки взрывом явлением является формирование волнообразной поверхности раздела между свариваемыми заготовками. В зонах контакта свариваемых пластин иногда образуются так называемые вихревые участки, в которых происходит смешивание соединяемых металлов. Явление образования вихревых зон, типичного для сварки взрывом, изучено недостаточно хорошо.

**Материалы и методы исследования.** В качестве свариваемых материалов были использованы пластины из нержавеющей стали, латуни, меди и низкоуглеродистой стали. Композиционный материал состоял из соединенных пластин в следующей последовательности: нержавеющая сталь-латунь-медь-низкоуглеродистая сталь. Соединение пластин производилось в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск, в сферической взрывной камере №20 расположенной в блоке 4.

Полученный композиционный материал исследовался методами оптической микроскопии (микроскоп *Carl Zeiss Axio Observer A1m*), растровой электронной микроскопии (*Carl Zeiss EVO 50 XVP*). Образцы исследования представляли собой поперечные шлифы, приготовленные по стандартной технологии, включающей шлифование и полирование на алмазных суспензиях. Элементный состав свариваемых пластин определялся при помощи метода энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (*Oxford Instruments X-Axt*). Для оценки механических свойств полученного материала использовался метод измерения микротвёрдости по Виккерсу (*Wolpert Group 402MVD*).

**Результаты исследования.** На рисунке 1 представлено панорамное изображение многослойного композиционного материала, полученное методом оптической микроскопии. На полученных фотографиях видно, что при сварке взрывом в сварном шве образовались асимметричные волны с зоной смешивания материала.

На фотографиях с растрового электронного микроскопа зоны смешивания видны очень ярко. Виден вихревой процесс, который происходил в материале в момент движения точки контакта соударяемых пластин.

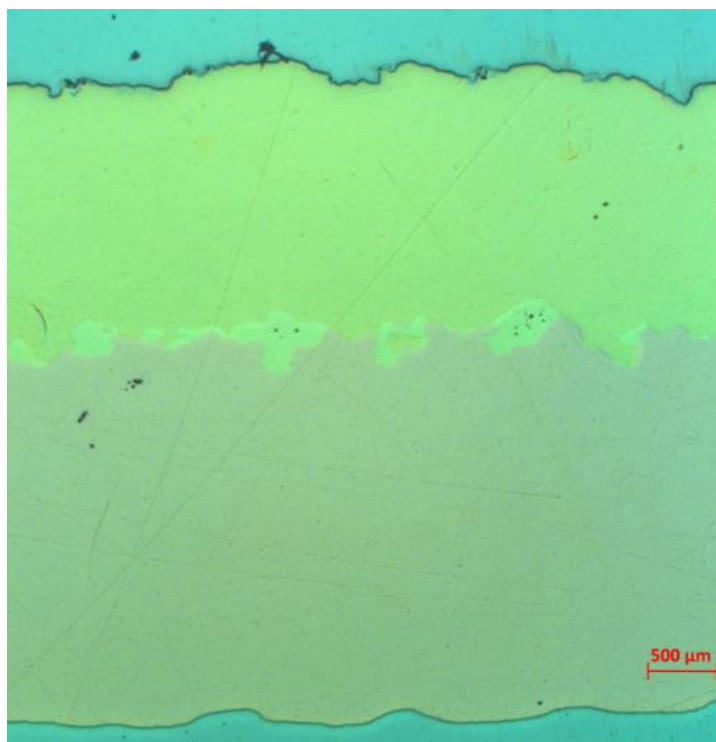


Рисунок 1 – Поперечное сечение многослойного композиционного материала

Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены в таблице 1.



Исследование композита на твердость показало, что микротвердость вихревых зон в сварном шве каждой пары материалов различна (рисунок 2, 3, 4). Это связано с тем, что при сварке взрывом разнородных материалов структура вихревой зоны зависит от сочетания свариваемых материалов. Можно выделить следующие типы комбинаций материалов: (1) свариваемые материалы образуют твердые растворы в широком диапазоне концентраций; (2) свариваемые материалы образуют химические соединения (например, интерметаллиды); (3) свариваемые материалы не растворяются друг в друге в жидком и твердом состоянии.

Материалы, обладающие неограниченной растворимостью друг в друге (например, система «медь-латунь»), образуют в вихревых зонах твердые растворы, твердость которых зависит от химического состава свариваемых материалов. Нерастворимые друг в друге металлы (например, система «сталь-медь») образуют на границе механические смеси. В вихревых зонах металлов, склонных к образованию интерметаллидов, образуются метастабильные кристаллические, квазикристаллические и аморфные структуры.

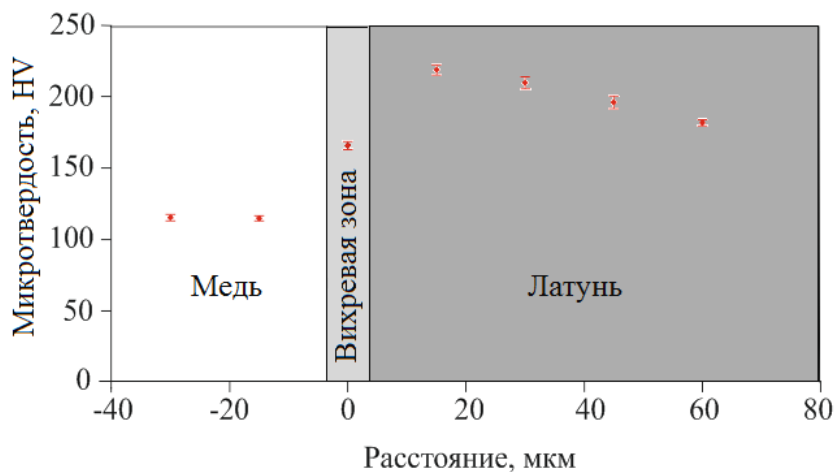


Рисунок 2 - Распределение микротвёрдости по сечению образца вблизи границы между латунью и медью

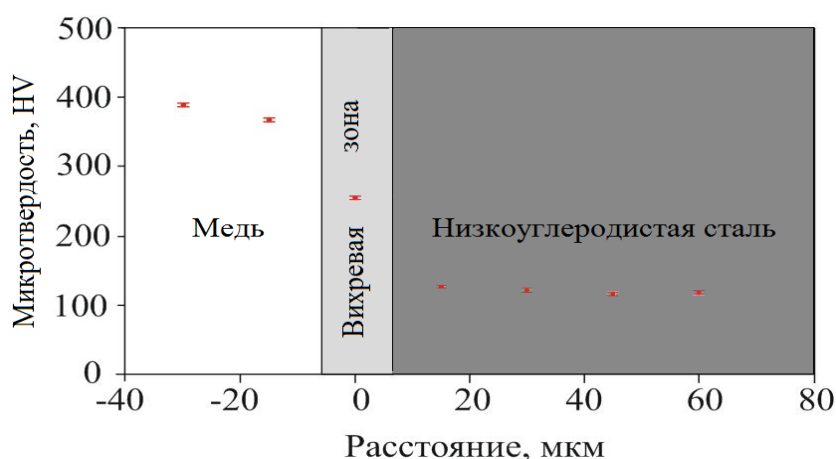


Рисунок 3 - Распределение микротвёрдости по сечению образца вблизи границы между медью и низкоуглеродистой сталью

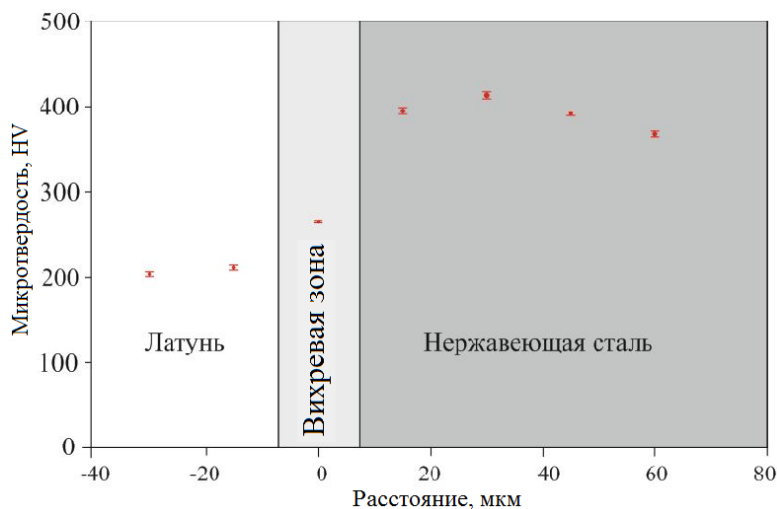


Рисунок 4 - Распределение микротвёрдости по сечению образца вблизи границы между латунью и нержавеющей сталью

Таблица 1 – Элементный состав свариваемых пластин

Материал пластины	Cr (вес. %)	Fe (вес. %)	Ni (вес. %)	Cu (вес. %)	Zn (вес. %)	Si (вес. %)	Ti (вес. %)
Нержавеющая сталь	19,9	67,47	9,18	-	-	1,02	0,65
Латунь	-	-	-	63,19	36,81	-	-
Медь	-	-	-	100	-	-	-
Низкоуглеродистая сталь	-	96,79	-	-	-	-	-

### Выводы

1. Сварка взрывом является одним из перспективных технологических процессов для получения многослойных композиционных материалов.
2. В процессе сварки взрывом формируется волнообразная поверхность раздела между свариваемыми заготовками, которая является сварным швом. В сварном шве формируются вихревые участки, в которых происходит локальное перемешивание материалов свариваемых пластин.
3. Структура и микротвёрдость вихревых зон отличается от структуры материала свариваемых заготовок.
4. Структуры вихревых зон, полученных при сварке взрывом пластин из нержавеющей стали, латуни, меди и низкоуглеродистой стали будут исследованы более подробно методом просвечивающей электронной микроскопии.

### Список литературы

1. Дерibas А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом. – Новосибирск: Наука, 1980. – 232 с.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

*О.А. ЛАПУТЬ<sup>1</sup>, И.А. КУРЗИНА<sup>2</sup>, И.В. ПУХОВА<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup>Институт Сильноточной Электроники СО РАН

e-mail: [olesyalaput@gmail.com](mailto:olesyalaput@gmail.com)

## SURFACE MODIFICATION OF POLYVINYL ALCOHOL AND POLYTETRAFLUOROETHYLENE BY ION IMPLANTATION

*O.A. LAPUT<sup>1</sup>, I.A. KURZINA<sup>2</sup>, I.V. PUHOVA<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup>Institute of High Current Electronics SB RAS

e-mail: [olesyalaput@gmail.com](mailto:olesyalaput@gmail.com)

***Annotation.** The effect of silver, carbon and argon ion implantation with dose of  $1 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> on physical-chemical surface properties of polyvinyl alcohol (PVA) and polytetrafluoroethylene (PTFE) has been investigated. Elemental compositions of the modified surface layer were researched by the methods of infrared spectroscopy (IR- spectroscopy) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Physical-mechanical properties of initial and ion implanted PTFE were studied by the limiting wetting angle, microhardness and surface resistivity measurements. Wettability and microhardness are observed to enhance and to decrease in the case of the PTFE and PVA implanted samples, respectively. Surface resistivity is revealed to be approximately the same as initial state of these materials.*

**Введение.** Актуальным является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Ионная имплантация является одним из основных и наиболее перспективных методов модификации поверхности материалов, которые приобретают новые свойства [1,2]. Поливиниловый спирт относится к классу биоразлагаемых полимеров, которые широко применяются в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, иммуно-толерантных имплантатов и штифтов. Политетрафторэтилен (иначе – тефлон или фторопласт) благодаря жаропрочности, антифрикционным свойствам и химической стойкости широко применяется в химической, электротехнической, пищевой промышленности и в медицине. Применение ионной имплантации позволит значительно улучшить физико-химические и биологические свойства материала с целью эффективного практического его применения. Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов различной природы при фиксированной экспозиционной дозе облучения  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> на физико-химические свойства поливинилового спирта и политетрафторэтилена.

**Материалы и методы исследования.** ПВС ( $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ ) молекулярной массы 85-124 т. гр-моль получали путем растворения его гранул в воде при 90°C с образованием 10% раствора, из которого затем формировали пленки толщиной  $\approx 1$  мм путем удаления растворителя просушиванием при комнатной температуре в чашке Петри. Экспериментальные образцы политетрафторэтилена (ПТФЭ) размером 10x10 мм были изготовлены из промышленного листа фторопласта после пред-

варительной шлифовки поверхности. Имплантацию ионов Ag, Ag и углерода проводили на экспериментальном стенде, оснащённом источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-5.Ru [3] до достижения экспозиционной дозы  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Физико-химические свойства образцов полимерных материалов до и после ионной имплантации обработки исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-спектрометра Nicolet 5700. Элементный состав поверхности исследовался методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) с помощью PHI X-tool automated XPS microprobe. Основные структурные характеристики исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Aura. Краевой угол смачивания и поверхностную энергию измеряли на установке Easy Drop (KRUSS).

**Экспериментальная часть.** Элементный состав поверхности исходного образца ПВХ исследовали методом РФЭС. Для определения функциональных групп, присутствующих в ПВХ анализировали C 1s и O 1s линии в РФЭС спектрах. На рисунке 1 представлены C 1s РФЭС-спектры, полученные для очищенной и имплантированной поверхности ПВХ. Компоненты, обнаруженные в спектре C 1s, относятся к группам 1 и 2 схемы, изображенной на рис.1, а. Компонент с самой высокой энергией связи соответствует –C=O группе, которая появляется из-за деструкции или окисления поверхностных слоев в условиях имплантации. Кислородные спектры содержат 2 компонента, соответствующие спиртовой (-C-OH-) и карбонильной (-C=O-) группам. Небольшое содержание –C=O группы в исходном состоянии образца ПВХ может объясняться окислением поверхности в процессе приготовления образцов. Появление –O-C=O- связи в имплантированном образце ПВХ, также связано с интенсивными процессами окисления и деструкции поверхностного слоя в условиях ионной имплантации.

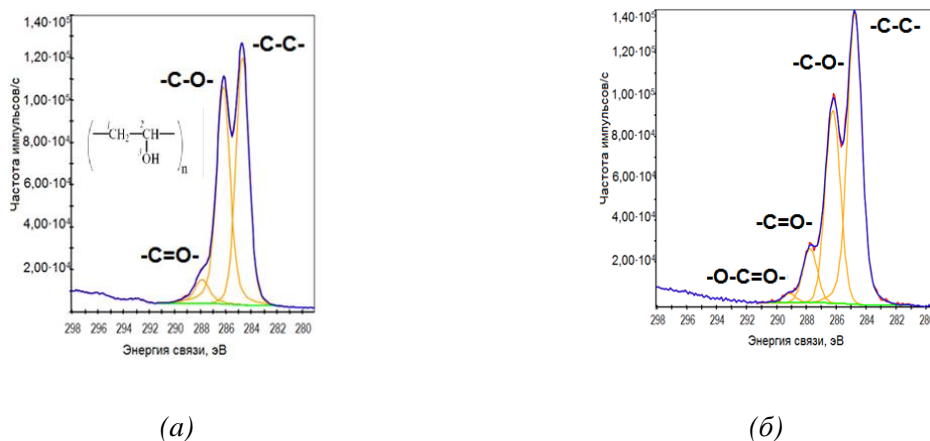


Рисунок 1 – РФЭС-спектры ПВХ: а) линии C1s исходного образца ПВХ; б) линии C1s образца, имплантированного ионами Ag с дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>

На рисунке 2 представлены РФЭС-спектры углерода и распределение элементов по глубине поверхностного слоя ПТФЭ до и после имплантации ионами серебра.

В исходном образце положение и форма линии C1s (рис. 2 а) соответствует справочным данным по энергии связи ПТФЭ [4]. Под действием ионного пучка происходит атомное перераспределение в поверхностном слое ПТФЭ, что влечет за собой изменение химических связей в поверхностном слое. Увеличивается количе-

ство связей  $CF_2$ , уменьшается количество С-С/С-Н связей, что свидетельствует о разрыве полимерной цепи в условиях ионной имплантации, вследствие чего образуются новые химические связи  $CF_3$ ,  $CF$ ,  $C=O$  в поверхностном слое. Появление связи  $C=O$  является признаком окисления поверхности в процессе имплантации вследствие присутствия остаточного кислорода в камере ионного источника.

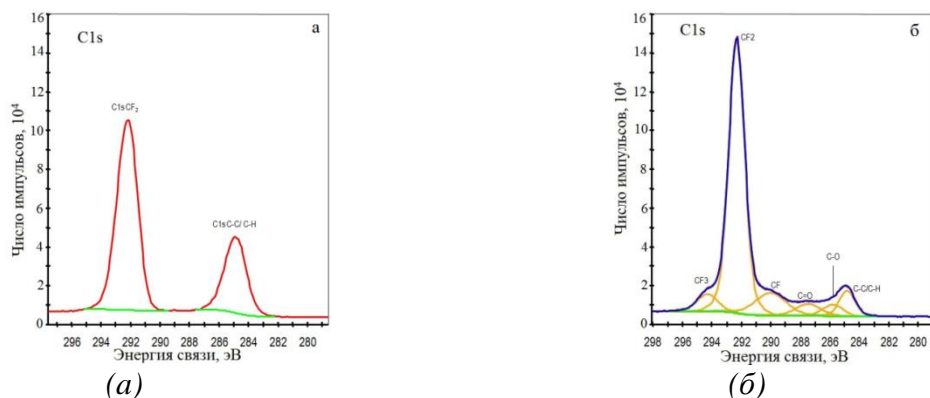


Рисунок 2 – РФЭС-спектры ПТФЭ: а) линии C1s исходного образца ПТФЭ; б) линии C1s образца, имплантированного ионами Ag

Доказано протекание химических реакций в облученных образцах ПВС и ПТФЭ. Присутствие связи  $C=O$ , свидетельствует о процессах окисления и деструкции в приповерхностном слое образцов в условиях ионной имплантации.

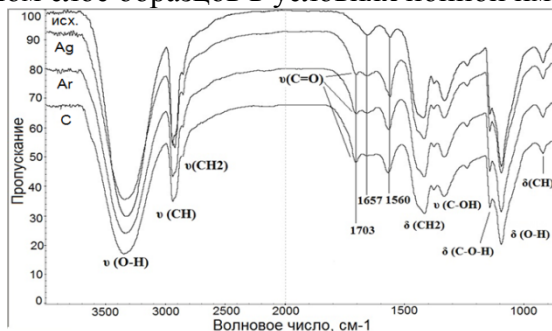


Рисунок 3 - ИК-спектры исходного и имплантированных ионами Ag, Ar, C образцов ПВС с экспозиционной дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование ПВС до и после ионной имплантации (рис. 2). В исходном образце присутствуют линии, характерные для основных химических связей в поливинилово спирте, при этом характеристической линией является  $(-C-O-H)$ . В спектрах облученных образцов появляются полосы в области  $1710 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний карбонильной группы  $(-C=O)$ , что свидетельствует о процессах окисления в поверхностных слоях ПВС в условиях имплантации [6], однако после проведения исследования методом ИК-спектроскопии для ПТФЭ не обнаружено существенных изменений.

ПВС растворяется в воде, поэтому полярной контактирующей жидкостью был выбран этиленгликоль, а в качестве дисперсионной жидкости использовали глицерин (рис. 3, а, б). Из рисунка видно, что после ионной имплантации краевой угол смачивания увеличивается при контакте с обеими жидкостями. При этом, при контакте с этиленгликолем максимальное значение краевого угла наблюдается у образца, имплантированного ионами углерода ( $\theta=42^\circ$ ). Для образцов, имплантирован-

ных ионами Ag и Ag, значения краевого угла смачивания оказались примерно одинаковыми и равными 37°. При контакте с глицерином повышение  $\theta$  в зависимости от природы иона наблюдается в следующем порядке (от наименьшего к наибольшему): Ag→C→Ag. Увеличение краевого угла смачивания связано с изменением морфологии поверхности образцов после ионной имплантации: повышается шероховатость со 160 нм для исходного образца до 330÷700 нм для имплантированных (по данным АСМ) и изменения химического состояния поверхности.

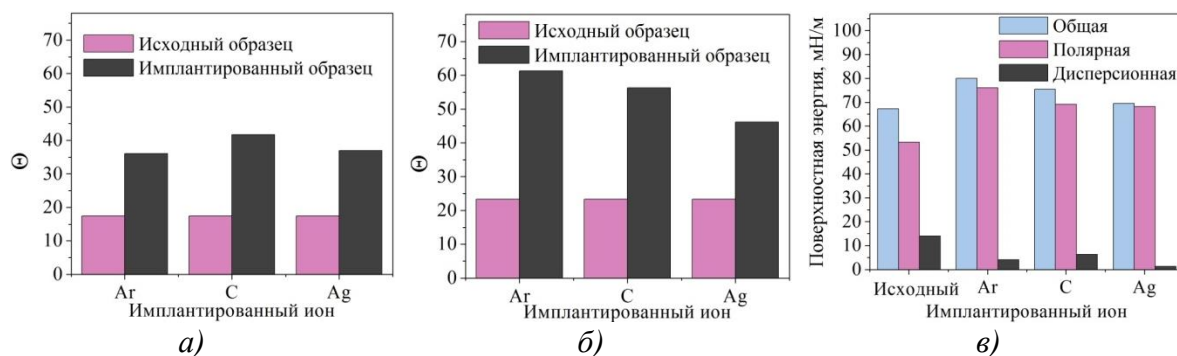


Рисунок 4 - Краевой угол смачивания образцов исходного ПВХ и после имплантации ионов Ag, Ag и C с дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при контакте с а) этиленгликолем и б) глицерином; в) поверхностная энергия ПВХ

После имплантации образцов ПВХ ионами различной природы происходит повышение общей поверхностной энергии за счет увеличения полярной составляющей, с одновременным уменьшением дисперсионной компоненты (рис. 3,в). Наибольшее повышение общей поверхностной энергии наблюдается при имплантации ионами аргона, наименьшее – ионами серебра. Полярная компонента максимальна у образца, имплантированного ионами аргона, наибольшей дисперсионной составляющей обладает образец, имплантированный ионами углерода.

ПТФЭ известен своими антифрикционными свойствами и несмачиваемостью любыми жидкостями. В связи с этим, возник интерес проверить, повлияет ли энергетическое воздействие на смачиваемость данного материала. На рисунке 4 показаны результаты измерений краевого угла смачивания исходного и имплантированных образцов.

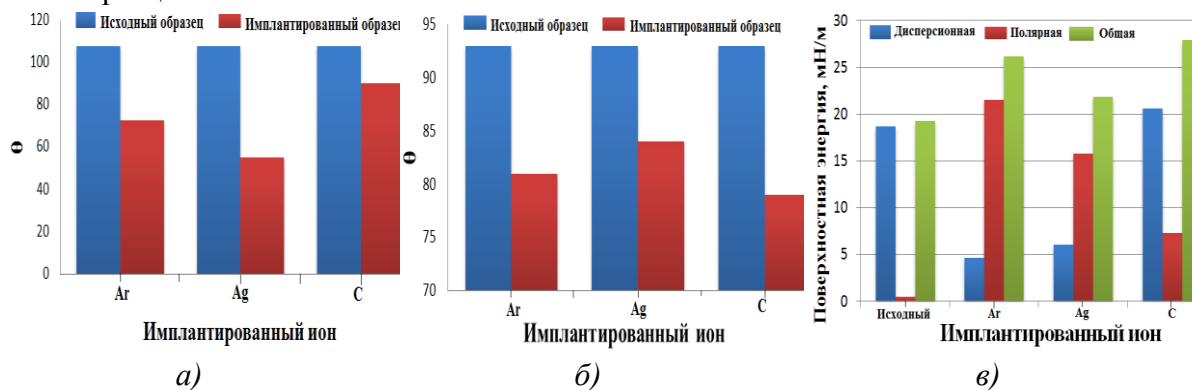


Рисунок 5 – Краевой угол смачивания образцов ПТФЭ в исходном состоянии и после имплантации ионов Ag, Ag и C с экспозиционной дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при контакте с а) водой и б) глицерином; в) поверхностная энергия ПТФЭ.



Можно заметить, что краевой угол смачивания ПТФЭ уменьшается как при контакте с водой, так и при контакте с глицерином, что свидетельствует об улучшении смачиваемости поверхности материала после ионной имплантации. При этом, наименьшее значение  $\theta$  при контакте с водой ( $\theta=55^\circ$ ) соответствует образцу, имплантированному ионами серебра, а при контакте с глицерином – образцу, имплантированному ионами углерода ( $\theta=79^\circ$ ). Уменьшение краевого угла смачивания может быть связано с изменением шероховатости поверхности в условиях ионного облучения: поверхность образцов становится более гладкой, о чем свидетельствуют данные АСМ: шероховатость исходного и имплантированных образцов ПТФЭ уменьшается с 320 до 230 нм.

При имплантации всех элементов наблюдается увеличение общей поверхностной энергии, это происходит за счет увеличения полярной и уменьшения дисперсионной составляющей. Однако в ряду доз для каждого имплантированного иона в отдельности наблюдается обратная тенденция: дисперсионная составляющая растет с одновременным уменьшением полярной составляющей с ростом дозы облучения. После имплантации краевой угол смачивания ПВС увеличивается с одновременным повышением поверхностной энергии, в то время, как краевой угол смачивания ПТФЭ уменьшается с одновременным увеличением свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении смачиваемости поверхности материала после ионной имплантации.

Из рисунка 6,а, на котором изображен график зависимости микротвердости ПВС, имплантированного ионами серебра, аргона и углерода, видно, что микротвердость образцов уменьшается, при этом минимальное значение микротвердости наблюдаются у образца, имплантированного ионами серебра. Уменьшение микротвердости связано с увеличением дозы аморфной составляющей в имплантированных образцах.

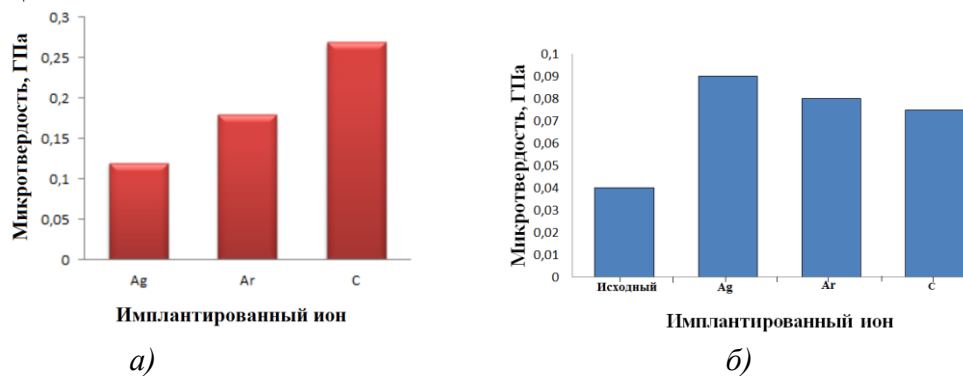


Рисунок 6– Микротвердость ПВС (а) и ПТФЭ (б) после облучения ионами Ag, Ar, C

На рисунке 6,б представлен график микротвердости исходного образца и имплантированного ионами серебра, аргона и углерода ПТФЭ. Можно заметить, что твердость поверхности образцов после ионной имплантации возросла примерно в 2 раза и составила 0,04 ГПа для исходного ПТФЭ и 0,075÷0,09 ГПа для имплантированных. Необходимо отметить, что твердость образцов, имплантированных ионами серебра несколько больше, чем для образцов, имплантированных аргоном и углеродом. Повышение твердости образцов свидетельствует о химических превращениях и структурно-фазовых изменениях, происходящих под воздействием энергетических пучков ионов аргона, углерода и серебра.



Установлено, что микротвердость ПВС уменьшается после энергетического воздействия ионным пучком до 5 раз, в то время, как микротвердость ПТФЭ после имплантации возросла в 2 раза.

На рисунке 8,а изображен график зависимости удельного поверхностного сопротивления ПВС в зависимости от экспозиционной дозы имплантации. Из рисунка видно, что значения удельного поверхностного сопротивления имплантированных образцов отличаются от исходного ( $\sigma = 7 \cdot 10^9$  Ом/кВ) всего на 1 порядок, следовательно, ионная имплантация ПВС способствует увеличению доли свободных электронов.

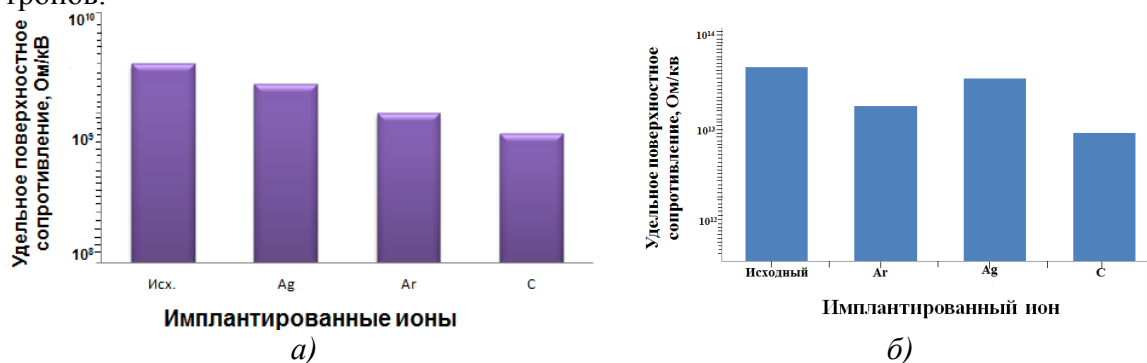


Рисунок 8– Удельное поверхностное сопротивление ПВС (а) и ПТФЭ (б) после облучения ионами Ag, Ag, C

На рисунке 8,б представлен график зависимости удельного поверхностного сопротивления ПТФЭ от имплантируемого иона. Из рисунка видно, что удельное поверхностное сопротивление исходного образца ПТФЭ составляет  $5 \cdot 10^{13}$  Ом/кв, а после имплантации ионами серебра и углерода, уменьшается незначительно, всего на один порядок величины.

Столь малое изменение электропроводности связано с тем, что при имплантации происходит разрыв полимерных связей с одновременной компенсацией фторидными атомами, в результате наблюдается незначительное повышение доли свободных электронов - носителей заряда. Кроме того, необходимо отметить, что ковалентная связь С-Ф является более энергетически сильной, чем С-С и С-О, и для разрыва которой требуется значительные энергетические воздействия. Таким образом, после ионной имплантации удельное поверхностное сопротивление ПВС и ПТФЭ изменяется незначительно, в пределах одного порядка вне зависимости от природы имплантируемого иона.

**Заключение.** Проведена ионная имплантация образцов ПВС и ПТФЭ при вариации природы имплантируемых ионов при экспозиционной дозе облучения  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. По данным ИК-спектроскопии после облучения ПВС в спектрах наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний карбонильной группы ( $-C=O$ ) и свидетельствующие о процессе окисления в поверхностных слоях ПВС, в то время, как после исследования методом ИК-спектроскопии в образцах ПТФЭ не зарегистрировано существенных изменений. Результаты РФЭС показали, что в имплантированных образцах ПТФЭ изменяется соотношение связей  $CF_2$  и С-С/С-Н, образуются новые химические связи  $CF_3$ , CF, С=О в поверхностном слое. По данным АСМ образцов ПВС, после имплантации повышается шероховатость со 160 нм для исходного образца до  $330 \div 700$  нм для имплантированных, в то время, как для имплантированных образцов ПТФЭ шероховатость уменьшается с 320 нм для исход-

ного состояния до 230 нм после имплантации. Установлено, что краевой угол смачивания ПВС увеличивается после имплантации с одновременным повышением поверхностной энергии, при этом максимальные значения краевого угла и поверхностной энергии наблюдаются на образце, имплантированном аргоном. Однако ПТФЭ после имплантации характеризуется уменьшением краевого угла смачивания и увеличением свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении смачиваемости поверхности материала после ионной имплантации. Показано, что микротвердость ПВС уменьшается после энергетического воздействия ионным пучком до 5 раз, напротив, микротвердость ПТФЭ после имплантации возросла в 2 раза. Удельное поверхностное сопротивление ПВС и ПТФЭ изменяется незначительно, в пределах одного порядка.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ\_а 15-08-05496.*

#### **Список литературы**

1. Sviridov D. V., Ion implantation in polymers: chemical aspects, Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies. 1, 88-106 (2003).
2. Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Valeev V.F., Hnatowicz, V. Mackova A., Odzhaev V.B., Anomalous Depth Distribution of Fe and Co Atoms in Polyimide Implanted to High Fluence, Nucl. Instr. Meth. B. 191, 695-699 (2002).
3. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии М.: МГУ, 1979. – 237.
4. Beamson G., Briggs D.. High resolution XPS of organic polymers// John Wiley & Sons Ltd, Chichester. 1992. 306 p.
5. Louette P., Bodino F., Pireaux J.-J.. Poly(vinyl alcohol) (PVA) XPS reference core level and energy loss spectra, Surface Science Spectra 12 (2005) 106-11
6. Akhter S., Allan K., Buchanan D., Cook J.A., Champion A., White J.M., XPS and IR study of X-ray induced degradation of PVA polymer film, Appl. Surf. Sci. 35 (1988) 241-258.
7. A.A. El-Saftawy, A. Elfalaky, M.S. Ragheb, S.G. Zakhary Electron beam induced surface modifications of PET film, Radiation Physics and Chemistry 102 (2014) 96–102
8. Энциклопедия полимеров под ред. В.А. Кабанова, Т.2. стр. 787-790. 1974 г.

## ПОКАЗАТЕЛИ ОГНЕСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ, ИМПРЕГНИРОВАННОЙ ЖИДКИМ СТЕКЛОМ

СМЕРДОВ О.В.<sup>1,2</sup>, КИМОСОВ Р.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Томский Политехнический Университет

<sup>2</sup> Институт Физики Высоких Технологий

E-mail: [ruslankimossov@gmail.ru](mailto:ruslankimossov@gmail.ru)

## INDICATORS OF FIRE RESISTANCE OF BIRCH WOOD IMPREGNATED OF LIQUID GLASS

SMERDOV O.V.<sup>1,2</sup> KIMOSSOV R.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup> Institute of High Technology Physics

E-mail: [ruslankimossov@gmail.ru](mailto:ruslankimossov@gmail.ru)

***Abstract.** The research was conducted as part of the student's master's thesis. The result of this work - the proof of the possibility of the construction of buildings and structures from birch impregnated with fire retardant and antiseptics. The research was conducted in accordance with GOST 16363 on the appropriate equipment and proper conditions.*

**Введение.** Самым эффективным способом, позволяющим сохранять любые деревянные конструкции, является покрытие его специальной пропиткой. К главным функциям таких составов, относят огневую и биозащиту. Пропитка для древесины дает возможность насыщать ее веществами, предупреждающими разрушение огнем и всевозможными вредителями. [1]

В работе предложены результаты тестов на огнестойкость жидким стеклом, которым пропитаны образцы из древесины березы, в трех концентрациях: 20гр\л, 50гр\л, 80гр\л, сухого вещества, соответственно. Таким образом, основная цель работы – определение класса огнестойкости пропитанной древесины, для дальнейшего использования оной в строительстве.

**Методика эксперимента.** Все эксперименты проводились на установке «Керамическая труба» схема и принцип работы, которой описана в ГОСТ 16363. Практическая часть эксперимента осуществляется следующим образом: короб переводят в горизонтальное положение и зажигают газовую горелку. Устанавливают высоту пламени 15-25 см. После этого короб устанавливают вертикально на подставку, переводят зонт в рабочее положение над коробом и регулируют расход газа так, чтобы температура в течение 5 мин была равна  $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ , после чего фиксируют значение расхода газа по показаниям ротаметра. Дополнительное регулирование можно осуществлять путем регулирования подачи воздуха в зону горения материала с помощью створок металлической подставки. Короб устанавливают на подставку и переводят зонт в рабочее положение над коробом. При достижении температуры  $(200\pm 5)^\circ\text{C}$  зонт отводят и испытываемый образец, закрепленный в держателе, опускают в керамический короб и одновременно включают секундомер. Затем зонт возвращают в рабочее положение. Образец держат в пламени горелки в течение 2 мин. В ходе испытаний контролируют по показаниям ротаметра расход газа, который должен быть равным ранее фиксированному. Через 2 мин подачу газа в горелку прекращают и оставляют образец в приборе для остывания до комнатной температуры. Остывший образец древесины извлекают из короба и взвешивают.

Показателем огнестойкости образца является группа огнезащитной эффективности. Этот показатель зависит от потери массы образца при контакте с огнем. Потерю массы образца  $P$ , %, вычисляют с точностью до 0,1% по формуле

$$P = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1} \quad (1)$$

где  $m_1$  - масса образца до испытания, г;

$m_2$  - масса образца после испытания, г.

Образцы, для которых не выполняются следующие неравенства

$(P_{cp} - P_i) < 3$ , при  $P_{cp} < 9$ ;

$(P_{cp} - P_i) < 5$ , при  $9 < P_{cp} < 25$ ,

где  $P_{cp}$  - среднее арифметическое значение потери массы, %;

$P_i$  - значение потери массы одного из десяти испытанных образцов, %, отбрасывают, вместо них сжигают новые и вновь определяют среднее арифметическое результатов.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов не менее 10 определений, округленное до целого числа процентов. По результатам испытания устанавливают группу огнезащитной эффективности испытанного покрытия или пропиточного состава при данном способе его применения. При потере массы образца не более 9% для средства защиты древесины устанавливают I группу огнезащитной эффективности. При потере массы более 9%, но не более 25%, для средств защиты древесины устанавливают II группу огнезащитной эффективности. При потере массы более 25% считают, что данное средство не обеспечивает огнезащиты древесины.

На основании полученных данных были построены таблицы и графики зависимости огнезащитных свойств пропитанной древесины, от концентрации антипирена, использованного при пропитке.

### Результаты и их обсуждения

Результаты экспериментов на огнестойкость были занесены в таблицы (табл. № 1,2,3), так же был построен график зависимости потери веса образца от концентрации вещества при пропитке (рисунок №1).

В таблицах №1,2,3, указаны массы образцов до контакта с огнем, после проведения эксперимента и дана потеря массы образца в процентах.

Таблица 1 - Концентрация пропитки 50 гр\л.

Номер образца	Вес до эксперимента (г).	Вес после эксперимента (г).	Потеря массы образца %
1	148.7	135.6	8.809
2	154.6	136.8	11.513
3	160.3	145.3	9.357
4	161	144.8	10.599
5	157.9	141.7	10.259
6	150.6	133.4	11.420
7	166.6	149.7	10.144
8	163.4	148.1	9.363
9	151.8	135.6	10.671
10	161.3	146.2	9.361

Таблица 2 - Концентрация пропитки 20 гр\л.

Номер образца	Вес до эксперимента (г).	Вес после эксперимента (г).	Потеря массы образца %
1	157.1	138.3	11.966
2	156.2	134.3	14.020
3	156.8	136.2	13.137
4	150.8	133.4	11.538
5	163.8	143.3	12.515
6	158.6	142	10.466
7	158.8	139.3	12.279
8	165.6	145.6	12.077
9	163	143.2	12.147
10	140.4	122.4	12.840

Таблица 3 - Концентрация пропитки 80 гр\л.

Номер образца	Вес до эксперимента (г).	Вес после эксперимента (г).	Потеря массы образца %
1	163.2	148.2	9.191
2	157.6	143.6	8.883
3	134.1	122.6	8.575
4	132.6	120.7	9.008
5	169.8	155.5	8.421
6	150.3	133.6	9.111
7	146.2	132.3	9.507
8	154.6	140.1	9.379
9	158	143.2	9.367
10	134.4	122.4	8.928

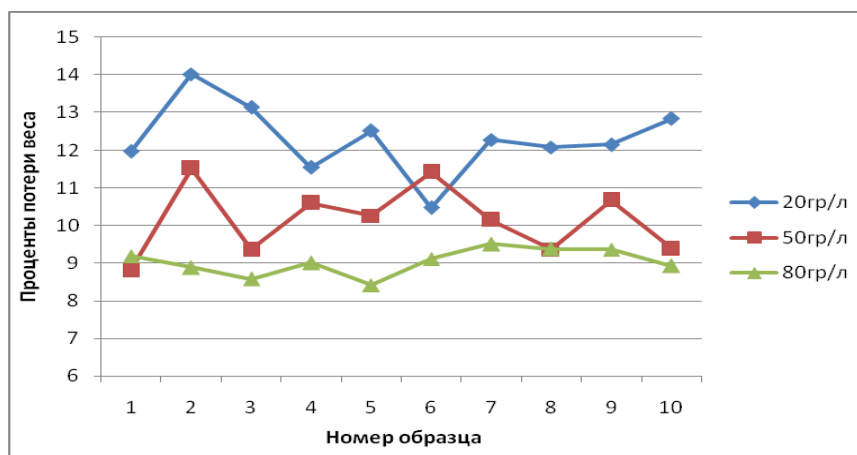


Рисунок 1 - Зависимость потери веса образца от концентрации раствора жидкого стекла

На построенном графике четко прослеживается зависимость потери веса образца от концентрации вещества, использованного при пропитке. Из этого следует, что применение жидкого стекла, как огнезащитной пропитки для древесины березы приемлемо, и, в целом, удовлетворяет требованиям по огнезащите. По результатам

испытаний пропитанная древесина, с концентрацией раствора 20 и 50 грамм на литр, соответственно, относится ко 2 группе огнезащитной эффективности, образцы, пропитанные с 80 процентной концентрацией, относятся к 1 группе огнезащитной эффективности.

Дальнейшие исследования свойств импрегнированной древесины березы позволит выявить ее целесообразность для использования в качестве ответственных конструкций в строительстве.

### **Выводы**

На основании полученных результатов необходимо продолжить исследования свойств древесины березы, пропитанной, посредством автоклава, для получения однозначного ответа на поставленную задачу, а именно, целесообразность использования древесины березы как строительного материала для опорных конструкций зданий и сооружений и ее безопасность.

### **Список литературы**

1. Пятякин В.И., Соколова В.А. эффективность способов пропитки древесины// Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2011, – С. 162.

## **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $Al_2O_3$ , $ZrO_2(MgO)$**

*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)

## **PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES AND DEFORMATION BEHAVIOR OF POROUS CERAMICS BASED ON PLASMA CHEMICAL POWDERS $Al_2O_3$ , $ZrO_2(MgO)$**

*A.D. PSHENICHNY<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 and zirconia stabilized with magnesium oxide (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. There was made analysis of the nature of the destruction of ceramics with the same level of porosity. The difference in the deformation behavior of the  $ZrO_2$ - $MgO$  compared to the  $Al_2O_3$  ceramic was the fact that the transition from a typically brittle to rela-

tively dense ceramics to the pseudo-plastic at a high level of porosity is implemented with a lower 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 являются пористые керамики  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2+3\text{вес.}\%MgO$  с объемом порового пространства от 10 до 70%. Такой высокий уровень пористости в материале достигается за счет использования в качестве исходного материала порошков  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2+3\text{вес.}\%MgO$  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 и диоксида циркония.

**Материалы и методика проведения исследований.** Керамики  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2+3\text{вес.}\%MgO$  с разным значением пористости (10-70%) изготавливали из порошков, 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 и гидростатическим методами. Структуру образцов после спекания изучали методами оптической металлографии.

Образцы подвергали механическим испытаниям на сжатие и сдвиг на универсальной испытательной машине Devotrans GP DLC (50 кН), скорость нагружения  $10^{-4}$  м·с<sup>-1</sup>. 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 « $\sigma - \epsilon$ » 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).

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.

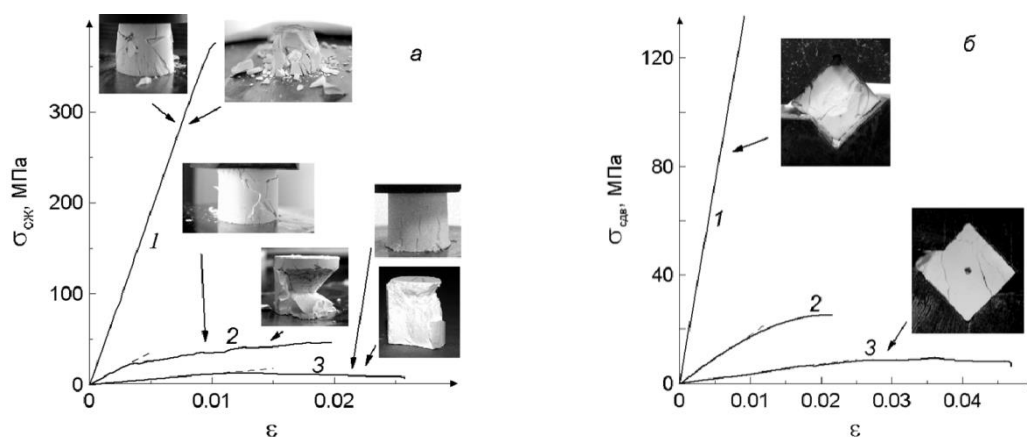


Рисунок 1 – Диаграммы “напряжение – деформация” и макрофотографии образцов  $Al_2O_3$ , полученные после испытаний: (а) на сжатие для  $Al_2O_3$  с пористостью: 20% (кривая 1), 50% (кривая 2) и 65 % (кривая 3); (б) на сдвиг для  $Al_2O_3$  с пористостью: 20% (кривая 1), 50% (кривая 2), 70 % (кривая 3)

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 уменьшение и сближение абсолютных значений эффективных модулей упругости и сдвига.

Для керамики  $ZrO_2-MgO$  вид диаграмм « $\sigma - \epsilon$ » на сжатие и сдвиг для образцов с разным уровнем пористости был подобен представленным на рисунке 1 для оксида алюминия. Отличие в деформационном поведении  $ZrO_2-MgO$  состояло в том, что переход от типично хрупкого состояния для относительно плотной керамики до псевдо-пластичного при высоком уровне пористости осуществлялся при меньшем уровне пористости, по сравнению с керамикой  $Al_2O_3$ . Линейные зависимости « $\sigma - \epsilon$ » керамика  $ZrO_2-MgO$  демонстрировала при пористости 10-15%. Отклонения от линейности в области высоких напряжений наблюдалось в керамике  $ZrO_2-MgO$  с пористостью от 15 до 30 %. И, наконец, при пористости выше 30% имели место де-

формационные кривые более сложного вида подобные тем, что показанны на рисунке 1 (кривые 2 и 3).

Определение коэффициента Пуассона посредством измерения скоростей звуковых волн показало, что с ростом объема порового пространства с 10 до 40% значения коэффициента Пуассона  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -керамики уменьшается от 0.23 до 0.15, рисунок 2, д., для  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$  керамики уменьшается от 0.27 до 0.2 (при увеличении пористости от 20% до 43 %). 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 2, в, з).

Обращает на себя внимание тот факт, что при одинаковом уровне пористости упругие характеристики пористого образца для керамики на основе диоксида циркония подобны по величине характеристикам образцов оксида алюминия,

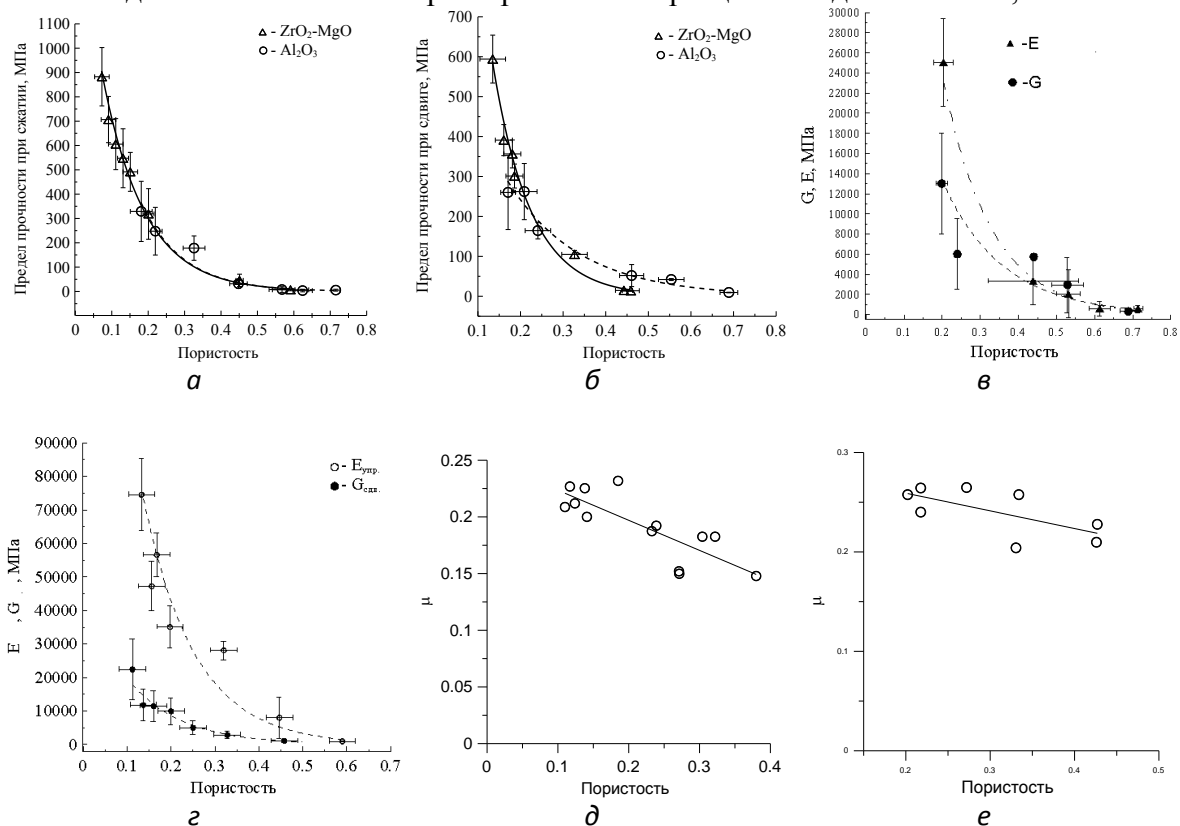


Рисунок 2 – Зависимость значений: (а) предела прочности при сжатии, (б) предела прочности при сдвиге, (в) эффективных модулей упругости ( $E$ ) и сдвига ( $G$ ) от объёма порового пространства для керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в) и для  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$  керамики (г), коэффициента Пуассона для керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (д) и для  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$  керамики (е)

при том, что литературное значение модуля упругости для беспористого состояния ( $E_0$ ) равно для оксида алюминия 400 ГПа [1] а для  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$  – 210 ГПа [3]. Другими словами остаточные упругие свойства для пористого  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$  выше, чем для оксида алюминия, при этом эта разница наиболее существенна для относительно плотных образцов и уменьшается с ростом объема порового пространства керамик.

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 изображения формирования зон разрушения и векторов действующих при сжатии сил для пористой керамики демонстрирующей хрупкое и квазипластичное поведение представлено на рисунке 3. Как следует из рассмотрения разложения векторов действующих сил при испытаниях на сжатие, рисунок 3,б,г, сила  $F_n$  действует по нормали к приложенной нагрузке, а сила  $F_{mp}$  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 3,г).

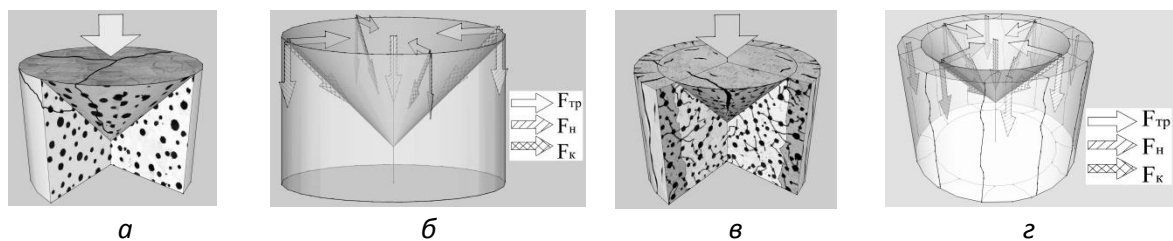


Рисунок 3 – Схематичные изображения формирования зон разрушения (а,в) и векторов действующих при сжатии сил (б,г) для пористой керамики демонстрирующей хрупкое (а,б) и квазипластичное (в,г) поведение

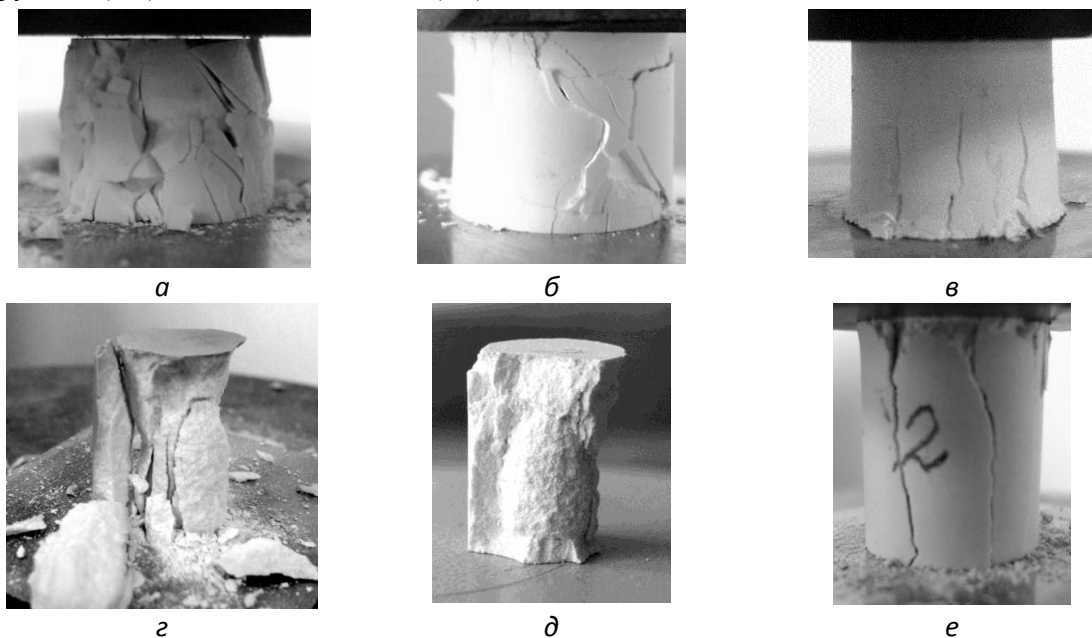


Рисунок 4 – Макрофотографии образцов после испытаний на сжатие керамики  $Al_2O_3$ : пористость менее 20% (а), 40% (б), 55% (в);  $ZrO_2(MgO)$  пористость 11% (г), 32% (д), 50 % (е)

Изучение структуры образцов после испытаний на сжатие выявило некоторое различие характера разрушения керамики с разной пористостью. В образцах, с пористостью порядка 18-20% после накопления упругой энергии происходит хрупкое разрушение образцов из упругой области. За счет высвобождения упругой энергии образец после достижения предела прочности на сжатие полностью разрушается (рисунок 4 а). С ростом объема порового пространства в керамике наблюдается локальный характер разрушения, при этом, образцы после достижения предела прочности на сжатие разрушаются частично и в целом не утрачивают способности к дальнейшему деформированию. На рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден.** 4 б показан образец с пористостью 40 % после испытаний на сжатие. Видно, что на боковой поверхности цилиндрического образца сформировались трещины, расположенные под углом  $45^\circ$  к направлению оси приложенной нагрузки. В объеме таких керамик после сжатия формируется зона разрушения в виде усеченного конуса с углом раствора около  $90^\circ$ , при этом основание конуса лежит практически в плоскости неподвижного захвата (рисунок 4 б). Процесс деформации керамики с пористостью 50-70 % сопровождается появлением на боковой стороне образца множества трещин, направленных преимущественно параллельно оси нагрузки (рисунок 4 в). При этом диаметр основания формирующегося конуса в объеме разрушившегося образца по относительному размеру был меньше, по сравнению с более плотной керамикой, а угол раствора конуса составлял примерно ту же величину порядка  $90^\circ$ .

Отличие характера разрушения керамики  $ZrO_2$ -MgO с разной пористостью образцов из оксида алюминия состояло в следующем. При разрушении образцов с пористостью 11% (рисунок 4, г) после испытаний на сжатие в объеме керамики формируется зона разрушения в виде усеченного конуса с углом раствора около  $60^\circ$  (рисунок 4 д), при этом основание конуса лежит практически в плоскости неподвижного захвата. Процесс деформации керамики  $ZrO_2$ -MgO с пористостью 50-70 % так же как у керамики  $Al_2O_3$  сопровождается появлением на боковой поверхности образца множества трещин, направленных преимущественно параллельно оси нагрузки (рисунок 4 е).

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

Значения предела прочности при сжатии, эффективных модулей упругости и сдвига, измеренных при сжатии и сдвиге, а также значения коэффициента Пуассона, измеренные неразрушающим ультразвуковым методом, уменьшаются с увеличением объема порового пространства керамики  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ (MgO).

Показано, что с ростом пористости в керамике  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ (MgO), 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 Pois-

son's ratio as a function of porosity for alumina and hydroxyapatite //Philosophical Magazine. -2009. -V. 89. -T.14. -P. 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.
3. Phani, K.K. Correlation between ultrasonic shearwave velocity and Poisson's ratio for isotropic porous materials.// Journal of material science. – 2008. –V. 43. P.316-323

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

### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КЕРАМИКИ $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$

*ХАНЗИНА Н.1,2, ВЕТРОВА А. В.1, ДЕДОВА Е.С.1,2,3, КУЛЬКОВ С.Н.1,2,3*

<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: [hanzina\\_natalia@mail.ru](mailto:hanzina_natalia@mail.ru)

### PHASE STRUCTURE OF CERAMICS $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$

*N KHANZINA.<sup>1,2</sup>, A.V.VETROVA<sup>1</sup>, E.S.DEDOVA<sup>1,2</sup>, S.N.KULKOV<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk State University

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

<sup>3</sup> Tomsk Polytechnic University

E-mail: [hanzina\\_natalia@mail.ru](mailto:hanzina_natalia@mail.ru)

**Annotation.** *In the course of work the phase composition of the ceramic composite material  $Al_2O_3 - 50\% ZrW_2O_8$  was studied. On the polished surface of the  $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$  sintered composite can be allocated three areas: dark gray matrix, white inclusions of an irregular form and spherical inclusions. The average size of spherical inclusions was equal to 15  $\mu m$ . The phase structure of ceramic composite was presented by trigonal modification of aluminum oxide, cubic zirconium tungstate, monoclinic modification of zirconium oxide and tungsten oxide.*

**Введение.** Успешное применение керамики обусловлено высокой жаропрочностью, отличной коррозионной стойкостью и низкой теплопроводностью. Кроме этого, при высоких температурах (> 1000 °С) керамика прочнее любых металлов и полимеров при этом ее сопротивление ползучести и жаропрочность выше.

Керамика на основе оксида алюминия имеет высокую механическую прочность, абразивостойкость, огнеупорность, химическую инертность. Однако изделия из оксида алюминия подвержены изменению линейных размеров при циклических температурных нагрузках. Минимизировать изменение линейных размеров можно путем комбинации оксида алюминия с материалом, имеющим более низкое значение коэффициента теплового расширения (КТР). Известны работы, когда для получения композиционных материалов с контролируемым КТР, применяют  $ZrW_2O_8$ , обладающий отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР),  $\alpha = -$

$8.6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , который сохраняется в температурном диапазоне от  $-273$  до  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  [1, 2].

В настоящее время в литературе отсутствуют данные о фазовом равновесии в композиционных материалах,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ , полученных спеканием на воздухе.

Целью настоящей работы является изучение фазового состава композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ .

**Материалы и методики.** В качестве исходных компонентов для получения керамических композиционных материалов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$  использовались нанокристаллический порошок оксида алюминия,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и нанокристаллический порошок  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Доля  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в исходном порошке составляла 20, 40 и 50 мас. %.

Исходный порошок оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет собой плотные сферические частицы белого цвета, средний размер которых равен 1.4 мкм, также агломераты нерегулярной формы,  $\langle d \rangle = 5.2$  мкм, рисунок 1(а).

Наноразмерный порошок  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  был получен гидротермальным синтезом [3]. Порошок представлен двумя видами вытянутых частиц: изолированные и агломераты, сформированные частицами, средний размер  $\langle d \rangle = 60$  нм, рисунок 1(б).

При повышении температуры происходит превращение из  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Начало фазового перехода из структуры прекурсора в вольфрамат циркония наблюдается при температуре  $370^\circ\text{C}$  вплоть до  $570^\circ\text{C}$ , когда формируется монофазный  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  в кубической модификации [2, 3].

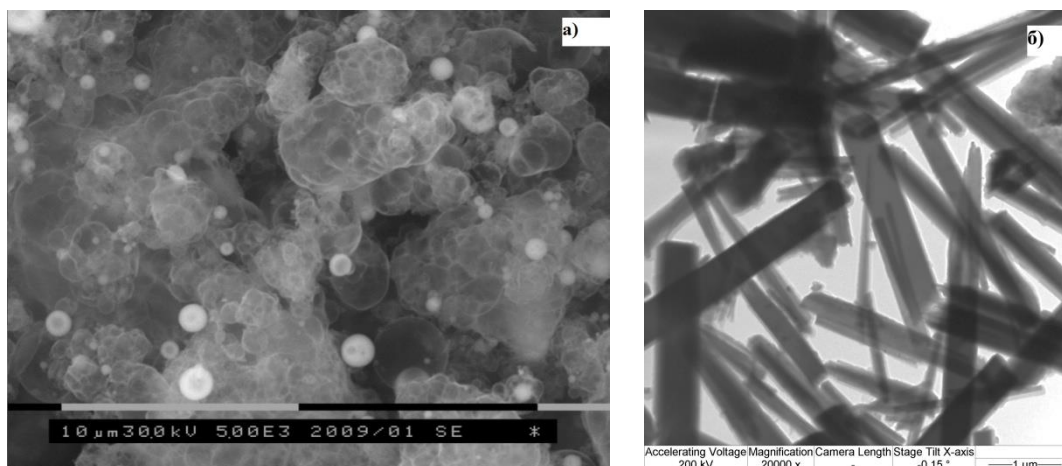


Рисунок 1 – РЭМ изображение нанокристаллического оксида алюминия (а) и ПЭМ изображение  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б)

Для равномерного распределения  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в порошке оксида алюминия исходные компоненты перемешивали в планетарной мельнице АГО-2. Рабочая емкость представляла собой стальной барабан с керамическим вкладышем объемом 150 мл. Мелющие тела представляли собой корундовые шары с диаметром 8 мм. Продолжительность механической обработки составила 10 минут.

Для получения керамических образцов полученный порошок прессовали на механическом прессе в стальных пресс-формах при давлении 5 МПа с последующим спеканием при температуре  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

Анализ морфологии исходных порошков и керамических композитов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM Philips-515, просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM - 2100 и оптическом микроскопе Altami. Средний размер частиц и зерен определялся методом случайных секущих по изображениям, полученных с микроскопов.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре типа ДРОН с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Анализ проводился в угловом диапазоне от  $15$  до  $80^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$  и экспозицией 5 секунд.

**Результаты и дискуссия.** Рентгеновский анализ прессованного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 60$  мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показал, что фазовый состав прессовки представлен тригональной модификацией прекурсора и рентгеноморфным оксидом алюминия, рисунок 2. Расчет параметра решетки прекурсора показал, что  $a = 11.4630 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.4630 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4515 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.09$ , что хорошо согласуется с литературными данными [3]. Оксид алюминия был представлен широкими гало аморфной фазы, что обусловлено его нанокристаллическим состоянием.

На рисунке 2 представлено изображение полированной поверхности спеченного композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ . На полированной поверхности полученного композиционного материала можно выделить три участка, отличных цветом: темно-серую матрицу, занимающую основную площадь, также присутствует включения белого цвета и сферические серые включения. Средний размер сферических включений составил  $15 \text{ мкм}$ .

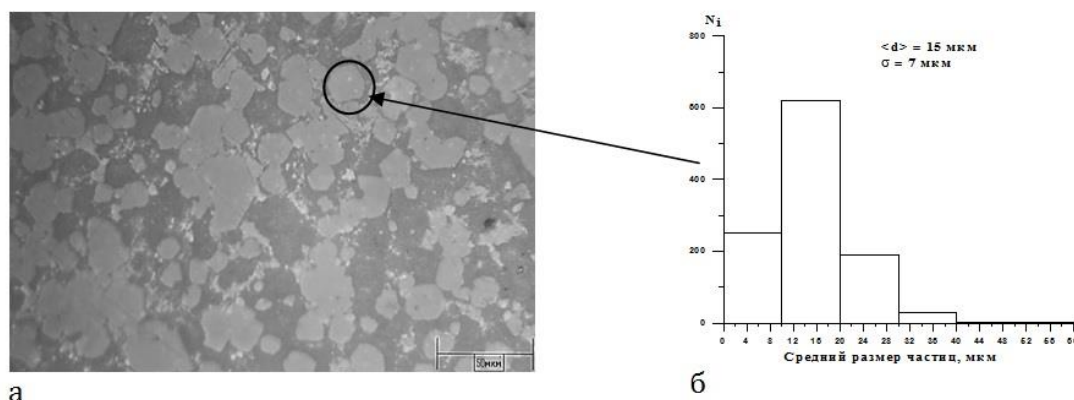


Рисунок 2 – Изображение композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40$  мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  (оптическая микроскопия) (а) и гистограмма распределения сферических частиц по размерам (б)

На рисунке 3 представлены рентгенограммы спеченной керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50$  мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Фазовый состав керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был представлен тригональной модификацией оксида алюминия. Присутствие остальных фаз не обнаружено.

Введение  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в исходную порошковую смесь приводит к изменению фазового состава керамики. Интенсивность рефлексов, принадлежащих оксиду циркония, понижается по мере повышения концентрации вольфрамата циркония. Кроме этого на рентгенограмме фиксировались дифракционные максимумы, принадлежащие вольфрамату циркония, оксиду циркония и оксиду вольфрама (VI). Фазовый состав композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50$  мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  был пред-



ставлен следующими модификациями:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в тригональной модификации,  $\text{ZrO}_2$  в моноклинной модификации, кубический  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  и  $\text{WO}_3$ . Результаты количественного анализа показали, что содержание фаз распределилось следующим образом: оксид алюминия  $\approx 30\%$ , вольфрамата циркония  $\approx 13\%$ , диоксида циркония  $\approx 20\%$  и оксида вольфрама  $\approx 37\%$ .

Наличие оксида циркония и оксида вольфрама обусловлено разложением  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  в процессе спекания. Известно, что вольфрамат циркония является кинетически стабильным до  $770^\circ\text{C}$  с последующим разложением на составляющие оксиды [1].

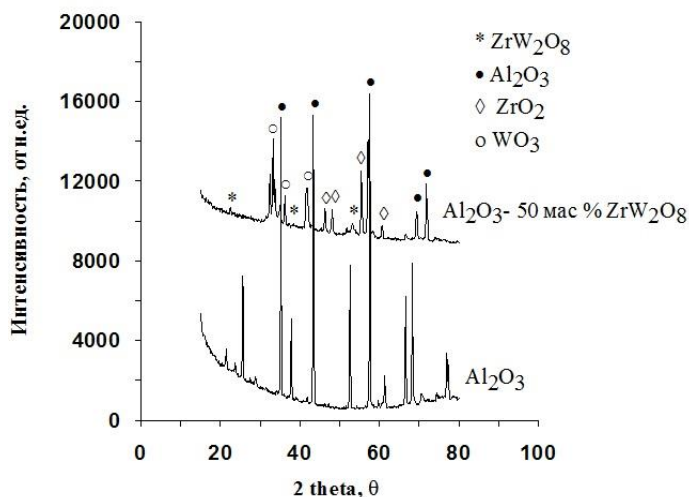


Рисунок 3 – Рентгенограммы керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50 мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$

Фазовый состав композита  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50 мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  обусловлен фазовыми превращениями исходных компонентов системы, в частности  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в процессе спекания, рисунок 4. Известно, что дегидратация прекурсора с последующим образованием рентгеноаморфного вольфрамата циркония происходит при  $370^\circ\text{C}$ , кристаллический  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  образуется при  $570^\circ\text{C}$  [2]. Разложение вольфрамата циркония на бинарные оксиды происходит при температуре  $800^\circ\text{C}$  с повторным синтезом  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  выше  $1150^\circ\text{C}$  с последующим плавлением при  $1257^\circ\text{C}$  [4]. В процессе охлаждения происходит обратный процесс без образования соединения прекурсора.

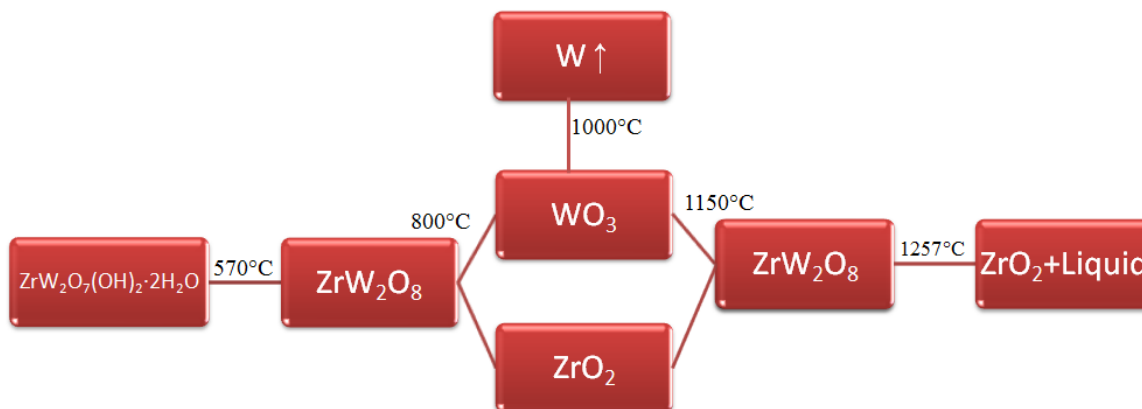


Рисунок 4 – Схема фазовых превращений  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  и вольфрамата циркония при повышении температуры

В композиционном материале  $Al_2O_3$  - 50 мас %  $ZrW_2O_8$  количество вольфрамата циркония (13 %) значительно меньше вводимого количества  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . Вероятно, это обусловлено частичным восстановлением вольфрамата циркония из смеси оксидов циркония и вольфрама при 1150 °С, что, вероятно, обусловлено нарушением стехиометрии соединений. Как известно из литературы [1, 2], для формирования соединения вольфрамата циркония необходима точная стехиометрия составляющих оксидов, в частности  $ZrO_2:WO_3 = 1:2$ . Нарушение стехиометрии может быть обусловлено испарением W при 1000 °С [1]. Полученные результаты показывают, что вольфрамат циркония не синтезируется повторно в полном объеме из смеси оксида циркония и оксида вольфрама.

**Заключение.** В ходе выполнения работы изучен фазовый состав керамического композиционного материала  $Al_2O_3$  - 50 мас %  $ZrW_2O_8$ . Установлено, что на полированной поверхности спеченного композита  $Al_2O_3$  -  $ZrW_2O_8$  можно выделить три области: темно-серая матрица, белые включения нерегулярной формы и сферические включения. Средний размер сферических включений составил 15 мкм. Установлен фазовый состав композита, который представлен оксидом алюминия в тригональной модификации, кубическим вольфраматом циркония, моноклинной модификацией оксида циркония и оксидом вольфрама.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-33-0069816 мол\_a.*

#### **Список литературы**

1. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $ZrW_2O_8$  / T.A. Mary [et al.] // Science. – 1996. – vol. 272(5258). – P. 90-92
2. Gubanov A.I. Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors / A.I. Gubanov, E.S. Dedova, P. E. Plyusnin // Thermochemica Acta. – 2014. – 597. – Pp. 19 –26.
3. Mike S. Dadachov, Richard M. Lambrecht. Synthesis and crystal structure of zirconium tungstate  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$  // J. Mater. Chem. – 1997. – № 7(9). – С. 1867–1870.
4. С.Н. Кульков, Е.С. Дедова, А.И. Губанов. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т.56. - №12/2. – С. 151-155.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  $Al_2O_3$ , МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Р.А. ШУТИЛОВ<sup>1</sup>, А.Л. МЫЗЬ<sup>2</sup>, В.Л. КУЗНЕЦОВ<sup>1,3</sup>, Г.Р. КАРАГЕДОВ<sup>2</sup>, С.И. МОСЕНКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Национальный исследовательский томский государственный университет

E-mail: roshut@mail.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CURRENT CONDUCTIVITY  $Al_2O_3$  CERAMIC COMPOSITES MODIFIED BY MULTIWALL CARBON NANOTUBES**

R.A. SHUTILOV<sup>1</sup>, A.L. MYZ<sup>2</sup>, V.L. KUZNETSOV<sup>1,3</sup>, G.R. KARAGEDOV<sup>2</sup>, S.I. MOSEENKOV

<sup>1</sup> Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

<sup>2</sup> Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS

<sup>3</sup> National Research Tomsk State University

E-mail: roshut@mail.ru

***Abstract.** Electrical conductivity of the  $\alpha-Al_2O_3$  ceramic composites modified by multiwall carbon nanotubes has been investigated. The particle size of the raw powder has been shown to produce a significant effect on the density and conductivity of the MWCNT- $Al_2O_3$  composites. While consolidating the nanosized powder mixtures of the  $\alpha-Al_2O_3$  (particle size 100 nm) and MWCNT, the composites with high density (~ 98%) and conductivity in the range from  $10^{-6}$  to  $10^{-3}$  S/cm have been obtained by cold isostatic pressing followed by sintering and by hot isostatic pressing (150 °C). Other things being equal, the composites obtained by mixing the raw materials in acetone exhibit the highest conductivity.*

**Введение.** В настоящее время керамические материалы широко используются в различных областях техники, требующих устойчивости материалов в экстремальных условиях эксплуатации (высокие температура и давление, воздействие сильноагрессивных сред, высокие баллистические нагрузки). Их функциональные возможности могут быть существенно расширены путём введения в керамическую матрицу наноструктурирующих наполнителей, например, многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Уже хорошо известны керамические композитные материалы на основе наноразмерных оксидов  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ , модифицированных МУНТ [1-4]. В частности, введение небольших количеств добавок МУНТ (1-10 масс.%) в диэлектрическую матрицу  $Al_2O_3$  резко меняет ее электромагнитные свойства, приводя к увеличению проводимости на несколько порядков [5, 6]. Это открывает возможность использования композита МУНТ- $Al_2O_3$  в качестве материала для широкого ряда приложений, где наряду с химической, термической и механической устойчивостью требуется обеспечить определенные электрофизические характеристики, например, в аэрокосмической отрасли, медицине, энергетике [7, 8]. При этом в различных областях применения требуются различные величины проводимости.

Известно, что при увеличении содержания МУНТ в композите МУНТ- $Al_2O_3$  от 0 до 4 об.% удается увеличить электропроводность от  $10^{-12}$  до  $10^1$  См/м, однако, для достижения подобных значений электропроводности наряду с однородным рас-

пределением МУНТ в объеме керамической матрицы необходимо обеспечить высокую плотность материала, обуславливающую контакты между отдельными трубками [9, 10]. Поскольку в процессе приготовления МУНТ образуются крупные агрегаты (до 25 мкм), а введение нанотрубок в оксид алюминия препятствует его уплотнению при спекании, от успешного решения задач связанных с достижением равномерного распределения МУНТ в объеме алюмооксидной матрицы, ее консолидации зависит величина электрической проводимости композитов.

*Целью данной работы* является исследование влияния способа приготовления композитов МУНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  на формирование микроструктуры и электропроводящие свойства.

**Материалы и методики.** Синтез МУНТ осуществляли в реакторе с псевдооживленным слоем путем каталитического газофазного пиролиза этилена в присутствии  $\text{Fe-Co/Al}_2\text{O}_3$  катализатора при температуре 680 °С. Функционализацию МУНТ проводили кипячением в концентрированной азотной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения рН в фильтрате, и последующей сушкой при температуре 110 °С в течение 12 часов [11].

Получение оксида со структурой  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и размером частиц 100 нм проводили по методу [12]. Смешение исходных порошков состава 1 масс.% МУНТ и 99 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществляли в планетарно-центробежной мельнице типа АГО-2 (Россия). Смесь исходных порошков загружали в керамический активатор и обрабатывали в течение 20 мин при ускорении 6g керамическими телами (d - 10 мм) (Способ 1). В другом случае в смесь перед обработкой добавлялся ацетон и все последующие стадии проводили аналогичным образом (Способ 2).

Полученные по способу 1 и 2 порошки прессовали сухим одноосным методом при давлении 230 МПа или сухим одноосным методом при давлении 30 МПа с последующим холодным изостатическим прессованием (ХИП) при 300 МПа на установке АИР3-12-60С (American Isostatic Press, США). После прессования проводили спекание образцов в вакуумной печи СНВЭ (ООО Призма, Россия) при давлении  $10^{-6}$  мм рт. ст. и температуре 1500°С в течение 1 часа. Горячее изостатическое прессование спеченных образцов осуществлялось в графитовой печи при 1500°С в течение 1 ч, при давлении аргона 200 МПа на установке АИР6-30Н (American Isostatic Press, США).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4 с монохроматизированным  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением методом сканирования по точкам с шагом 0.01 град в области углов  $2\theta = 20\text{--}90^\circ$  со скоростью 1 град/мин. Электронно-микроскопические снимки (ПЭМ) получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 «JEOL» (Япония) с разрешением 0,14 нм с ускоряющим напряжением 200 кВ. Морфологию частиц исходных материалов и полученных композитов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM6460-LV «JEOL» с ускоряющим напряжением 20 кВ. Измерения удельной поверхности образцов проводили на установке СОРБИ-М.

Измерения электропроводности полученных композитных материалов проводили на постоянном токе на цилиндрических образцах (d = 0,8 мм, h = 0,3 мм) с использованием в качестве контактов серебряного клея для создания измерительных контактов. В качестве источника напряжения был использован АКПП-1125, ток через образец фиксировали универсальным вольтметром В7-78/2.

Плотность сырых компактов определялась геометрически, спеченных материалов определялась гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 20018–74.

**Обсуждение результатов.** В качестве исходного оксида алюминия использовали оксид алюминия, прокаленный при 900°C, который по данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии представляет собой хорошо окристаллизованную фазу  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с преобладающим размером частиц 100 нм (рисунок 1).

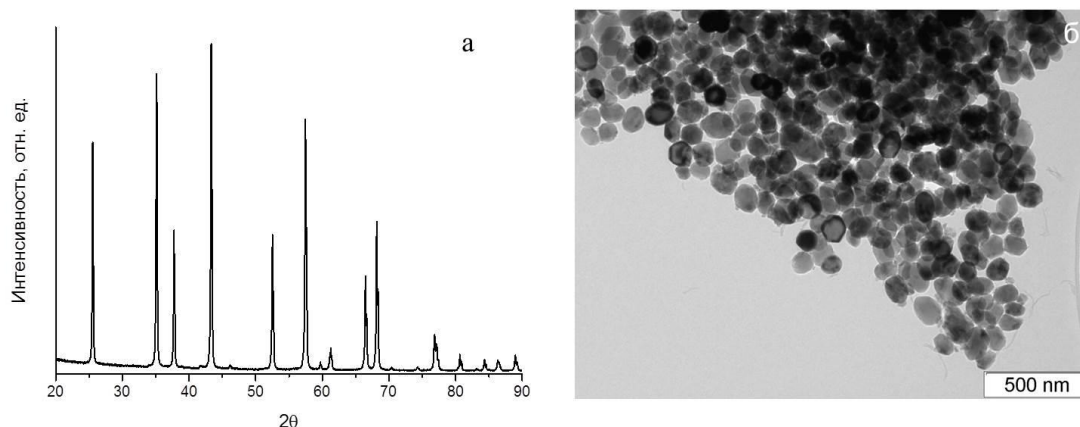


Рисунок 1 – Дифрактограмма (а) и электронно-микроскопический снимок образца исходного оксида алюминия (б)

На рисунке 2 приведен электронно-микроскопический снимок исходного образца МУНТ. Видно, что в этом образце не наблюдается крупных агломератов и фиксируется наличие большого числа единичных нанотрубок. Распределение нанотрубок по длине и диаметру достаточно узкое, со средними значениями соответственно 285 и 10 нм (рисунок 2 б,г). Удельная поверхность МУНТ составляет 270 м<sup>2</sup>/г, а истинная плотность равна 2.05 г/см<sup>3</sup>.

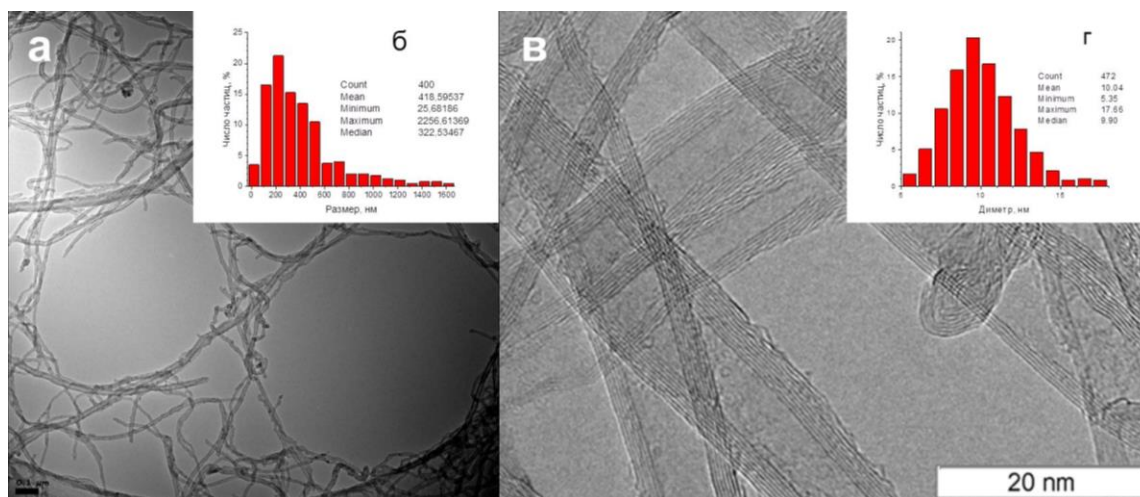


Рисунок 2 - Электронно-микроскопический снимок МУНТ: общий вид (а), единичные МУНТ (в) а также соответствующие распределения нанотрубок по длине (б) и диаметрам (г).

Исследование композитов МУНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных после смешения исходных порошков МУНТ и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показало, что в обоих случаях после механической

обработки размер частиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  остался равным 100 нм, т.е его измельчения в этих условиях не происходит, а МУНТ достаточно равномерно распределены по поверхности частиц. Не наблюдается крупных агломератов и других скоплений МУНТ.

Таблица 1 - Плотности и проводимость композитов 1 масс.% МУНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных при различных условиях обработки и консолидации.

МУНТ, масс %	Способ приготовления		Плотность				Проводимость, См/см
	Способ смешения	Метод консолидации	$\rho_{\text{green}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	ТВ, г/см <sup>3</sup>	ОП, %	
0	-	Спекание, Вакуум, 1500°C, 1 час	2,21	3,78	3,98	94,97	$<10^{-10}$
1	Способ 1	Спекание, Вакуум, 1500°C, 1 час	2,33	3,73	3,94	94,60	$6,5 \cdot 10^{-8}$
1	Способ 1	ХИП, Вакуум, 1500°C, 1 час	2,12	3,79	3,94	96,12	$7,1 \cdot 10^{-6}$
1	Способ 1	ГИП, Аргон, 1500°C, 1 час	2,33	3,85	3,94	97,64	$3,4 \cdot 10^{-4}$
1	Способ 1	ХИП+ГИП, Аргон, 1500°C, 1 час	2,12	3,87	3,94	98,15	$6 \cdot 10^{-4}$
1	Способ 2	Спекание, Вакуум, 1500°C, 1 час	2,17	3,65	3,94	92,57	$<10^{-10}$
1	Способ 2	ХИП, Вакуум, 1500°C, 1 час	1,87	3,75	3,94	95,11	$5,3 \cdot 10^{-5}$
1	Способ 2	ГИП, Аргон, 1520°C, 1 час	2,17	3,72	3,94	94,35	$1,3 \cdot 10^{-4}$
1	Способ 2	ХИП+ГИП, Аргон, 1500°C, 1 час	1,87	3,86	3,94	97,90	$3,7 \cdot 10^{-3}$

где:  $\rho_{\text{green}}$  – сырая плотность;  $\rho$  – плотность после консолидации; ТВ – теоретически возможная плотность; ОП, – относительная плотность (отношение измеренной плотности к теоретической).

Из полученных данных следует, что для оксида алюминия, не содержащего МУНТ, не наблюдается электропроводящих свойств. Для образцов, полученных сухим смешением, наибольшее значение относительной плотности достигается при совместном использовании методов ХИП и ГИП. В данном случае, с увеличением плотности наблюдается и увеличение проводимости. Для композитов, полученных смешением в ацетоне, также наблюдается корреляция увеличения проводимости с ростом относительной плотности. В обоих случаях, относительно высокие значения проводимости наблюдаются только при плотностях, близких к теоретическим. В то же время при одинаковом способе консолидации, проводимость образцов, полученных смешением в ацетоне, выше по сравнению с сухим смешением МУНТ и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По-видимому, при механической обработке в среде ацетона достигается более равномерное распределение нанотрубок по порошку, а в случае сухого смешения, нанотрубки могут распределяться лишь между образующимися агломератами порошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В случае более равномерного распределения МУНТ, при консо-

лидации материала возникает больше контактов между отдельными нанотрубками и, в связи с этим, увеличивается количество токопроводящих маршрутов.

Таким образом, при одинаковом содержании нанотрубок в нано-порошке оксида алюминия, варьируя методы смешения компонентов и методы консолидации, возможно получать достаточно плотные керамические материалы, характеризующиеся значениями проводимости в весьма широком диапазоне от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  См/см, что позволяет удовлетворять требования по проводимости, предъявляемые к ним в различных применениях.

#### **Заключение**

Проведено исследование токопроводящих свойств керамических композитов на основе  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, в зависимости от способа синтеза. Установлено, что при консолидации смесей нанодисперсного порошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и МУНТ методом холодного изостатического прессования (ХИП) с последующим спеканием, и методом горячего изостатического прессования (ГИП) при температуре  $1500^\circ\text{C}$  удастся получать композиты, характеризующиеся высокой плотностью ( $\sim 98\%$ ), и значениями проводимости варьируемой в широком диапазоне от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  См/см. Показано, что при прочих равных условиях, композиты, полученные смешением исходных компонентов в среде ацетона, демонстрируют наиболее высокую проводимость  $3,7 \cdot 10^{-3}$  См/см.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН*

#### **Список литературы**

1. Ahmad K., Pan W., Shi S.-L. Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. № 13. – P. 133122-1-133122-3.
2. Kim D.-I., Vu D.-T., Zhang T., Li M., Shen L., Zhou X., Jeong M. Y., Han Y.-H., Kim S., Yun J., Huang Q., Lee D.-Y. Transition in micro/nano-scale mechanical properties of  $\text{ZrO}_2$ /multi-wall carbon nanotube composites // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2014. – V. 122. № 1432. – P. 1028-1031.
3. Berki P., Reti B., Terzi K., Bountas I., Horvath E., Fejes D., Magrez A., Tsakiroglu C., Forro L., Hernadi K. The effect of titania precursor on the morphology of prepared  $\text{TiO}_2$ /MWCNT nanocomposite materials // Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics. – 2014. – V. 251. № 12. – P. 2384-2388.
4. Taleshi F., Hosseini A. Synthesis of uniform  $\text{MgO}$ /CNT nanorods by precipitation method // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2012. – V. 3. № 1. – P. 1-5.
5. Wang W., Yamamoto G., Shirasu K., Nozaka Y., Hashida T. Effects of processing conditions on microstructure, electrical conductivity and mechanical properties of MWCNT/alumina composites prepared by flocculation // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. № 14. – P. 3903-3908.
6. Ahmad K., Pan W. Dramatic effect of multiwalled carbon nanotubes on the electrical properties of alumina based ceramic nanocomposites // Composites Science and Technology. – 2009. – V. 69. № 7-8. – P. 1016-1021.
7. Gohardani O., Elola M. C., Elizetxea C. Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences // Progress in Aerospace Sciences. – 2014. – V. 70. – P. 42-68.



8. Ogihara N., Usui Y., Aoki K., Shimizu M., Narita N., Hara K., Nakamura K., Ishigaki N., Takanashi S., Okamoto M., Kato H., Haniu H., Ogiwara N., Nakayama N., Taruta S., Saito N. Biocompatibility and bone tissue compatibility of alumina ceramics reinforced with carbon nanotubes // *Nanomedicine*. – 2012. – V. 7. № 7. – P. 981-993.
9. Ahmad I., Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y. Q. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations // *Composites Science and Technology*. – 2010. – V. 70. № 8. – P. 1199-1206.
10. Zhang S. C., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Yadlowsky E. J. Pressureless sintering of carbon nanotube–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. № 6. – P. 1373-1380.
11. Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A., Stadnichenko A. I., Ishchenko A. V., Romanenko A. I., Tkachev E. N., Anikeeva O. B. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. № 17. – P. 6272-6280.
12. Karagedov G. R., Myz A. L. Preparation and sintering pure nanocrystalline  $\alpha$ -alumina powder // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32. № 1. – P. 219-225.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА WC-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe

*Н.Л. САВЧЕНКО<sup>1</sup>, И.Н. СЕВОСТЬЯНОВА<sup>1</sup>, Т.Ю. САБЛИНА<sup>1</sup>, М.В. ГРИГОРЬЕВ<sup>1,2</sup>,  
С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2,3</sup>*

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

<sup>2</sup>Томский государственный университет

<sup>3</sup>Томский политехнический университет

E-mail: [sevir@ispms.tsc.ru](mailto:sevir@ispms.tsc.ru)

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTIPHASE COMPOSITE MATERIAL WC-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe

*N.L. SAVCHENKO<sup>1</sup>, I.N. SEVOSTYANOVA<sup>1</sup>, T.YU. SABLINA<sup>1</sup>, M.V. GRIGORIEV<sup>1,2</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)

*Annotation. High density (> 98% of theoretical density) composites ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC-Fe with high fracture toughness (> 9 MPa × m<sup>1/2</sup>) and high Vickers hardness (> 14 GPa) were made of ZrO<sub>2</sub> nanopowders and of WC and Fe micron powders by «sinter-forging».*

### **Введение.**

В литературе известен подход, при котором в твердом сплаве WC-Co кобальтовую матрицу заменяют на керамическую с получением композита WC – ZrO<sub>2</sub> [1 - 4]. Карбид вольфрама - уникальное химическое соединение с точки зрения совме-

стимости с диоксидом циркония. WC и ZrO<sub>2</sub> не взаимодействуют друг с другом в отличие, например, от карбида титана, образуя прочные связи по границам [1 - 4]. Обычно композиты WC-ZrO<sub>2</sub> получают методом горячего прессования в графитовых пресс-формах при температурах выше 1500 °С. При этом, в образцах сохраняется остаточная пористость, присутствие которой приводит к снижению физико-механических свойств. В то же время известен метод «спекание – ковка», для которого характерно эффективное уплотнение образцов керамики за счет вытеснения пористости из центра образца на периферию [5, 6].

Уменьшение пористости в композитах WC – ZrO<sub>2</sub> возможно так же за счет введения в их состав стали, которая с карбидом вольфрама образует эвтектику [7]. Появление жидкой фазы будет способствовать снижению температуры получения композиционного материала и уплотнению образцов за более короткое время. В [8] проведены исследования карбидосталей (композитов) WC-110Г13 и показано, что при температуре 1350 °С образуется эвтектика, которая позволяет реализовать в системе жидкофазное спекание.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств композиционных материалов ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC–сталь 110Г13 полученных методом «спекание-ковка».

#### **Материалы и методы исследования**

Для получения композиционного материала в системе ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC–сталь Гадфильда были использованы следующие компоненты: (1) Порошок карбид вольфрама в состоянии поставки (ТУ 48-19-265-77) с размером частиц не более 40 мкм; (2) наноразмерный плазмохимический керамический порошок состава: 76вес.%ZrO<sub>2</sub>–20вес.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4вес.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (условное обозначение 20А), полученный разложением водных растворов солей металлов в плазме высокочастотного разряда»; (3) порошок стали Гадфильда (сталь 110Г13) с размером частиц не более 40 мкм (условно - Fe).

Смешивание порошков проводили в керамической барабанной мельнице с керамическими мелющими телами в этиловом спирте в течение 24 часов. Соотношение массы шаров к массе порошка составляло 1:1. После сушки смесей проводили прессование брикетов при давлении 100 МПа в стальной пресс-форме прямоугольного или круглого сечения. Получение плотных композиционных материалов осуществляли на установке горячего прессования в инертной атмосфере аргона. Прессовку помещали между двумя графитовыми пуансонами в индуктор установки горячего прессования. После создания в камере установки предварительного вакуума, в нее напускали инертный газ аргон (0.5 атм.) Осуществляли нагрев до 1350 °С, затем к прессовке прикладывали давление и выдерживали в течение 7-15 минут, после чего образец разгружали и охлаждали до комнатной температуры.

Исследование фазового состава проводили с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН - УМ1 с фильтрованным CuK<sub>α</sub> излучением. Аппроксимация рентгеновских максимумов осуществлялась с помощью компьютерной программы на основе оптимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального.

Структуру гибридного композиционного материала изучали на растровом электронном микроскопе «LEO EVO 50» (Научно-исследовательское оборудование ЦКП ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ») и на оптическом металлографическом микроскопе с видео-приставкой «Альтами МЕТ 1М». Размер областей когерентного рас-

сеяния (ОКР) рассчитывали по рентгеновским дифракционным максимумам методом Селякова-Шеррера [8].

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены составы смесей, используемых при получении гибридных композиционных материалов методом «спекание-ковка», фазовый состав и пористость полученных композитов.

Рентгеноструктурный анализ композитов всех изученных составов показал (таблица 1), что после «спекания-ковки» диоксид циркония находится в тетрагональной фазе, фиксируется фаза карбида вольфрама, при этом в композитах всех составов отсутствует хрупкая фаза  $W_2C$ . Сталь 110Г13 находится в композите в виде фаз  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe или образует двойной карбид  $Fe_3W_3C$ . Также на рентгенограмме композита, содержащего 30 об.% Fe, присутствуют пики принадлежащие карбиду циркония.

Таблица 1 – Составы порошковых смесей для последующего приготовления композитов в системе  $ZrO_2 - Al_2O_3 - WC$  – сталь 110Г13, а также фазовый состав и металлографическая пористость композитов после «спекания-ковки»

№ Состав	Состав образца перед спеканием	Фазовый состав	Пористость, %
1	50 об.% 20А – 50 об.% WC	WC, $t$ - $ZrO_2$ , $W_2C$ , $Al_2O_3$	$20 \pm 2$
2	35 об. % 20А – 35 об. % WC -30 об.% Fe	WC, $t$ - $ZrO_2$ , ZrC, $Al_2O_3$ , $\gamma$ -Fe, $\alpha$ -Fe	$7 \pm 1$
3	25 об.% 20А – 65 об.% WC -10 об.% Fe	WC, $t$ - $ZrO_2$ , $Al_2O_3$ , $\gamma$ -Fe,	$0,5 \pm 0,2$
4	45 об. % 20А – 45 об. % WC -10 об.% Fe	WC, $t$ - $ZrO_2$ , $Al_2O_3$ , $Fe_3W_3C$	$0,5 \pm 0,2$
5	65 об. % 20А – 25 об. % WC -10 об.% Fe	WC, $t$ - $ZrO_2$ , $Al_2O_3$ , $\gamma$ -Fe,	$0,5 \pm 0,2$

После «спекания-ковки» размер кристаллитов диоксида циркония и карбида вольфрама практически не меняется по сравнению с исходным порошком (таблица 2).

Таблица 2 – Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) карбида вольфрама и диоксида циркония в исходных порошках и в составе композиционного материала

Состав	$ZrO_2$ / WC ОКР, нм
Исходный порошок 20А	32
Исходный порошок WC	57
25 об.% 20А – 65 об.% WC -10 об.% Fe	35/53
45 об. % 20А – 45 об. % WC -10 об.% Fe	34/51
65 об. % 20А – 25 об. % WC -10 об.% Fe	33/57

На рисунке 1, а показана структура образца 50 об.% 20А – 50 об. % WC (таблица 1, состав 1). Видно, что большая часть зерен WC (светлые области) агломерирована в частицы размерами 10...30 мкм, при этом наблюдаются и отдельные зерна, заключенные в матрицу из диоксида циркония (серые области). В структуре компо-

зита наблюдается значительная остаточная пористость (около 20%) со средним размером пор  $6 \pm 2$  мкм. Образцы за счет высокой пористости имеют относительно невысокие значения твердости и вязкости разрушения. Для получения беспористых образцов такого состава требуются более высокие температуры и выдержки [1-4].

На рисунке 1, б-г представлена структура композитов с разным содержанием карбида вольфрама при добавлении в состав исходной шихты 10 об. % стали 110Г13. Пористость таких образцов, определенная по металлографическому шлифу, не превышает 0,5 % (таблица 1). Структура светлых областей во всех исследованных композитах представляет собой скопления карбидных зерен со средним размером 4.5 мкм, разделенных прослойками связующего вещества из стали 110Г13, рисунок 1, д. Подобная структура формируется в твердых сплавах WC – Co, WC – (Fe-Mn-C).

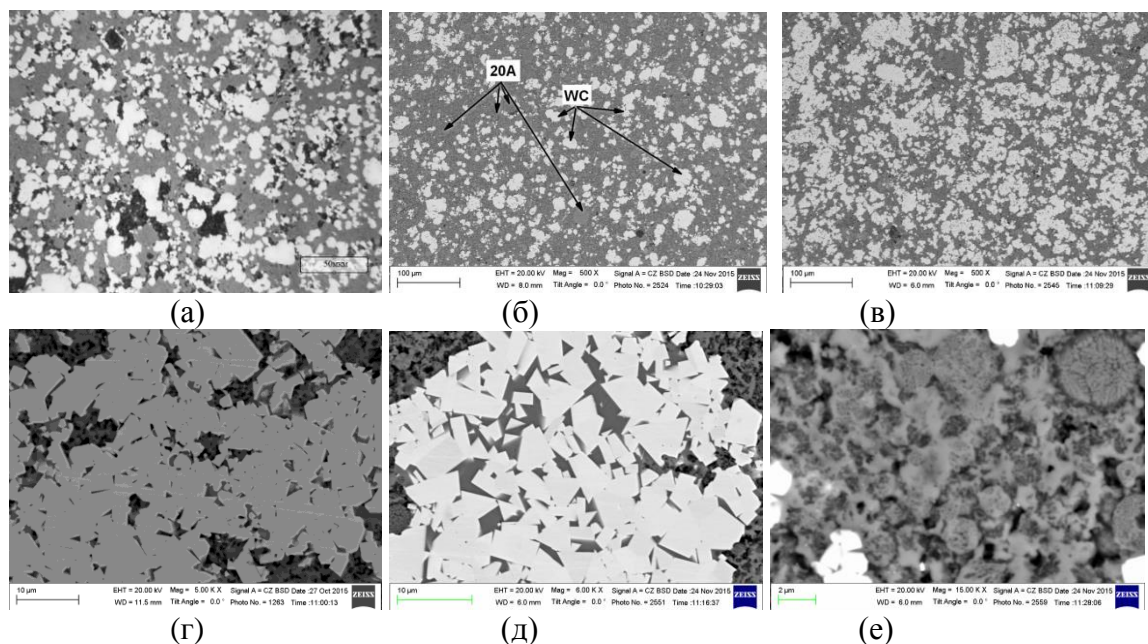


Рисунок 1 – Структура композиционных материалов после спекания под давлением: (а) – 50 об.% 20А – 50 об.% WC; (б) – 65 об. % 20А – 25 об. % WC -10 об.% Fe (в) – 45 об. % 20А – 45 об. % WC -10 об.% Fe; (г) – 25 об. % 20А – 65 об. % WC -10 об.% Fe, (д) – структура светлых областей; (е) – структура темных областей

Из рисунка 1, е видно, в композите сохраняется мелкодисперсная структура, характерная для исходного порошка 76вес.%ZrO<sub>2</sub>–20вес.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4вес.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа диоксид циркония – это зерна серого цвета, а более темные зерна – оксид алюминия. Анализ распределения зерен диоксида циркония и оксида алюминия по размерам (рисунок 2) показал, что около 50 % зерен ZrO<sub>2</sub> и 80 % зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют размер менее 1 микрона.

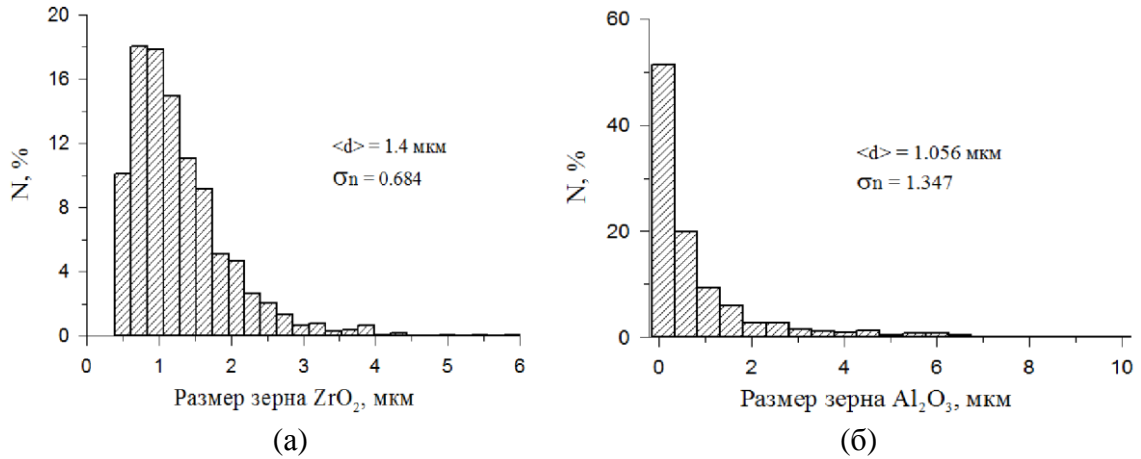


Рисунок 2 – Распределение зерен  $\text{ZrO}_2$  (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) по размерам в композите, содержащем 25 % карбида вольфрама

Из рисунка 3, а, б видно, что значения твердости, вязкости разрушения и микротвердости композитов увеличиваются с ростом доли карбида вольфрама в материале. Для состава 25 об.% 20А – 65 об.% WC -10 об.% Fe, их сочетание становится особенно высоким (значения вязкости разрушения около  $10 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$  при значениях твердости по Виккерсу около 15 ГПа и микротвердости около 17 ГПа). Для известных композитов в системе WC-ZrO<sub>2</sub> при сравнимых значениях твердости значения вязкости разрушения не превышают  $7 \dots 8 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ . [1-2].

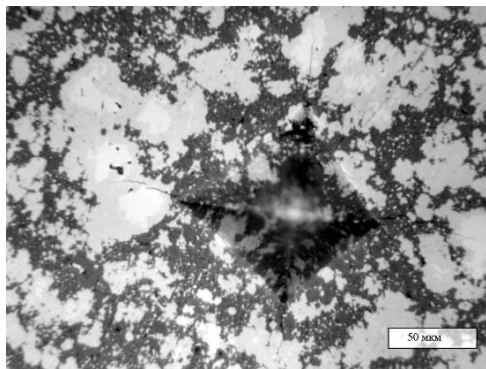
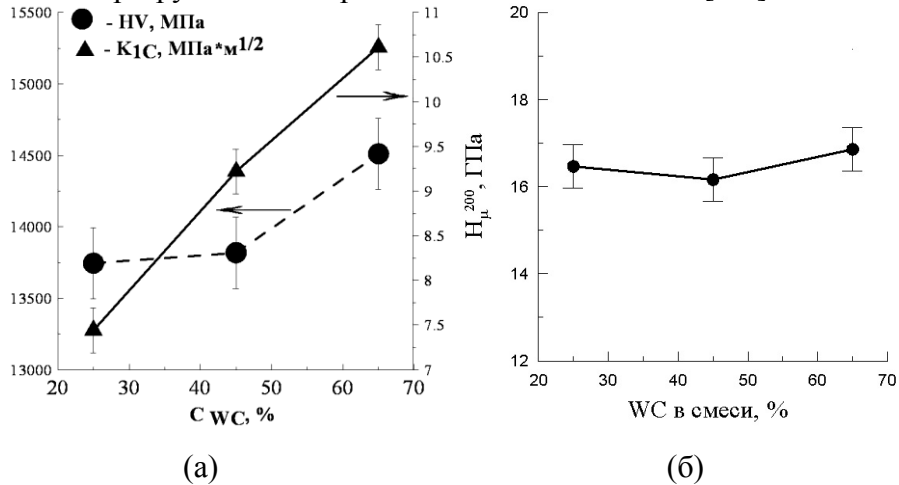


Рисунок 3 –Зависимость значений твердости по Виккерсу и вязкости разрушения (а) и микротвердости (б) от содержания карбида вольфрама в композитах, содержащих, кроме WC и 20А, 10 об.%Fe; Распространение в структуре материала 45 об.% 20А – 45 об.% WC -10 об.% Fe одиночных трещин от угла отпечатка пирамидки Виккерса после нагрузки 10 кг (в).

(в)

По-видимому, сочетание высоких механических свойств в полученных композитах достигается за счет торможения трещин в карбиде вольфрама при их распространении в гетерофазной структуре вследствие формирования внутренних напряжений из-за разницы коэффициентов термического напряжения карбида вольфрама ( $\alpha_1 = 3.9 \text{ 1/K} \cdot 10^{-6}$ ) и диоксида циркония ( $\alpha_2 = 8.9 \text{ 1/K} \cdot 10^{-6}$ ). При этом, карбид вольфрама испытывает напряжение сжатия по отношению к керамике 20А. Оценка термических напряжений сжатия ( $\sigma_1$ ) в карбиде вольфрама за счет разницы коэффициентов термического расширения карбида вольфрама и диоксида циркония рассчитанная по [9] составляет  $\sim 170 \text{ кг/мм}^2$ .

#### Заключение

1. Показано, что композиты с плотностью более 99 % от теоретической полученные методом «спекание-ковка» имеют высокие значения вязкости разрушения ( $>9 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ ), твердости по Виккерсу ( $>15 \text{ ГПа}$ ) и микротвердости (до 20 ГПа).
2. Относительно низкая температура получения материала методом «спекание-ковка» за счет образования жидкофазной эвтектики WC – сталь Гадфильда и короткое время выдержки при температуре 1350 °С и давлении 20-30 МПа позволяют сохранить дисперсную структуру, характерную для исходного порошка 76вес.%ZrO<sub>2</sub>–20вес.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4вес.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. Сочетание высоких механических свойств в полученных композитах «WC-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – сталь 110Г13» достигается за счет торможения трещин в карбиде вольфрама.

#### Список литературы

1. Huang S. Sintering, thermal stability and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-WC composites obtained by pulsed electric current sintering / S. Huang, V. Kim [et. al] // J. Front. Mater. Sci. - DOI 10.1007/s11706-011-0119-3.
2. Ünal N. Influence of WC particles on the microstructural and mechanical properties of 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> matrix composites produced by hot pressing / N. Ünal, F. Kern, M.L. Övec, o~glu, R. Gadowa // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. - Vol. 31. - P. 2267–2275.
3. Venkateswaran T. WC–ZrO<sub>2</sub> composites: processing and unlubricated tribological properties / T. Venkateswaran, D. Sarkar, B. Basu // J. Wear. – 2006. – Vol. 260. - P. 1–9.
4. Anné G. Hard, tough and strong ZrO<sub>2</sub>–WC composites from nanosized powders / G. Anné, S. Put [et. al] // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25. – P. 55–63.
5. Uchic M. Sinterforging of nanophase TiO<sub>2</sub> / M. Uchic, H.J. Hoffler [et. al] // Scripta Met. Mater. – 1992. – 26. – P. 791–796.
6. Hague D.C. Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: i, experimental / D.C. Hague, M.J. Mayo // J. Am. Ceram. Soc. -.1997. -.80. -.P. 149–156.
7. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спечённых твёрдых сплавов - М.: Металлургия. - 1976. - 528 с.
8. Севостьянова И. Н., Гнусов С.Ф., Гармс А.П., Кульков С.Н. Влияние термической обработки и состава матрицы на формирование физико-механических свойств твердых сплавов WC- (Fe–Mn–C). // Перспективные материалы, - 1998. - № 4. с. 37-41.



9. Андриевский А.Р., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск: Metallurgia, 1989. – 368 с.

### РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО ГРАНУЛЯТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА И ПОРОШКА ТЯЖЕЛОГО СПЛАВА ТИПА ВОЛЬФРАМ-НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО

*Д.В. КОСТИН<sup>1</sup>, А.В. ПАРХОМЕНКО<sup>1</sup>, А.П. АМОСОВ<sup>1</sup>, А.Р. САМБОРУК<sup>1</sup>, А.В. ЧЕМАШКИН<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет

<sup>2</sup>ФГУП федеральный научно-производственный центр «Производственное объединение «Старт» имени М.В. Проценко»

E-mail: [deman777\\_91@mail.ru](mailto:deman777_91@mail.ru)

### DEVELOPMENT OF METAL-POLYMER FEEDSTOCK BASED ON POLYACETAL AND POWDER OF HEAVY METALS SUCH AS TUNGSTEN- NICKEL-IRON

*D.V. KOSTIN<sup>1</sup>, A.V. PARKHOMENKO<sup>1</sup>, A.P. AMOSOV<sup>1</sup>, A.R. SAMBORUK<sup>1</sup>, A.V. CHEMAHKIN<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup>Samara State Technical University

<sup>2</sup>Federal Research and Production Center «Production Association «Start»  
named after M.V. Protsenko»

E-mail: [deman777\\_91@mail.ru](mailto:deman777_91@mail.ru)

***Abstract.** This article describes the possibility of producing the feedstock with heavy alloy metallic part and polyacetal binder for MIM technology and its further use in the manufacture of components of complex shapes. Results of the studies allow determining the optimal compositions, modes of manufacture and application of MIM feedstock of (90 wt. % tungsten - 7% nickel - 3% iron) heavy alloy.*

**Введение.** Псевдосплавы – материалы с ограниченной взаимной растворимостью, представляют большой интерес и с точки зрения их приложений, и в качестве уникальных объектов для исследования физико-химических и деформационных процессов, происходящих на межфазных и межзеренных границах [1]. Псевдосплавы системы W-Ni-Fe (ВНЖ) с повышенными механическими свойствами могут быть использованы как материалы для изготовления изделий и конструкций со специальными свойствами и силовых конструкций повышенной надежности [2, 3]. Использование тяжелых вольфрамовых сплавов (ТВС) для боеприпасов, прежде всего для сердечников бронебойных подкалиберных снарядов (БПС), является наиболее массовым видом применения ТВС. А также, псевдосплавы ВНЖ могут использоваться при изготовлении контейнеров защиты от радиоактивного и рентгеновского излучений, в устройствах для утилизации ядерных отходов, гамма-дефектоскопов, электродов контактных сварочных машин и др. [4].

До настоящего времени единственной технологией, позволяющей получать объемные изделия из ВНЖ, была технология жидкофазного спекания. Материалы, полученные по этой технологии, отличаются, как правило, существенной неоднородностью структуры и, как следствие, недостаточным уровнем механических свойств [5]. В этой связи представляет большой интерес создание технологии твердофазного спекания тугоплавких псевдосплавов на основе вольфрама и повышение их механических свойств за счет формирования нанодисперсной структуры [5].



Кроме того, весьма перспективным представляется использование МИМ-технологии для серийного производства изделий сложной формы из тяжелых сплавов. МИМ-технология – инжекционное формование смесей расплавов полимеров с металлическими порошками (Metal Injection Molding). Сочетает в себе возможности технологии литья под давлением пластмасс на термопласт-автоматах с порошковой металлургией [6]. Исходным сырьем для МИМ-технологии является гранулят. Он представляет собой смесь металлического порошка и полимерного связующего. От его основных характеристик, таких как показатель текучести расплава, плотность, коэффициент усадки и др., зависят само производство готовых изделий, а также их характеристики [8;9].

Целью данной работы является разработка металлополимерного гранулята на основе полиформальдегида и порошка твердого сплава ВНЖ-90(7-3), полученного методом смешивания (шихтовки), размерной фракцией менее 20 мкм.

**Шихта ВНЖ.** Шихтовка порошка производилась на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (далее – СамГТУ). Химический состав смеси порошка (шихты): никель (Ni) – 6,5-7,5% по массе; железо (Fe) – 2,5-3,5% по массе; вольфрам (W) – основа. Такое соотношение элементов шихты должно обеспечивать состав материала спеченной детали, соответствующий составу сплава ВНЖ-90(7-3).

Технология изготовления шихты порошка сплава ВНЖ-90(7-3) отрабатывалась в шаровой мельнице с металлическими мелющими телами в виде шариков диаметром от 5 до 10 мм и роликов диаметром от 5 до 8 мм и длиной 8-10 мм. Загрузка шихты варьировалась от 300 до 500 г. Для определения оптимального времени приготовления шихты был проведен эксперимент по динамике измельчения компонентов шихты в течение четырех часов с отбором проб каждые полчаса. Для каждой пробы определялся гранулометрический состав и микроструктура (табл. № 1).

Таблица 1 – Динамика измельчения шихты ВНЖ-90(7-3)

Время, час	Фракция, % (мкм)							
	0-40	0-30	0-20	0-10	0-5	0-2	0,5-1,0	0,3-0,5
0,5	2,52	9,84	30,67	30,12	21,21	4,46	0,74	0,33
1,0		4,29	26,86	35,97	26,43	5,12	0,91	0,42
1,5		2,19	23,45	37,79	29,44	5,63	1,04	0,46
2,0		1,35	20,84	38,58	31,54	6,06	1,13	0,50
2,5		0,47	18,05	39,60	33,67	6,43	1,24	0,53
3,0			13,67	41,76	35,95	6,82	1,18	0,63
3,5		0,2	15,86	39,84	35,66	6,70	1,28	0,58

Установлено, что интенсивное измельчение компонентов шихты происходит в течение трех часов, когда полностью исчезает фракция больше 20 мкм. В дальнейшем доизмельчение практически не происходит, а, наоборот, наблюдается агломерация частиц.

Таким образом, оптимальное время приготовления шихты в шаровой мельнице составляет 3 часа.

**Рецептуры гранулята на основе ВНЖ.** Для приготовления гранулята на учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» СамГТУ была использована установка, состоящая из двух основных частей: обогреваемых с помощью ультратермостата лопастного смесителя исходных компонентов и матрицы с гидравлическим прессом для выдавливания (экструзии) шнура [7]. В ходе исследования были изготовлены четыре опытные партии гранулята на основе порошка тяжелого сплава ВНЖ-90 массой по 800 г, состав которых представлен в табл. № 2.

Таблица 2 – Рецептуры опытных партий гранулятов ВНЖ

Номер рецептуры гранулята	Содержание компонентов, % вес.			
	Шихта ВНЖ	Полиформальдегид	Полиэтилен высокого давления	Пчелиный воск
№ 1	91	8	0,5	0,5
№ 2	92	7	0,5	0,5
№ 3	93	6	0,5	0,5
№ 4	94	5	0,5	0,5

Качество гранулята для МИМ-технологии на основе тяжелого сплава ВНЖ-90 контролировалось по таким характеристикам как показатель текучести расплава и гомогенность (однородность).

Показатель текучести расплава (ПТР) гранулята, включающий в себя массовый коэффициент расплавленного потока, вязкость расплавленного гранулята и скорость сдвига показывает возможность применения материала на термопластавтомате, а также правильность соотношения металлической и полимерной частей. ПТР определялся на пластометре MI-2.

Гомогенность гранулята на основе порошка тяжелого сплава ВНЖ-90 контролировалась на приборе по определению плотности фирмы MICROMERITICS «Гелиевый пикнометр Ассурус II 1340». Гомогенность показывает степень распределения порошкового материала в полимерном связующем.

Результаты исследования ПТР и гомогенности представлены в табл. № 3.

Таблица 3 – Характеристики опытных партий гранулятов ВНЖ

Рецептура	Плотность средняя, г/см <sup>3</sup>	Отклонение от гомогенности, %	Показатель текучести расплава, г/10мин
№ 1	8,42	1,1	430
№ 2	8,87	0,87	365
№ 3	9,76	0,5	230
№ 4	10,11	0,79	60

При исследованиях всех рецептов поток расплава был ламинарным, поры и пустоты обнаружены не были. Мелкие и крупные неоднородные включения отсутствуют. Все партии гранулята соответствуют стандартным требованиям по показателю текучести и гомогенности.

Далее из четырех партий гранулята на основе тяжелого сплава ВНЖ-90 на термопластавтомате MicroPower 5/7,5 были изготовлены отливки заготовок («зеле-

ные» детали). Их отжиг проводили по ступенчатому режиму. Контрольные образцы спекали в среде водорода по близкой к стандартной для МИМ-технологии с температурой нагрева до 1450°C.

Коэффициентом усадки является отношением размеров заготовки («зеленой» детали) до спекания и готовой детали после спекания. Коэффициенты усадки образцов, изготовленных из четырех партий гранулята на основе порошка тяжелого сплава ВНЖ-90 (табл. № 4).

Таблица 4 – Коэффициенты усадки

Номер партии	Диапазон коэффициента	Средний коэффициент
№ 1	1,292-1,301	1,294
№ 2	1,269-1,296	1,281
№ 3	1,216-1,242	1,23
№ 4	1,205-1,216	1,212

Замер твердости проводился в соответствии с требованиями ГОСТ 9012-59 (табл. № 5).

Таблица 5 – Твердость образцов

Номер партии	Твердость, НВ
№ 1	285
№ 2	310
№ 3	333
№ 4	308
Стандартные (по технологии порошковой металлургии)	260-280

Твердость контрольных образцов, изготовленных по МИМ-технологии из порошка тяжелого сплава ВНЖ-90 на 10% выше твердости образцов деталей, изготовленных по технологии традиционной порошковой металлургии.

Определение плотности проводилось на гелиевом пикнометре (табл № 6).

Таблица 6 – Плотность спеченных образцов

Номер партии	Плотность, г/см <sup>3</sup>
№ 1	17,0546
№ 2	17,0957
№ 3	17,0840
№ 4	17,1245

Плотность контрольных образцов, изготовленных по МИМ-технологии из порошка тяжелого сплава ВНЖ-90, превышает плотность, достигаемую по технологии традиционной порошковой металлургии.

**Заключение.** Микроструктура, значения плотности и твердости контрольных образцов, изготовленных по МИМ-технологии из порошка тяжелого сплава ВНЖ-90 (шихты), полностью соответствуют, а по некоторым показателям превосходят, образцы деталей, изготовленные по технологии традиционной порошковой металлургии. Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют определить

оптимальные составы, режимы изготовления и применения МИМ-гранулята тяжелого сплава ВНЖ-90 на полиформальдегидном связующем.

### Список литературы

1. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учебное пособие. - М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
2. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Баранов Г.В., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю., Благовещенский Ю.В., Шотин С.В. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методом механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания // Письма в ЖТФ. - 2009.- Т. 35. - Вып. 22. – С. 23-32.
3. Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В. Металловедение вольфрама. - М.: Металлургия, 1978. - 104 с.
4. Тихий Г.А. Структура, свойства и технология получения тугоплавких псевдосплавов W-Ni-Fe и Mo-Cu при использовании механоактивированной наноразмерной порошковой шихты: Автореф. дис. к.т.н. - Самара: Самарский государственный технический университет, 2008. - 23 с.
5. Поварова К.Б., Алымов М.И., Гаврилин О.С. и др. Структура и свойства компактных образцов тяжелых сплавов W-Ni-Fe-Co, приготовленных из нанопорошков // Металлы. - 2008. - № 1. - С. 65-69.
6. Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. Научно-технологическая разработка инжекционного порошкового формования металлических изделий (МИМ-технология) // Научно-технологические технологии в машиностроении. – 2012 – №12 – С. 8-13.
7. Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. и др. Разработка отечественного порошкового гранулята со связующим на основе полиформальдегида для МИМ-технологии // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013 -№ 4 - С.8-13.
8. Parhomenko A.V. Development of domestic powder granulate with a polyformaldehyde-based binder for mim technology / A.V. Parhomenko, A.P. Amosov, A.R. Samboruk, S.V. Ignatov, D.V. Kostin, A.S. Shul'timova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2015. - Vol. 56. - No. 1. - P. 68–72.
9. Russian researchers work to ensure domestic MIM feedstock supply/ A.V. Parhomenko etc. // Powder Injection Moulding International. - 2015. - Vol.9. - № 4. – P. 30.

## СТРУКТУРА СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА-СВЯЗКА ИЗ СПЛАВА Н77Х15С3Р2»

*А.А. ПОЛЯНСКАЯ<sup>1</sup>, М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1,2</sup>, Г.А. ПРИБЫТКОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [polyanskaya38@gmail.com](mailto:polyanskaya38@gmail.com)

## STRUCTURE OF THE "TITANIUM CARBIDE- Ni77Cr15Si3B2 ALLOY MATRIX" SHS COMPOSITE POWDERS

*A.A. POLYANSKAYA, M.G. KRINITSYN, G.A. PRIBYTKOV*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [polyanskaya38@gmail.com](mailto:polyanskaya38@gmail.com)

**Abstract.** *Optical metallography and SEM investigation of "TiC – Ni77Cr15Si3B2 alloy matrix" composite powders has been carried out. The composite powders were produced by selfpropagating high temperature synthesis method (SHS). Dispersity of TiC inclusions in the SHS product structure drastically depends on the alloy powder content in the reaction powder mixtures.*

**Введение.** Надежность и долговечность деталей машин и механизмов определяется конструктивной прочностью материалов, из которых они выполнены. Эксплуатационные характеристики многих изделий-износостойкость, коррозионная стойкость, отражательная способность, теплосопротивление и другие-определяются свойствами поверхности. Для получения высоких характеристик конструктивной прочности поверхностных слоев часто применяют различные методы нанесения покрытий, позволяющие защитить материал основы от внешних воздействий, повысить срок службы деталей и сократить расходы на ремонт изношенного оборудования[1].

Самофлюсующиеся порошки являются широко распространенными материалами для создания износостойких и коррозионностойких покрытий. Сплавы на никелевой основе, легированные бором и кремнием, образуют легкоплавкие эвтектики при взаимодействии материала покрытия с поверхностью напыляемой детали. Бор и кремний снижают температуру оплавления покрытия и повышают текучесть расплава, а наличие в составе сплавов твердых боридов хрома, карбидов и комплексных карбоборидов обеспечивают твердость и износостойкость покрытия. Эти свойства сплавов позволяют создать на поверхности стальных и чугуновых изделий плотные покрытия с высокой адгезией[2].

Для повышения износостойкости наплавленных покрытий из самофлюсующихся никелевых сплавов целесообразно дополнительное введение в структуру покрытия тугоплавких дисперсных частиц TiC. При этом представляется перспективным использовать при нанесении композиционные порошки, где карбид титана находится в виде дисперсных частиц в металлической связке. Для получения композиционных порошков «карбид титана – металлическая связка» целесообразно использовать простой в реализации и экономически эффективный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

**Материалы и методика эксперимента.** Композиционные порошки «TiC-ПРН77Х15С3Р2» готовили методом СВС. Для этого были спрессованы таблетки диаметром 35 мм из смеси порошков титана марки ТПП-8 с дисперсностью 50-

125мкм, сажи марки П-803 (8 мкм) и сплава ПР-Н77Х15С3Р2 (<100мкм), с разным расчетным содержанием металлической связки (20, 30, 40, 50 об%). Смеси готовили посредством сухого смешивания порошковых навесок в течение 4 часов. Синтез был проведен в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. Реакцию послойного горения инициировали поджигающей таблеткой из порошковой смеси титана и кремния состава  $Ti_5Si_3$ , нагреваемой молибденовой спиралью.

Структурный анализ порошковых СВС-спеков проводили на оборудовании Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН (оптический микроскоп AXIOVERT-200MAT и сканирующий электронный микроскоп EVO 50, Zeiss, Germany). Размер структурных составляющих композиционных порошков определяли методом количественной металлографии (метод секущих).

**Результаты и обсуждение.** Рентгеноструктурный анализ продуктов синтеза показал что TiC является основной фазой в композиционных порошках для всех образцов с различным содержанием металлической связки.

Гранулы композиционного порошка, полученного дроблением рыхлых спеков – продуктов синтеза и рассевом на фракции имеют осколочную форму (рис. 1). Зерна карбида титана, выходящие на поверхность гранул композиционного порошка имеют округлую форму (рис. 1).

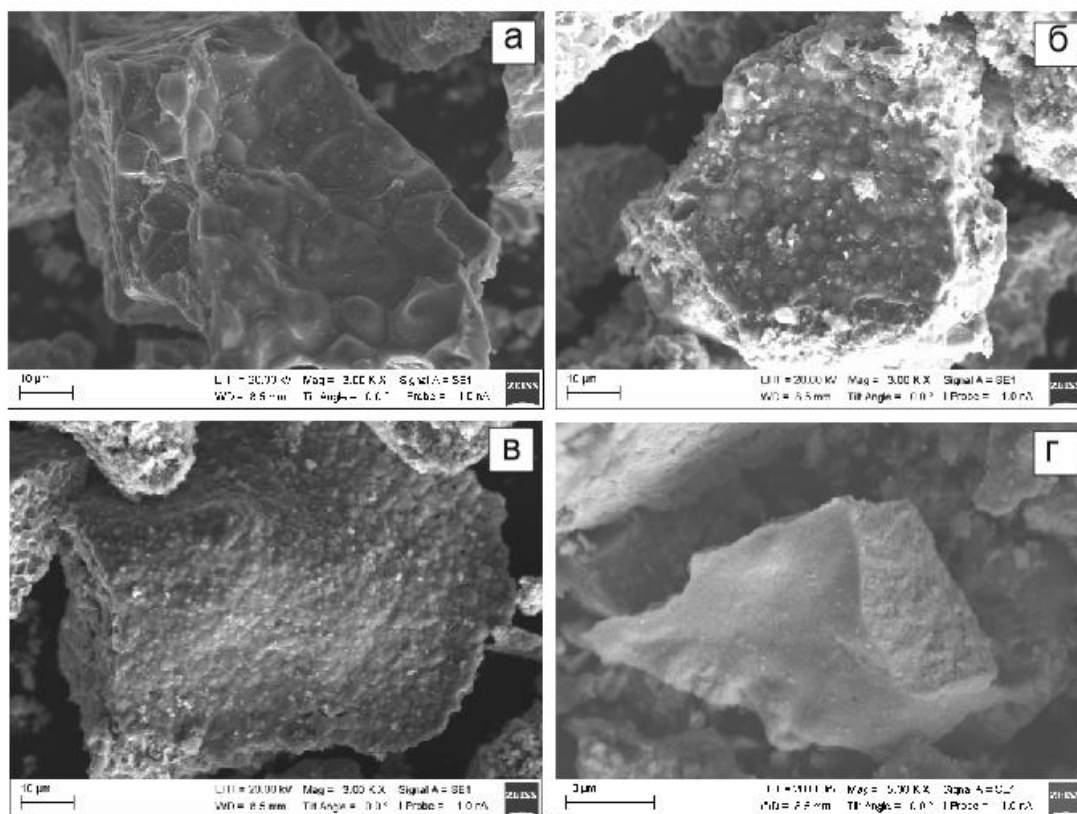


Рисунок 1-Морфология СВС порошков, синтезированных в аргоне, с различным расчетным содержанием металлической связки (об%): а) 20%; б) 30%; в) 40%; г) 50%

Можно наблюдать прямую зависимость между размером карбидного зерна и содержанием металлической связующей в реакционных смесях: по мере возраста-

ния содержания ПР-Н77Х15С3Р2 уменьшается размер частиц карбида титана. Это объясняется тем, что максимальная температура реакции зависит от содержания инертной в тепловом отношении металлической связки в реакционных смесях. Чем меньше содержание связки, тем больше температура и время существования расплава, из которого выпадают и растут карбидные частицы.

Внутренняя структура композиционного порошка приведена на оптических фотографиях металлографических шлифов на сечениях гранул композиционного порошка, залитых в смолу (рис. 2). Порошок имеет структуру типичного матричного композита: серые карбидные зерна округлой формы на фоне более светлой матрицы из самофлюсующегося порошка и темных пор различного размера [3]. Вид и дисперсность карбидных частиц на поверхности гранул (рис. 1) и на сечениях (рис. 2) хорошо согласуются.

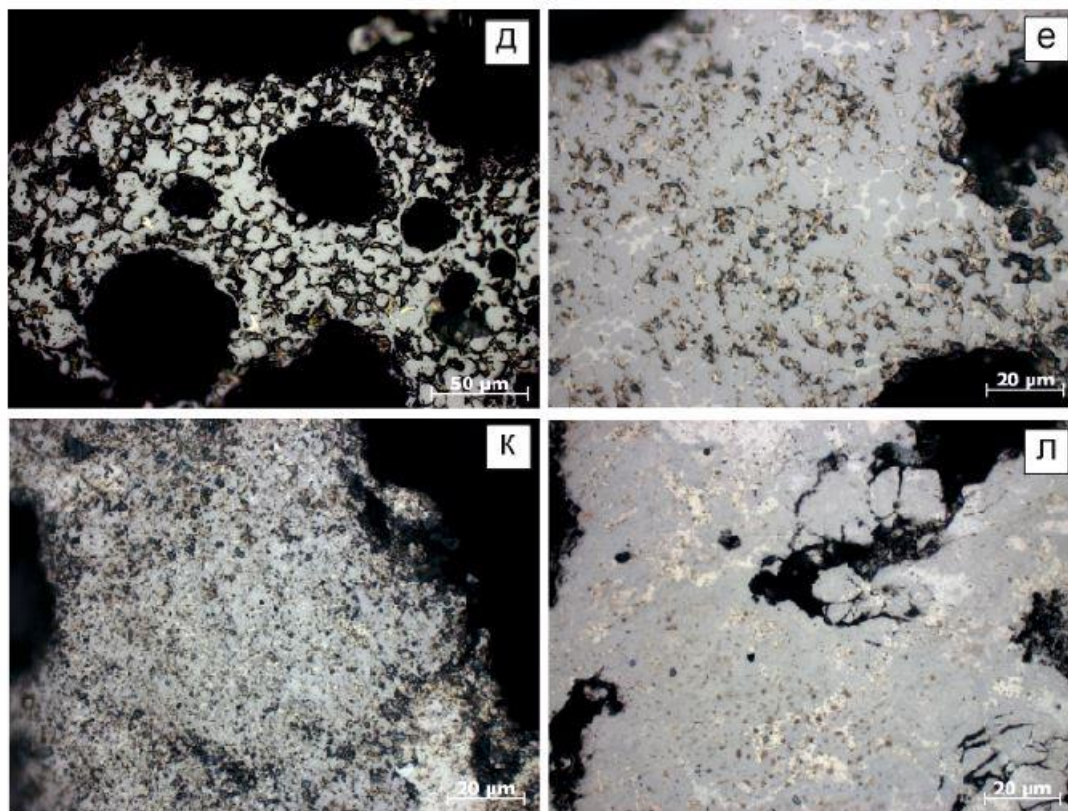


Рисунок 2- Внутренняя структура СВС порошков TiC+ПРН77Х15С3Р2 с различным содержанием связки (об%): а)20%, б)30%, в)40%, г)50%

Зависимость размера частиц TiC в композиционных порошках, рассчитанного по результатам определения методом количественной металлографии на поперечных шлифах (рис. 2) от содержания металлической связки в реакционных смесях представлена в таблице 1 и на рис. 3.

Таблица 1 – Размер карбидных частиц

Образец	Средний размер зерна, мкм	Стандартное отклонение
20% ПР	7,32	2,07
30% ПР	3,82	1,04
40% ПР	1,62	0,59
50% ПР	1,21	0,56



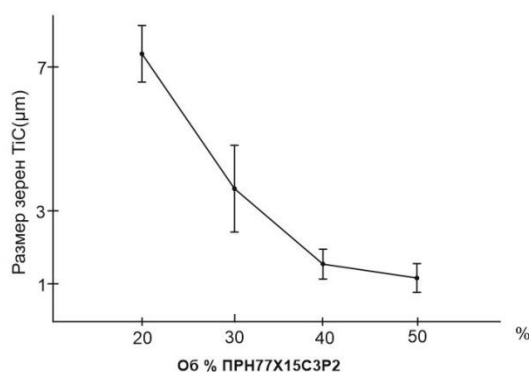


Рисунок 3- Средний размер зерен в СВС порошках с различным содержанием связки

### Выводы

1. С применением метода СВС возможно получение композиционных порошков «карбид титана – связка на никелевой основе» с объемным содержанием связки до 50%.

2. Изменением содержания инертной в тепловом отношении металлической связки можно регулировать в широких диапазонах средний размер карбидных частиц в СВС композиционных порошках состава «TiC-ПР-Н77Х15СЗР2».

### Список литературы

1. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 232 с.
2. Лобанов М.Л., Кардолина Н.И., Россина Н.Г. и др. Защитные покрытия. учеб.пособие – Екатеринбург: Изд-во Урал. Унта, 2014. – 200 с
3. Коростелева Е. Н., Прибытков Г.А., Каламбаева С.С. и др. СВС композиционные порошки «TiC -чугунная связка для наплавки и напыления, синтезированные на воздухе. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/19787>. – 15.05.16.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА – СВЯЗКА Р6М5», ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА»**

*A.V. БАРАНОВСКИЙ<sup>1</sup>, М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1</sup>, Г.А. ПРИБЫТКОВ<sup>2</sup>, В.В. КОРЖОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [avb47@tpu.ru](mailto:avb47@tpu.ru)

**AN INVESTIGATION OF COMPOSITE POWDERS «TITANIUM CARBIDE – HIGH SPEED STEEL BINDER" PREPARED BY SPS »**

*A.V.BARANOVSKIY<sup>1</sup>, M.G.KRINICYN<sup>1</sup>, G.A.PRIBYTKOV<sup>2</sup>, V.V.KORZHOVA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

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

E-mail: [avb47@tpu.ru](mailto:avb47@tpu.ru)

***Annotation.** The investigation of titanium carbide- HSS binder powders obtained by laminar burning self-propagating high-temperature synthesis is presented. The phase composition, microstructure and morphology of the powders obtained by crushing and size grinding of SPS sinter were discussed. It is shown, that phase composition of powder changes depending on the amount of metal binder in sinter. The grain size of carbide phase decreases with increase in metal binder value.*

**Введение.** Инструментальная быстрорежущая сталь Р6М5 находит широкое применение в металлообработке, являясь основной легированной сталью при изготовлении режущего инструмента, сохраняющего работоспособность до 600 °С. Другое применение стали Р6М5 - нанесение покрытий методами порошкового напыления и наплавки. Наиболее подробно исследованы свойства покрытий, наплавленных порошками Р6М5 с применением сканирующего электронного луча [1]. Показано [2,3], что при многопроходной электроннолучевой наплавке порошком Р6М5 можно получить покрытие толщиной несколько миллиметров, структура, фазовый состав, твердость и износостойкость которого регулируется вариацией режимов наплавки и последующей термообработкой.

Сталь Р6М5 является также широко применяемой связкой в металломатричных композитах на основе карбида титана. Спеченные композиты такого типа называются карбидостаялями [4] и обладают значительно более высокой твердостью и износостойкостью по сравнению, как со стальным прокатом, так и с покрытиями, нанесенными с применением стальных порошков. В связи с этим предпринимаются попытки напыления и наплавки покрытий, имеющих структуру карбидосталей, состоящих из дисперсных частиц карбида титана, равномерно распределенных в стальной связке. Наиболее широко используют лазерную наплавку металломатричных композиционных покрытий на основе карбида титана [5-7]. В подавляющем большинстве случаев наплавливали механические смеси порошка карбида титана с порошками чистых металлов или сплавов в пропорциях, обеспечивающих при расплавлении и последующей кристаллизации необходимый элементный состав металлической связки.

Перспективным представляется замена механических смесей стального и карбидного порошка композиционными порошками, гранулы которого состоят из частиц карбида титана заданной дисперсности в металлической связке необходимо-

го элементного состава. В этом случае исключается опасность сегрегации порошковых компонентов при нанесении порошкового слоя для последующего оплавления или при подаче порошковой смеси в зону наплавки. Наиболее экономичным и высокопроизводительным методом получения композиционных порошков с карбидной упрочняющей фазой следует признать методы, основанные на явлении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Физико-химические основы СВС и многочисленные примеры его применения для получения новых материалов описано в монографии [8]. Этим методом из порошковых смесей титана, углерода и инертных в тепловом отношении металлических добавок были синтезированы и исследованы композиты на основе карбида титана с различными металлическими связками: меди [9], алюминия [10], железа [11], никеля [12]. При этом были обнаружены две характерные особенности синтезированных композитов: образование нестехиометрического, дефицитного по углероду карбида титана и появление в структуре интерметаллических соединений титана с металлом связки в случаях избытка титана в реакционных смесях по сравнению с количеством, требуемым для образования эквивалентного карбида титана.

Температура горения при синтезе металломатричных композитов на основе карбида титана обычно превышает температуру плавления большинства металлических компонентов реакционной смеси, включая титан. Высокие температуры на фронте реакции и существование раствора – расплава способствуют интенсивному массообмену компонентов реакционной смеси между карбидом и связкой. Конечный фазовый и элементный состав карбида и связки определяется совокупностью термодинамических (теплота образования соединений) и кинетических факторов (коэффициенты диффузии, скорости охлаждения). В случае применения в качестве металлической связки многокомпонентных сплавов проблема получения заранее заданного элементного состава связки металломатричного композита становится еще более сложной, чем при использовании в качестве инертных добавок чистых металлов [9 -12].

В настоящей работе проведено исследование продуктов СВ-синтеза в режиме послойного горения в порошковых реакционных смесях титана, углерода и стали Р6М5. Исследован фазовый состав, микроструктура и морфология композиционных порошков, полученных дроблением и рассевом на фракции СВС спеков.

**Материалы и методы.** Пористые спеки СВС продукта с расчетным содержанием связки от 20 до 50 об. % были получены послойным горением цилиндрических прессовок диаметром 20 и 35 мм. из порошковых смесей титана (< 190 мкм), сажи П-803 (8 мкм) и стали ПР-10Р6М5 (< 90 мкм.). Порошок титана марки ТПП-8 содержал не менее 99,4 % основного компонента и основные примеси: железа – 0,33 %; хлора – 0,12%; кислорода – менее 0,1%. Стальной порошок содержал углерод в количестве 1%, легирующие элементы (Cr-4%; W-6,5%; Mo – 5%; V – 2%) и примеси (Si – 0,5 %; Mn – 0,55%; Ni – 0,4%). Смеси готовили сухим смешиванием порошковых навесок в течение 4 часов. Пористость прессовок составляла около 40%. Получить большую пористость не удалось по причине недостаточной прочности прессовок. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спирали.

Поверхностный слой пористых спеков СВС продукта толщиной 1 - 2 мм. удаляли, а очищенный спек дробили с рассевом на фракции. Полученные композиционные порошки были исследованы на оборудовании Центра коллективного поль-

зования «Нанотех» ИФПМ СО РАН методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, Буревестник, Россия), оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, Zeiss, Germany).

### Результаты и обсуждение

**Фазовый состав продуктов синтеза.** Рентгенограммы с продуктов синтеза приведены на рисунке 1. Объектом съемки были порошки дисперсностью менее 56 мкм. Режим съемки:  $\text{Cu K}\alpha$  – излучение, шаг  $0.05^\circ$ , время экспозиции 5 сек. Идентификация фаз была проведена с использованием картотеки рентгеновских данных ASTM. Содержание фаз в СВС-композитах (таблица 1) оценивали по площади под пиками.

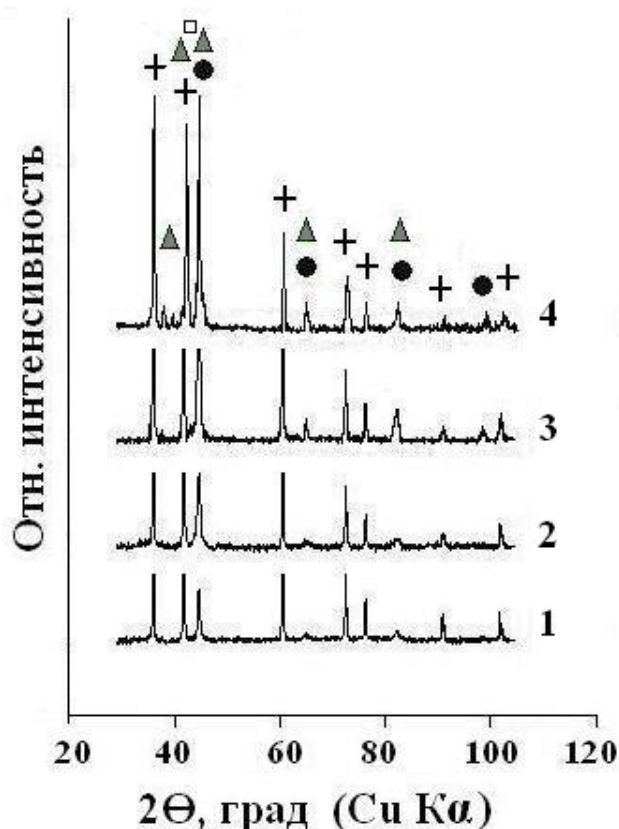


Рисунок 1 - Рентгенограммы СВС композиционных порошков  $\text{TiC} + (20 \div 50)$  об. % Р6М5. Расчетное содержание связки в композитах (об. %): 1 - 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50. Обозначения:  $\oplus$  -  $\text{TiC}$ ;  $\bullet$  -  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\square$  -  $\gamma\text{-Fe}$ ;  $\blacktriangle$  -  $\text{Cr}_7\text{C}_3$

Карбид титана во всех исследованных СВС композитах имеет параметр решетки  $a = 0,4322$  нм. Это значение меньше, чем известное  $a = 0,4328$  нм для карбида эквиатомного состава и может служить признаком нестехиометричности карбида титана в СВС продуктах. В таблице 1 приведен также фазовый состав исходного стального порошка. Видим, что по мере увеличения содержания стального порошка в реакционных смесях уменьшается содержание карбида в СВС продукте. При этом фазовый состав стальной связки в СВС композитах отличается от фазового состава исходного стального порошка. Связка состоит исключительно или в основном (для состава с расчетным содержанием 50%) из  $\alpha$ -фазы. При наших условиях съемки нам

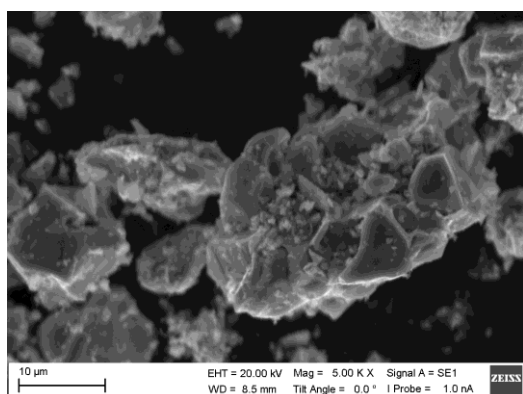
не удалось достоверно выяснить, является  $\alpha$ -фаза ферритом или мартенситом. Мартенситного дублета или несимметричности линий  $\alpha$ -фазы на рентгенограммах не наблюдается.

Таблица 1 - Относительное содержание (%) и параметры решеток фаз

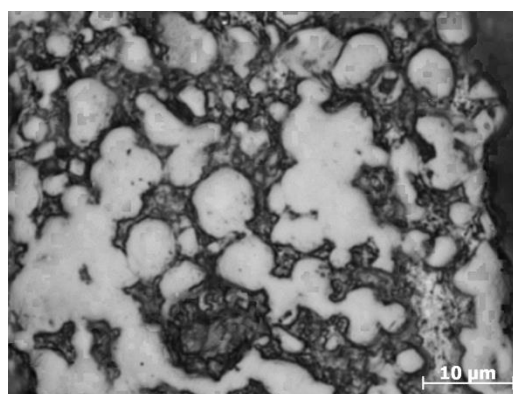
Порошки	TiC		$\alpha$ -Fe		$\gamma$ -Fe		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
	%	a, нм.	%	a, нм.		a, нм.	%
СВС TiC+20%P6M5	86.0	0.4323	4.0	0.2872	-	-	
СВС TiC+30%P6M5	76.6	0.4322	3.4	0.2872	-	-	
СВС TiC+40%P6M5	61.8	0.4322	8.2	0.2873	-	-	
СВС TiC+50%P6M5	52.0	0,4322	6.7	0,2880	6.8	0,3585	4.5
ПР-10P6M5	-		71,3	0,2884	17,2	0,3640	11,4

$\gamma$ - фаза (аустенит) и карбид Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, которые в значительном количестве присутствуют в исходном стальном порошке (таблица 1), выявлены только в СВС продукте с 50 об% стальной связки. Изменение фазового состава стальной связки, по видимому, является следствием перераспределения компонентов между карбидом титана и связкой. Отсутствие аустенита в СВС продуктах с меньшим, чем 50% содержанием связки можно объяснить легированием стальной связки титаном, который согласно двойной диаграмме железо - титан [13] сильно сужает аустенитную область.

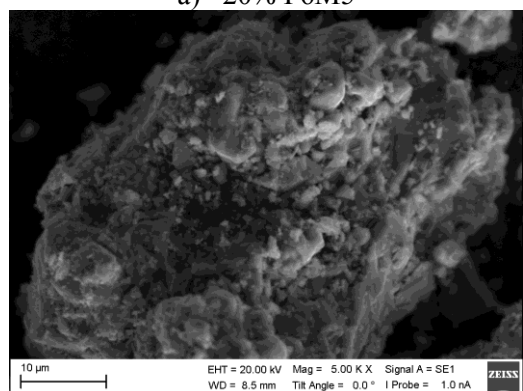
**Морфология и структура продуктов синтеза.** Морфология гранул композиционного порошка и их внутренняя структура приведены на рис. 2.



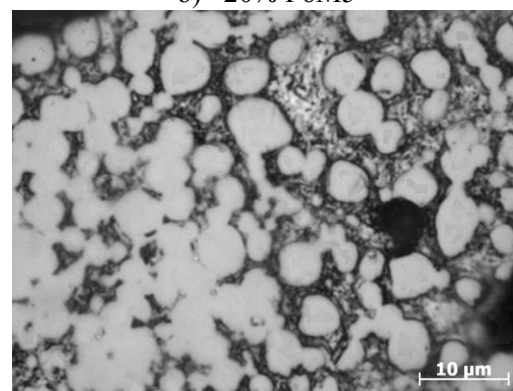
а) 20% P6M5



б) 20% P6M5



в) 30% P6M5



г) 30% P6M5

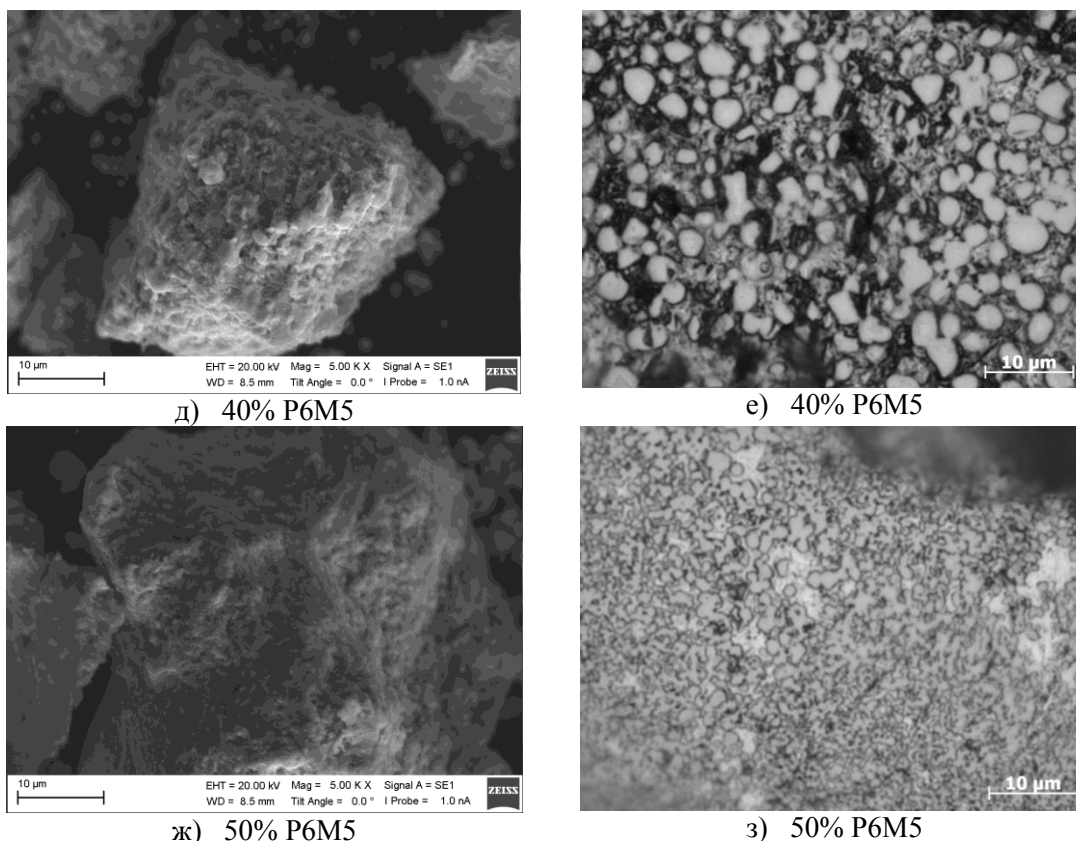


Рисунок 2 - Морфология (а, в, д, ж) и внутренняя структура (б, г, е, з) гранул композиционного порошка с объемным содержанием связки: 20 % (а,б); 30 % (в,г); 40 % (д,е); 50 % (ж,з)

На оптических фотографиях с протравленных металлографических шлифов порошков, залитых в эпоксидную смолу (рисунок 2 б, г, е,з), видим, что включения карбида титана имеют округлую форму и представлены в структуре композита либо в виде изолированных частиц, либо образуют сростки из смежных частиц. Дисперсность карбидной фазы монотонно уменьшается с увеличением содержания стального порошка в реакционных смесях от  $5,3 \pm 2,0$  в композите с 20 % связки до  $1,3 \pm 0,4$  % при 50 %. (рисунок 3). По мере увеличения среднего размера частиц увеличивается разброс в размерах. Этот разброс особенно велик в композите с 20% связки. Фактически в этом композите карбидная фаза имеет бимодальное распределение по размерам.

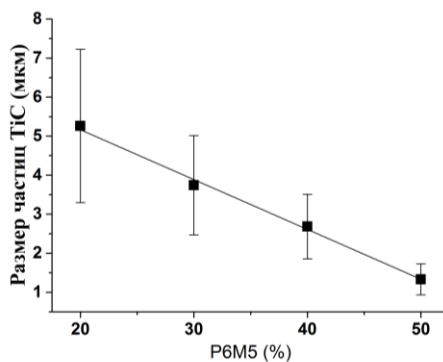


Рисунок 3 - Зависимость среднего размера карбидных частиц от расчетного объемного содержания стальной связки

### Список литературы

1. Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г., Прибытков Г.А., Ремпе Н.Г. // Сварочное производство.-2000. № 2. С 34-38.
2. Гнусов С.Ф., Игнатов А.А., Дураков В.Г. // Письма в ЖТФ. 2010. Т 36, вып. 16. С. 19-26.
3. Гнусов С.Ф. // Физическая мезомеханика
4. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.В. Карбидостали. М.: Metallurgy, 1988.
5. Novichenko D., Marants A., Thivillon L., Bertrant Ph., Smurov I. Physics Procedia. 2011. Vol. 12. P. 296-302.
6. Wang X.H., Zhang M., Liu X.M., Qu S.Y., Zou Z.D. // Surf. and Coat. Technol.2008. Vol. 202. P. 3600-3606.
7. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 11. С. 38-44.
8. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М. Физматлит, 2013.
9. Zarrinfar N., Shipway P.H., Kennedy A.R., Saidi A.. Carbide stoichiometry in  $TiC_x$  and  $Cu - TiC_x$  produced by self-propagating high-temperature synthesis.- Scripta Materialia. 2002. Vol.46. P. 121-126.
10. Li Y. X, Hu J. D, Wang H.Y, Guo Z.X., and Chumakov A.N. Thermodynamic and Lattice Parameter Calculation of  $TiC_x$  Produced from Al-Ti-C Powders by Laser Igniting Self-Propagating High-Temperature Synthesis Mater. Sci. Eng. A. 2007. Vol. 458, [1-2]/ P. 235-239.
11. Saidi A., Crysanthou A., and Wood J.V. Preparation of Fe-TiC Composites by the Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis Ceram. Int. 1997.- Vol. 23 P. 185-189.
12. Han J.C, Zhang X.H., Wood J.V. In-Situ Combustion Synthesis and Densification of  $TiC-xNi$  Cermets Mater. Sci. Eng. A 2000. -Vol.280.-P. 328-333.
13. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник //М.: Машиностроение. – 1997. – С. 586.



## **Секция 4**

# **Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья**

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧИ

А.Ю. ВОЛКОВА

Томский политехнический университет

E-mail: [ayv10@tpu.ru](mailto:ayv10@tpu.ru)

## PRODUCTION OF GRANULAR FOAM GLASS CRYSTALLINE MATERIAL WITH A LOW CONTENT ALKALI

A.Y. VOLKOVA

Tomsk Polytechnic University

***Abstract.** Granulated foam glass is an effective insulation material based on natural raw and technogenic materials. Its manufacture on the technology of low temperature foaming, excluding pre-melting of glass or the use of scrap and waste glass, comprises the steps of drying and grinding of tripoli of Potaninsk deposit (Chelyabinsk region). After that, we should to mix the crushing product with a sodium hydroxide aqueous solution in the intensive mixer granulator for forming of granulated material, its drying at temperature of 200°C and foaming at temperature of 830-850°C. The choice of tripoli as a silica component for insulating filling agents on the technology of low temperature foaming is caused by a high content of active silica in the rock, the constancy of the composition and porous structure. The quality (density, strength and thermal conductivity characteristics) of the developed heat insulating crystalline granulated material is comparable to the best foreign models.*

Пеностекло – экологически безопасный, долговечный и эффективный теплоизолятор. Его эффективность обусловлена уникальным сочетанием таких свойств как низкое водопоглощение, морозостойкость, устойчивость к агрессивным средам, относительно высокая прочность. В настоящее время расширяется область использования гранулированного пеностекла, которое применяется как для теплоизоляционной засыпки, так и в качестве эффективного наполнителя различных композитов, например, при производстве теплых штукатурок, в виде легкого заполнителя для бетона и тампонажных растворов.

Основной проблемой производства теплоизоляционных материалов является повышение качества и снижение стоимости готовых изделий. Стоимость готового изделия зависит от себестоимости, которую можно снизить как за счет снижения расхода сырьевых материалов, так применения более дешевого сырья.

Гранулированное пеностекло можно синтезировать на основе природного и техногенного сырья [1, 2]. В данной работе рассматривается вариант получения пеностекла по технологии, исключая предварительную варку стекла и использование стеклобоя, с применением в качестве основного компонента природного кремнеземсодержащего материала – трепела Потанинского месторождения (Челябинская область). Одностадийная технология получения гранулированного пеностекла позволяет снизить энергозатраты на его производство.

Выбор трепела в качестве кремнеземистого компонента обусловлен высоким содержанием активного кремнезема в породе и постоянством состава. Дополнительно в состав шихты вводился микрокремнезем, применение которого позволяет не только снизить себестоимость готовой продукции, но и улучшить экологическую ситуацию за счет утилизации отхода. Химический и

гранулометрический состав кремнеземистого сырья приведен в таблице 1. В качестве щелочного компонента в работе использован гранулированный гидроксид натрия.

Таблица 1 - Химический и гранулометрический состав кремнеземистых компонентов

<i>Химический состав</i>						
Наименование материала	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Δm <sub>пр.</sub>
трепел	76,16	7,52	4,10	1,05	0,75	8,73
микрокремнезем	91,70	0,50	0,40	1,20	-	2,00
<i>Гранулометрический состав</i>						
Размер частиц, мкм	Содержание фракций, %					
	> 0,5	0,5 – 1	1 – 5	5 – 10	10 - 50	50 – 100
трепел	17,0	30,8	26,4	6,6	18,4	0,8
микрокремнезем	73,0	8,0	1,0	1,0	1,0	16,0

Получение пеностекла проводили по схеме, представленной на рисунке 1. Предварительно исходное сырье проходит подготовку, заключающуюся в сушке, просеивании материалов, при необходимости их измельчении. Подготовленные материалы перемешивали сначала друг с другом в чаше смесителя-гранулятора, далее гранулировали с использованием связки в количестве  $30 \pm 2$  мас. %. Однородность шихты на стадии приготовления зависит не только от ее компонентного состава, но и от последовательности введения компонентов и их агрегатного состояния. Опробованы два варианта использования NaOH как в твердом, так и в жидком виде. По первому варианту последовательность приготовления шихты следующая: подготовленную смесь твердых компонентов увлажняли водой, перемешивали и после этого в композицию вводили NaOH в виде сухого гранулята. По второму варианту: подготовленную смесь компонентов увлажняли 45 % раствором NaOH в количестве 23 мас. %, смешивали в течение двух минут, после чего в гранулятор подавали воду в количестве 7 мас. %, снижали число оборотов вращения, и гранулировали еще две минуты.

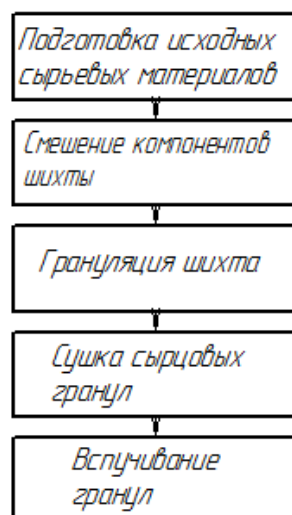


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема получения пеностекляного материала по одностадийной технологии на основе трепела

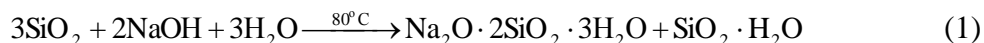
Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

В таблице 2 приведен компонентный состав исследуемых шихт, на основе которых получены гранулированные образцы вспененного материала. Содержание в шихте микрокремнезема изменяли от 10 до 50 мас. %.

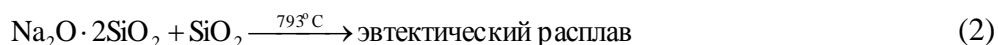
Таблица 2 - Химический и компонентный состав исследуемых шихт

№ состава	Компонентный состав шихты, мас. %			Оксидный состав стеклофазы, мас. %					
	трепел	микро-кремнезем	45 % раствор NaOH	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.1	100	0	23	73,67	13,36	1,02	0,73	7,26	3,96
1.2	90	10	23	74,86	13,31	1,03	0,65	6,56	3,59
1.3	80	20	23	76,05	13,25	1,03	0,57	5,88	3,22
1.4	70	30	23	77,24	13,19	1,04	0,5	5,17	2,86
1.5	60	40	23	78,41	13,14	1,05	0,43	4,48	2,49
1.6	50	50	23	79,57	13,09	1,06	0,36	3,79	2,13

На стадии приготовления и гранулирования шихт всех составов наблюдается саморазогрев увлажненной шихты до 80 °С, что обеспечивает образование гидросиликатов натрия и геля кремниевой кислоты в коллоидном состоянии. Взаимодействие щелочного раствора с аморфными кремнеземистыми компонентами шихты протекает по реакции 1.



При нагревании гранулированного материала до 200 °С на стадии сушки происходят реакции силикатообразования за счет дегидратации кристаллогидратов силиката натрия. При нагревании гранулированного материала до 750 °С и выше на стадии вспенивания наблюдаются процессы стеклообразования, по окончании которых готовый пористый материал имеет остеклованную поверхность. Процесс протекает постадийно. Первый этап - появление эвтектического расплава за счет плавления тройной эвтектики, образующейся между Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> и альбитом, при температуре 740 °С и двойной эвтектике между Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> при температуре 793 °С (2). На втором этапе, при температурах вспенивания (800-900 °С), происходит растворение в первичном расплаве остаточного кремнезема и при последующем охлаждении гранул образование натрий-алюмо-силикатного стекла.



По данным рентгенофазового анализа установлено, что на рентгенограммах, высушенных (до 200 °С) гранул, всех составов присутствуют максимумы отражения, отвечающие различным силикатам натрия. С увеличением в шихте микрокремнезема интенсивность дифракционного максимума дисиликата растет, что указывает на более интенсивное развитие процессов силикатообразования. Количественный рентгенофазовый анализ синтезированного пеностекла показал, что количество стеклофазы в готовом продукте зависит от содержания в исходной шихте микрокремнезема. Различное содержание стеклофазы в готовом продукте объясняется процессами кристаллизации стекла, протекающими на стадии

вспенивания гранул. На рентгенограммах образцов присутствуют максимумы отражения, отвечающие кварцу, и появляются новые максимумы отражения, соответствующие кристобалиту (рис. 2). С увеличением в шихте кремнезема интенсивность максимумов кристобалита повышается.

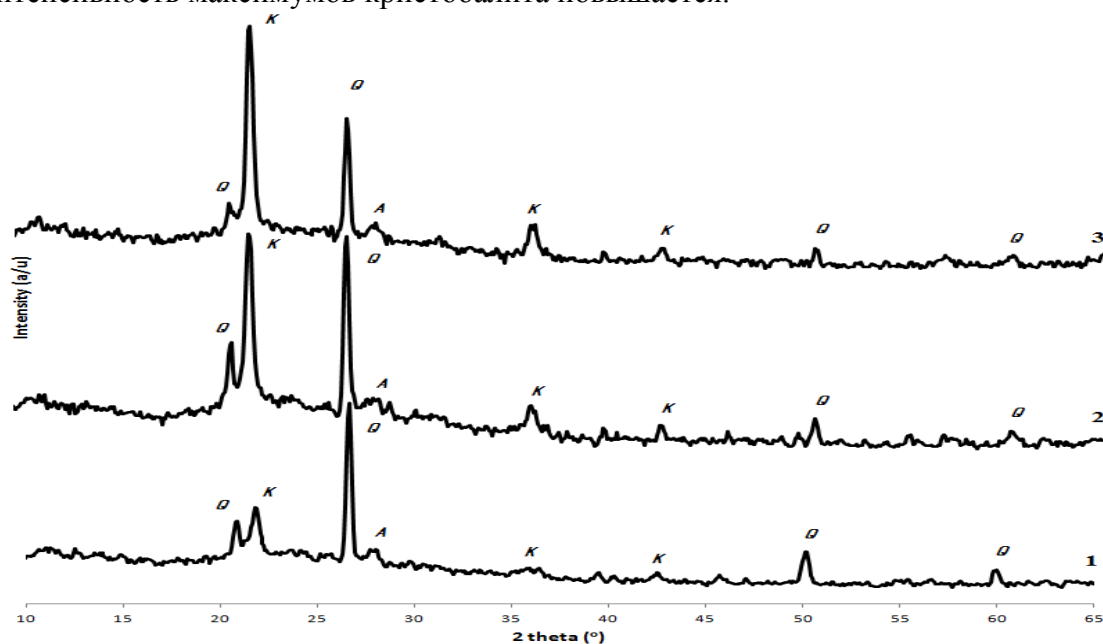


Рисунок 2 - Рентгенограммы вспененных гранул в зависимости от содержания в шихте микрокремнезема мас. %: 1) 0; 2) 20; 3) 50. (Q – кварц, К – кристобалит; А – альбит)

Значения прочности гранулированного материала, установленные по стандартным методикам, показали следующее. С увеличением содержания в шихте микрокремнезема до 30 % механическая прочность гранул увеличивается до 3,9 МПа, свыше этого количества прочность снижается до 3,3 МПа, но превышает прочность гранулированного пеностекла без добавок микрокремнезема 1,5 МПа. Свойства полученного пеностеклокристаллического материала сравниваем с известным мировым аналогом Dennert Poraver, а так же с гранулами на основе чистого трепела производства «Баскей Керамик». Сравнительный анализ свойств пеностекольных материалов показал, что пеностекольные материалы, полученные на основе трепела с микрокремнеземом, имеют максимальную прочность. При плотности 500 кг/м<sup>3</sup> прочность пеностекла с микрокремнеземом в два раза превышает прочность пеностекла, полученного по одностадийной технологии на основе трепела, и в 1,3 раза прочность пеностекла Poraver.

Эти данные позволяют сделать вывод, что используя природное и техногенное кремнеземистое сырье можно получить качественный пеностеклокристаллический материал, по одностадийной технологии.

### Список литературы

1. Казанцева Л.К., Сторожено Г.И. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья // Строительные материалы. – 2013. – № 5. – С. 85-88.
2. Верещагин В.И. Оценка составов и компонентов для получения пеностеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатного сырья // Вестник. Технические и физико-математические науки. – 2013. – № 3. – С. 14-21.

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

*О.Ю. ЗАДОРЖНАЯ, Т.А. ХАБАС*

Томский политехнический университет

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

## EFFECT OF DIFFERENT FACTORS ON THE WEAR RESISTANCE OF ZIRCONIA TOUGHENED ALUMINA

*O.YU. ZADOROZHNYA, T.A. HABAS*

Tomsk Polytechnic University

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

*Annotation. In the present study, the microstructure and wear resistance of advanced alumina ceramics and zirconia-toughened alumina (ZTA) composites containing 0 to 40 mas. % partially stabilized zirconia using 3 % mol. yttria (3Y-PSZ) has been investigated. The effect of zirconia powder content, surface area of ceramic powders on the erosion wear was determined.*

**Введение.** Для изготовления износостойких деталей в настоящее время широко используется керамика на основе оксидов алюминия и циркония [1]. Такая керамика имеет растущий потенциал для использования в качестве износо- и коррозионностойкого материала различных рабочих частей оборудования для добычи, переработки, транспортировки, в системах трубопроводов горнодобывающей и нефтегазовой промышленности, так она как обладает высокими механическими свойствами: твердостью, химической инертностью, износостойкостью, а также допускает возможность работы в сложных температурных условиях.

Оксид алюминия обладает широким спектром свойств для конструкционных и трибологических применений: сочетанием высокой твердости, термостойкости, химической инертности, с одной, и коммерческой доступности, с другой стороны [2, 3]. Использование метастабильных частиц диоксида циркония как упрочняющих включений в алюмооксидной керамике повышает трещиностойкость керамики благодаря контролируемой трансформации в моноклинную фазу. Помимо t-m-преобразования, инициирующего основной механизм — трансформационного упрочнения, на свойства керамики влияют и другие механизмы, например, образования микротрещин, экранирования и блокирования распространяющихся трещин. Упрочненная частицами диоксида циркония алюмооксидная керамика (ZTA) имеет повышенную износостойкость [4].

Целью работы было установить влияние на основные физико-механические свойства и эрозионный износ алюмооксидной и алюмоциркониевой керамики таких факторов, как содержание диоксида циркония в составе ZTA-керамики (в диапазоне от 0 до 40 мас. %  $ZrO_2$ ) и дисперсность керамических шихт; провести испытания образцов керамических деталей на стойкость к эрозионному износу методом пескоструйной обработки (обдув сжатым воздухом с частицами абразива под давлением 0,6 МПа в течение 600 с); проанализировать микроструктуру образцов керамики в процессе износа.

При изготовлении образцов керамики для проведения испытаний использовались порошки глинозема фирмы Almatiss GmbH различной дисперсности

и стабилизированного иттрием диоксида циркония фирмы Stanford Materials Corporation. Шифр А1-А3 присвоен составам с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 98 мас. %, различающимся значениями удельной поверхности порошка шихты. ZTA1 - ZTA4 – составы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  с содержанием  $\text{ZrO}_2$  более 3 мас.%, более 10 мас.%, более 15 мас.% и более 20 мас.%, соответственно).

Установлено, что увеличение содержания диоксида циркония в составе алюмоциркониевой шихты в диапазоне от 0 до 40 мас.% приводит к повышению значений прочности при статическом изгибе и трещиностойкости в 2 раза, при этом стойкость к эрозионному износу возрастает в 4,4 раза (рис. 1). Вероятнее всего это объясняется t-m-преобразования диоксида циркония, а также более мелкозернистой структурой алюмоциркониевой керамики с содержанием диоксида циркония более 20 мас.%, когда в структуре керамики происходит формирование непрерывного кластера частиц диоксида циркония, частицы диоксида циркония снижают рост зерен оксида алюминия при спекании. На рис. 2 и 3 приведены фото микроструктуры поверхности керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  с содержанием  $\text{ZrO}_2$  более 3 мас. % и более 20 мас. %, соответственно.



Рисунок 1 - Эрозионный износ образцов керамики различных составов

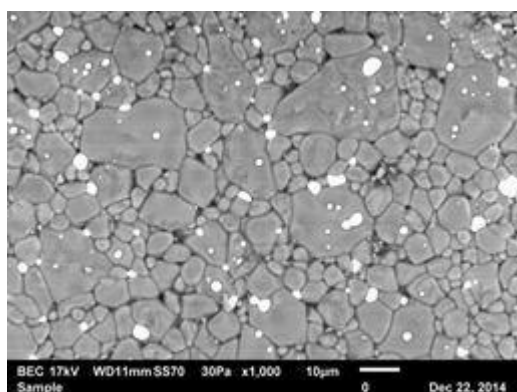


Рисунок 2 - Керамика ZTA-1 (более 3 % мас.  $\text{ZrO}_2$ )

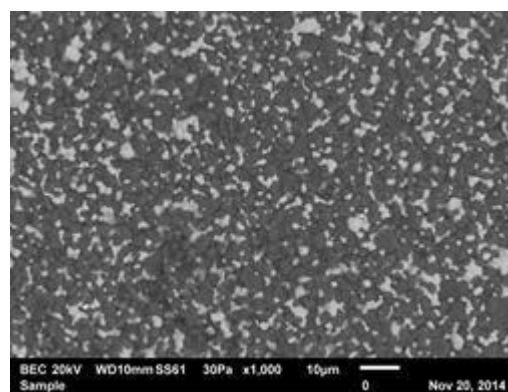


Рисунок 3 - Керамика ZTA-4 (более 20 % мас.  $\text{ZrO}_2$ )



Удельная поверхность порошка шихты оказывает существенное влияние на стойкость керамики к износу, причем для алюмоциркониевой керамики кривая зависимости, приведенная на рис. 4, более пологая, чем для алюмооксидной.

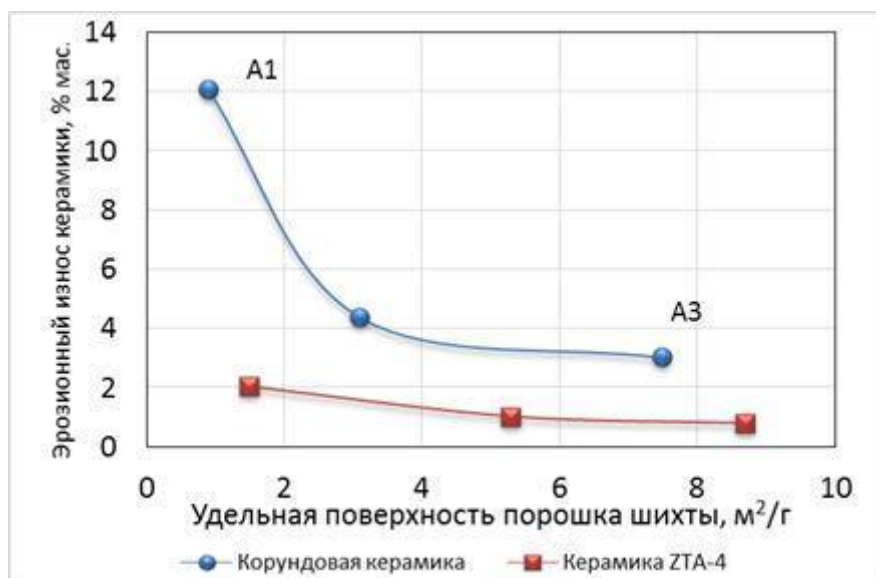


Рисунок 4 - Зависимость эрозионного износа керамики от удельной поверхности шихт

Для алюмооксидной керамики снижение удельной поверхности шихты с 7,5 м<sup>2</sup>/г до 0,9 м<sup>2</sup>/г привело к увеличению износа керамических образцов в 4 раза, в то время как для алюмоциркониевой керамики состава ZTA-4 при уменьшении удельной поверхности шихт с 9,7 до 1,3 м<sup>2</sup>/г износ образцов увеличился в 2,55 раза. Это можно объяснить большей чувствительностью керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к действию абразива, инициирующему на поверхности образцов сеть быстро распространяющихся по зернам трещин, а также выкрашивание зерен, что способствует катастрофическому износу материала. В алюмоциркониевой керамике зерна диоксида циркония частично или полностью блокируют распространение трещин посредством различных механизмов упрочнения, и размер зерна оксида алюминия не имеет определяющего значения.

Микрофотографии поверхности образцов керамики составов ZTA-2, ZTA-3 ZTA-4 после износа приведены на рис. 5-7.

При возникновении трещин, образующихся при столкновении абразивных частиц с поверхностью керамики, по мере углубления трещин происходит отделение частиц материала от поверхности. Из рисунков видно, что образец алюмоциркониевой керамики с самым низким содержанием ZrO<sub>2</sub> (рис. 5) имеет более рыхлую и пористую структуру, с пустотами по границам зерен, а образец с самым высоким содержанием диоксида циркония (рис. 7) – более плотную, что свидетельствует о большей стойкости образцов с повышенным содержанием ZrO<sub>2</sub> к эрозионному износу.

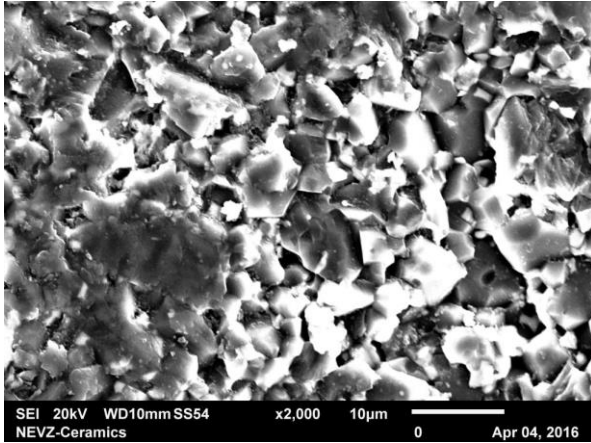


Рисунок 5 - Поверхность образца керамики ZTA-2 после испытаний на износ (0,6 МПа, 600 с)

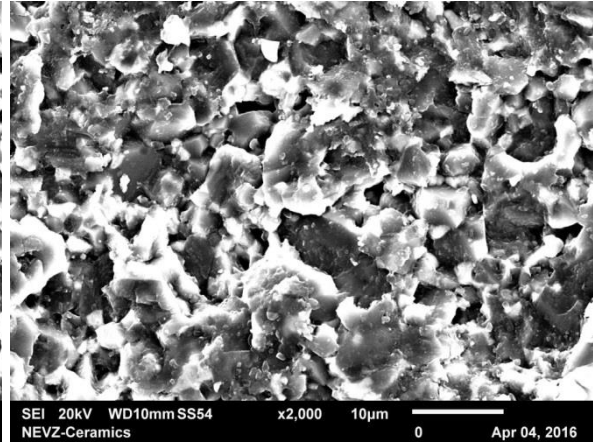


Рисунок 6 - Поверхность образца керамики ZTA-3 после испытаний на износ (0,6 МПа, 600 с)

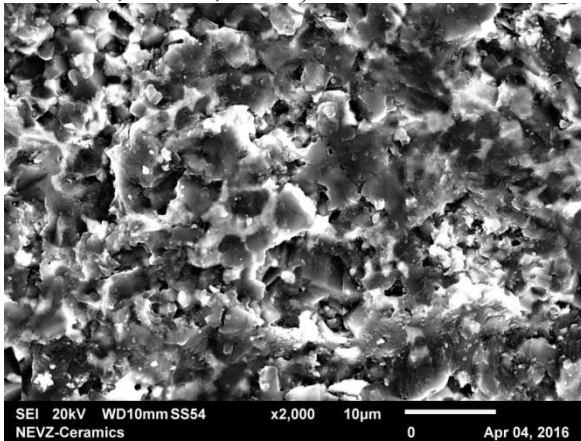


Рисунок 7 - Поверхность образца керамики ZTA-4 после испытаний на износ (0,6 МПа, 600 с)

Таким образом, в работе установлено, что свойства алюмоциркониевой керамики существенно повышаются при увеличении содержания диоксида циркония, а также при увеличении удельной поверхности керамических шихт. Стойкость к эрозионному износу возрастает в 4 раза при увеличении содержания диоксида циркония от 0 до 30 % мас. Увеличение удельной поверхности шихты с  $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$  для алюмооксидной керамики привело к снижению износа керамических образцов в 4 раза, в то время как для алюмоциркониевой керамики состава ZTA-4 при увеличении удельной поверхности с  $1,3$  до  $9,7 \text{ м}^2/\text{г}$  износ образцов снизился только в 2,55 раза.

Анализ микроструктуры поверхности образцов после воздействия эрозионного износа в течение 600 с показал, что образцы с повышенным содержанием диоксида циркония имеют меньше микроструктурных дефектов и пустот на границах зерен.

#### Список литературы

1. Eugene Medvedovski. Wear-resistant engineering ceramics. // Wear. – 2001. - 249. - P. 821–828.

2. М.С. Болдин, Н.В. Сахаров, С.В. Шотин и др. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания, для трибологических применений. // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2012. - № 6 (1). – С. 32-37.
3. L. Zych, R. Lach, K. Haberko, P. Rutkowski, B. Trybalska, J. Piekarczyk. The effect of nanometric zirconia particle additives on microstructure and mechanical properties of dense alumina. // Processing and Application of Ceramics. – 2009. - 3 [3]. - P. 131–135.
4. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Машиностроительная керамика. – СПб: Изд-во СПбТУ, 1997. – 726 с.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРОНИЦАЕМЫМИ ТОНКИМИ ПОРАМИ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ

*К.С. КАМЫШНАЯ<sup>1</sup>, Т.А. ХАБАС<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

E-mail: ksenia@tpu.ru

### DEVELOPING OF POROUS CERAMICS ON THE BASE OF ZIRCONIA OXIDE WITH THIN AND PERMEABLE PORES BY CRYSTALLISATION OF ORGANIC ADDITIVE METHOD

*K.S. KAMYSHNAYA, T.A. KHABAS*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

E-mail: ksenia@tpu.ru

*Annotation.* In this paper porous ceramics on the base of ZrO<sub>2</sub> nanopowders and micropowders has been developed by freeze-casting method. An zirconia/urea slurry was frozen in mold and dehydrated in CaCl<sub>2</sub> at room temperature. This simple process enabled the formation of porous ceramics with highly aligned pores as a replica of the urea crystals. The samples showed higher porosity of 47,9%. In addition these materials could be used as membrane for air cleaning.

**Введение.** Пористая керамика широко используется с 1950-х годов и в настоящее время имеет широкий спектр применения в различных областях [1,2]. Наибольший спрос имеет керамика на основе тугоплавких оксидов и в частности керамика на основе ZrO<sub>2</sub>. Керамика на основе данного оксида имеет высокие физико-химические свойства (прочность, химическая стойкость, трещиностойкость и т.д.). Керамика из диоксида циркония может использоваться, в частности, в качестве мембран для очистки воздуха от опасных для организма частиц (менее 5 мкм). Существует большое разнообразие способов получения пористой керамики, но все они имеют существенный недостаток – невозможность регулирования морфологии пор. Решить данную проблему возможно применением метода кристаллизации органической добавки в суспензии за счет изменения температуры [3,4]. Данный способ позволяет не только регулировать морфологию пор в образце, но и не загрязняет образец примесями от выгорающей добавки. Цель данной работы заключалась в разработке метода получения пористой керамики на основе

порошков  $ZrO_2$  различной размерности с применением органического порообразователя.

**Материалы и методы.** Для получения пористой керамики использовался порошок оксида циркония двух видов: микронный порошок (средний размер частиц 0,23 мкм, производство «Чепецкий механический завод», Россия), нанопорошок (средний размер частиц 30 нм, производство «Северский химический комбинат», Россия). Удельная поверхность порошков определялась на анализаторе удельной площади поверхности и размеров пор Quantachrome Nova-2200-е. Порошки смешивались в массовом соотношении 50:50 в шаровой мельнице с циркониевым барабаном и шарами. Для сравнения готовились образцы из 100% микронного и нанопорошков. Морфология и состав нанопорошков исследовались при помощи растрового электронного микроскопа JEOLJSM-7500FA. Для получения пористой керамики использовалась суспензия карбамида, приготовленная растворением гранул карбамида в горячей воде ( $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в массовом соотношении 2:1 (карбамид и вода, соответственно). Перспективность использования карбамида заключалась в возможности получения тонких кристаллов (в виде игл) карбамида при кристаллизации. Поведение кристаллов карбамида при нагревании изучалось методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH. Образцы формовались методом литья в условиях резкого изменения температуры. Схема процесса представлена на рис.1. Для осуществления процесса кристаллизации и мгновенного изменения температуры на дне формы (для образования вытянутых кристаллов в одном направлении) была разработана сложная форма. Дно формы было выполнено из металла (теплопроводность  $197\text{ Вт}/(\text{м}\cdot^{\circ}\text{C})$ ), стенки формы были выполнены из полиуретана (теплопроводность  $0,315\text{ Вт}/(\text{м}\cdot^{\circ}\text{C})$ ). В данной форме мгновенное изменение температуры шликера достигалось только на дне формы за счет сочетания материалов с различной теплопроводностью. Для достижения постепенного охлаждения шликера от дна формы к поверхности, стенки и верхняя часть формы изолировалась от внешней среды при помощи тонкой пленки. Сушка образцов производилась в эксикаторах над гранулами хлорида кальция для удаления лишней влаги. Полученные образцы спекались при температуре  $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагрева  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов.

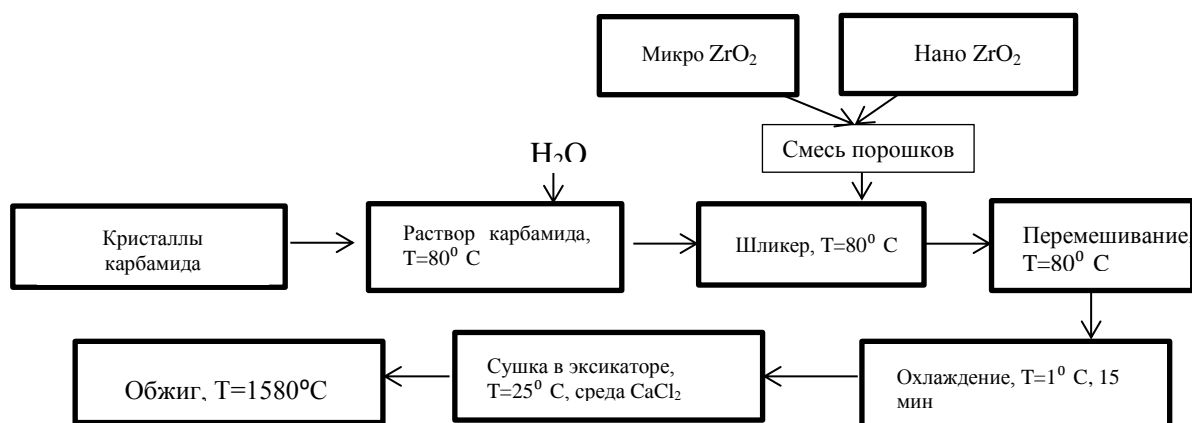


Рисунок 1 - Схема получения пористой керамики методом кристаллизации выгорающей добавки

**Результаты и обсуждения.** Для исследования процессов, протекающих в образцах при нагревании кристаллов карбамида, была проведена дифференциально-сканирующая калориметрия игольчатых кристаллов карбамида, образующихся в результате эксперимента (рис.2). Вид кривой ДСК свидетельствует о том, что при нагревании протекает сложная эндотермическая реакция. На кривой потери массы фиксируется две ступени. Первая ступень характеризуется большей потерей массы (49,06%), чем вторая (44,58%). Первая потеря массы происходит в диапазоне температур от 130 до 256<sup>0</sup>С за счет того, что при нагревании от 130<sup>0</sup>С до 150<sup>0</sup>С происходит плавление карбамида, а от 232<sup>0</sup>С до 256<sup>0</sup>С образуется биурет (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> или (H<sub>2</sub>NCO)<sub>2</sub>NH) с одновременным выделением аммиака.

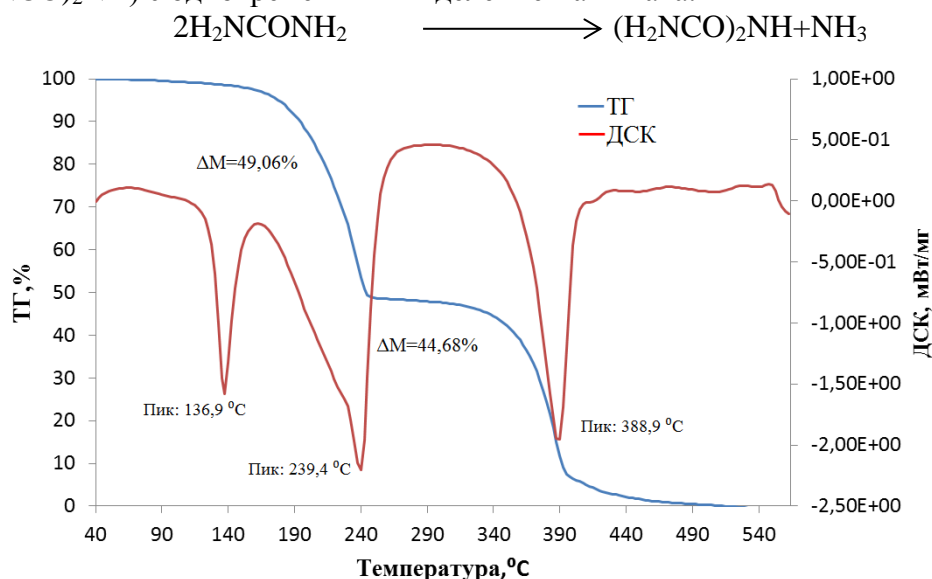


Рисунок 2 - Кривые ДСК и ТГ игольчатых кристаллов карбамида, полученных в условиях эксперимента

Вторая потеря массы при полном разложении карбамида связана с выделением изоциановой кислоты (HNCO) в интервале температур от 365 до 405<sup>0</sup>С [5].

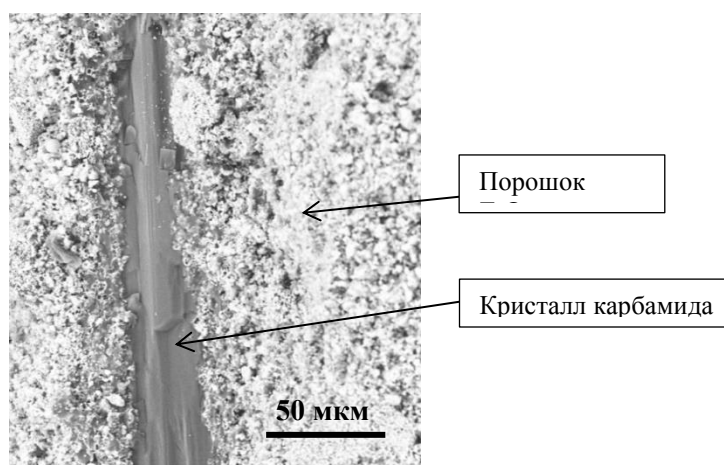


Рисунок 2 - Фото необожжённого образца состава 50 мас.% нанопорошка ZrO<sub>2</sub> и 50 мас.% микронного порошка ZrO<sub>2</sub>

Для исследования образовавшихся кристаллов карбамида в образцах, были сделаны срезы необожженных образцов.

Поры, образовавшиеся после удаления кристаллов карбамида, имеют вытянутую форму (рис.3а). Длина каналов достигает 5 мм, ширина пор колеблется от 0,2 до 200 мкм (рис.3б).

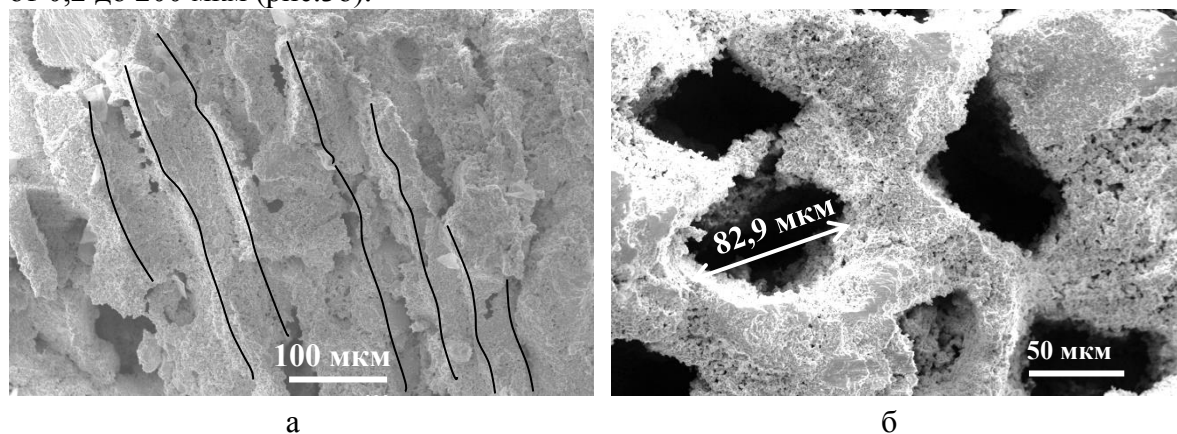


Рисунок 3 - Фото обожженного образца состава 50 мас.% нанопорошка  $ZrO_2$  и 50 мас.% микронного порошка  $ZrO_2$  (а-вид сбоку, б- вид сверху)

Каналы распределяются равномерно по всему объему керамики, при этом образовавшиеся поры имеют плотно спеченные перегородки. Общая пористость образца, состоящего из смеси порошков составляет 47,90 – 48,5%.

**Заключение.** Использование метода кристаллизации органической добавки в шликере позволяет получать керамику с тонкими проницаемыми порами и общей пористостью около 48%. Варьированием состава порошка, температуры суспензии, количества карбамида в растворе и формы для литься можно получать керамику с заданным уровнем пор и их морфологией. Полученные в ходе эксперимента образцы имеют размер пор от 0,2-200 мкм, что позволяет использовать керамику данного вида для очистки газов от крупных и мелких частиц (до 0,5 мкм).

#### Список литературы

1. Nettleship I. Applications of porous ceramics//Key Eng Mat. – 1996. –V 122–1. – P. 305–324.
2. Zhu X.L., Su X.J. Porous ceramics materials//China Ceram. – 2000. -V 36(4). P. 36–39.
3. Sujith Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran. A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores// Journal of the European Ceramic Society. – 2013.-V 33-10. – P. 1929-1934.
4. Lei Qian, Haifei Zhang. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials// Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2011. –V 86-2. P.172-184.
5. Кулиш О.Н., Кужеватов С.А., Бородина Е.В., Куценко Е.В. Перспективы развития технологии некаталитической очистки дымовых газов от очистки азота//Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. - №3 С.49-54.

## ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КРАСКИ

*Е.Ю.ЛЕБЕДЕВА<sup>1</sup>, Ю.Е.АЛЕКСЕЕВСКАЯ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

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

## THE MAGNESIUM-CONTAINING ADDITIVES INFLUENCE ON THE FIRE-PROTECTIVE PROPERTIES OF COMPOSITE SILICATE PAINT

*E.Y.LEBEDEVA<sup>1</sup>, Y.E.ALEKSEEVSKAYA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

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

*Abstract.* The composition of one-packing silicate paint on the basis of liquid glass modified by hydromagnesite in number of 5,5%, including inactive filler in the form of talc and chalk, zinc oxide as a hardener, and an active silica component. Liquid glass compositions with usage hydromagnesite was received. They improved fire-resistive characteristics. Established that these samples have a maximum weight loss and coefficient of expansion that is caused by the hydromagnesite structure.

В настоящее время актуальной проблемой в промышленном и гражданском строительстве является разработка эффективных защитных и защитно-декоративных покрытий. Современные лакокрасочные покрытия должны обладать не только определенными функциональными свойствами, но и быть экологичными и пожаробезопасными. Обеспечение пожарной безопасности является одной из важнейших задач. Применение широко распространенных акриловых и различных вододисперсионных красок не отвечает данным требованиям, так как при пожаре данные покрытия выделяют токсичные вещества. Поэтому особенно актуальными являются разработки красок неорганической природы, в частности, силикатных композиций на основе жидкого стекла [1-3].

Основу силикатных красок составляет калиевое или натриевое жидкое стекло, которое имеет способность к вспучиванию при нагреве, что предопределяет его как потенциально эффективного пленко- и каркасообразующего компонента огнезащитных покрытий. При температурах свыше 200 °С жидкое стекло образует пену, которая является барьером для распространения огня и защиты поверхности материала. В состав краски входит комплекс минеральных пигментов и наполнителей, содержание которых достигает 30-40%, что снижает вспенивающую способность композиции. Введение в состав дополнительных компонентов, несущих функцию антипиренов, позволяет улучшить огнезащитные свойства готовой краски.

Цель данной работы – установить влияние магнийсодержащих добавок в виде брусита ( $Mg(OH)_2$ ), магнезита ( $MgCO_3$ ) и гидромагнезита ( $Mg_5[CO_3]_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ) на огнезащитные свойства силикатной композиционной краски.

По результатам ранее проведенных исследований установлен базовый состав однокомпонентной силикатной краски, включающий калиевое жидкое стекло, цинковые белила, аэросил, мел и тальк. Разработанная композиционная силикатная краска является одноупаковочной, что упрощает ее использование и не требует



дополнительного смешивания компонентов, как в случае двухупаковочной краски (порошок и жидкое стекло). В качестве отвердителя краска содержит цинковые белила и дополнительно введенный аэросил, который обеспечивает протекание реакций силикатизации. При разработке огнезащитных покрытий силикат магния (талък -  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) заменили на выбранные магнийсодержащие компоненты. Составы исследуемых композиций приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Компонентный состав жидкостекольных композиций

Обозначение состава	Количество жидкого стекла, мас. %	Содержание наполнителей, мас. %				Содержание антипирена, мас. %		
		ZnO	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Талък	Брусит	Маг-незит	Гидро-магнезит
СК	70,00	6,00	18,45	0,05	5,50	–	–	–
СК-Б	70,00	6,00	18,45	0,05	–	5,50	–	–
СК-М	70,00	6,00	18,45	0,05	–	–	5,50	–
СК-ГМ	70,00	6,00	18,45	0,05	–	–	–	5,50

Процесс получения силикатной краски проводили в гомогенизаторе, в который загружали «сухую» часть компонентов и перемешивали до однородного состояния. «Сухая» часть включает аэросил, цинковые белила (ГОСТ 202-84), мел (ГОСТ 12085-88), талък (ГОСТ 21234-75). Затем в смесь добавляли калиевое жидкое стекло с модульным отношением 2,6–3,3 (ГОСТ 13078-81), разбавленное перед испытанием до плотности 1,35-1,4 г/см<sup>3</sup> и жидкостекольную композицию перемешивали в течение 10-15 мин. Рабочий раствор силикатной краски пропускали через сито для удаления не промешавшихся конгломератов. После гомогенизации краска помещалась в закрытую тару.

Технологические свойства разработанных составов определяли по ГОСТ 18958-73. В таблице 2 представлены данные по некоторым технологическим характеристикам полученных красок: укрывистость, степень меления и водородный показатель. Согласно которым было установлено, что все составы отвечают требованиям ГОСТа.

Таблица 2 - Технологические свойства жидкостекольной композиции

Обозначение состава	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Степень меления, баллы	pH композиции
СК	226,00	0	9,40
СК-Б	234,10	0	11,17
СК-М	282,30	0	11,20
СК-ГМ	330,08	0	11,90

Сравнительный анализ вспенивающей способности исследуемых композиций проводили по значению коэффициента вспенивания и потерям массы образца при нагреве. Определение коэффициента вспенивания проводили на прессовках из порошка, полученного высушиванием и измельчением плёнки жидкостекольной композиции. Значения коэффициентов вспенивания рассчитывали по соотношению объёма образца до и после вспенивания (табл. 3). Зависимости потери массы от времени выдержки образцов при температурах 750 и 950 °С представлены на рис. 1.

Таблица 3 - Характеристика вспенивающей способности композиции

	Значения коэффициентов вспенивания при температурах, %					
	750 °С			950 °С		
	10 мин	30 мин	60 мин	10 мин	30 мин	60 мин
СК-Б	0	1,85	2,78	1,85	6,2	11,1
СК-М	0	2,27	2,27	4,5	18,1	24
СК-ГМ	15,1	37,8	50,7	114,6	125,8	151,1

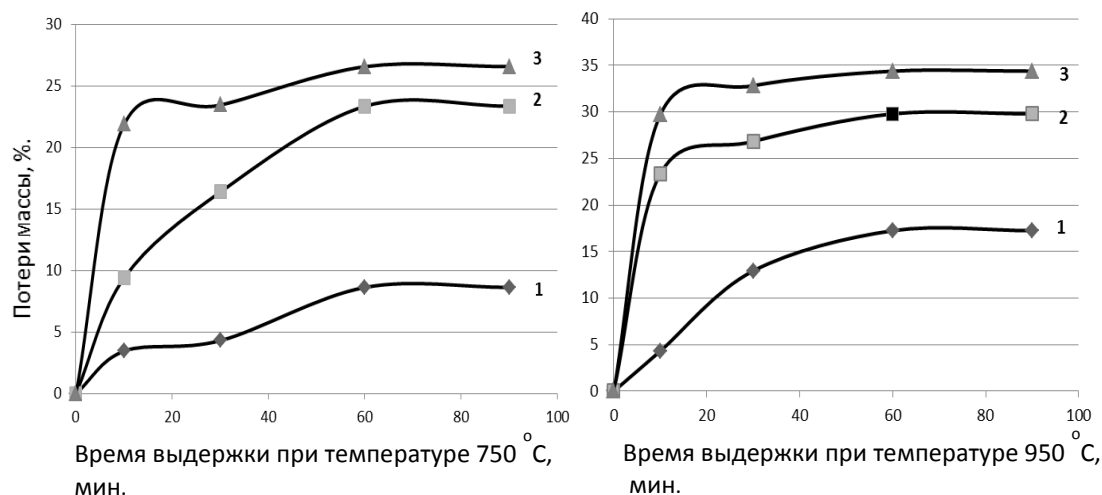


Рисунок – 1. Зависимость потерь массы композиции от времени выдержки при 750 °С и 950 °С с компонентом: 1 – с бруситом; 2 - с магнезитом; 3 – с гидромагнезитом

Экспериментальным путем установлено, что максимальные потери массы и максимальный коэффициент вспенивания имеют образцы с магнийсодержащим компонентом в виде гидромагнезита в количестве 5,5 мас.%. Данный факт объясняется особенностями структуры гидромагнезита. По укрывистости и степени меления все исследуемые составы соответствуют требованиям. Таким образом, покрытия, полученные на основе жидкостекольной композиции, включающей жидкое стекло, цинковые белила, аэросил, мел и гидромагнезит в качестве антипирена, являются термостойкими вспучивающимися и могут быть рекомендованы в качестве огнезащитных красок.

#### Список литературы

1. Loganina, V.I. Polymer silicate paints for interior decorating // Contemporary Engineering Sciences. – 2015. – № 8, Issue 1-4. – P. 171-177.
2. Shinkareva, E.V., Lazareva, T.G., Bychko, G.V. Flow properties of silicate paints for decorating glass articles Glass and Ceramics. – 2004. – №. 61. Issue 3-4. – P. 96-98.
3. Альменбаев М.М., Карменов К.К., Ельчугин А.В., Серков Б.Б. Пожарная опасность деревянных строительных конструкций с лакокрасочными материалами // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. –2013. – № 2. – С. 17-22.

## ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ СУГЛИНКОВ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

*М. МАМАТОВ<sup>1</sup>, А.Е. АБАКУМОВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

E-mail: [abakumov@tpu.ru](mailto:abakumov@tpu.ru)

## WAYS OF QUALITY IMPROVING OF THE CERAMIC BRICKS MADE FROM NOVOSIBIRSK REGION RAW CLAY MATERIALS

*M.MAMATOV, A. E. ABAKUMOV*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

E-mail: [abakumov@tpu.ru](mailto:abakumov@tpu.ru)

*"Likolor" plant is leading enterprises of the Novosibirsk region for the production of ceramic facing bricks. The research is conducted on the technological aspects of this factory to ensure the stability of quality indicators for different batches of products.*

Качество керамического кирпича определяется по соответствию марки на прочность и морозостойкость, а также по внешнему виду. Практически на все показатели качества керамического кирпича влияют процессы, связанные с объемными деформациями полуфабриката в процессе производства. Усадочные явления определяют не только размеры и форму, но и характер микро- и макродефектов керамического черепка, что влияет на прочностные характеристики и морозостойкость продукции. Исследования технологических аспектов проводились на заводе "Ликолор", ведущем предприятии Новосибирской области по выпуску лицевого керамического кирпича, для обеспечения стабильности показателей качества у различных партий выпускаемой продукции.

Объемные деформации сопровождающиеся изменением линейных размеров полуфабриката характерны для этапов экструзионного формования, сушки и обжига строительной керамики. Конечные размеры продукта будут зависеть от:

- фактического профиля поперечного сечения калибровочной рамки;
- величины упругой экспансии бруса по выходу бруса из зоны калибрации;
- возможной деформации пластичного бруса при операциях транспортировки, резки и погрузочных операций;
- возможной деформации под собственным весом (весом садки) по механизму пластической деформации на этапе сушки и при достижении пиропластического состояния на этапе обжига;
- величины воздушной усадки на этапе сушки;
- величины огневой усадки при спекании на этапе обжига.

Совокупность всех деформационных явлений при проведении технологического процесса определяет конечные характеристики продукта, которые должны соответствовать требованиям ГОСТ 530-2012 по критерию правильности геометрической формы и соответствию основных геометрических размеров.

Работа по прогнозированию величины общей усадки осложняется тем, что в реальные значения деформации на отдельных технологических участках могут колебаться в пределах некоторого интервала. Следует учитывать, что фактически может наблюдаться различия в деформационных явлениях отдельных зон изделий

(например периферийных и внутренних слоёв изделий), а так же различия в условиях спекания за счет особенностей садки.

При оценке фактических показателей готовой продукции требуется учесть совокупность всех технологических факторов приводящих к объемным деформациям [1].

Основным фактором влияющим на соответствие размеров и формы выпускаемой продукции, является номинальный размер и профиль калибровочной рамки который учитывает номинальную усадку для каждого типа масс и особенности локальных деформаций (трапециевидный профиль для компенсации деформационных явлений при раскатке и осадке, криволинейный профиль “ложковой” грани для компенсации прогиба либо раздутия бруса в центральной зоне).

Фактическая величина упругой экспансии зависит от рабочего профиля формующей оснастки и калибровочной рамки, совокупности местных сопротивлений формующей оснастки с учетом регулирования положения “тормозов” и степени износа отдельных деталей. На величину упругой деформации влияет “жесткость” массы зависящая от влажности и шихтового состава, а так же давление формования и глубина вакуумирования. *В среднем по отрасли величина упругой деформации составляет от 0 до 1,2%*, при этом желательно обеспечить минимальное значение упругого расширения бруса, для снижения образования микродефектов структуры бруса [2].

Деформационные явления бруса в пластичном и пиропластичном состоянии являются весьма нежелательными в технологии строительной керамики. Для устранения последствий данных деформаций принимают компенсационные меры по соответственному изменению формы номинального калибровочного профиля. Компенсационные приемы имеют существенный недостаток выражающийся в формировании градиентов плотности бруса, что может приводить к различию в интенсивности усадочных явлений в различных зонах изделия. Более перспективными являются мероприятия по увеличению жесткости бруса, либо выравнивания скоростей истечения бруса за счет оптимизации формовочной оснастки и методики контроля и управления системой регулируемых тормозов. *В среднем по отрасли величина деформационных явлений у пластичных и пиропластичных явлений составляет от 0 до 3%*, особенно такие деформационные явления характерны для высокопустотных и крупноформатных изделий.

Величина воздушной усадки зависит от технологических свойств шихты (минеральный и гранулометрический состав, использование корректирующих добавок), формовочной влажности, степени гомогенизации шихты, глубины вакуумирования, давления формования, однородности истечения отдельных зон бесконечного бруса, тепло-тепловлажностного режима сушки и т.). *По отрасли величина воздушной усадки может составлять от 4 до 12% (средние значения 5-6%)*. При этом в зависимости от изменения исходных параметров величина воздушной усадки может отличаться на 1-2 процентных пункта от среднего значения на предприятии. Так к увеличению величины воздушной усадки приводит увеличение формовочной влажности, уменьшение количества песчаной фракции в составе шихты, снижение давление формования, более мягкий режим сушки.

Величина огневой усадки зависит от огневых свойств шихты, температурного режима обжига, плотности сырца, остаточной влажности сырца, особенностей

аэродинамического режима и градиента температуры внутри печи. По отрасли величина огневой усадки может составлять от 0 до 5% (средние значения 0 -1 %). Величина огневой усадки прямо связана с полнотой протекания необратимых физико-химических процессов при обжиге и коррелирует с величиной водопоглощения, которое прямо характеризует величину открытой пористости и косвенно характеризует степень спекания. При этом в зависимости от изменения исходных параметров величина огневой усадки может отличаться на 0-2 процентных пункта от среднего значения на предприятии. Так к увеличению величины огневой усадки приводит увеличение как максимальной температуры обжига, так и времени выдержки при заданных температурах. Превышение остаточной влажности сырца может привести к явлению пережога, за счет сдвига температурных интервалов протекания основных физико-химических процессов. На полноту спекания оказывает существенное влияние условия конвективного теплообмена между дымовыми газами и поверхностью изделий в садке на печных вагонетках, а также интенсивность и время излучения факела горелок на стенки пакетов садки.

Для выяснения причин аномального отклонения размеров продукции, от средне-статистических значений необходимо отследить по данным ОТК и архивам системы АСУТП следующие технологические значения:

- Соответствие состава шихты заданным пропорциям;
- Отклонения гранулометрического состава глинистого сырца;
- Изменения в плане добычи глинистого сырца в карьере;
- Изменения в работе оборудования участка массоподготовки;
- Изменение формовочной влажности;
- Изменение давления формования;
- Изменения величины вакуумирования;
- Правильность номинальных размеров калибровочной рамки;
- Изменение массы и плотности сырца по пенетрометру;
- Изменения в тепло-влажностном режиме сушки;
- Изменение остаточной влажности;
- Изменение величины воздушной усадки;
- Изменение температурного и аэродинамического режима обжига;
- Изменение величины огневой усадки (в том числе и в зависимости от места нахождения контролируемого образца в садке).

Предложенные рекомендации были реализованы в действующей системе технологического контроля предприятия.

#### **Список литературы**

1. Лотов В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006.-202 с.
2. Погребенков В. М. Абакумов А. Е. , Марков К. В. , Горбатенко В. В. Пути улучшения структуры бруса при пластическом формовании керамического кирпича. Строительные материалы. - 2011 - №. 2

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДЕЗАГРЕГИРОВАНИЯ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

*С.А. ШАХОВ, Е.В. РОГОВА, Н.Ю. НИКОЛАЕВ*

Сибирский государственный университет путей сообщения

E-mail: [nikolaevh13@mail.ru](mailto:nikolaevh13@mail.ru)

## FACTORS AFFECTING TO ULTRASOUND DISAGGREGATION OF DISPERSE POWDERS

*S.A. SHAKHOV, E.V. ROGOVA, N.U. NIKOLAEV*

Siberian Transport University

E-mail: [nikolaevh13@mail.ru](mailto:nikolaevh13@mail.ru)

*Annotation.* Sonication is a traditional method of the disaggregation of disperse powders. However, this method is not provide the required efficiency of the disaggregation, that seeing inadequate information of the factors affecting ultrasound disaggregation. Therefore, this study is allows to increase a degree of the milling for modifier of the materials structure. The work is devoted to factors affecting ultrasound disaggregation of disperse powders. It is prove the influence of the movement factor by disperse powders. The result of the experiment, obtained in photosedimentometer, and results of the calculations to determine influence of the movement factor. The paper was studied acoustic streams in a fluid, resulting of the cavitation.

**Введение.** Развитие современного материаловедения в значительной мере связывают с прогрессом в области нанотехнологий. Переход к использованию наносистем и нанотехнологических подходов при разработке качественно новых видов материалов, в том числе и строительных, может в значительной степени повысить их конструкционные свойства: прочность, термическую и химическую стойкость, износостойкость, более высокую вязкость разрушения, т. е. увеличить эксплуатационный период.

В качестве модификаторов в строительном материаловедении могут быть использованы нано- и ультрадисперсные материалы как природного происхождения, например, минералы: шунгит, монтмориллонит, смектиты, палыгорскит, хризотил, так и специально приготовленные порошки [1-3]. Однако с точки зрения практического применения использование нанопорошков в качестве нанодисперсных модификаторов (НДМ) затруднено тем, что в большинстве своем они консолидированы в достаточно плотные агрегаты.

Одним из перспективных путей тонкого диспергирования и дезагрегации дисперсной фазы является использование ультразвуковой кавитации. Хотя в настоящее время кавитационные технологии достаточно широко применяются в промышленности, тем не менее, факторы, влияющие на эффективность разрушения частиц и агрегатов, в настоящее время еще недостаточно изучены.

**Цель работы:** выполнить оценку влияния скорости образующихся при кавитационном взрыве акустических течений на процесс дезагрегации порошков.

**Результаты.** Рассмотрены акустические потоки в жидкости, возникающие в результате кавитации и обеспечивающие интенсификацию массопереноса. Показано, что фактор соударений наряду с разрушением частиц порошка за счет энергии, освобождающейся при захлопывании кавитационных микропузырьков, может влиять на разрушение агрегатов. Расчетным путем получены данные об

эффективности влияния крупномасштабных акустических течений на дисперсный состав порошка.

Существует ряд представлений о механизме ультразвукового диспергирования, согласно которым разрушение частиц порошка происходит за счет энергии, освобождающейся при захлопывании кавитационных пузырьков [4-6]. Теоретическая прочность оксидов, определенная по формуле Гриффитса, составляет  $10^4 - 10^5$  МПа [7]. Принимая значение давления в центре захлопывающегося кавитационного пузырька в пределах  $10^2 - 10^3$  МПа [6], а, также учитывая, что центр захлопывания находится не на поверхности твердой частицы, а на некотором расстоянии от нее, можно сделать вывод, что напряжение, прилагаемое к частице порошка оксида, будет на два – три порядка ниже его теоретической прочности.

Поэтому, несмотря на то, что прочность реальных материалов из-за дефектности структуры частиц значительно ниже теоретической, величина энергии кавитационного взрыва будет, как правило, все-таки недостаточна для разрушения частиц, обладающих низкой степенью дефектности. Таким образом, причиной разрушения частиц и агрегатов может быть не только кавитационный взрыв.

Другим фактором, влияющим на процесс разрушения частиц и агрегатов, могут являться возникающие при кавитации акустические течения. Под действием акустических потоков, образующихся в объеме жидкости, возникающих в стадии микровзрыва кавитационного пузырька, в его окрестностях происходит движение и соударение частиц и агрегатов. Считается [5,6,8], что большее влияние на этот процесс будут оказывать крупномасштабные акустические течения, так как они охватывают большой объем среды, чем мелкомасштабные.

К крупномасштабным вихрям относят экартовские и релеевские течения. Экартовские течения возникают в свободном неоднородном поле во всем объеме среды, где происходит наибольшее поглощение энергии звуковой волны. Скорость таких течений пропорциональна квадрату амплитуды колебательной скорости и может быть определена из выражения, приведенного в работе [8]:

$$V = \begin{cases} V_0 \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{r^2}{r_1^2} \right) - \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{r_1^2}{r_0^2} \right) \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) - \ln \frac{r_1}{r_0} \right] & \text{при } 0 < r < r_1 \\ -V_0 \left[ \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{r_1^2}{r_0^2} \right) \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) + \ln \frac{r}{r_0} \right] & \text{при } r_1 < r < r_0 \end{cases} \quad (1)$$

где  $r_0$  - радиус цилиндрической трубы,  $r_1$  – радиус акустического пучка,  $V_0$  – колебательная скорость может быть определена как:  $V_0 = \frac{B r_1^2 \rho}{2\mu}$ .

где  $\rho$  - плотность среды,  $B$  – константа,  $\mu$  - коэффициент сдвиговой вязкости.

Особенностью релеевских течений является их двухмерность и независимость их скорости от вязкости среды [6,8]. Последняя может быть определена по формулам:

$$V_x = \frac{3V_0^2}{16c} \sin 2kx \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\eta}{\eta_1} \right)^2 \right], \quad (2)$$



$$V_y = -\frac{3V_0^2}{16c} k y_1 \cos 2kx \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\eta}{\eta_1} \right) - \left( 1 - \frac{\eta}{\eta_1} \right)^3 \right], \quad (3)$$

где  $k = \omega/c$ ,  $\eta = y/\delta$ ,  $\eta_1 = y_1/\delta$ ,  $\delta$  - толщина акустического пограничного слоя:  $\delta = \sqrt{2\nu/\omega}$ ,  $\nu = \mu/\rho$  - коэффициент кинематической вязкости.

Следует отметить, что интенсивность и скорость как экартовых, так и релеевских течений тем больше, чем больше потери акустической энергии в среде. При этом не имеет значения, связан ли механизм потерь с вязкостью среды или с химической реакцией, релаксацией или обусловлен неоднородностью среды (пузырьки газа, кавитационная область), важна лишь необратимость потерь энергии и импульса акустической волны [6].

Скорость частиц дисперсной фазы будет определяться в свою очередь скоростью соответствующих потоков. Оценка, выполненная с использованием уравнений (1-3) и методик, предложенных в работах [9, 10] для частиц порошка размером 0,1; 0,01; 0,001 мм показала, что скорость микроструй жидкости  $v$ , радиус которых по порядку величины соответствует минимальному радиусу кавитационных пузырьков, близка к скорости их захлопывания и достигает значений скорости звука в жидкости  $(1,5-2,0) \cdot 10^3$  м/с. Так как процесс соударения частиц весьма кратковременен, можно пренебречь потерей энергии на пластическую деформацию и приравнять работу разрушения к величине кинетической энергии частиц порошка, которую можно определить, используя формулу:

$$W_k = K \frac{mV^2}{2} C v 4\pi Rr, \quad (4)$$

где  $m$  - масса частицы порошка;  $v$  - скорость частицы порошка;  $C$  - концентрация;  $4\pi Rr$  - сечение потока.

Расчеты, выполненные для частиц порошка размером 0,1; 0,01; 0,001 мм, показали достаточность величины кинетической энергии для их разрушения в процессе соударений: возникающие при этом напряжения находятся в пределах  $10 - 10^3$  МПа, что соизмеримо с давлением, создающимся при взрыве кавитационного пузырька  $10^2 - 10^3$  МПа [6, 9]. Следовательно, вполне оправдано предположение, что наряду с энергией, освобождающейся при микровзрыве кавитационных пузырьков, фактор соударений частиц, движущихся под действием акустических течений, также может влиять на дезагрегацию высокодисперсных порошков.

### Выводы

1. Рассмотрены акустические потоки в жидкости, возникающие в результате кавитации и обеспечивающие интенсификацию массопереноса.
2. Показано, что причиной разрушения агрегатов может являться не только ударная волна, но и фактор движения и соударения частиц и агрегатов порошка под действием акустических потоков.
3. Эффективность разрушения частиц и их агрегатов в условиях кавитационного воздействия будет определяться давлением и скоростью акустических течений, создающихся в среде при взрыве кавитационного пузырька.

### Список литературы

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. – 2000. – V.48 – P. 1-29.
2. Лотов В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Известия ТПУ. – 2007. – т.311. – №3. – С. 84-88.
3. Фаликман В.Р. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве строительных материалов // Строительные материалы. – 2013. – №9. – С.77-81.
4. Шахов С.А. Применение ультразвука для интенсификации процессов формования (Обзор) // Известия вузов. Строительство. – 2007. – № 5. – С. 111-118.
5. Агранат Б.А., Гудович А.П., Нежевенко Л.Б. Ультразвук в порошковой металлургии. – Москва: Металлургия, 1986. – 168 с.
6. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. Москва: изд. Иностранной литературы, 1956. – 726 с.
7. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодисперсных минералов. Москва: Недра, 1981. – 380 с.
8. Кузовников Ю.М. Интенсификация процесса разделения эмульсий и суспензий в полях высокоинтенсивных моночастотных и широкополосных ультразвуковых колебаний: автореферат кандидата технических наук: 05.17.08 – Бийск: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2012. - 167 с.
9. Шахов С.А. Гагарин А.Е. Реологические характеристики дисперсных систем, обработанных ультразвуком // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С. 19-21.
10. Шахов С.А., Плетнев П.М. Управление структурной организацией дисперсных систем с помощью дискретно - импульсных энергетических воздействий // Конструкции из композитных материалов. – 2009. – № 4. – С. 70 – 74.

### ВЛИЯНИЕ СТЕКОЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ LTCC

Д.А. ПАШКОВ, В.М. ПОГРЕБЕНКОВ

Томский политехнический университет

E-mail: [pashk@tpu.ru](mailto:pashk@tpu.ru)

### INFLUENCE OF GLASS COMPONENT FOR SINTERING PROCESS OF LTCC COMPOSITE MATERIALS

D.A. Pashkov, V.M. Pogrebenkov

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [pashk@tpu.ru](mailto:pashk@tpu.ru)

*Annotation. In this work two BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-forming systems with different components content and similar properties were compared for using in LTCC materials. Glass-ceramics sintering characteristics and their phase composition were researched by hydrostatic weighing. Causes of the differences in properties of the composites based on two glasses were identified.*

**Введение.** На сегодняшний день производство многослойных керамических устройств, построенных на LTCC (low temperature co-fired ceramics) материалах, являются перспективной и ресурсоэффективной технологией. LTCC, или низкотемпературные материалы совместного спекания, обладают целым рядом уникальных свойств из-за своего композиционного строения:

- низкие температуры (ниже 1000°C) и высокая скорость режимов обжига;
- работа в ВЧ и СВЧ диапазоне;
- совместимость с низкотемпературными проводниками Ag, Au, Pd, Cu;
- возможность 3D-интеграции, пайка, сварка и другие технологии по посадке кристаллов;
- экономическая эффективность по сравнению с другими многослойными керамическими технологиями.

LTCC по своему строению являются композиционными материалами на основе стекла и керамики. Объединение достоинств и исключение недостатков в композиции позволяют получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками.

LTCC материалы были разработаны в США и получили широкое распространение в Европе, США и Японии. Композиционные материалы LTCC можно классифицировать на 2 группы: кристаллические стекла (ситаллы) с большим содержанием закристаллизованной фазы и композиции из стекла и кристаллической фазы. Со временем ситаллы проявили ряд недостатков для использования в СВЧ и перспективным направлением стали композиты и стекла и керамики. Наиболее распространенным кристаллическим наполнителем является корунд  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ввиду большой доступности и высокой чистоты глиноземистого сырья [1].

В зарубежных трудах исследовано большое количество стеклообразующих систем для LTCC: PbO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и др. На основании их анализа можно сделать выводы о многокомпонентности стеклообразующих составов (более 4 составляющих). Основным требованием к многокомпонентным стеклам является температура размягчения в диапазоне 850-900°C и низкое содержание оксидов, по которым могут идти потери в готовом композите (щелочные). При этом состав многокомпонентных стекол может быть переменным, поскольку большинство компонентов являются взаимозаменяемыми в малых количествах. Исследование влияния количественного содержания компонентов из одной группы стекол на свойства композиционных материалов LTCC на их основе является перспективной задачей.

Целью данной работы является синтез и установление закономерностей в изменении свойств композиционных материалов на основе корунда  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и двух стекол из системы BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> разного состава со схожими свойствами.

**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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 850-900°C;

- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла должен быть близок к ТКЛР корунда ( $\alpha = 5 - 6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

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. Были выбраны стекольные системы, обозначенные через Si-56 и Si-60, оксидные составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Оксидные составы стекол CAPS и CBS.

Оксиды в составе стекол	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZnO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
Содержание в стеклах Si-60, мас. %	60,00	20,00	1,00	10,00	6,00	3,00
Содержание в стеклах Si-56, мас. %	56,00	17,00	1,00	13,00	10,00	3,00

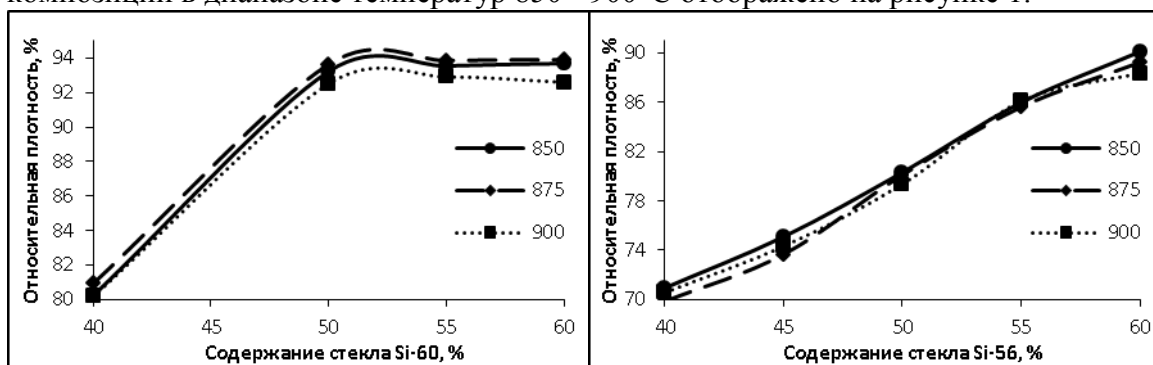
Свойства подобранных стекол были рассчитаны в компьютерной программе SciGlass на базе кафедры технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ: для стекла Si-56 – температура размягчения  $T_g=855,8^\circ\text{C}$ , ТКЛР  $\alpha=5,09 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon=5,24$ ; для стекла Si-60 – температура размягчения  $T_g=863,5^\circ\text{C}$ , ТКЛР  $\alpha=4,69 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon=4,86$ .

Варка стекла осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи вертикального типа при температуре 1430°C для обоих стекол. 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 стекол Si-56, Si-60 и глинозема был определен размер частиц на приборе ПСХ-2:  $d= 2,56 \text{ мкм}$  для кальцинированного глинозема;  $d= 3,7 \text{ мкм}$  для стекла Si-60,  $d= 3,9 \text{ мкм}$  для стекла Si-56. Истинная плотность стекол определялась пикнометрическим методом через вакуумирование в водном растворе и составила для стекла Si-56 –  $2,650 \text{ г/см}^3$ , для стекла Si-60 –  $2,486 \text{ г/см}^3$ .

Смешение компонентов композиции проводилось в планетарной мельнице с корундовыми шарами и футеровкой. Исходные порошковые материалы были взяты в соотношениях 40-60% стекла к 60-40% кальцинированного глинозема марки Nabalox с шагом в 5%. Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температурах 850, 875, 900°C с 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: для композиций со стеклом Si-56 усадка – 6,33-10,93%; водопоглощение – 0,48-8,34%; кажущая плотность – 2286-2687 кг/м<sup>3</sup>; для композиций со стеклом Si-60 усадка – 8,18-12,68%; водопоглощение – 0,23-3,88%; кажущая плотность – 2540 – 2844 кг/м<sup>3</sup>. Изменение относительной плотности композиций в диапазоне температур 850 - 900°C отобразено на рисунке 1.



а) б)  
Рисунок 1. Зависимость относительной плотности от содержания стекол в композициях в интервале температур 850-900°C: а) для композиций со стеклом Si-60; б) для композиций со стеклом Si-55

Стекла из которых были составлены композиции с корундом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладают схожими вязкостными характеристиками в диапазоне температур 850-900°C, однако композиционные материалы на их основе обладают различными свойствами после обжига. Композиции со стеклом Si-60 спекаются до 94% относительной плотности и 12,49% усадки, со стеклом Si-56 до 89% относительной плотности и 10,82% усадки. Если рассматривать спекание композиционных стеклокерамических материалов с позиции изменения вязкости стекла и стягивания частиц кристаллической фазы по жидкофазному механизму, то характеристики после обжига должны быть одинаковыми. Различия в свойствах композитов синтезированных на основе исследуемых стекол говорит о более сложном характере процесса спекания и размягчения стекла в целом.

Изменение огневой усадки композиций в диапазоне температур 850 - 900°C отобразено на рисунке 2.

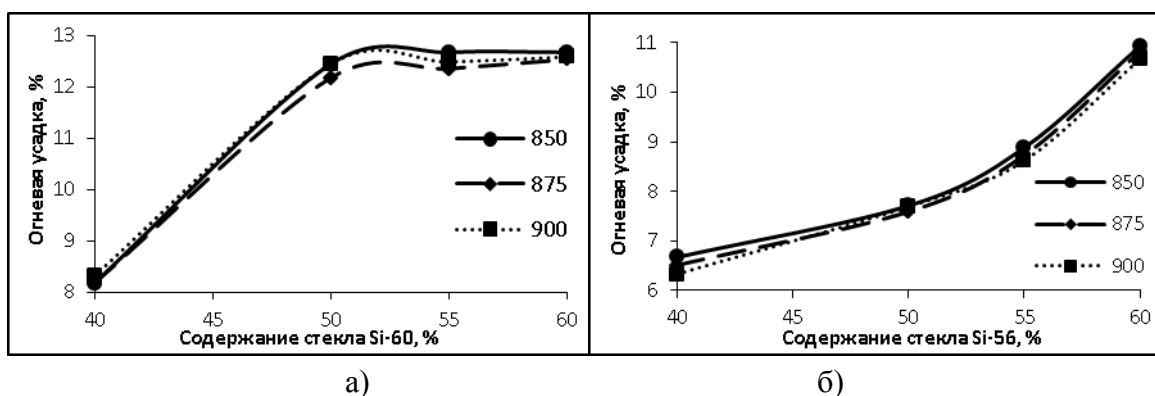


Рисунок 2. Зависимость огневой усадки от содержания стекол в композициях в интервале температур 850-900°C: а) для композиций со стеклом Si-60; б) для композиций со стеклом Si-55

**Выводы.** Физико-химические процессы, происходящие во время температурной обработки в композиционных материалах на основе стекла и керамического наполнителя, носят более сложный характер ввиду особенностей строения стекла. Стекло является веществом, находящимся в метастабильном состоянии, то есть полученным переохлаждением расплава, и при нагревании проявляет свойства жидкости: изменение вязкости; изменение поверхностного натяжения, смачивание и адгезию к граничащей кристаллической фазе. Однако при последующем охлаждении в стекле происходит не только снижение вязкости, но и проявляются особенности кристаллического характера: склонность к кристаллизации и изменение линейного расширения при температуре.

При размягчении стекла во время температурной обработки и изменении его вязкости начинается процесс жидкофазного спекания – расплав стекла смачивает и стягивает частицы корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  под действием сил поверхностного натяжения. Однако рассмотренный механизм на практике встречается крайне редко, и поскольку многокомпонентные стекла для ЛТСС являются легкоплавкими, то процесс жидкофазного спекания с большой вероятностью идет с растворением твердой фазы – корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом увеличивается количество расплава, поскольку в момент стягивания твердых частиц происходит растворение контактных зон и дальнейшее сближение зерен [2].

Процесс спекания материалов ЛТСС нельзя рассматривать только со стороны изменения вязкости стекол входящих в их состав. Для оценки пригодности стеклообразующей системы необходимо комплексно оценить: 1) вязкость и поверхностное натяжение в температурном диапазоне; 2) склонность к кристаллизации; 3) ТКЛР; 4) количество твердой фазы, растворенной в стекле. Если провести комплексную оценку по всем параметрам для ряда стекол, то возможно выделить стеклообразующий состав, обеспечивающий максимальное спекание композиционного материала в дальнейшем.

#### Список литературы

1. Imanaka. Y. Multilayered LTCC Technology. - Springer Science+Business Media, Inc., 2005. P.4-16.
2. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. - Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003-119с.

## ЗАДАЧА ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛА

А.А. СУЩЕНКО<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной математики Дальневосточного отделения РАН

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет

E-mail: sushchenko.aa@dvfu.ru

## TEMPERATURE OPTIMAL CONTROL PROBLEM IN GLASS PRODUCTION

А.А. SUSHCHENKO<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Applied Mathematics of Far Eastern Branch of RAS

<sup>2</sup>Far Eastern Federal University

E-mail: sushchenko.aa@dvfu.ru

*Annotation.* The optimal control problems for SP1 and Rosseland approximations of evolution radiative heat transfer are considered. The problems are solved by weak form technique and Lagrange method. Numerical experiments for borosilicate glass are done. Numerical convergence of optimal control problem for SP1 approximation to Rosseland is studied.

**Введение.** Интерес в изучении задач сложного теплообмена [1], описывающих радиационный, кондуктивный и конвективный теплообмен, вызван важностью их применения в инженерных приложениях. Моделью в этом случае является интегро-дифференциальное уравнение переноса теплового излучения для интенсивности излучения с соответствующими начальными и граничными условиями. Решение уравнения переноса излучения может быть представлено в виде ряда Неймана, члены которого являются степенями интегрального оператора, действующего на функцию начального приближения. Члены ряда могут быть вычислены с использованием метода Монте Карло (см. например [2-3]), которые могут быть интерпретированы как пути энергетических пучков от излучения до поглощения на поверхности или в среде.

Численный и теоретический анализ одномерных моделей переноса тепла исследован в работах [4-7], в частности, эффективные вычислительные алгоритмы изложены в [4-6]. В работе [7] доказана безусловная единственность решения одномерной устойчивой задачи сложного теплообмена. Работы [8-11] содержат доказательства условной единственности решения трехмерной задачи сложного теплообмена. В работе [12] доказана безусловная разрешимость начально-краевой задачи для P1 приближения в трехмерной модели сложного теплообмена. Численная реализация данной модели исследована в работе [13].

Рассмотренное число работ по оптимальному управлению в задачах сложного теплообмена посвящено задачам управления нестационарными системами (см. например [14-16]). В работах [17, 18] рассмотрена задача оптимального управления источниками на границе для устойчивой модели сложного теплообмена. В работе [19] исследована нестационарная задача радиационно-конвективно-кондуктивного теплообмена в трехмерной области в рамках диффузионного P1-приближения уравнения переноса излучения. В работе [20] рассмотрена нестационарная модель радиационно-конвективно-кондуктивного теплообмена в трехмерной области в рамках диффузионного P1-приближения для уравнения



переноса излучения. Установлены достаточные условия асимптотической устойчивости стационарных состояний.

Результатом исследования данной работы является рассмотрение задачи оптимального управления для диффузных приближений (SP1 и Роселанда) на основе техники сведения задачи к слабым формулировкам и метода неопределённых множителей Лагранжа. Кроме того, рассматриваются вопросы сходимости решения задачи оптимального управления в SP1 приближении к решению задачи в приближении Роселанда. Проведена серия вычислительных экспериментов для боросиликатного стекла.

**SP<sub>1</sub> приближение.** Процесс распространения теплового излучения описывается интегро-дифференциальным уравнением переноса излучения. Для получения диффузионного (P1 или SP1) приближения рассматривается линейное приближение функции распределения плотности излучения и фазовой функции (с учетом обезразмеривания переменных) [20]. Далее производятся соответствующие упрощения на основе допущений модели. И ставится начально-краевая задача для SP1 приближения.

Пусть,  $x \in \Omega, t \in [0, T], Q = \Omega \times [0, T], \Sigma = \partial\Omega \times [0, T]$ . Нормализованная нестационарная диффузионная модель, описывающая радиационный, кондуктивный и конвективный перенос тепла в ограниченной области  $\Omega$ , может быть записана в следующем виде [21]

$$\partial_t \theta = D \Delta \theta + b \Delta \varphi, \quad (1)$$

$$-\epsilon^2 \Delta \varphi + \varphi = \theta^4, \quad (2)$$

где  $\theta$  – нормализованная температура,  $\varphi$  – нормализованная интенсивность излучения, усредненная по всем направлениям,  $D, b$  и  $\epsilon$  – коэффициенты диффузии, радиации и ослабления радиации, соответственно. Постоянные  $D, b$  и  $\epsilon$  определяются следующим образом:

$$D = \frac{k}{\rho c_v}, b = \frac{4\sigma n^2 T_{max}^3}{\rho c_v} \kappa_\alpha, \epsilon = \frac{1}{3k\kappa_\alpha},$$

где  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $\rho$  – плотность материала,  $c_v$  – теплоемкость,  $\sigma$  – постоянная Больцмана,  $n$  – индекс рефракции,  $T_{max}$  – максимальная температура,  $\kappa := \kappa_s + \kappa_\alpha$  – общий коэффициент ослабления,  $\kappa_s$  и  $\kappa_\alpha$  – коэффициенты рассеяния и поглощения, соответственно.

Задача (1)-(2) дополняется соответствующими граничными условиями на  $\partial\Omega$ :

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \theta = (u - \theta)h, \quad (3)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \varphi = u^4 - \varphi, \quad (4)$$

и начальным условием

$$\theta|_{t=0} = \theta_0, \quad (5)$$

где  $u$  – температура источников на границе  $\partial\Omega$ ,  $h \in \mathbb{R}$  описывает отражающие свойства границы.

Для задачи (1)-(5) рассматривается следующий целевой функционал

$$J(\theta, u) = \frac{1}{2} \int_Q |\theta - \theta_d| dxdt + \frac{\alpha}{2} \int_\Sigma |u|^2 dxdt, \quad (6)$$

где  $(\theta, \varphi)$  – решение задачи (1)-(5). Здесь  $\theta_d$  – определенный профиль температуры, который необходимо достичь. Более того, положительная константа  $\alpha$  позволяет придать вес второму слагаемому для баланса температуры внутри области и

температуры на границе. Главный объект изучения – следующая начально-краевая задача управления

$$\min J(\theta, u) \text{ при } (\theta, \varphi, u), \quad (7)$$

в соответствии с системой (1)-(5).

Для решения (7) и поиска оптимальной пары  $(\theta, u)$  был использован метод неопределенных множителей Лагранжа. Для применения данного метода необходимо свести задачу к слабой формулировке.

Пусть  $\langle e_1, p_1 \rangle$  и  $\langle e_2, p_2 \rangle$  слабые формулировки задач (1), (2), (5) и (2), (4) соответственно, где  $p_1, p_2$  – некоторые тестовая функция из пространства Соболева  $H^1(Q)$ . Тогда запишем функцию Лагранжа для решения задачи (7)

$$L(\theta, \varphi, p_1, p_2, u) := \lambda J(\theta, u) + \langle e_1, p_1 \rangle + \langle e_2, p_2 \rangle, \quad (8)$$

Для минимизации (8) необходимо решить систему

$$\nabla L = 0. \quad (9)$$

В частности прямая задача для (9) представима в следующем виде

$$L_{p_1}[v_{p_1}] := \langle e_1, v_{p_1} \rangle = 0, L_{p_2}[v_{p_2}] := \langle e_2, v_{p_2} \rangle = 0, \quad (10)$$

здесь и далее  $v_{p_1}, v_{p_2}, v_\theta, v_\varphi \in H^1(Q)$  обозначают некоторые тестовые функции из пространства Соболева.

Сопряженная система получается из (8) дифференцированием по сопряженным переменным  $p_1, p_2$ :  $L_\theta[v_\theta]$  и  $L_\varphi[v_\varphi]$ .

Обозначим  $\hat{J}(u) := J(\theta(u), u)$ . Таким образом, уравнения для управления определяется как

$$\nabla \hat{J} := \alpha u + (4bu^3 - Dh)p_1 - 4\epsilon^2 u^3 p_2 \quad (11)$$

Для решения задачи (7) был использован итерационный алгоритм. На первом этапе решалась прямая задача (10) с использованием временной дискретизации и полуявной схемы. На втором этапе решалась сопряженная система, начиная с последнего момента времени ( $t = T$ ). На третьем этапе новое управление находилось с использованием (11) и информации, полученной на первом и втором этапе, а также использовалось правило Армихо для остановки алгоритма. Данный алгоритм повторялся до достижения необходимой точности  $\delta$ .

Для проведения вычислительного эксперимента рассматривался процесс охлаждения боросиликатного стекла в области

$$\Omega := \{(x, y) \in \Omega: 0 \leq x \leq 5, 0 \leq y \leq 5\} \text{ и } t \in [0, 300].$$

Параметры среды представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры среды

$k, \frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot ^\circ\text{C}}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$c_v, \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$	$\sigma, \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2 \cdot ^\circ\text{C}^4}$	$n$	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$\epsilon, \text{см}^{-2}$
$1.14 \cdot 10^{-2}$	2.23	0.75	$5.67 \cdot 10^{-12}$	1.474	1200	0.1

На рисунках 1-4 представлены результаты эксперимента. Стоит отметить, что алгоритм на этом примере сходится за 4 итерации. Рис. 1б показывает сходимость целевого функционала  $J$  к минимуму решения 128,4. Рис. 1в отражает температуру источников на границе в зависимости от времени. Рис. 1г показывает профиль температуры стекла, стремящийся к целевой температуре  $\theta_d$  в зависимости от времени.

Эксперимент показывает быструю сходимость алгоритма, в результате работы которого решена главная задача – найдена оптимальная пара  $(\theta, u)$  для решения задачи (7).

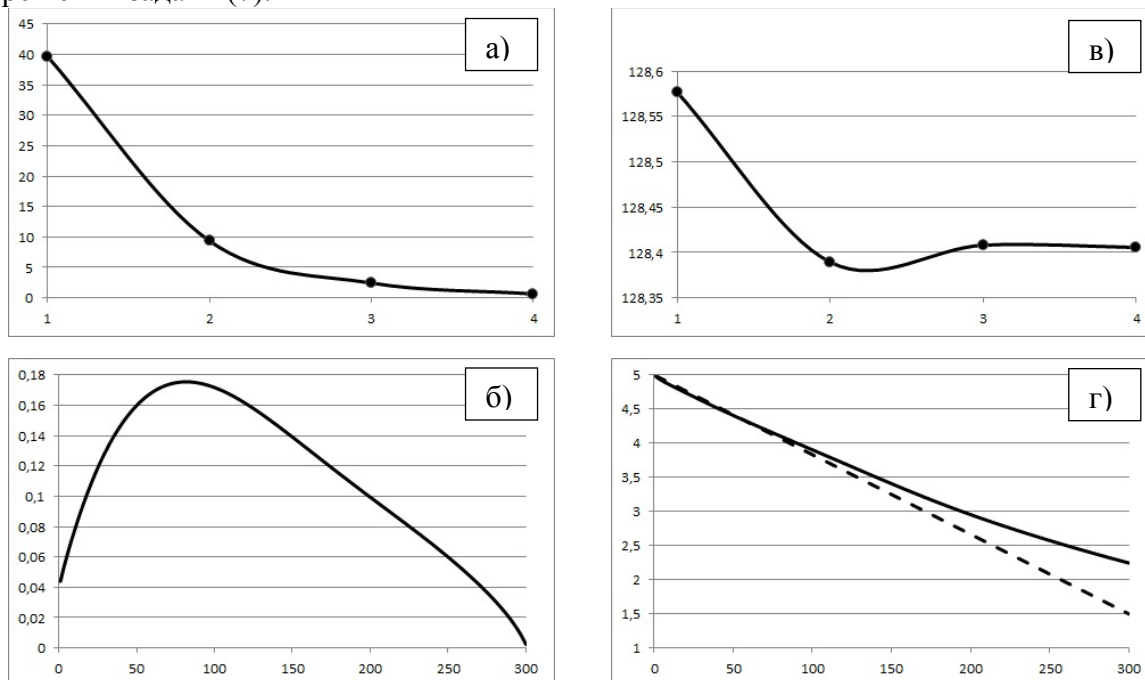


Рисунок 1 - Графики функций: а)  $f(k) = \frac{\|\nabla J(u_k)\|}{\|\nabla J(u_0)\|}$ , б)  $f(t) = \|u_k\|_{\Sigma}(t)$ ; в)  $f(k) = J(u_k)$ ; г)  $f_{b,d} = \|\theta\|_{\Omega}(t), \|\theta_d\|_{\Omega}(t)$

Где  $\|f\| = \int_Q f^2 dxdt$ ,  $\|f\|_{\Sigma}(t) = \int_{\partial\Omega} f^2(x, t) dx$ ,  $\|f\|_{\Omega}(t) = \int_{\Omega} f^2(x, t) dx$ ,  $f_b$  – жирная линия,  $f_d$  – пунктирная линия.

**Приближение Роселанда.** Далее, рассматривается еще одна диффузионная модель сложного теплообмена в приближении Роселанда. Процесс распространения теплового излучения рассматривается в схожей среде  $Q$  со схожими начальными и граничными условиями. Стоит отметить, приближение Роселанда получается из  $SP_1$  приближения, когда коэффициент ослабления радиации стремится к нулю ( $\epsilon \rightarrow 0$ ). Фактически это означает, что коэффициент рассеяния в среде стремится к бесконечности ( $\kappa_s \rightarrow \infty$ ). Приближение Роселанда является наиболее используемым среди инженеров в виду упрощенности модели и использования меньшего числа вычислительных мощностей для нахождения решения.

Начально-краевая задача для приближения Роселанда представляется следующим образом:

$$\partial_t \theta = D\Delta\theta + b\Delta\theta^4, \tag{12}$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla\theta = (u - \theta)h \text{ на } \partial\Omega, \tag{13}$$

$$\theta|_{t=0} = \theta_0. \tag{14}$$

Для задачи (12)-(14) строится схожий целевой функционал (6) и схожая с (7) начально-краевая задача управления

$$\min J(\theta, u) \text{ при } (\theta, u), \tag{15}$$

в соответствии с системой (16)-(18).

Далее, аналогично строится функция Лагранжа

$$L(\theta, p, u) := \lambda J(\theta, u) + \langle e, p \rangle, \quad (16)$$

где  $\langle e, p \rangle$  обозначает слабую формулировку задачи (12)-(14).

Для минимизации (16) необходимо решить систему

$$\nabla L = 0. \quad (17)$$

Далее, строится аналогичный алгоритм для решения задачи (15).

**Исследование сходимости решений.** Далее рассматриваются вопросы сходимости решения задачи оптимального управления в  $SP_1$  приближении к решению задачи в приближении Роселанда при  $\epsilon \rightarrow 0$

$$(\bar{\theta}_\epsilon, \bar{u}_\epsilon) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} (\bar{\theta}_0, \bar{u}_0). \quad (18)$$

Вычислительный эксперимент проводился для боросиликатного стекла. Образец, тонкая пластина размером 5x5 см, охлаждалась в течение 300 с. На рисунке 1 показана зависимость целевого функционала  $J$  от коэффициента ослабления радиации  $\epsilon$  ( $J_\epsilon$ ) для задачи (7) и  $J_0$  для задачи (15). Как видно из графика решение задачи оптимального управления для (7) сходится к решению задачи оптимального управления для (15). Этот результат численно доказывает  $J_\epsilon \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} J_0$ .

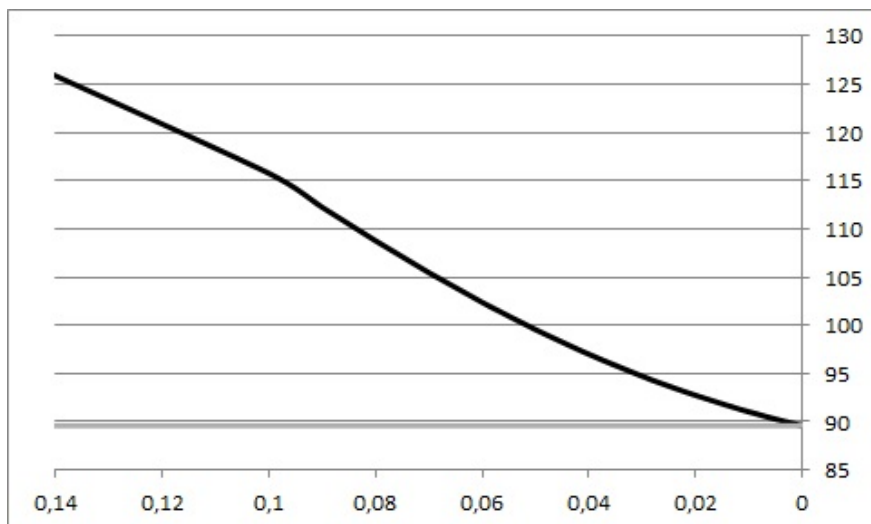


Рисунок 2 – Графики функций:  $f_1(\epsilon) = J_\epsilon(\bar{\theta}_\epsilon, \bar{u}_\epsilon)$  – черная линия;  $f_2(\epsilon) = J_0(\bar{\theta}_0, \bar{u}_0)$  – серая линия.

Таким образом, в работе была проведена серия экспериментов для охлаждения боросиликатного стекла и доказана численная сходимость решения задачи оптимального управления температурой источников на границе для  $SP_1$  приближения к решению задачи оптимального управления для приближения Роселанда. Исследование доказывает эффективность использования упрощенной модели Роселанда, требующей меньших вычислительных ресурсов для решения задачи, в производстве стекла и других процессах плавления. Результаты исследования могут быть внедрены на предприятиях по производству стекла, двигателей, камер внутреннего сгорания, промышленных печей.

#### Список литературы

1. M.F. Modest. Radiative Heat Transfer. – Academic Pres, 2003.

2. A.E. Kovtanyuk, K.V. Nefedev, I.V. Prokhorov. Advanced computing method for solving of the polarized-radiation transfer equation // *Lecture Notes in Computer Science*. – 2010. – №6083. – Pp. 268-276.
3. И.В. Прохоров. Задача Коши для уравнения переноса излучения с обобщенными условиями сопряжения // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* – 2013. – Т. 53. – № 5. – С. 753–766
4. C.T. Kelley. Existence and uniqueness of solutions of nonlinear systems of conductive-radiative heat transfer equations // *Transport Theory Statist. Phys.* – 1996. – V. 25. – № 2. – Pp. 249-260.
5. A.E. Kovtanyuk, N.D. Botkin, K.-H. Hoffmann. Numerical simulations of a coupled conductive-radiative heat transfer model using a modified Monte Carlo method // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2012. – V. 55. – Pp. 649-654.
6. A.E. Kovtanyuk, A.Yu. Chebotarev. An iterative method for solving a complex heat transfer problem // *Applied Math. Comput.* – 2013. – V. 219. – Pp. 9356-9362.
7. A.E. Kovtanyuk, A.Yu. Chebotarev, N.D. Botkin, K.-H. Hoffmann. Solvability of P1 approximation of a conductive-radiative heat transfer problem // *Applied Math. And Comput.* – 2014. – V. 249. – Pp. 247-252.
8. А.А. Амосов. О разрешимости одной задачи теплообмена излучением // *Докл. АН СССР*. – 1979. – Т. 245. – №6. – С. 1341–1344.
9. А.А. Амосов. О предельной связи между двумя задачами теплообмена излучением // *Докл. АН СССР*. – 1979. – Т. 246. – №5. – С. 1080–1083.
10. A.E. Kovtanyuk, A.Yu. Chebotarev, N.D. Botkin, K.-H. Hoffmann. The unique solvability of a complex 3D heat transfer problem // *J. Math. Anal. Appl.* – 2014. – V. 409. – Pp. 808-815.
11. А.Е. Ковтаныук, А.Ю. Чеботарев. Стационарная задача сложного теплообмена // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* – 2014. – Т. 54. – № 4. – С. 711–719
12. A.E. Kovtanyuk, A.Yu. Chebotarev, N.D. Botkin, K.-H. Hoffmann. Unique solvability of a steady-state complex heat transfer model // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. – 2015. – V. 20. – Pp. 776-784.
13. A. Sushchenko. Optimal control problem of complex heat transfer for SP1 approximation // *Key Engineering Materials*. – 2016. – V. 685. – Pp. 99-103.
14. R. Pinnau. Analysis of optimal boundary control for radiative heat transfer modeled by the SPN system // *Comm. Math. Sci.* – 2007. – V. 5. – № 4. – Pp. 951-969.
15. D. Clever, J. Lang. Optimal control of radiative heat transfer in glass cooling with restrictions on the temperature gradient // *Optimal Control Appl. and Meth.* – 2012. – V. 33. – № 2. – Pp. 157-175.
16. O. Tse, R. Pinnau. Optimal control of a simplified natural convection-radiation model // *Comm. Math. Sci.* – 2013. – V. 11. – № 3. – Pp. 679-707.
17. A.E. Kovtanyuk, A.Yu. Chebotarev, N.D. Botkin, K.-H. Hoffmann. Theoretical analysis of an optimal control problem of conductive-convective-radiative heat transfer // *J. of Math. Analysis and Applications*. – 2014. – V. 412. – Pp. 520-528.
18. A.E. Kovtanyuk, A.Yu. Chebotarev. Optimal control of complex heat transfer // *Int. Conf. on Computer Technologies in Physical and Engineering Applications, ICSTREA 2014*. – 2014. – № 6893370. – Pp. 221-222
19. Г.В.Гренкин, А.Ю.Чеботарев, “Нестационарная задача сложного теплообмена”, *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.*, 54:11 (2014), 1806–1816

20. Г.В. Гренкин, А.Ю. Чеботарев Устойчивость стационарных решений диффузионной модели сложного теплообмена, Дальневосточный математический журнал, 14 (1) (2014) 18-32.

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА СТЕКЛА НА УГОЛ СМАЧИВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ**

*Р.В. ТАРНОВСКИЙ, А.А. ДИТЦ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Институт физики высоких технологий  
E-mail: [tarnovskiy@tpu.ru](mailto:tarnovskiy@tpu.ru)

### **INFLUENCE OF TEMPERATURE AND GLASS COMPOSITION ON ALUMINUM NITRIDE CONTACT ANGLE**

*R.V. TARNOVSKIY, A.A. DITTS*

National Research Tomsk Polytechnic University  
Institute of High Technology Physics  
E-mail: [tarnovskiy@tpu.ru](mailto:tarnovskiy@tpu.ru)

***Annotation.** Ceramics based on aluminum nitride is a perspective material used in electronics as housings and substrates for electronic chips due to its unique combination of high thermal conductivity and high dielectrical properties. More than 90% of aluminum nitride ceramics market are presented by metallized ceramic products, therefore it is necessary to develop metallization pastes intended for ceramics based on aluminum nitride. At the moment the process of aluminum nitride metallization is poorly understood. One of the most effective ways of ceramics metallization is usage glass as binding additive in metallization pastes.*

*In this article are presented results of research of different glass compositions for possibility of their application in metallization pastes intended for ceramics based on aluminum nitride. It includes research of contact angle of aluminum nitride with glasses of different compositions at different temperatures and different roughness of ceramics.*

#### **Введение**

Одним из востребованных сегментов рынка в соответствии с мировыми тенденциями развития является электроника и электротехника (керамические элементы для электронной промышленности, в том числе для теплонагруженных элементов полупроводниковых приборов, мощных светодиодов; изоляторы различного применения для электротехники и энергетики). Одним из перспективных направлений является производство высокотеплопроводных материалов и изделий на основе нитрида алюминия. Нитрид алюминия обладает рядом уникальных свойств по сравнению с другими материалами, применяемыми в микроэлектронике [1]. Применение нитрида алюминия в качестве основы при изготовлении мощных светодиодов требует нанесение на него токопроводящих паст. Разработанные в большом количестве проводниковые низкотемпературные серебрясодержащие пасты рассчитаны на оксидные материалы, и поэтому имеют низкую адгезию к нитриду. Увеличить адгезию металлizationных паст к нитриду алюминия можно за счет введения в их состав стеклосвязки [2], которая бы хорошо смачивала нитрид алюминия при низких температурах.

Цель данной работы: разработать состав стеклосвязки, смачивающий нитрид алюминия при температурах до 1000 °С.

### Эксперимент

В работе были использованы образцы в виде дисков из нитрида алюминия, спеченные до относительной плотности более 98%. Диски подвергали шлифованию и очистке. Поверхности очищали от органических загрязнений в изопропиловом спирте и от воды отжигом при температуре 600 °С. Для определения угла смачивания была собрана установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

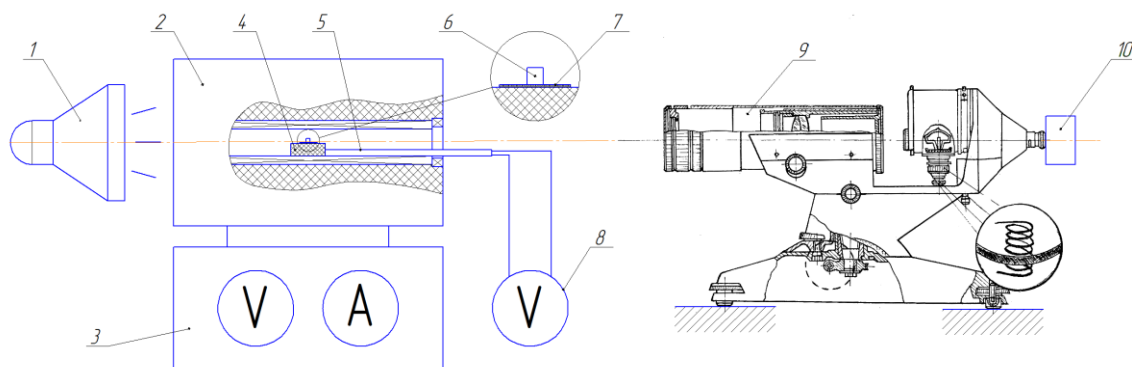


Рисунок 1 - Принципиальная схема установки

Установка состоит из: 1 осветительной системы; 2 – трубчатой печи с регулируемой скоростью нагрева; 3 – системы контроля и управления нагревом; 4 – подставки для образцов; 5, 8 – термопары для контроля температуры образца; 6 – образца стекла; 7 – подложки (диска) из AlN; 9 – оптической системы; 10 – цифровой камеры с выводом изображения на дисплей компьютера.

Исследуемое стекло прессовалось в виде цилиндров диаметром 3 мм, высотой 5-6 мм. Для прессования не применяли органических связок. После установки образца в печи ее начинали греть со скоростью от 7 до 10 °С/мин. При достижении температуры 600 °С образец начинали фотографировать через каждые 10 °С. Обработку снимков вели в программном обеспечении поставляемом с цифровой камерой «Микро-Анализ Pro».

Для работы были выбраны стёкла в системе  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , обеспечивающие низкие температуры варки и размягчения. Их составы представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Соотношения компонентов в рассматриваемых стёклах

Шифр	Содержание компонентов, мол. %							Сумма
	Na <sub>2</sub> O	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO	
а	20	5	10	65	–	–	–	100
б	20	5	10	55	10	–	–	100
в	10	5	10	65	–	10	–	100
г	20	5	10	55	–	–	10	100
д	10	5	10	75	–	–	–	100



#### Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

Для выбранных составов были выполнены расчеты свойств в специализированной программе SciGlass версия 7.0. Особенно важным из них является зависимость вязкости от температуры. Результаты расчета представлены на рисунке 2.

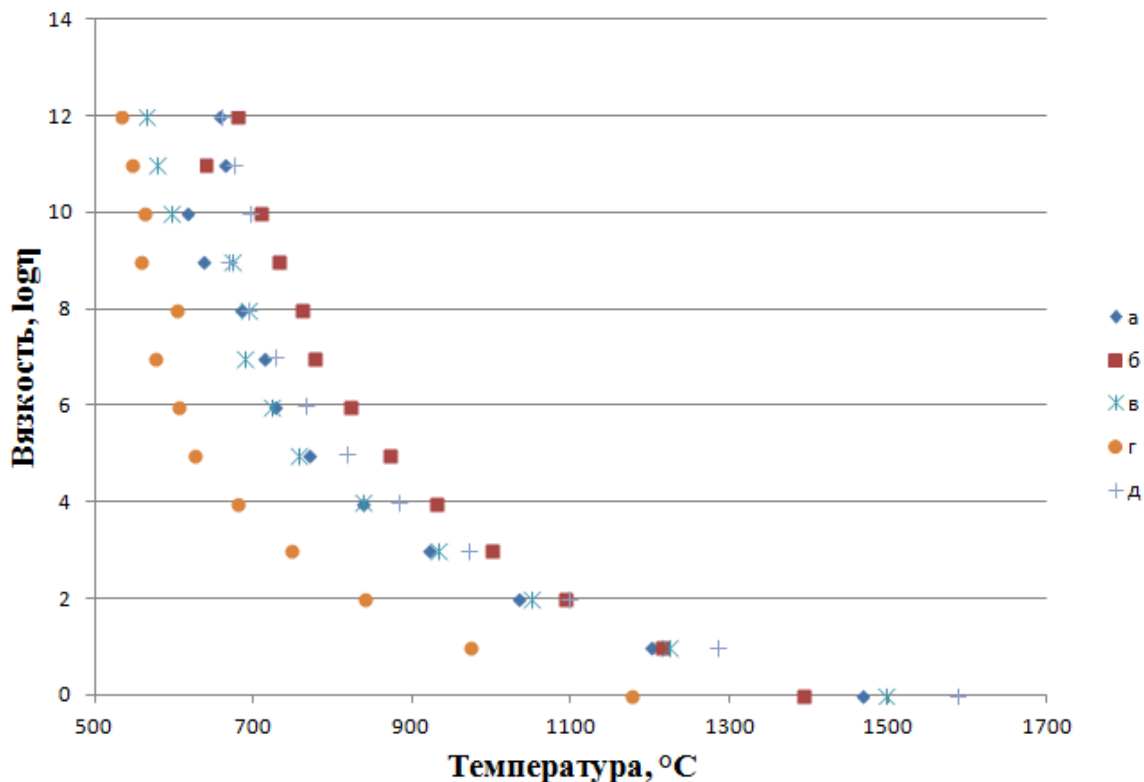


Рисунок 2 - Зависимость вязкости от температуры

Из расчетных данных видно, что наименее тугоплавким является состав «г», содержащий PbO, а наиболее тугоплавким – состав «б», содержащий V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Стекла предложенных составов были «сварены», после чего их измельчали до полного прохождения через сито с размером ячейки 63 мкм. Из порошка стекла прессовали образцы в виде цилиндров с соотношением диаметр/высота = 1/2. На рисунках 3, 4 представлены фотографии образца при разной температуре и данные определения улов смачивания.

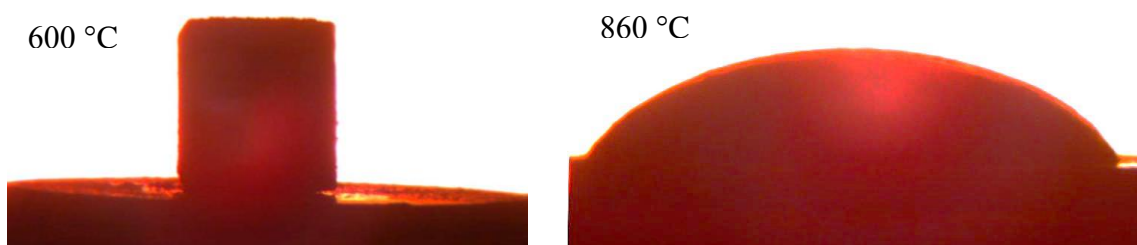














































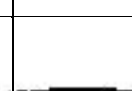








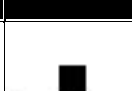







Рисунок 3 - Фотографии образца стекла состава «г» при температурах 600 и 860 °C

Таблица 2 - Изображения образцов стекла, смачивающих шлифованные и нешлифованные образцы нитрида алюминия при разных температурах.

		600	700	800	900	1000	1100	1200
а	Шлиф.							-
	Нешлиф.							
б	Шлиф.						-	-
	Нешлиф.							
в	Шлиф.							
	Нешлиф.							
г	Шлиф.				-	-	-	-
	Нешлиф.						-	-
д	Шлиф.							
	Нешлиф.							

В таблице 2 приведены снимки образцов стекла при разных температурах на шлифованных и нешлифованных дисках. В данной таблице можно проследить процесс растекания каждого образца по подложке из нитрида алюминия, а также наглядно убедиться в том, что практически во всех случаях шлифованные образцы нитрида алюминия смачиваются стеклом лучше, чем нешлифованные. Это связано, по всей видимости, с образованием воздушных карманов на поверхности нешлифованных образцов, снижающих смачиваемость.

Также следует отметить, что, вопреки расчётным данным, на практике самым тугоплавким стеклом оказалось стекло состава «д».

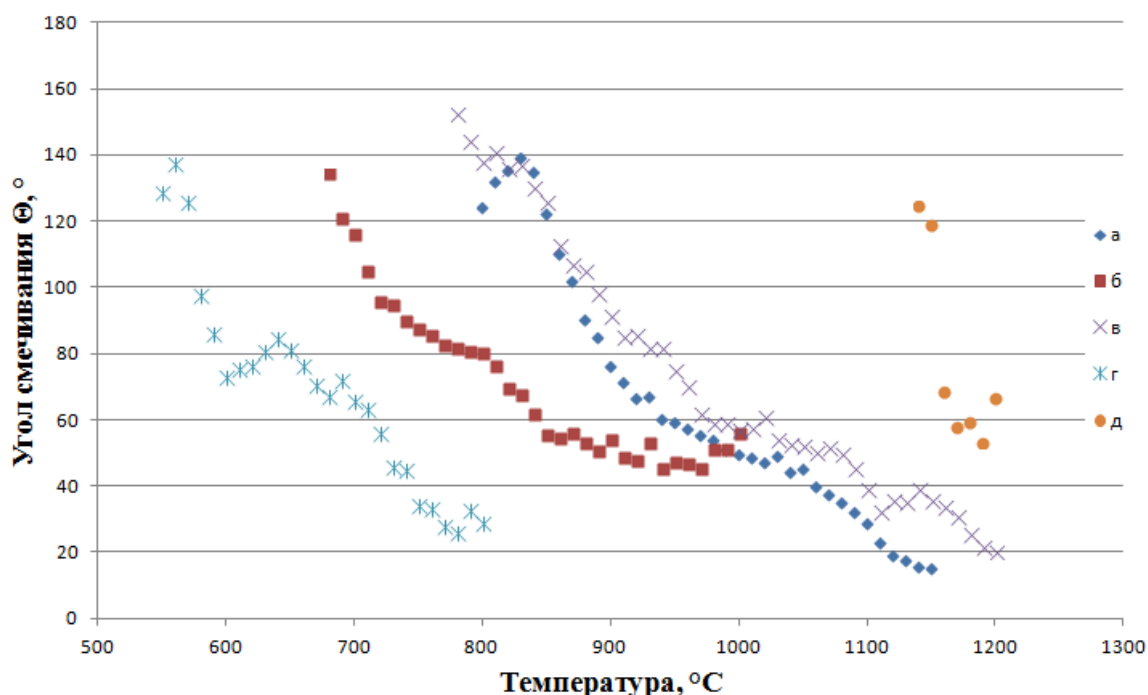


Рисунок 4 - Зависимость угла смачивания нитрида алюминия от температуры

На рис. 4 представлены графики зависимостей угла смачивания шлифованных образцов нитрида алюминия от температуры. Можно заметить, что эти зависимости имеют схожий характер. Сначала наблюдается максимум, когда капля приобретает шарообразную форму, затем капля начинает растекаться, и угол смачивания уменьшается. Далее наблюдается перегиб, связанный со вспениванием стекла: сначала объём капли увеличивается, затем стекло начинает осветляться и пена оседает. Далее угол смачивания стремится к нулю.

### Выводы

Как видно из опытных данных, представленных в таблице 2 и рис. 4, при наименьших температурах нитрид алюминия начинают смачивать стёкла составов «г» и «б», содержащие свинец и ванадий соответственно. Эти стёкла могут подойти для металлизационных паст на основе серебра, вжигаемых при температурах 800÷920 °С. Стекло состава «д», начинает смачивать нитрид алюминия лишь при температурах порядка 1150 °С и в перспективе, возможно, может быть использовано в молибден-марганцевых металлизационных пастах, вжигаемых при температурах 1200÷1300 °С.

### Список литературы

1. Косолапов А.А., Дитц А.А., Ревва И.Б., В.М. Погребенков В.М. Высокотеплопроводные материалы полученные методом прессования. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 5 с.
2. Макаров Н.А. Металлизация керамики: Учебное пособие. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 204.-76 с.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М «Химия», 1976 232 с.

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАСТИН ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ЛИТЬЯ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ЛЕНТУ

*О.В.ТИУНОВА, Т.А.ХАБАС*

Томский политехнический университет

E-mail: [tiunovaov@gmail.com](mailto:tiunovaov@gmail.com)

## MANUFACTURING MULTILAYER PLATES OF SOLID ELECTROLYTE USING TAPE CASTING METHOD

*TIUNOVA O.V. KHABAS T.A.*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [tiunovaov@gmail.com](mailto:tiunovaov@gmail.com)

*Annotation. In this paper the method of improving the mechanical properties of the solid electrolyte plate, made by tape casting method by creating laminated ceramic structure.*

Усовершенствование керамических материалов за счет использования многослойных конструкций, технологических процессов и методов их производства привело к улучшению характеристик анионного проводника, что обеспечило повышение интереса к этой технологии [1].

Применение многослойных структур в производстве пластин твердого электролита, позволяет увеличить прочность при изгибе, сохраняя при этом высокие значения ионной проводимости [2]. Для изготовления пластин используются диоксид циркония, оксиды иттрия и скандия, а также диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия. Получаемые пластины имеют достаточную гибкость, что улучшает механические свойства всей конструкции в целом [3]. Но проблемой производства твердых электролитов для планарных ТОТЭ остается необходимость оптимизации технологии с целью повышения их механической прочности.

В настоящей работе в качестве сырья для керамических пластин был выбран кубический раствор диоксида циркония с различными стабилизирующими добавками. Шликер готовился на основе органических растворителей, поскольку это дает более стабильные показатели при литье.

В работе использовались порошки производства «Qingdao Terio Corporation» (Китай) составов:  $10\%Sc_2O_3-1\%Y_2O_3-89\%ZrO_2$  и  $6\%Sc_2O_3-94\%ZrO_2$ . Средний размер частиц порошка составил 0,5 мкм [4-5].

Изготовление пластин твердого электролита производилось методом литья на движущуюся ленту. На первом этапе были изготовлены пластины двух разных составов, толщиной 50 мкм. Пластины были высушены и обожжены при температуре 1500 °С. Микроструктура каждого слоя приведена на рисунках 1 (а, б).

Как видно на рисунках, порошок состава  $10\%Sc_2O_3-1\%Y_2O_3-89\%ZrO_2$  спекается до монолитной беспористой структуры, а состав  $6\%Sc_2O_3-94\%ZrO_2$  имеет после спекания рыхлую мелкозернистую структуру. Измерения физико-механических характеристик представлены в таблице 1.

Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

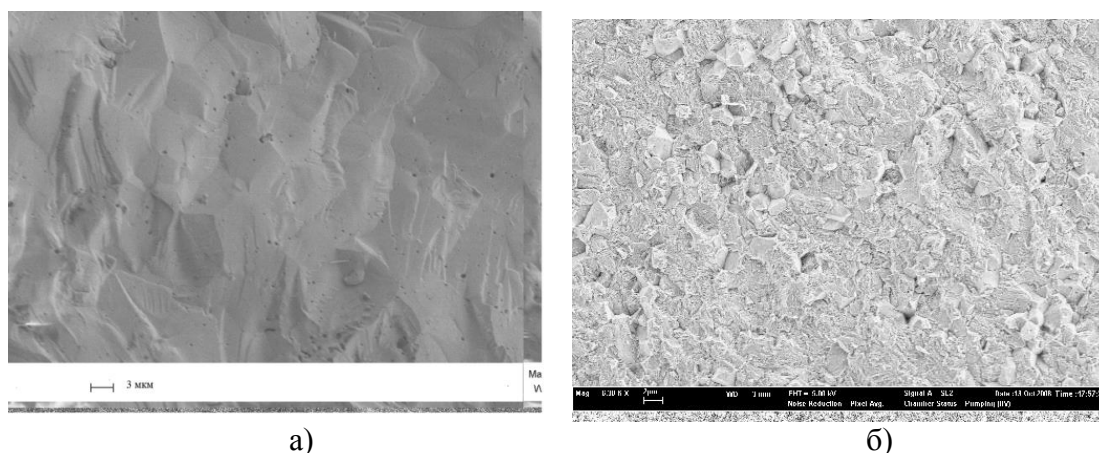


Рисунок 1 - Микроструктура спеченной керамики из порошка а) 10%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-89%ZrO<sub>2</sub>; б) 6%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-94%ZrO<sub>2</sub>.

Таблица 1. Физико-технические характеристики керамических пластин

Свойство	Состав керамики и характеристика	
	10%Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -89%ZrO <sub>2</sub>	6%Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -94%ZrO <sub>2</sub>
Линейная усадка, %	21	20
Кажущаяся плотность пластины, кг/м <sup>3</sup>	5700	4900
Предел прочности при изгибе, МПа	100	150

Полученные керамические пластины имеют достаточно низкие значения механической прочности, что и характерно для полностью стабилизированного диоксида циркония. Поэтому далее были проведены исследования по увеличению механической прочности пластин с сохранением при этом ионной проводимости.

Для этого были изготовлены трехслойные пластины состава 40(6ScSZ)·70(10ScYSZ)·40(6ScSZ) мкм, путем отливки и прессования сырых лент. Трехслойные образцы также спекались при температуре 1500°C.

Микроструктура спеченных образцов показана на рисунке 2.

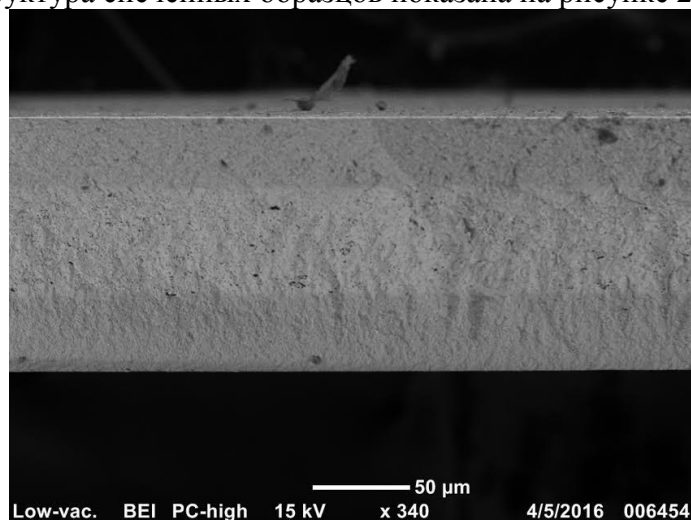


Рисунок 2 - Микроструктура поперечного среза спеченной трехслойной керамической пластины

Прочность на изгиб трехслойной керамической пластины достигает 600 МПа, что достаточно для нанесения анодного и катодного слоя и сборки топливного элемента. Кроме того полученная пластина получилась достаточно гибкой, что видно на рисунке 3.



Рисунок 3 - Образец трехслойной керамической пластины

В результате выполненной работы получены трехслойные керамические пластины твердого электролита толщиной 150 мкм, с высокими механическими характеристиками. Ионная проводимость полученных пластин составляет более  $0,15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (в интервале 800 - 850 °С), что оптимально для работы топливного элемента.

#### Список литературы

1. Акимов Г.Я., Комыса Ю.А., Васильев А.Д. Влияние сопутствующих примесей на свойства керамики в системе  $89\% \text{ ZrO}_2 - 10\% \text{ Sc}_2\text{O}_3 - 1\% \text{ CeO}_2$ . Часть 1. Механические свойства. Огнеупоры и техническая керамика, 2006, № 11, с. 13-16.
2. Конаков В.Г., Голубев С.Н., Соловьева Е.Н., Арчаков И.Ю., Борисова Н.В., Шорохов А.В. Размеры агломератов в прекурсорах и механическая прочность твердых электролитов на основе систем  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ , и  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ . Физика и механика материалов, 2012, т. 14, № 1, с. 1-10.
3. Day M. J., Sabolsky K., Seabaugh M. Ceramic laminate structures. Пат. WO 2006050071 МПК B05D5/12 – Оpubл. 11.05.2006.
4. Тиунова О.В., Задорожная О.Ю., Непочатов Ю.К., Бредихин С.И.. Керамические материалы из диоксида циркония, полученные методом пленочного литья// II Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе, Черногоровка, 2013
5. Тиунова О. В., Задорожная О. Ю., Непочатов Ю. К., Бурмистров И. Н., Курицына И. Е., Бредихин С. И.. Керамические мембраны на основе скандий стабилизированного  $\text{ZrO}_2$ , полученные методом пленочного литья// Электрохимия, 2014, том 50, № 8, с. 801–807.

## РОЛЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ОКСИДОВ $\text{SiO}_2$ И $\text{B}_2\text{O}_3$ В ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Д.О. ТЮТЮНЬКОВА, Д.А. ПАШКОВ, В.М. ПОГРЕБЕНКОВ

Томский политехнический университет

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

## ROLE OF $\text{SiO}_2$ AND $\text{B}_2\text{O}_3$ GLASS-FORMING OXIDES IN GLASS-CERAMIC MATERIALS SINTERING

D.O. TUTUNKOVA, D.A. PASHKOV, V.M. POGREBENKOV

Tomsk Polytechnic University

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

*Annotation. In this work  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$  and  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-forming systems were compared for using in LTCC materials. Glass-ceramics sintering characteristics and their phase composition were researched by the X-ray analysis and hydrostatic weighing. Advantages and disadvantages of  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system with two glass-forming oxides were identified in comparison with system containing lead oxide.*

Сегодня в различных отраслях промышленности широко применяется LTCC (low temperature co-fired ceramic) технология, которая также называется технологией низкотемпературной совместно обжигаемой керамики. Низкотемпературные материалы и технология LTCC появились как усовершенствование высокотемпературной корундовой керамики, что привело к снижению себестоимости и улучшению технологических характеристик электронных изделий на их основе:

- Высокие диэлектрические характеристики  $\epsilon=6-8$ ,  $\text{tg}\theta = 10^{-4}$ ;
- Низкое термическое расширение  $4-6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ;
- Легкоплавкие проводники Ag, Au, Cu;
- Высокая герметичность изделий после обжига.

Ко всему прочему после обжига LTCC керамика сохраняет свою структуру даже при температурном воздействии, что дает возможность создавать устройства, работающие обширном диапазоне температур.

Основным материалом, необходимым для производства низкотемпературной керамики, являются керамический порошок, который является композиционным материалом, состоящим из стекольной и керамической составляющей. Композиционные материалы по LTCC технологии получают через последовательные операции измельчения-смешивания-формования-спекания двух и более составляющих частей.

Стеклокерамические материалы низкотемпературного спекания получили развитие и широкое распространение за рубежом (США DuPont, США Ferro, Германия Heraeus). Большую часть зарубежных материалов состоит из корундового наполнителя и легкоплавких стекол на основе системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$  с высоким содержанием кремнезема [1]. Легкоплавкие стекла на основе системы  $\text{PbO-SiO}_2$  хорошо изучены и широко используются в качестве эмалей, глазурей и припоев в электровакуумной промышленности. Основным стеклообразующим оксидом в зарубежных материалах является кремнезем  $\text{SiO}_2$ , оксид свинца  $\text{PbO}$  является вспомогательным, который понижает температуру плавления и вязкость,



уменьшает склонность стекол к кристаллизации. Однако оксид свинца при температурной обработке обладает ярко выраженной летучестью, что может сказываться на конечном продукте.

Интересной альтернативой стеклообразующей системе  $PbO-SiO_2$ , используемой в зарубежных материалах ЛТСС, является система  $B_2O_3-SiO_2$ . Борный ангидрид является уникальным компонентом стекол по своей флюсующей способности, способности уменьшать склонность к кристаллизации, улучшать химические, электрические и термические свойства [2].

Целью этой работы является:

1) синтез и исследование стеклокерамических материалов на основе 2-х различных стекольных систем:

- системы  $CaO-Al_2O_3-PbO-SiO_2$  - CAPS близкой по составу к зарубежным аналогам;

- системы  $CaO-B_2O_3-SiO_2$  - CBS содержащей 2 стеклообразующих оксида;

2) сравнение свойств стеклокерамических материалов на основе выбранных стеклообразующих систем.

**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 850-900°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. Стекло состава  $CaO-Al_2O_3-PbO-SiO_2$  обозначено CAPS, состава  $CaO-B_2O_3-SiO_2$  обозначено CBS, оксидные составы стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Оксидные составы стекол CAPS и CBS.

Оксиды в составе стекол	SiO <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
Содержание в стекла CBS, мас.%	58,00	-	17,00	2,00	2,00	17,00	0,20	3,80
Содержание в стекла CAPS, мас.%	56,00	15,00	7,00	9,00	1,00	8,00	-	4,00

Свойства подобранных стекол были рассчитаны в компьютерной программе SciGlass на базе кафедры технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ: CBS - ТКЛР  $\alpha = 6,15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 6,17$ ; CAPS - ТКЛР  $\alpha = 5,73 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 6,03$ .

Варка стекла осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи вертикального типа при температуре 1350°C для стекла CBS и 1500°C для стекла

CAPS. 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 стекол CBS, CAPS и глинозема был определен размер частиц на приборе ПСХ-2:  $d = 2,56$  мкм для кальцинированного глинозема;  $d = 3,37$  мкм для стекла CBS,  $d = 3,43$  мкм для стекла CAPS. Истинная плотность стекол определялась пикнометрическим методом через вакуумирование в водном растворе и составила для стекла CAPS –  $2,629$  г/см<sup>3</sup>, для стекла CBS –  $2,408$  г/см<sup>3</sup>.

Смешение компонентов композиции проводилось в мини-мельнице вибрационного типа с мелющими телами и футеровкой из ZrO<sub>2</sub>. Исходные порошковые материалы были взяты в соотношениях 40-60% стекла к 60-40% кальцинированного глинозема марки Nabalox с шагом в 5%.

Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температурах 850, 875, 900°C со выдержкой 30 минут. Водопоглощение, кажущаяся плотность и общая пористость синтезированных материалов определялись методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. Фазовый состав композиций после обжига определен на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-3М с медной трубкой.

**Обсуждение результатов.** Синтезированные стеклокерамические материалы характеризовались следующими физико-химическими свойствами при изменении состава и температуры: для композиций со стеклом CAPS усадка – 1,45-8,4%; водопоглощение – 1,33-12,9%; кажущая плотность – 2230 – 2660 кг/м<sup>3</sup>; для композиций со стеклом CBS усадка – 4,7-11,09%; водопоглощение – 0,18-6,41%; кажущая плотность – 2390 – 2735 кг/м<sup>3</sup>. Изменение относительной плотности композиций в диапазоне температур 850 - 900°C отображено на рисунке 1.

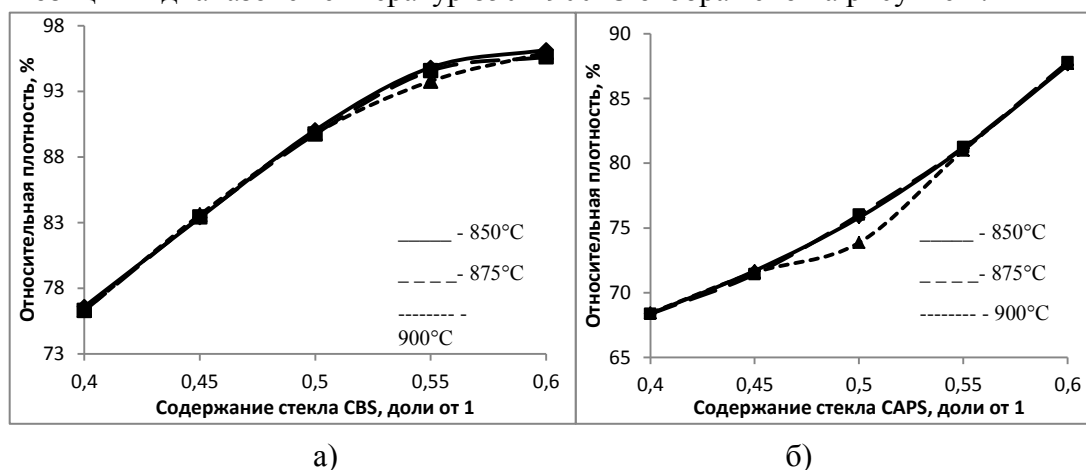


Рисунок 1 - Зависимость относительной плотности от содержания стекол в композициях в интервале температур 850-900°C:

а) для композиций со стеклом CAPS; б) для композиций со стеклом CBS

Результаты рентгенофазового анализа показывают наличие пиков анортита в композитах содержащих оба вида стекла начиная с 850°C и с ростом температуры

содержание анортита растет. Рентгенограммы композиций содержащих по 60% стекол CAPS и CBS отображены на рисунке 2.

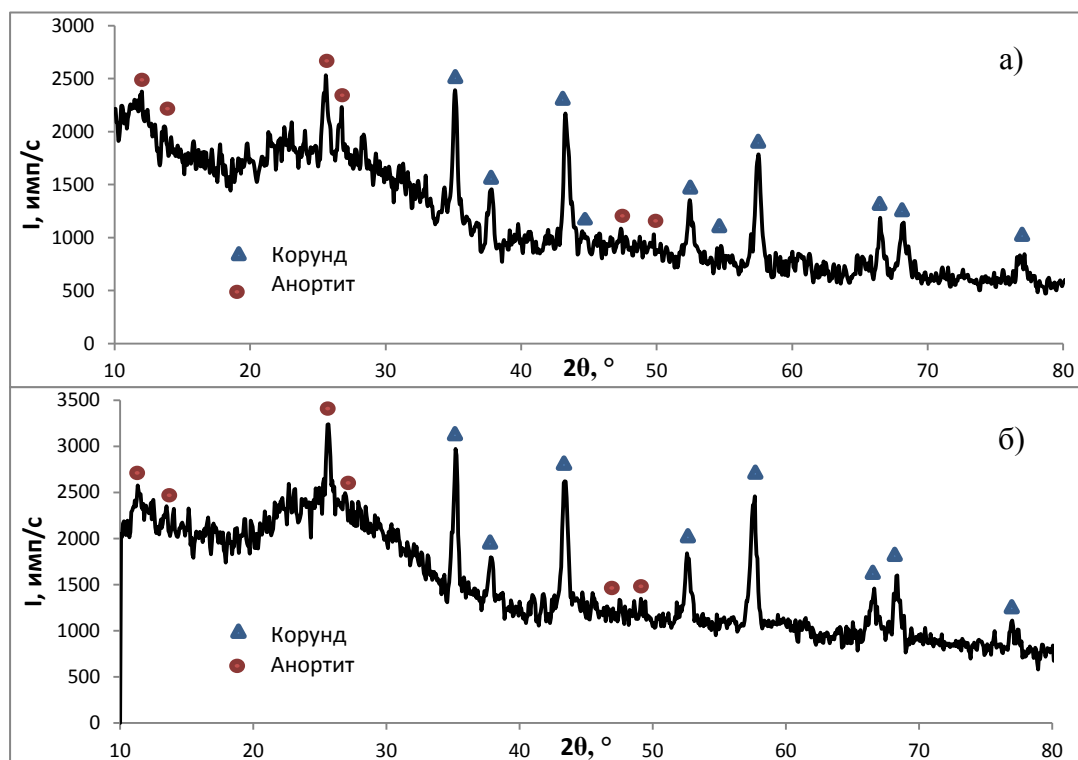


Рисунок 2. Рентгенограммы композиций с  $\omega(\text{ст})=60\%$  спеченных при  $900^\circ\text{C}$ : а) для композиций со стеклом CBS; б) для композиций со стеклом CAPS

**Выводы.** Для композиционных материалов, составленных со стеклом CBS, содержащим 2 стеклообразующих оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , достигнуты более высокие характеристики спекания – 96% относительной плотности при  $850^\circ\text{C}$  и более широкий интервал спекания. Для композиционных материалов, составленных со стеклом CAPS, содержащим стеклообразующий оксид  $\text{SiO}_2$  и легкоплавкий  $\text{PbO}$ , достичь высоких характеристик спекания не удалось, несмотря на идентичные со стеклом CBS свойства, относительная плотность составила 87,8% при  $875^\circ\text{C}$ . Композиты с разным содержанием стекла CAPS характеризуются узким интервалом спекания. Введение легкоплавкого компонента  $\text{B}_2\text{O}_3$  вместо  $\text{PbO}$  улучшает конечные характеристики композиционных материалов, повышает устойчивость стеклообразного состояния, поскольку  $\text{B}_2\text{O}_3$  является стеклообразующим оксидом, снижает летучесть материалов в после-термических операциях. Подобрать легкоплавкие стекла для стеклокерамических композитов на основе системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  значительно проще, однако необходимо отметить ухудшение механических характеристик (уменьшение плотности по сравнению с системой  $\text{PbO-SiO}_2$ ).

#### Список литературы

1. Imanaka. Y. Multilayered LTCC Technology. - Springer Science+Business Media, Inc., 2005. P.4-16.
2. Павлушкин Н.М. А. Химическая технология стекла и ситаллов. - М.: Стройиздат, 1983. С.9-35.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*А.С. ШУЛЬЖЕНКО, И.Б. РЕВВА, А.А. ДИТЦ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [alshs93@mail.ru](mailto:alshs93@mail.ru)

## INFLUENCE OF DISPERSION OF SINTERING ADDITION ON SYNTHESIS OXYNITRIDE MATERIALS

*A.S.SHULZHENKO, I.B. REVVA, A.A.DITTS*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [alshs93@mail.ru](mailto:alshs93@mail.ru)

*Annotation.* Problem of studying transparent ceramic materials is extremely important. In this paper is reviewed the effect of dispersion sintering additive yttrium oxide on the synthesis of aluminum oxynitride. Firing was conducted at 1850°C and held at a maximum temperature per 6 hours.

Исследования прозрачных керамических материалов обусловлено потребностями тех областей техники, использование стекла в которых ограничивает возможности приборов. Керамика становится прозрачной, если она не имеет поглощающих и рассеивающих центров, к которым в первую очередь можно отнести пористость и границы кристаллов. Таким образом, одним из основных требований при получении керамики с высокими оптическими свойствами является максимальное снижение остаточной пористости, особенно микропористости, которая интенсивно поглощает и рассеивает свет [1]. Этого можно достигнуть путем введения добавок для спекания, которые способствуют уплотнению, образуя жидкую фазу.

Целью исследования является изучение влияния дисперсности добавок на процессы синтеза оксинитрида алюминия. Существует несколько методов получения оксинитрида алюминия, такие как: реакционное спекание [2], микроволновое спекание [3], карботермическое азотирование оксида алюминия [4, 5].

В качестве основных компонентов для синтеза оксинитрида алюминия использовали порошок  $Al_2O_3$  Almatis 3000 (Германия), который представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета, с насыпной плотностью  $0,996 \text{ г/см}^3$ . В качестве второго основного компонента использовали порошок нитрида алюминия, полученный методом СВС, марки СВС-И (Россия). Исходный порошок имеет светло-серый цвет, насыпную плотность –  $0,460 \text{ г/см}^3$ .

В качестве спекающей добавки был выбран оксид иттрия. Используемый микронный порошок оксида иттрия имеет удельную площадь поверхности  $18,1 \text{ м}^2/\text{г}$  со средним размером частиц  $1,5 \text{ мкм}$ . Для изучения влияния дисперсности вводимых добавок на синтез оксинитридной фазы использовали наноразмерный порошок оксида иттрия, площадь удельной поверхности которого составила  $41,4 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц  $0,08 \text{ мкм}$ .

По данным рентгенофазового анализа, как микронный порошок, так и наноразмерный порошок сложены единственной фазой – кубический  $Y_2O_3$ .

На микрофотографиях (рис. 1) видно, что частицы порошка микронного размера имеют неправильную чешуйчатую форму. Большая часть порошка сложена

частицами размером больше 1 мкм. В то время как, большая часть частиц нанопорошка имеет размер меньше 0,1 мкм, из-за повышенной поверхностной энергии частицы активно агломерируют в шаровидные формы.

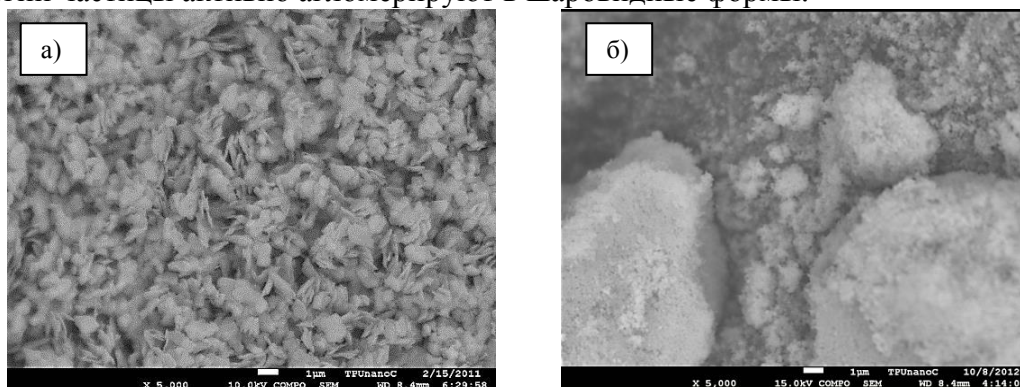


Рисунок 1 – Микрофотографии (x 5000) исходных порошков  $Y_2O_3$ : а) микронного размера, б) нанопорошок

Для получения оксинитрида алюминия заданного состава  $\gamma$ -AlON рассчитывали соотношение исходных компонентов согласно фазовой диаграмме AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Для оценки действия спекающих добавок исследовали состав без добавок – состав Б, состав с микронным порошком оксида иттрия – И-1, с нанопорошком – И-3.

С целью равномерного распределения добавок и исходных порошков сырьевые смеси готовили следующим образом. Навески порошков смешивали в планетарной мельнице по мокрому способу в инертной среде. Приготовленную суспензию высушивали при 60 °С. Для обеспечения более полного контакта между частицами формовали образцы в виде дисков диаметром 30 мм и высотой 3 – 4 мм при удельном давлении прессования 70 МПа.

Спекание проводили в токе азота при температуре 1850 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 6 часов. После обжига определяли линейную усадку и пористость образцов, данные на рисунке (рис. 2).

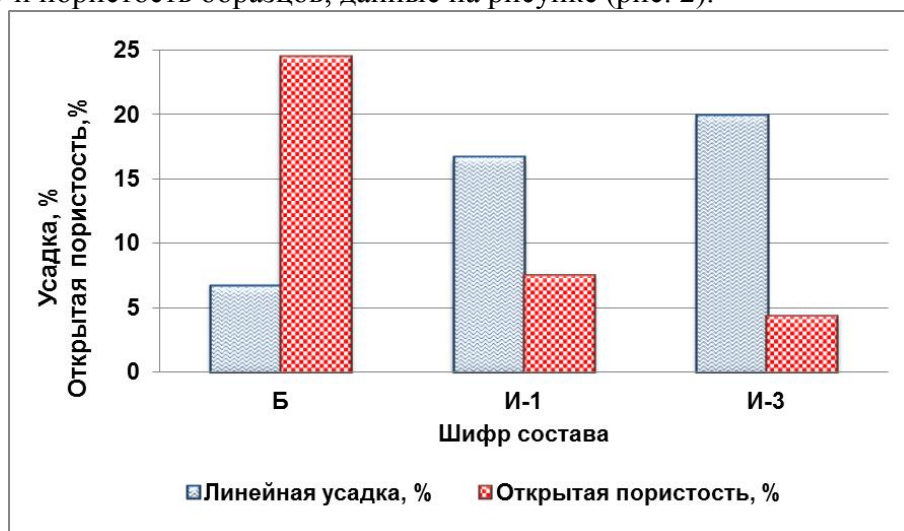


Рисунок 2 – Свойства обожженных образцов

Установлено, что введение добавок оксида иттрия любой дисперсности приводит к интенсификации процессов спекания по сравнению с составом без добавок. При этом добавка нанопорошка оксида иттрия приводит к более интенсивному спеканию по сравнению с микронным порошком  $Y_2O_3$ , что подтверждается данными определения усадки и открытой пористости обожженных образцов. Бездобавочный состав после обжига имеет усадку 6,7 %, образцы состава И-3 дают большую усадку (20,0 %), чем состава И-1 (16,7 %). При этом в случае использования наноразмерного порошка оксида иттрия открытая пористость в 1,6 раза меньше, чем в случае использования микронного порошка, и в 5 раз меньше, чем у бездобавочного состава. Это может быть связано с образованием наиболее плотной упаковки и равномерным распределением жидкой фазы.

Фазовый состав обожженных образцов (рис. 3) оценивали с помощью рентгенофазового анализа. Основными фазами во всех образцах со спекающими добавками являются: оксинитрид алюминия ( $\gamma$ -AlON) (PDF 000-18-0052), нитрид алюминия (AlN) (PDF 000-08-0262), и оксикарбид алюминия ( $Al_4O_4C$ ).

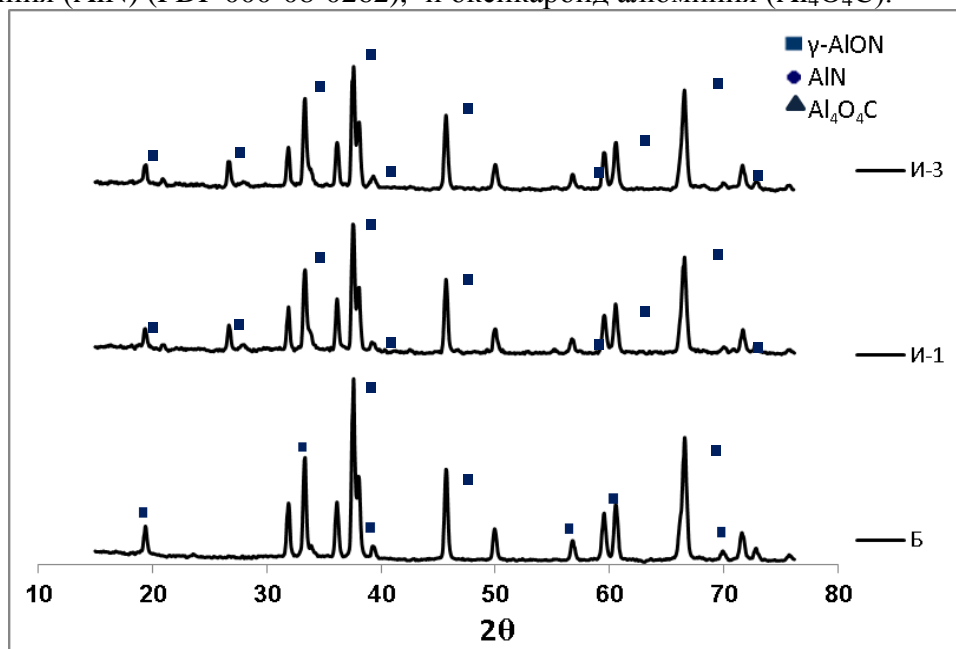


Рисунок 3 – Дифрактограммы обожженных образцов

Наличие остаточного нитрида алюминия в составе обожженных образцов связано с недостатком оксида алюминия, часть которого прореагировала с углеродом с образованием оксикарида алюминия. Синтез оксикарида алюминия связан с особенностями обжига, проводимого в графитовой печи.

В результате выполненных работ установлено, что введение наноразмерной спекающей добавки оксида иттрия более эффективно по сравнению с микронным порошком  $Y_2O_3$ . При этом образцы обладают большей усадкой и меньшей пористостью.

#### Список литературы

1. Лукин Е.С., Попова Н.А., Ануфриева Е.В. и др. Современная оксидная керамика и области ее применения. // Известия Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. – 2014. - № 2. – С. 30 – 38.

2. J. McCauley, N. Corbin. Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (AlON) // Journal American Ceramic Society. – 1979. – Vol. 62. – P. 476-479.
3. Jiping Cheng, D. Agrawal. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminumoxynitride (ALON) ceramics // Journal of Materials Science Letters. – 2001. – Vol. 20. – P. 77–79.
4. Jie Zheng, Bertil Forslund. Carbothermal Synthesis of Aluminium Oxynitride (AlON) Powder: Influence of Starting Materials and Synthesis Parameters// Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – Vol. 15. – P. 1087-1100.
5. Ying Wang, Xiumin Xie, et al. Two-step preparation of AlON transparent ceramics with powder synthesized by aluminothermic reduction and nitridation method // Journal of Materials Research. – 2014. – Vol. 29. – No. 19. – P. 2325-31.
6. ALON. A brief history of its emergence and evolution // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29. – P. 223–236.

## ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

*Р.С. ФЕДИУК, Д.А. ХРАМОВ*

Дальневосточный федеральный университет

E-mail: [roman44@yandex.ru](mailto:roman44@yandex.ru)

## INCREASED ACTIVITY OF COMPOSITE BINDERS

*R.S. FEDIUK, D.A. KHRAMOV*

Far Eastern Federal University

E-mail: [roman44@yandex.ru](mailto:roman44@yandex.ru)

***Annotation.** Created composite binder of Portland cement (51-59 wt.%), Fly ash of thermal power plants (36-44 wt.%), Limestone crushing waste (4-9 wt.%) And dry hyperplasticizer (0.2 wt.%) which can be used in the building materials industry in the production of high-strength concretes. Binder composite obtained by co-milling the components in vario planetary mill to a specific surface of 550-600 m<sup>2</sup> / kg. The technical result - the possibility of obtaining a composite binder with significant replacement of cement industrial waste, cost-effective and superior to Portland cement for construction and technical properties, increased activity. This allows for concrete walling with a compressive strength of 100 MPa, using more than 50% of industrial waste.*

**Введение.** Важнейшими задачами современности являются снижение энергоемкости получения эффективных строительных композитов, улучшение экологической обстановки, оптимизация системы «человек-материал-среда обитания». Эти проблемы характерны и для Дальневосточного региона Российской Федерации, приоритетное развитие которого является важнейшей государственной задачей.

Промышленность строительных материалов широко использует в виде конструкционного материала бетон на цементном вяжущем и природных заполнителях. В то же время в Дальневосточном регионе в результате деятельности предприятий горнодобывающей промышленности и топливно-энергетического комплекса образуются крупнотоннажные отходы золы и отсевов дробления на щебень горных пород различного состава.



Представляется необходимым оптимизация процессов структурообразования бетонных смесей за счет использования промышленных отходов, что позволит повысить прочностные характеристики. Это будет способствовать улучшению экологической обстановки в регионе за счет использования промышленных отходов.

Проблеме повышения активности композиционного вяжущего посвящено большое количество работ как российских, так и зарубежных ученых [1-3]. Известно, что одним из способов повышения эксплуатационных характеристик бетонов является использование высокоактивных добавок различного состава и генезиса, как микро-, так и нанодисперсного уровня, которые способствуют оптимизации процессов структурообразования за счет инициирования формирования гидратных соединений. Так в работах, выполненных ранее, была доказана эффективность использования в качестве активной минеральной добавки наноструктурированного модификатора кремнеземсодержащего состава. Кроме того, изучены возможности повышение активности композиционного вяжущего (КВ) за счет механического измельчения его компонентов. Однако, при замене значительной части цемента отходами производства, наблюдается низкая прочность цементного камня. Это присуще таким материалам, как, например, золопортландцемент, содержащий, мас. %: кислую золу уноса ТЭЦ - 30-40, бокситовый или нефелиновый шлам - 20-30, комплексную добавку - 3-5, портландцемент остальное, совместно размолотых до удельной поверхности 450-550 м<sup>2</sup>/кг [4]. Таким образом, целесообразна разработка плотной структуры матрицы цементного камня, обеспечивающей высокие физико-механические характеристики. Цель, на осуществление которой направлено предлагаемое решение, повышение прочности цементного камня, а также получение продукции высокого качества на основе композиционного вяжущего со значительной заменой цемента отходами промышленного производства.

**Разработка состава.** Для достижения данной цели были предложены композиционные вяжущие, полученные путем совместного помола портландцемента, гиперпластификатора, золы и отсева дробления известняка. В качестве компонента композиционного вяжущего применялись золы уноса крупнейших ТЭС Приморского края: Владивостокской ТЭЦ-2 (рис.1), Артемовской ТЭЦ, Приморской ГРЭС и Партизанской ГРЭС. Важным фактором являлась возможность сухого отбора золы, что реализуется в настоящее время на этих ТЭС.

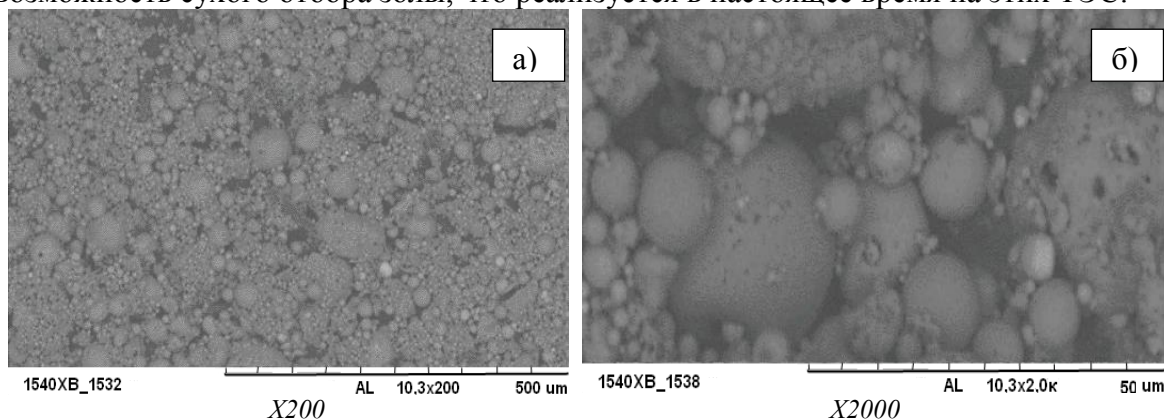


Рисунок 1 - Микрофотографии золы уноса Владивостокской ТЭЦ-2

Использование техногенного сырья в производстве строительных материалов способствует решению следующих основных задач: энерго- и ресурсосбережению; утилизации отходов; улучшению экологической обстановки в регионах. Зола уноса ТЭС является эффективным сырьем для производства активных минеральных и тонкодисперсных добавок [5-6].

Учитывая направленность исследований на разработку и применение экологичных материалов, была произведена оценка радиоактивного фона золы (табл. 1).

Таблица 1 – Удельная эффективная активность золы уноса в зависимости от состава

Наименование показателя	Результат измерения (А), Бк/кг			
	Приморская ГРЭС	Владивостокская ТЭЦ-2	Артемовская ТЭЦ	Партизанская ГРЭС
Активность $^{40}\text{K}$	496,9±101	362±89	342±68	516,9±101
Активность $^{232}\text{Th}$	153,6±20,3	31,5±19,7	29,5±15,7	193,2±22,3
Активность $^{226}\text{Ra}$	163,1±9,36	37,63±6,32	27,23±5,93	113,1±6,37
$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}}$	>398	80±30	93±20	>410

Установлено, что золы Владивостокской ТЭЦ-2 и Артемовской ТЭЦ относятся к первому классу материалов ( $A < 370$  Бк/кг) в соответствии с ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» и могут быть использованы для всех видов строительных работ.

В ходе термических исследований выявлено, что в интервале низких температур из образца золы удаляется физически связанная вода. Экзотермический эффект с максимумом около 400°C свидетельствует о выгорании органических веществ, а эндотермический эффект при температуре 712°C - о диссоциации кальцита на CaO и CO<sub>2</sub>, что было подтверждено данными рентгенофазового анализа (рис. 2).

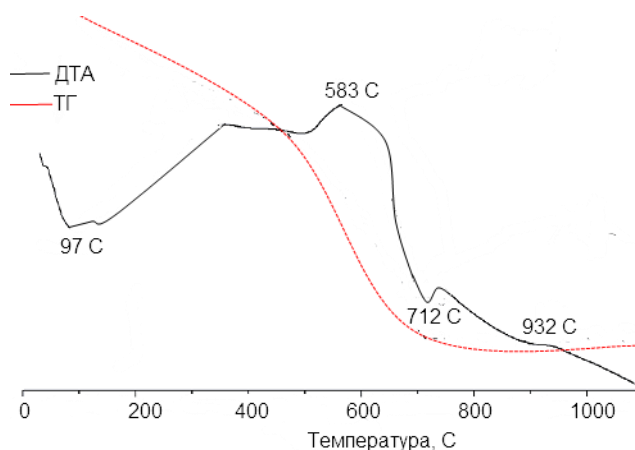


Рисунок 2 - Результаты ДТА и ТГ золы уноса Владивостокской ТЭЦ-2

Оптимизация процессов структурообразования при гидратации компонентов композиционного вяжущего создает плотную структуру матрицы, что необходимо для решения задачи – создания композита для производства высокопрочного

Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

бетона. Это может быть реализовано при совместном помоле портландцемента, полифункциональных минеральных добавок и снижения водоцементного отношения бетонной смеси за счет применения гиперпластификаторов.

Для снижения водопотребности бетонной смеси производили выбор порошковых гиперпластификаторов из шести наиболее распространенных на дальневосточном рынке строительных материалов. Распływ цементного теста измеряли с использованием конуса Хагерманна. Для цементного раствора применялся Спасский цемент ЦЕМ I 42,5Н. Водоцементное отношение – 0,3. Дозировка пластификатора – 0,3 %. Время начала измерения распльва конуса фиксировалось после окончания перемешивания цементного теста.

Достижение высоких значений распльва конуса отмечается на сырьевой смеси вяжущего с применением гиперпластификатора PANTARHIT PC160 Plv (FM) (табл. 2).

Таблица 2 – Распльв цементного теста с различными гиперпластификаторами

Время начала измерений, мин	Melflux 1641 F Германия	Melflux 5581 F Германия	PANTARHIT PC160 Plv (FM) Магнитогорск, РФ	FOX <sup>TM</sup> -8Н (Pwd), Москва, РФ	PC-1030 Китай	JK-04 PPM Китай
	распльв, мм					
0	290	350	370	250	240	130
5	380	390	400	260	280	120
30	390	350	390	240	190	98

Для дальнейших исследований было разработано 7 составов композиционного вяжущего. В каждый из них был добавлен гиперпластификатор PANTARHIT PC160 Plv (FM) в количестве 0,3%, соотношение вяжущее: песок – 1:3. Для определения оптимального количества компонентов в системе «цемент–зола–известняк» осуществляли их помол до удельной поверхности 600 м<sup>2</sup>/кг при различном соотношении (табл. 3).

Таблица 3 – Составы и свойства композиционных вяжущих

№	Содержание цемента, мас. %	Зола унос, мас. %		Известняк, мас. %	Предел прочности при сжатии, МПа		
		Владивостокская ТЭЦ-2	Артемовская ТЭЦ		3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	100 (без домолы)	–	–	–	17	32,5	47,5
2	30	–	50	20	30,2	40,1	50,4
3	35	45	–	20	34,2	43,1	53,2
4	40	–	45	15	36,6	48,2	56,6
5	45	45	–	10	39,2	50,1	59,2
6	50	–	40	10	45,1	54,9	65,8
7	55	40	–	5	47,2	54,1	70,2
8	100 (ВНВ)	–	–	–	60,3	81	103,2

Примечание: контрольный состав № 1 (без домолы); составы № 2-8 измельчены до S<sub>уд</sub>=600 м<sup>2</sup>/кг

Установлена положительная динамика роста прочности композиционного вяжущего при совместном влиянии мелкодисперсных составляющих золы, отсева дробления известняка и гиперпластификатора с максимальным повышением активности вяжущего на 62%.

Активные минеральные составляющие композиционного вяжущего способствуют связыванию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидратации цемента в дополнительное количество гидросиликатных новообразований. В тоже время оптимизация процесса структурообразования достигается за счет полидисперсности составляющих композита. Высокодисперсные сферические частицы золы выступают в качестве центров кристаллизации, и выполняют роль наполнителя на нано- и микроуровне. В совокупности с более крупными частицами минерального компонента происходит более плотное заполнение межзернового пространства в цементной структуре бетона с уменьшением количества пор и микротрещин.

Это подтверждается микрофотографиями цементного камня на композиционном вяжущем, полученном совместным помолом клинкера и промышленных отходов Дальневосточного региона. Структура цементного камня представляет собой очень плотную упаковку мелких зерен в общей массе кристаллических новообразований (рис. 2). Дополнительное количество гидратных кристаллических фаз способствуют заполнению пустот на микроуровне в кристаллической матрице гидросиликатов кальция на границе контактной зоны, повышая степень адгезии вяжущего с наполнителем.

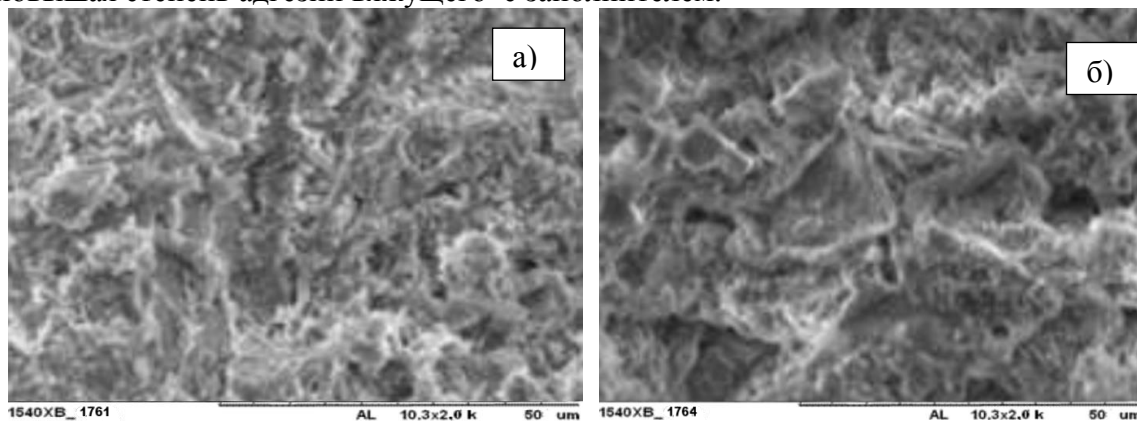


Рисунок 4 – Микроструктура цементного камня:

а) – на ЦЕМ I 42,5 Н, б) – на композиционном вяжущем (состав № 7, табл. 3)

**Вывод.** Композиционное вяжущее из портландцемента (51-59 мас. %), золы уноса тепловых электростанций (36-44 мас. %), отходов дробления известняка (4-9 мас. %) и сухого гиперпластификатора (0,2 мас. %) может быть использовано в промышленности строительных материалов при производстве высокопрочных бетонов. Композиционное вяжущее получается путем совместного помола компонентов в варио-планетарной мельнице до удельной поверхности 550-600  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Технический результат - возможность получения композиционного вяжущего со значительной заменой цемента отходами промышленного производства, экономичного и превосходящего портландцемент по строительно-техническим свойствам, повышение активности. Это позволяет создавать бетоны для ограждающих конструкций с пределом прочности при сжатии свыше 100 МПа, используя при этом более 50 % промышленных отходов.

### Список литературы

1. Лесовик В.С. Архитектурная геоника / В.С. Лесовик. // Жилищное строительство. – 2013. - №1. – С. 9-13.
2. Ерофеев В.Т. Исследование свойств цементных композитов на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, В.Т. Фомичев, Д.В. Емельянов и др. // Фундаментальные исследования. – 2015. - № 2-6. – С. 1175-1181.
3. Billberg P. Mix design model for SCC (the blocking criteria) // Proceedings of the First North American Conference on the design and use of SCC, Chicago, 177, 2002.
4. Пат. RU № 2452703, МПК C04B 7/28, 2010.
5. Fediuk R S, Khramov D.A. 2016 .Physical equipment spectroscopic study of coal ash. Modern Construction and Architecture. 1. 57-60. Doi: 10.18454/mca.2016.01.11
6. Fediuk R S, Khramov D.A. 2016. Research on porosity of the cement stone of composite binders. Int Res J.1. 77-79. Doi: 10.18454/IRJ.2016.43.039

## ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ ПРИ ИХ ФТОРАММОНИЙНОЙ ОБРАБОТКЕ

Ш.М.ШАРАФЕЕВ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»

E-mail: [sms4@tpu.ru](mailto:sms4@tpu.ru)

## DEFECT FORMATION PROCESSES IN STRUCTURES OF MAGNESIUM SILICATES TREATED BY AMMONIUM BIFLUORIDE

SH.M.SHARAFEEV

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [sms4@tpu.ru](mailto:sms4@tpu.ru)

*Annotation. Authors have studied destruction and defect formation processes of magnesium silicate structures treated by ammonium bifluoride. Obtained amorphous products with uncertain chemical composition were researched by electron microscope and X-ray. High reactivity of these defective structures in solid phase reactions has been identified.*

**Введение.** Интерес к фтораммонийной обработке природных силикатов обусловлен большим количеством объектов исследования и возможностью получения на их основе высококачественных материалов [1].

В результате взаимодействия силикатов с гидродифторидом аммония (ГДФА) и последующей сублимации образующегося гексафторосиликата аммония (ГФСА) происходит удаление из структурного оксида кремния с нарушением упорядоченности кристаллического строения минералов. Это приводит к образованию дефектных структур, обладающих высокой реакционной способностью в твердофазных реакциях [2].

Процессам активации минеральных сырьевых материалов для синтеза основных фаз керамических материалов уделяется большое внимание [3]. Однако общими недостатками известных способов активации компонентов шихты являются дороговизна оборудования и сложность протекающих физико-химических процессов.

Использование в технологии керамических материалов веществ с высокодефектной структурой, полученных по фтораммонийному способу, позволит снизить температуру и время протекания твердофазных реакций, а также увеличить выход основных кристаллических фаз материалов, что приведет к повышению рентабельности производства.

**Цель работы.** Исследование процессов образования дефектных структур при фтораммонийной обработке природных силикатов магния.

**Методика проведения работы.** Составы сырьевых шихт (таблица 1) были рассчитаны в предположении, что в результате реакции минералов с ГДФА будет происходить обескремнивание минералов с образованием промежуточных соединений состава  $MgO \times 0,25SiO_2$  и  $MgO \times 0,125SiO_2$ .

Сырьевые материалы взвешивались на аналитических весах и растирались в ступке. Реакция проводилась в корундовых тиглях конической формы при температуре 150°C в течение 90 минут, после чего следовала термическая обработка смесей при 350°C для удаления ГФСА и остаточного ГДФА.

Для изучения фазообразования в процессе высокотемпературного нагрева производился обжиг в печи с выдержкой при температурах 1100, 1200 и 1300°C.

Таблица 1 – Составы сырьевых шихт

№	Реакция	Количество ГДФА в шихте, мас. %
Смеси ГДФА с форстеритом		
Ф1	$2MgO \times SiO_2 + 1,5NH_4HF_2 \rightarrow 2(MgO \times 0,25SiO_2) + 0,5(NH_4)_2SiF_6 + 0,5NH_3 + H_2O$	37,82
Ф2	$2MgO \times SiO_2 + 2,25NH_4HF_2 \rightarrow 2(MgO \times 0,125SiO_2) + 0,75(NH_4)_2SiF_6 + 0,75NH_3 + 1,5H_2O$	47,71
Смеси ГДФА с энстатитом		
Э1	$MgO \times SiO_2 + 2,25NH_4HF_2 \rightarrow MgO \times 0,25SiO_2 + 0,75(NH_4)_2SiF_6 + 0,75NH_3 + 1,5H_2O$	56,11
Э2	$MgO \times SiO_2 + 2,625NH_4HF_2 \rightarrow MgO \times 0,125SiO_2 + 0,875(NH_4)_2SiF_6 + 0,875NH_3 + 1,75H_2O$	59,87
Смеси ГДФА с тальком		
T1	$3MgO \times 4SiO_2 \times H_2O + 9,75NH_4HF_2 \rightarrow 3(MgO \times 0,25SiO_2) + 3,25(NH_4)_2SiF_6 + 3,25NH_3 + 7,5H_2O$	59,46
T2	$3MgO \times 4SiO_2 \times H_2O + 10,875NH_4HF_2 \rightarrow 3(MgO \times 0,125SiO_2) + 3,625(NH_4)_2SiF_6 + 3,625NH_3 + 8,25H_2O$	62,06

**Результаты.** На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов после отделения ГФСА от нелетучей части продуктов фторирования в сравнении с рентгенограммами образцов исходных минералов.

#### Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

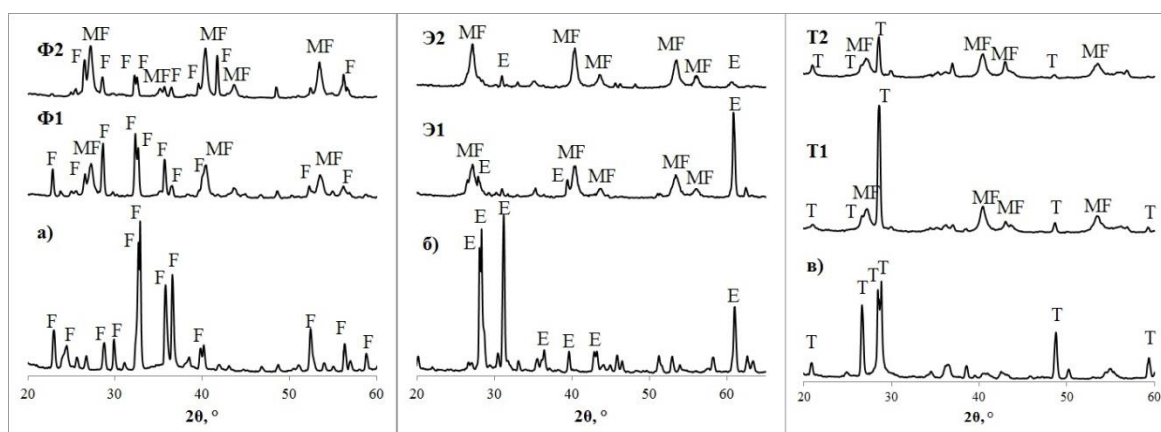


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов исходных минералов а) форстерита; б) энстатита; в) талька; и образцов после сублимации ГФСА. Условные обозначения: MF – фторид магния, F – форстерит, E – энстатит, T – тальк

Наблюдается уменьшение и размывание основных пиков исходных минералов, что свидетельствует о деструкции первоначальной структуры, причем с увеличением количества фторирующего агента в шихте степень аморфности увеличивается. Это подтверждают также микрофотографии образцов, сделанные с помощью электронного микроскопа (рисунок 2). После удаления ГФСА система представлена аморфным веществом с небольшими кристаллическими включениями.

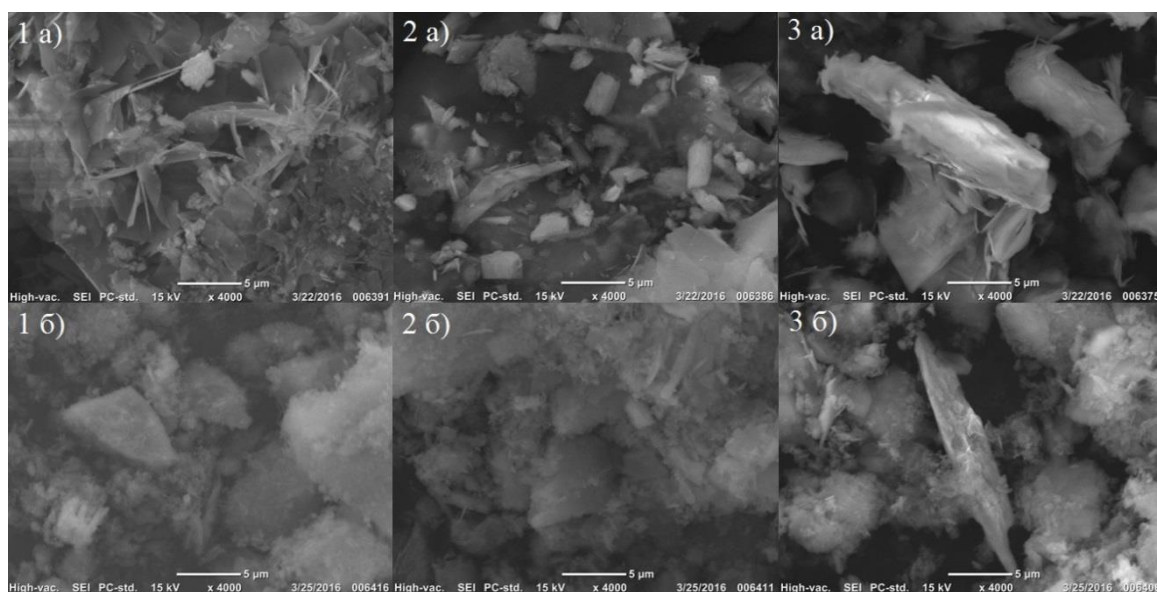


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов исходных минералов (а) и образцов после сублимации ГФСА (б) при увеличении 4000×. 1 – форстерит, 2 – энстатит, 3 – тальк

Также стоит отметить появление фазы фторида магния, что является результатом взаимодействия ГДФА с магниальной частью минералов.



На рисунках 3 и 4 представлены рентгенограммы образцов после высокотемпературного обжига.

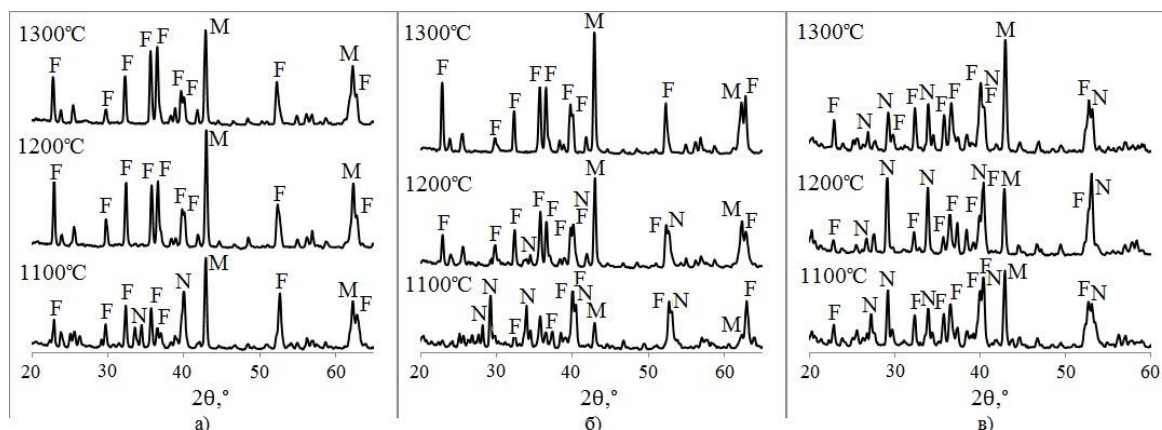


Рисунок 3 – Рентгенограммы образцов Ф1 (а), Э1 (б) и Т1 (в) после высокотемпературного обжига. Условные обозначения: М – оксид магния, F – форстерит, N – норбергит

В целом наблюдается закономерность образования форстерита как конечного продукта разрушения исходной структуры минералов. Стоит отметить образование фазы оксида магния, что связано с высокой степенью обескремнивания минералов.

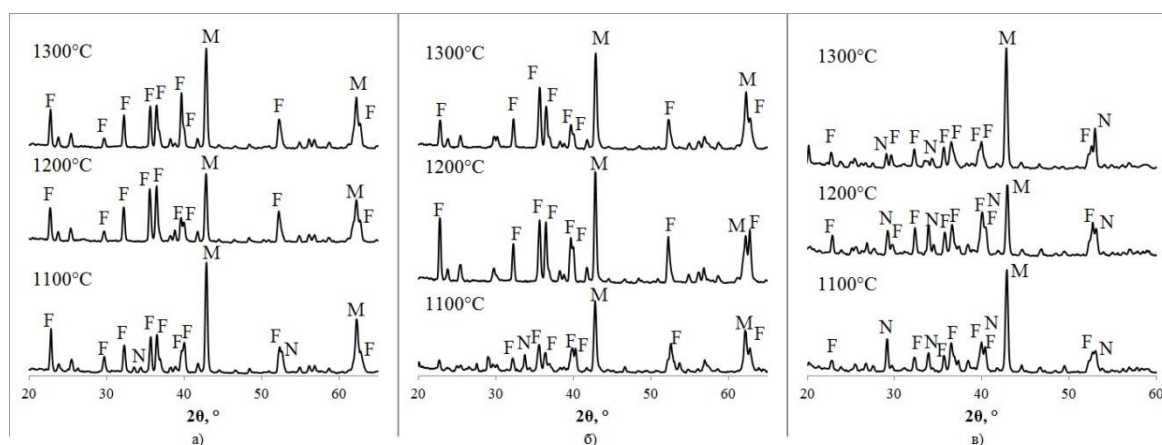


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов Ф2 (а), Э2 (б) и Т2 (в) после высокотемпературного обжига. Условные обозначения: М – оксид магния, F – форстерит, N – норбергит

Появление фазы норбергита  $2\text{MgO} \times \text{SiO}_2 \times \text{MgF}_2$  свидетельствует о взаимодействии активных продуктов термодеструкции минералов с образовавшимся фторидом магния. Синтез минералов группы гумита сложен и энергозатратен: в лабораторных условиях получены минералы гумитового ряда путем обжига смесей из чистых тонкодисперсных оксида магния, оксида кремния и фторида магния при температуре выше 1300°C в течение 48 – 90 часов [4].

В данном случае образование норбергита протекает преимущественно при температурах 1100 – 1200°C с выдержкой 4 часа, что свидетельствует о высокой химической активности дефектных структур.

**Выводы.** В ходе фтораммонийной обработки природных силикатов магния образуются аморфизированные структуры, характеризующиеся высокой концентрацией дефектов. Степень деструкции минералов при этом увеличивается с увеличением доли ГДФА в шихте. Высокая химическая активность данных веществ подтверждается их взаимодействием с образовавшимся фторидом магния.

#### **Список литературы**

1. Погребенкова, В.В. Синтез муллиткорундовых материалов из природного алюмосиликатного сырья по фторидной технологии и получение высокоглиноземистой керамики на их основе: автореф. на соиск. учен. ст. канд. тех. наук (05.17.11) / Погребенкова Валерия Валерьевна; ТПУ. – Томск, 2010. – 21 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1 / А. Вест, пер. с англ. А.Р. Кауля и И.Б. Куценка, ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Мир, 1988. – 558 с.
3. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
4. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. Ред. В.П. Барзаковский. – Ленинград: Наука, 1972. – 448 с.

## **Секция 5**

### **Фотонные материалы и технологии**

## ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА ПРАЗЕОДИМА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ТЬ/ПР

*СИНЬЛЭЙ ЛИ, В.А. ВАГАНОВ, Д.Т. ВАЛИЕВ, Е.Ф. ПОЛИСАДОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: rubinf@tpu.ru

## THE EFFECT CONCENTRATION OF PRASEODYMIUM IONS ON LUMINESCENCE PROPERTIES OF DOPED Tb/Pr GLASSES

*SINLEI LI, V.A. VAGANOV, D.T. VALIEV, E.F. POLISADOVA*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: rubinf@tpu.ru

***Annotation.** The phosphate glasses doped with rare-earth ions has been used in lasers, scintillators, displays, sensors. The effect of concentration  $Pr^{3+}$  ions on the spectral and decay kinetic characteristics cathodoluminescence for lithium-phosphate-borate glasses doped Tb/Pr was studied. The luminescence emission from all the samples is in the "blue-green" spectrum. The groups of intensive emission lines located at 488, 543, 585, and 620 nm are assigned to the emission transitions from the  $^5D_3$  excited state to the  $^7F_6$ ,  $^7F_5$ ,  $^7F_4$ , and  $^7F_3$  ground states, respectively. An increase in the amount of ions  $Pr^{3+}$  from 0.2 to 1 wt.% leads to a decrease the intensity of emissive  $Tb^{3+}$  ions and the relative light output. The Luminescence decay of glasses occurs in the millisecond range, keeping praseodymium causes a decrease of luminescence decay time.*

**Введение.** Расширение сферы применения ионизирующих излучений, включая медицинскую диагностику и терапию, системы радиационного неразрушающего контроля, атомную энергетику определяет потребность в материалах для детектирования ионизирующего излучения, совершенствования их свойств, увеличения чувствительности, быстродействия, разрешающей способности, разработки новых люминесцентных материалов [1].

Многокомпонентные люминесцентные системы, такие как фосфатные стекла, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к редкоземельным ионам, высокой оптической прозрачностью и влагостойкостью, относительно низкой стоимостью и др. Поэтому синтез и использование их в качестве матриц позволяет получать широкий спектр люминесцирующих материалов с редкоземельными ионами (РЗИ) в качестве активаторов с хорошо контролируемыми по спектру оптическими характеристиками [2].

Эффективность сцинтилляционного процесса напрямую связана с механизмами диссипации поглощенной энергии в материале. Процессы безызлучательной передачи энергии между ионами-активаторами, между матрицей и активатором, а также закономерности релаксации возбужденного состояния определяют основные характеристики люминесцентных материалов [3].

Целью работы является исследование влияния ионов-соактиваторов  $Pt^{3+}$  на спектрально-кинетические характеристики люминесценции литий-фосфат-борат-флюоридного стекла, активированного тербием, изучение механизмов переноса энергии при соактивировании методом импульсной катодолуминесцентной спектроскопии с высоким временным разрешением.

**Методика эксперимента и образцы.** В работе исследовались литий-фосфат-боратные стекла общего состава  $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5-CaF_2$ . Образцы были синтезированы в Институте монокристаллов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков). В качестве исходных компонентов для синтеза стекол

использовали следующие соединения:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , активаторы вводились путем добавления в шихту окислов редкоземельных металлов:  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (таблица 1). Состав матрицы стекла был одинаков для всех образцов.

Таблица 1 – Состав исследуемых образцов стекол

Образец	Состав, масс %				
	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{CaF}_2$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{LiPO}_3$
LBPC:Tb5Pr0.2	0.2	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr0.5	0.5	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr0.7	0,7	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr1	1	5	10	10	100
LBPC:Tb1	-	1	10	10	10
LBPC:Pr1	1	-	10	10	10

Изучены люминесцентные и кинетические характеристики стекол. В качестве источника возбуждения используется ускоритель электронов, с параметрами:  $E_{\text{ср}}=250$  кэВ,  $t_{1/2}\sim 10$  нс. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84-6 с использованием монохроматора МДР-3 и цифрового осциллографа LECROY 6030 (350 MHz). Для регистрации интегральных спектров использовался оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048.

**Обсуждение результатов.** При возбуждении образцов стекол, содержащих ионы тербия, потоком ускоренных электронов наблюдается интенсивная люминесценция в зеленой области спектра. Спектр импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) стекла, активированного ионами  $\text{Tb}^{3+}$  состоит из серии полос люминесценции в области 350-700 нм, обусловленных излучательными переходами в ионе тербия с уровней  $^5\text{D}_3$  и  $^5\text{D}_4$ : 380 ( $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_6$ ), 414 ( $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_5$ ), 437 ( $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_4$ ), 490 ( $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_6$ ), 543 ( $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_5$ ), 588 ( $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_4$ ), 620 нм ( $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_3$ ) (рис.1,а).

При соактивировании ионами празеодима (рис. 2б) в спектре ИКЛ наблюдается изменение соотношения интенсивности основных полос люминесценции в ионе тербия. Доминирующем остается свечение в зелено-красной области спектра в диапазоне 470-650 нм.

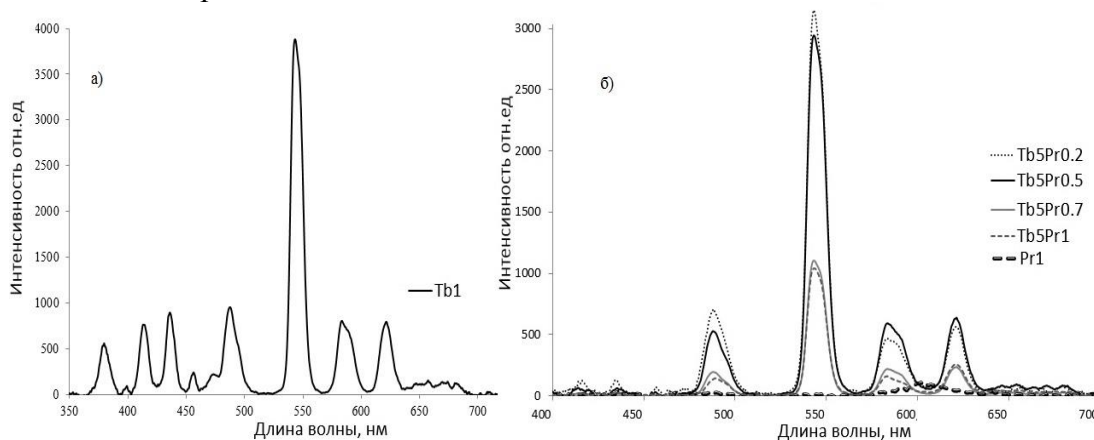


Рисунок 1 - Спектры импульсной катодолюминесценции, стекло: а) LBPC: Tb1; б) LBPC: Tb1/PrX, (X=0,2; 0,5; 0,7; 1).

Максимальное значение интенсивности свечения, при импульсном электроном возбуждении, наблюдается для образцов с концентрацией празеодима 0.2 масс%. С увеличением концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  наблюдается уменьшение интенсивности свечения во всех полосах соответствующих излучательным переходам в ионах тербия (рис. 2б).

Было изучено влияние концентрации празеодима на кинетику затухания свечения ионов тербия. Для сравнения приведены кинетики в основных полосах люминесценции характерные для иона тербия без соактиватора.

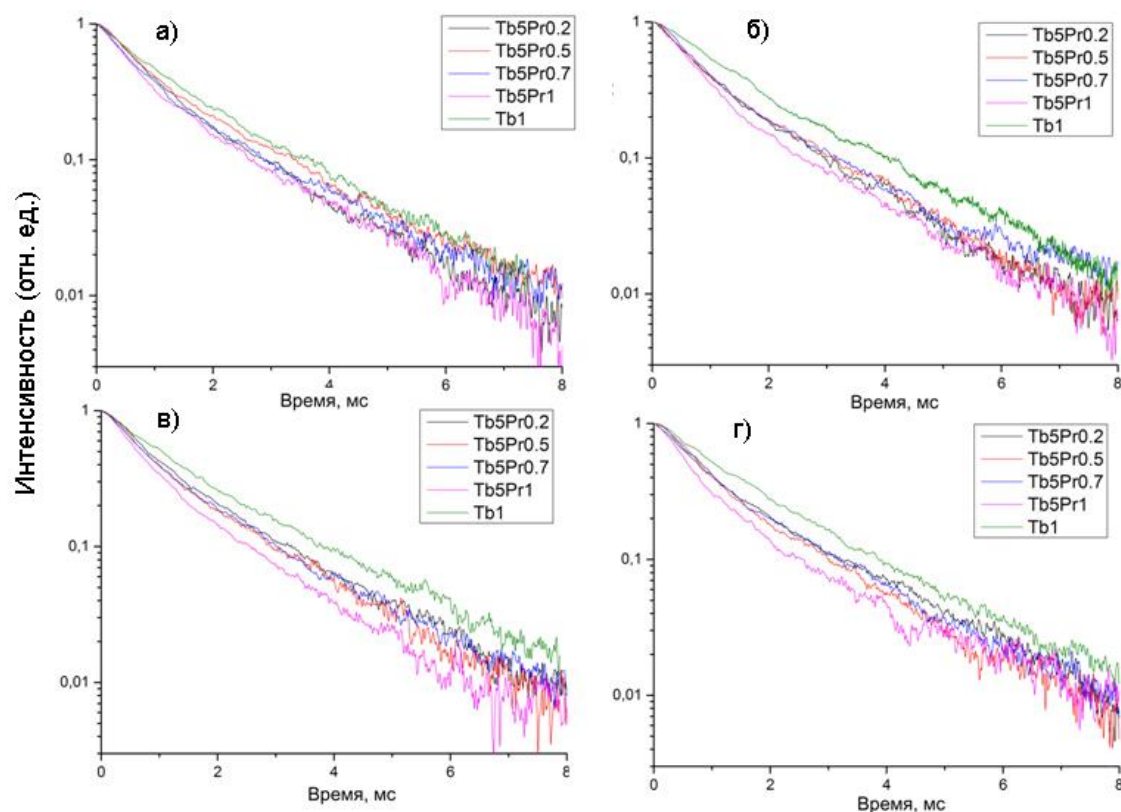


Рисунок 2 - Кинетики затухания люминесценции LBPC:  $5\text{Tb}^{3+}/X\text{Pr}^{3+}$  ( $X=0,2; 0,5; 0,7; 1$ ) а-490 нм, б-545 нм, в-585 нм, г-620 нм.

Кинетики затухания люминесценции в полосах 489, 543, 585 и 620 нм, показанные на рисунке 2 (б, в, г), описываются суммой двух экспонент  $I(t)=\sum A_i \exp(-t/\tau_i)$ , где  $I(t)$  - интенсивность люминесценции,  $A_i$  - амплитуда,  $t$  - временной диапазон, и  $\tau_i$  - постоянная времени затухания люминесценции  $i$ -го компонента. Экспериментально установлено, что концентрация празеодима не влияет на форму кинетики, при этом характеристическое время затухания уменьшается при увеличении концентрации празеодима в стекле (таблица 2). В наиболее интенсивной полосе свечения ( $\lambda=543$  нм)  $\tau$  уменьшается: для первого компонента с  $\sim 860$  до 570 мкс, второго с  $\sim 2,5$  до 1,9 мс. Подобная закономерность, наблюдалась в работе [4]. Авторами была исследована кинетика затухания ионов празеодима разной концентрации (от 0.05 до 1 моль%) в флуоротеллуридных стеклах. Было показано, что в полосе люминесценции на 495 нм кинетика затухания уменьшается с увеличением концентрации ионов празеодима (таблица 2).

Таблица 2 – Времена затухания люминесценции образцов активированных Tb/Pr

Образец	Длина волны			
	489 нм	543 нм	585 нм	622 нм
Tb1	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,6$ мс	$\tau_1 = 1,42$ мс $\tau_2 = 2,6$ мс	$\tau_1 = 1,1$ мс $\tau_2 = 2,8$ мс	$\tau_1 = 1,2$ мс $\tau_2 = 2,8$ мс
Tb5Pr0,2	$\tau_1 = 0,85$ мс $\tau_2 = 2,59$ мс	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,02$ мс	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,59$ мс	$\tau_1 = 0,8$ мс $\tau_2 = 2,35$ мс
Tb5Pr0,5	$\tau_1 = 0,7$ мс $\tau_2 = 2,23$ мс	$\tau_1 = 0,7$ мс $\tau_2 = 2,02$ мс	$\tau_1 = 0,75$ мс $\tau_2 = 2,3$ мс	$\tau_1 = 0,75$ мс $\tau_2 = 2,3$ мс
Tb5Pr0,7	$\tau_1 = 0,64$ мс $\tau_2 = 2,23$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,4$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,2$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,26$ мс
Tb5Pr1	$\tau_1 = 0,57$ мс $\tau_2 = 1,95$ мс	$\tau_1 = 0,57$ мс $\tau_2 = 1,95$ мс	$\tau_1 = 0,65$ мс $\tau_2 = 1,8$ мс	$\tau_1 = 0,6$ мс $\tau_2 = 1,8$ мс

**Заключение.** В работе исследованы закономерности влияния концентрации соактиватора на спектральные и кинетические характеристики люминесценции серии образцов, активированных ионами тербия при соактивировании ионами Pr, и образцов активированных одним типом соактиватора Tb, Pr. Показано, что взаимодействие между ионами тербия и празеодима приводит к изменению интенсивности основного свечения ионов тербия, в спектрах ИКЛ наблюдается спад интенсивности с увеличением концентрации ионов празеодима. Кинетика затухания люминесценции тербия меняется незначительно с ростом концентрации ионов Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>. Характеристическое время затухания уменьшается с ростом концентрации ионов празеодима в стекле. Показано что введение ионов Pr<sup>3+</sup> приводит к тушению люминесценции ионов Tb в «синей» области спектра.

Показано, что путем подбора соактиватора можно варьировать интенсивность свечения редкоземельных ионов и время отклика на возбуждающий импульс, что с точки зрения применения в качестве визуализаторов ионизирующего излучения играет ключевую роль. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке эффективных излучающих стеклообразных материалов, активированных РЗИ, в целях подбора оптимального концентрационного состава активаторов и соактиваторов для сцинтилляторов, лазерных материалов.

#### Список литературы

1. M. Nikl and A. Yoshikawa Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection //Adv. Optical Mater. 2015, 3, 463–481
2. D. Valiev, E. Polisadova, S. Stepanov, K. Belikov, N. Yegorova, H. Othman, V. Vaganov luminescence spectroscopy of scintillating glasses doped with Tb<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> with different concentrations of cerium under photo- and electron excitation // Journal of luminescence volume 162, 2015, pp. 128–133
3. Umamaheswari, B.C. Jamalaiah, T. Sasikala, T. Chengaiah, Il-Gon Kim, L.Rama Moorthy Photoluminescence and decay behavior of Tb ions in sodium fluoroborate glasses for display devices// Journal of luminescence 132 (2012) 1166-1170
4. B. Zhou, L. Tao, Y. H. Tsang, et al Superbroadband near-IR photoluminescence from Pr<sup>3+</sup>-doped fluorotellurite glasses // Optics Express. 2010. P. 3803-3813.



**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПОТЕРЬ СВЕТОВОГО ПОТОКА ЧЕРЕЗ  
СВЕТОПРОНИЦАЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕПЛИЦ ПРИ ЕЕ ОСВЕЩЕНИИ  
ДНАТ СВЕТИЛЬНИКАМИ**

*S.E. ТЕМНИК<sup>1</sup>, К.В. СМОЛЯКОВА<sup>1</sup>, С.Б. ТУРАНОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Лицей при ТПУ

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

E-mail: [sofya.temnik@yandex.ru](mailto:sofya.temnik@yandex.ru)

**MODELING AND CALCULATION OF THE LUMINOUS FLUX LOSSES  
THROUGH THE TRANSPARENT PART OF GREENHOUSE AT ITS  
ILLUMINATION HPS LAMPS**

*S.E. TEMNIK<sup>1</sup>, K.V. SMOLYAKOVA<sup>1</sup>, S.B. TURANOV*

<sup>1</sup>Lyceum of TPU

E-mail: [sofya.temnik@yandex.ru](mailto:sofya.temnik@yandex.ru)

***Annotation.** The paper shows the modeling and calculation of the luminous flux loss when illuminated greenhouses HPS lamps. Modeling performed in the program DIALux EVO. It is shown that the loss of light due to the reflection of the light flux from the surface of the leaves can reach 21.68%. It is proved that the calculated losses arise due to the fact that the maximum reflection of green leaf emission maxima coincide with HPS lamps. It demonstrated the use of LED lights with the specialized spectrum of radiation reduces the loss of luminous flux of 17.2%.*

Большинство теплиц изготавливается из светопропускающих материалов (стекло, поликарбонат и т.д.) [1] При освещении таких теплиц, значительная часть света, отражаясь от растений и предметов, расположенных в теплице – отражается, проходит через прозрачные элементы конструкции и расходуется впустую. Что приводит к перерасходу электроэнергии и световому загрязнению. В связи с этим, предотвращение потерь светового потока через светопропускающие элементы промышленных теплиц, является одним из способов повышения энергоэффективности тепличных комплексов.

Целью данной работы является моделирование и расчет потерь светового потока через светопроницаемые элементы конструкции теплиц при ее освещении. А также разработка предложения по предотвращению данных потерь.

Для оценки величины указанных выше потерь, в программе DIALux EVO была рассчитана и построена модель промышленной теплицы (рисунок 1). Площадь тепличной площадки составляет 3456 м<sup>2</sup> (длина – 64 м, ширина 54 м, высота в верхней точке – 4 м.). В качестве материала для прозрачных элементов было выбрано стекло (коэффициент пропускания 88%), т.к. это наиболее распространённый материал, используемый при строительстве промышленных теплиц.

Для моделирования освещения были выбраны газоразрядные светильники ЖСП 20-600-702 Agro мощностью 640 Вт, так как на сегодняшний день это один из самых распространённых типов светильников применяемых в теплицах. В данном светильнике используются ДНаТ лампы мощностью 600 Вт, световой поток, которых составляет 90 клм, а световой поток от светильника – 59,5 клм. Для обеспечения средней освещенности 12 клк [1, 2] на рабочей поверхности, понадобилось 380 светильников общей мощностью – 0,24 МВт. Их общий световой поток составил – 22,63 Млм.

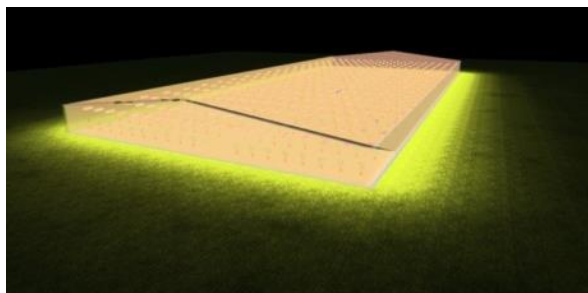


Рисунок 1 - модель освещения промышленной теплицы

Расчет потерь света через светопропускаемые элементы теплицы, производился по формуле:

$$\Delta\Phi = 100 \cdot \frac{\Phi_{\text{сн}}}{\Phi_0} \quad (1)$$

где  $\Phi_{\text{сн}}$  – это суммарный поток света, прошедший через все стенки теплицы, а  $\Phi_0$  – это общий поток света, излучаемый всеми светильниками.

Поток света, прошедший через стенки теплицы рассчитывается по формуле:

$$\Phi_{\text{сн}} = \sum_{i=1}^6 E_i \cdot S_i \quad (2)$$

где  $E$  – это средняя освещенность на рассчитываемой поверхности,  $S$  – это площадь рассчитываемой поверхности, а  $i$  – количество рассчитываемых поверхностей.

С помощью программы DIALux EVO была получена средняя освещенность на рассчитываемых поверхностях теплицы. Далее, по приведённой выше формуле, было рассчитано, что общий поток света, вышедший за пределы теплицы, составил – 4,9 Млм

На основании полученных данных, была рассчитана величина потерь светового потока через светопропускающие элементы теплицы, которая составила:

$$\Delta\Phi = 100 \cdot \frac{4,9}{22,6} = 21,68 \% \quad (3)$$

Очевидно, что большая часть данных потерь связана с отражением части светового потока именно от поверхности листьев. Для подтверждения данного факта было проведено сравнение спектра отражения зеленых листьев со спектром излучения ДНаТ светильников (рисунок 2). Спектры отражения исследуемых образцов в интервале длин волн 280-830 нм, перекрывающем спектральный диапазон 400-700 нм, который является основным для обеспечения процесса фотосинтеза (фотосинтетически активная радиация - ФАР) были измерены согласно методике [3].

Из рисунка 2 видно, что максимумы излучения ДНаТ светильника совпадают с максимумами отражения зеленым листом. Это говорит о том, что часть значительная излучения от ДНаТ светильника расходуется впустую, отражаясь от поверхности листьев и выходя за пределы теплицы.

Данную проблему можно решить, используя светодиодные светильники, подобрав спектр излучения таким образом, чтобы максимумы его излучения попадали на минимумы отражения зеленых листьев.

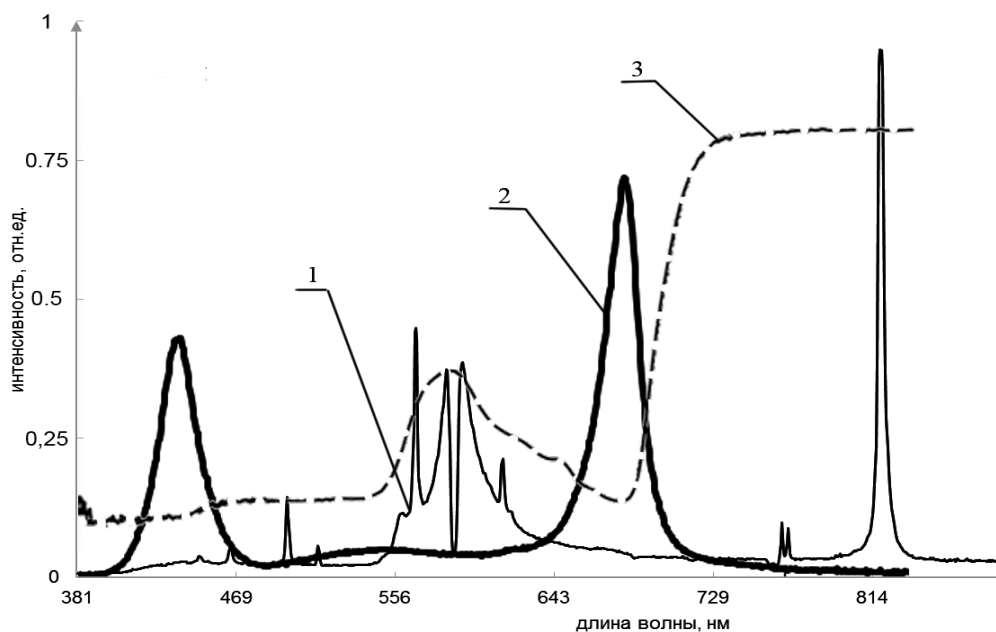


Рисунок 2 - Сравнение спектральных характеристик СД и ДНаТ светильника со спектром отражения зеленого листа

Для подтверждения данного высказывания, по формуле (1) были рассчитаны потери света через светопропускающие элементы теплицы при освещении ее светодиодными светильниками мощностью 100 Вт, со спектром излучения, представленном на рисунке 2. Их общий световой поток был сформирован такой же, как и при моделировании с ДНаТ светильниками – 22 Млм. Далее, было рассчитано, что общий поток света, вышедший за пределы теплицы в этом случае, составил – 1,3 Млм. На основании полученных данных было рассчитано, что величина потерь света при освещении теплицы светодиодными светильниками со специально подобранным спектральным составом составляет – 5,9 %.

Таким образом, можно снизить потребление электрической энергии облучательными установками для теплиц на 17,2 % только за счет подбора «правильного» спектрального состава облучателя.

### Список литературы

1. Нормы технологического проектирования теплиц и тепличных комбинатов для выращивания овощей и рассады НТП 10-95 [Электронный ресурс] URL: [http://ohranatruda.ru/ot\\_biblio/normativ/data\\_normativ/8/8604/](http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/8/8604/) (дата обращения: 28.02.2016);
2. Естественное и искусственное освещение. СНиП 23-05-95\* [Электронный ресурс] URL: [http://www.know-house.ru/gost/sp\\_2013/sp\\_52.13330.2011.pdf](http://www.know-house.ru/gost/sp_2013/sp_52.13330.2011.pdf) (дата обращения 24.05.2016);
3. Спектрофотометр СФ-256 УВИ. Руководство по эксплуатации Ю-30.67 101 РЭ. 2011.

## АНАЛИЗ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ОТКРЫТЫХ ПРОСТРАНСТВ

*К.П.ТОЛКАЧЕВА, Д.А.БУЗМАКОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
e-mail:dab10@tpu.ru

## ANALYSIS OF ENERGY EFFICIENCY OF LIGHTING INSTALLATIONS OF OPEN SPACES

*K.P. TOLKACHOVA, D.A. BUZMAKOVA*

Tomsk Polytechnic University  
e-mail:dab10@tpu.ru

*Annotation.* In the work provides an analysis of lighting pollution of Tomsk and calculation of payback lighting installation when replacing an existing system on led light sources.

Световое загрязнение (СЗ) – форма физического загрязнения окружающей среды, связанная с продолжительным или периодическим превышением уровня естественной освещенности пространства, в том числе, за счет использования источников искусственного освещения [1]. Основными источниками СЗ являются крупные города и промышленные комплексы, создающиеся от уличного освещения, светящимися рекламными щитами или прожекторами. Большая часть излучаемого света направляется или отражается вверх, что создаёт над городами «световые купола». Это вызвано неоптимальной и неэффективной конструкцией многих систем освещения, ведущей к расточительству энергии. Актуальность проблемы СЗ городской среды нарастает ввиду: роста числа и мощности функциональных уличных осветительных установок наружного архитектурного освещения.

Наружное архитектурное освещение (АО) – искусственное освещение (фасадов) зданий, памятников и элементов городского ландшафта применяемое для обеспечения их художественной выразительности. В течение дня визуальная структура зданий и других объектов определяется прямым солнечным светом и диффузным (рассеянным) светом небосвода. В ночных условиях (средняя) яркость фасадов от функционального освещения транспортных магистралей, окон жилых зданий и световых приборов (СП) пешеходных зон и т.п. ниже дневных значений на ~ 4-5 порядков, в условиях наружного АО - на 3-4 порядка [2]. Кроме того, распределение яркости по освещенному объекту обычно неравномерное, как правило, выполненное типовыми металлогалогенными светильниками. Использование прожекторов заливающего света влечет за собой не только искажение дневного облика архитектурного сооружения, но и большие световые потоки, направленные в небо.

Проблема СЗ характерна для промышленно развитых районов Северной Америки, Европы, Японии, крупных городов Ближнего Востока и Северной Африки, России. Как и другие формы загрязнения (воздуха, воды, шум) СЗ наносит вред окружающей среде [3]. Оставаясь развивающимся городом, Томск нуждается в оценке светового загрязнения, что в дальнейшем поможет предотвратить негативные последствия.

На рис.1 приведена карта [4], показывающая уровень искусственного светового загрязнения ночного неба в зените, относительно естественной яркости

городах. Световое загрязнение возникает от ночного освещения крупных и средних населенных пунктов. Пояснение к рис.1. представлены в табл.1.

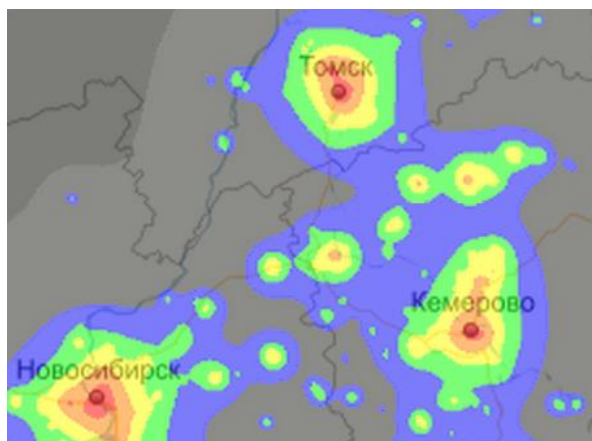


Рисунок 1 – Карта светового загрязнения

Таблица 1 – Обозначения для карты светового загрязнения

Превышение искусственного загрязнения над естественным фоном (раз)	<0,01	0,01-0,11	0,11-0,33	0,33-1	1-3	3-9	9-27	>27
Суммарная яркость неба (мккд/м2) Естественный фон 252 мккд/м2	<255	255-280	280-335	335-504	504-1008	1008-2520	2520-7056	>7056
Суммарная яркость неба (зв.вел. /угл.с2) Естественный фон 21,58 зв.вел. /угл.с2	>21,57	21,57-21,47	21,47-21,27	21,27-20,83	20,83-20,07	20,07-19,08	19,08-17,96	<17,96
Предельная звездная величина (зв.вел.) Естественный фон 6,42 зв.вел.	6,42	6,42-6,37	6,37-6,26	6,26-6,02	6,02-5,54	5,54-4,83	4,83-3,94	<3,94

Основные проблемы, вызывающие большие засветки: неправильно подобранные мощности и расположение СП, создающие вторичные потоки. При проведении исследования были рассмотрены открытые пространства, предназначенные для пешеходов – Новособорная площадь и площадь у Дворца спорта. Результатом работы стал план расположения СП, а так же данные об уровне

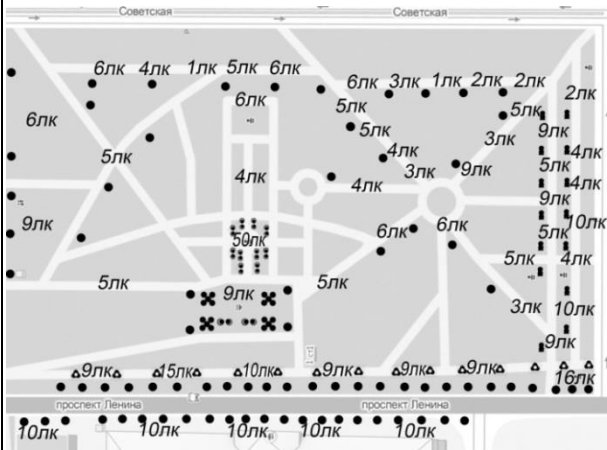
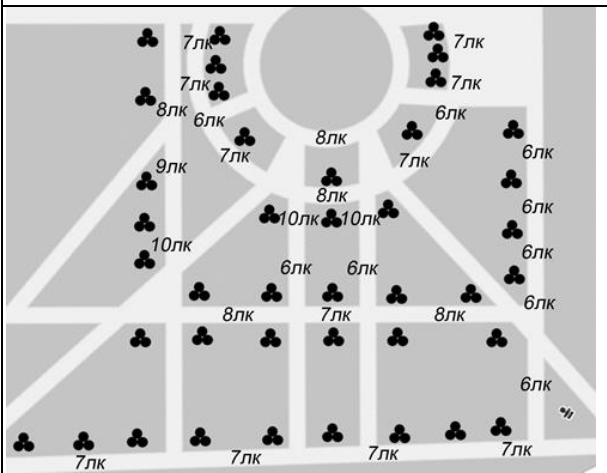
освещенности площадок (табл.2). Следует отметить, что обозначенный параметр соответствует нормам [5].

Обратимся к упрощенному расчету идеализированной системы: представим шар молочного стекла направленным источником света, освещающим точку, в которой проводилось измерение (расстояние от опоры - 1,5 м, на уровне 0,8 м от поверхности земли). Источник света - лампа компактная люминесцентная, 55 Вт, световой поток 3000 лм, установлена в шаре молочного стекла).

Для создания освещенности равной 6 лк [5] на рабочей поверхности допустимо использовать направленный ИС, световой поток которого равен 800 лк. Произвести такой световой поток способны светодиодные ИС мощностью 10Вт.

Для того чтобы оценить масштабы количества потребляемой электроэнергии рассмотрим действующие ОУ в которых ключевую роль играют, обозначенные СП – шары молочного стекла.

Таблица 2 – План расположения СП и уровень освещенности открытых пространств г. Томска

<b>Новособорная площадь</b>	
	<p>Общее количество СП 109 шт типа Шар молочного стекла (с разным количеством шаров)</p> <p>Не принимая во внимание не типовые СП, примем обязательным условием, что ИС в каждом СП один и тот же – КЛЛ, 50Вт:  <math>78+15*4+4*5+12*2=182</math> шара, и 9100Вт электроэнергии.</p> <p>В случае замены 182 «шаров» на направленные источники света будем иметь 1820Вт при использовании светодиодных ИС. Таким образом можем в 5 раз сократить энергопотребление данной площадки!</p>
<b>Площадь у Дворца спорта</b>	
	<p>В данном случае рассмотрим открытое пространство с одинаковыми по всей площади источниками света. 41 СП, состоящий из трех шаров молочного стекла.</p> <p>Примем обязательным условием, что ИС в каждом СП один и тот же – КЛЛ, 50Вт: <math>41*3=123</math> шара, и 6150 Вт электроэнергии.</p> <p>В случае замены 123 «шаров» на направленные источники света будем иметь 1230Вт при использовании светодиодов.</p>
<p>Рисунок 2 – План расположения СП</p> <p>Рисунок 3 – План расположения СП</p>	

### Список литературы

1. ГОСТ 30772-2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами.
2. Щепетков Н.И. Световой дизайн города. М.: Архитектура-С. – 2006.
3. Аройо Ф.В. Эстетика наружного освещения и контроль “светового загрязнения” // Светотехника. – 1995. – № 4/5. – С. 24 – 25.
4. Карта светового загрязнения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [astrotver.ru/index.php/home/light-pollution-map.ru](http://astrotver.ru/index.php/home/light-pollution-map.ru)
5. СНИП РФ 23-05-95\*. Естественное и искусственное освещение.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛА ФЛЮОРИТА ПРИ СИНХРОННОМ ЭЛЕКТРОННОМ И ОПТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Т.С. ИВАНОВА, В.Е. КОЛОМИН, В.Ф. ШТАНЬКО, Е.П. ЧИНКОВ, С.А. СТЕПАНОВ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: [stepanovsa@tpu.ru](mailto:stepanovsa@tpu.ru)

## LUMINESCENCE FLUORITE CRYSTAL UNDER A SIMULTANEOUS ELECTRONIC AND OPTICAL EXCITATION

T.S. IVANOVA, V.E. KOLOMIN, V.F. SHTANKO, E.P. CHINKOV, S.A. STEPANOV  
National Research Tomsk Polytechnic University  
E-mail: [stepanovsa@tpu.ru](mailto:stepanovsa@tpu.ru)

*Annotation.* This paper reports optical absorption spectra and rapidly decaying luminescence of  $\text{CaF}_2$  crystals measured at 295 K under excitation pulse of accelerated electrons and excited simultaneous stimulated emission of ZnSe and CdSe crystal. It is shown that the simultaneous excitation of the crystals  $\text{CaF}_2$  pulse accelerated and SE semiconductors in electronic components STE absorption leads to a reduction efficiency of creation of STE and the appearance of fast decaying emission in the UV region of the spectrum..

Кристаллы фторида кальция интенсивно люминесцируют при возбуждении вблизи края фундаментального поглощения. Процессы описываются на основе принципа Франка-Кондона. Большой сдвиг Стокса (~7 эВ) предполагает значительную релаксацию решетки в возбужденном состоянии. В зависимости от расстояния между компонентами (F-H)-пары в решетке флюорита возможны четыре конфигурации автолокализованных экситонов (self-trapped excitons – STE) [1]. Излучательная аннигиляция STE сопровождается появлением триплетной люминесценции на  $h\nu_{\max} = 4,43$  eV и возвращает решетку в невозмущенную конфигурацию.

В работе [2] обнаружено быстрозатухающее свечение (БС) в УФ области при синхронном воздействии на кристаллы флюорита импульса ускоренных электронов и интенсивной подсветки в области электронных компонентов поглощения STE. Так как природа этого свечения остается предметом дискуссий, то целью работы являлось получение дополнительной информации.

Монокристаллы  $\text{CaF}_2$  выращены методом Стокбаргера. Образцы облучались импульсом электронов с параметрами: максимальная энергия электронов 0,28 MeV, длительность импульса на полувысоте 12 ns, временное разрешение 7 ns, плотность энергии 0,2 J·cm<sup>-2</sup>. Синхронное оптическое возбуждение кристаллов  $\text{CaF}_2$  осуществлялось вынужденным излучением (ВИ) кристаллов ZnSe ( $h\nu_{\max} = 2,61$  eV,



полуширина полосы  $\delta = 0,011$  eV) и CdSe ( $h\nu_{\max} = 1,87$  eV,  $\delta = 0,015$  eV), которое при высоких уровнях возбуждения носит вынужденный характер, а величина энергии достигает десятков миллиджоулей [3]. Спектры люминесценции корректировались на чувствительность измерительного тракта.

На рис. 1 кривой 1 представлен фрагмент спектра оптического поглощения кристалла CaF<sub>2</sub>, измеренный в области электронного компонента поглощения STE. Спектр катодолуминесценции представлен на рис. 2 кривой 1. Спектрально-кинетические характеристики наведенного импульсом ускоренных электронов оптического поглощения и возбуждаемой люминесценции хорошо согласуются с известными параметрами STE в кристалле CaF<sub>2</sub> [1].

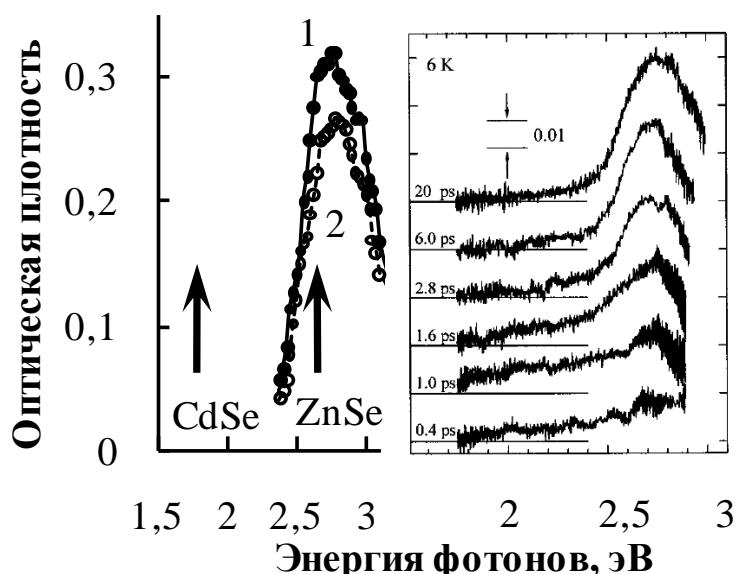


Рисунок 1 – Слева – спектры поглощения кристалла CaF<sub>2</sub> при облучении электронами (1) и синхронном довозбуждении ВИ кристалла ZnSe (2), измеренные при 295 К спустя 10 ns после окончания облучения. Стрелками показано спектральное положение максимумов ВИ кристаллов ZnSe и CdSe. Справа – временная эволюция спектров поглощения кристалла CaF<sub>2</sub> по данным работы [4].

Синхронное воздействие на кристалл CaF<sub>2</sub> импульса электронов и интенсивного оптического излучения полупроводников сопровождается уменьшением эффективности создания STE и появлением БС в УФ области спектра (рис. 1 и рис. 2).

Оптическое возбуждение только тех STE, которые находятся на стадии решеточной релаксации, приводит к появлению БС в УФ области. Прямым подтверждением является обнаружение БС в УФ области при синхронном возбуждении кристалла CaF<sub>2</sub> ВИ кристалла CdSe (рис. 2, кривая 3). В спектральной области, соответствующей оптической стимуляции кристалла CaF<sub>2</sub> ВИ кристалла CdSe ( $h\nu_{\max} = 1,87$  eV) оптическое поглощение STE, прошедших стадию релаксации, отсутствует (см. рис. 1).

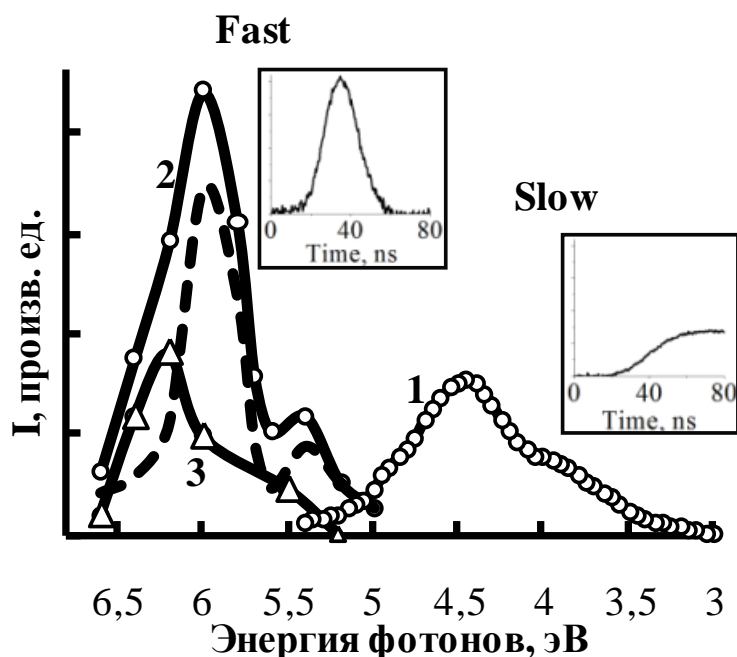


Рисунок 2 – Спектры люминесценции кристалла CaF<sub>2</sub> при облучении электронами (1) и синхронном возбуждении ВИ кристаллов ZnSe (2) и CdSe (3). Спектры измерены при 295 К спустя 10 ns после окончания облучения. Пунктиром показана разность между спектрами 2 и 3. На вставках показаны кинетики затухания люминесценции в разных спектральных диапазонах.

С одной стороны, можно предположить, что БС с максимумом  $\sim 6$  eV (см. рис. 2) в кристалле CaF<sub>2</sub> возникает при переходах из синглетных состояний STE. Однако, во-первых, не ясно, почему эти состояния не заселяются в процессе создания и дальнейшей релаксации STE. Во-вторых, это противоречит распространенному мнению о том, что в кристаллах флюорита синглетные переходы STE ( $h\nu \approx 3,6$  eV) расположены по шкале энергии ниже, чем триплетные ( $h\nu \approx 4$  eV).

С другой стороны, БС УФ свечение в кристалле CaF<sub>2</sub> может быть приписано переходам из возбужденных состояний, которые предшествуют образованию релаксированных STE.

Такими предсостояниями в кристалле CaF<sub>2</sub> могут являться нерелаксированные состояния различных конфигураций STE, поскольку затраты энергии на их образование различны [5].

Таким образом, импульсная спектроскопия диэлектрических материалов с синхронным оптическим возбуждением может служить наиболее информативным методом тестирования возбужденных состояний различных дефектов.

#### Список литературы

1. Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W., Stott J.P. Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals. // *Phys. Rev.* – 1976. – V.B14, – № 2. – P.725–740.
2. Штанько В.Ф., Чинков Е.П. Структура спектров короткоживущего поглощения и свечения фторидов бария и кальция при импульсном облучении электронами. // *Письма в ЖТФ.* –1997. – Т. 23, – № 21. – С. 45–50.

3. Штанько В.Ф., Олешко В.И., Намм А.В. и др. Импульсная катодоллюминесценция CdS и CdS<sub>0.83</sub>-Se<sub>0.17</sub>, выращенных кристаллизацией из газовой фазы. // ЖПС. – 1991. – Т.55, – № 5. – С.788–793.
4. Tanimura K. Femtosecond time-resolved spectroscopy of the formation of self-trapped excitons in CaF<sub>2</sub>. // J. Phys. Rev. –2001, – В63, – P.184303.
5. Adair M., Leung C.H., Song K.S. Equilibrium configuration of the self-trapped exciton in CaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>. // J. Phys. C: Sol. State Phys. – 1985. – V.18, – № 28. – P.L909–L913.

## СВЕТОДИОДНЫЙ ОБЛУЧАТЕЛЬ ДЛЯ ТЕПЛИЦ

В.И.КОРЕПАНОВ, Н.И.ОМИРОВА, А.Ш.ОМАРХАН

Томский политехнический университет

Институт физики высоких технологий

E-mail: [korepanov@tpu.ru](mailto:korepanov@tpu.ru)

## LED IRRADIATOR FOR GREENHOUSES

V.I.KOREPANOV, N.I.OMIROVA, A.SH.OMARKHAN

Tomsk Polytechnic University

Institute of High Technology Physics

E-mail: [korepanov@tpu.ru](mailto:korepanov@tpu.ru)

***Annotation.** The spectra and solar radiation fluxes in Tomsk. The principles of supplementary lighting control options depending on the time of year, time of day and weather conditions. A LED illuminator for greenhouses with science – based emission spectrum, versatility and ability to adapt to changing external conditions.*

**Введение.** Для нормального развития растений требуется определенный набор благоприятных внешних факторов [1]. Условия, близкие идеальным, можно создавать в теплицах и этот способ производства сельхозпродукции постоянно расширяется. Учитывая масштабы тепличного хозяйства, определяющим фактором развития становится внедрения новых технологий производства сельскохозяйственной продукции в теплицах.

Одна из главных задач – оптимизация падающего на растения потока фотонов и их соотношения в различных областях спектра [2]. Среди технологий, позволяющих это реализовать, наиболее перспективными являются технологии, основанные на внедрении светодиодных систем облучения. Светодиодные облучатели позволяют создавать облучательные установки с любым соотношением потоков фотонов в различных областях спектра, а также управлять параметрами облучения в зависимости от требуемого уровня облученности количества и качества солнечного радиации, то есть позволяют создавать адаптивные системы облучения.

Все изменения (уменьшения) солнечного излучения должна компенсировать искусственная досветка. Для реализации таких систем облучения наметились две основные тенденции:

- Разработка облучателей с оптимальным качеством (спектром) излучения;
- Разработка способов, методов и конкретных систем управления количеством и качеством излучения.

Цель настоящей работы: обоснование и выбор светодиодов для создания облучателя для теплиц с оптимальным спектром и определение принципов создания системы мониторинга для управления качеством и количеством светового потока при досветке растений в теплицах в зависимости от времени года, времени суток и погодных условий.

### 1. Обоснование и выбор светодиодов

Растениям нужен весь спектр излучения (солнечной радиации или досветки искусственными источниками излучения) в пределах ФАР (380-750 нм), но с хорошо сбалансированным соотношением в различных областях спектра. Облучатель должен иметь возможность управления спектральным составом и общим потоком досветки и быть относительно дешевым.

При выборе спектрального состава излучения облучателя для досветки растений ориентируются, как правило, на спектр действия фотосинтеза (рисунок 1). Часто ссылаются на фундаментальную работу Н.Н. Протасовой [3], которая определила для растений некое «оптимальное» соотношение интенсивностей излучения в разных участках спектра, равное для диапазонов длин волн (нм): 400-500/500-600/600-700 = 30/20/50 %.

Как было показано в [2], оптимальное соотношение в спектре излучения светодиодного модуля с возможностью управления распределением энергии в спектрах в пределах ФАР можно создать путем составления различных сочетаний цветных и белых СД.

Оптимальным является вариант облучателя с трехцветным составом светодиодов: белый (теплый оттенок), синий ( $\lambda_p = 420-465$  нм), красный ( $\lambda_p = 660$  нм). Три типа светодиодов позволяют изменять суммарный поток от нулевого значения до номинального (среднего) и создавать любую комбинацию спектра для любого этапа развития растения, то есть обладают универсальностью применения.

Основу для создания световой гаммы должен составить белый светодиод с теплым оттенком. Такой светодиод с широким спектром излучения позволяет охватить всю область поглощения пигментами, обладающими фоторегулирующими функциями. Отметим, что количество световой энергии для управления фотохимическими процессами в растении требуется меньше чем для фотосинтеза.

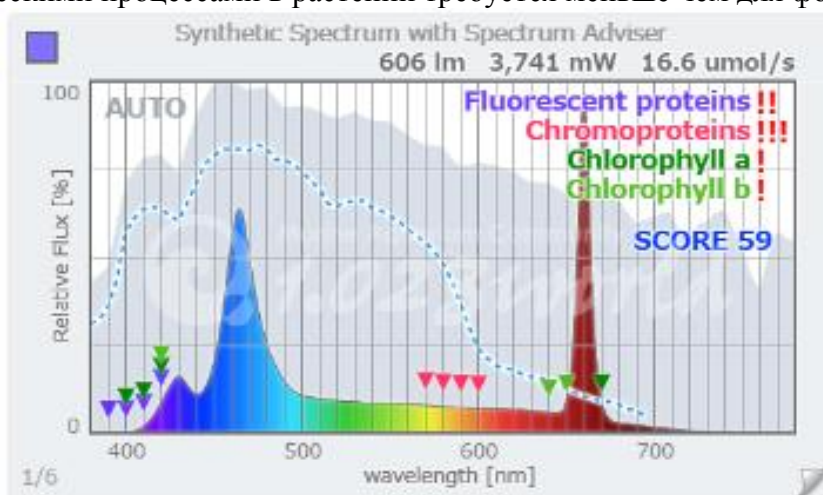


Рисунок 1 – Спектр излучения комбинация теплого белого, красного, синего светодиодов Nichia и Philips

Наиболее подходящими белым и синим светодиодами является светодиоды фирмы Nichia марок NS3W183TS и марок NCSB119T. Требуемый красный светодиод эта фирма не выпускает, поэтому для красной области спектра мы выбрали светодиод фирмы Филипс марки LXM3-PD01.

При подборе количества различных типов светодиодов мы воспользовались программой SPECTRA [4]. При этом ориентировались на соотношение в синей, зеленой и красной областях спектра 30/20/50% с учетом мощности светодиода.

Если взять два белых светодиода (1 Вт), один синий (1 Вт) и один красный (3Вт), то в сумме получим излучение в различных участках спектра: 400-500 нм – 1,54 Вт; 500-600 нм – 0,9 Вт; 600-700 нм – 3,56 Вт.

Тогда соотношение потоков в разных областях спектра синий/зеленый/красный будет равно 0,26/0,15/0,59, то есть близко к требуемому, равному 30/20/50%. Спектр излучения облучателя с таким соотношением потоков показан на рисунке 1. Этот набор светодиодов составляет базовый спектр излучения облучателя для досветки растений.

## 2. Система мониторинга

Управление интенсивностью излучения открывает новую возможность – создание компьютерного алгоритма для оптимального режима досветки, то есть и большие перспективы для снижения энергозатрат и повышения продуктивности тепличных хозяйств без ухудшения качества продукции. Самый простой алгоритм управления фитопотоками – организация обратной связи между естественным (солнечным) освещением и уровнем досветки.

Для создания системы управления рассчитанным спектром и общим потоком необходима система мониторинга солнечной радиации (СР). Вопрос состоит в выборе основного параметра для управления. Система обратной связи в адаптивной облучательной установке может быть построена на основе измерений спектров СР и потоков или одного из этих параметров.

Для обоснования нами, на основе литературных источников и проведенных исследований, сделан анализ динамики потока фотосинтетической активной солнечной радиации в г. Томске, анализ динамики спектрального состава фотосинтетической активной СР. Для получения сведений о спектрах солнечного излучения использовался «онлайн калькулятор» солнечной радиации, расположенный по адресу [5]. Собственные измерения спектров излучения и потоков ФАР производились оптоволоконным спектрометром AvaSpec- 2048.

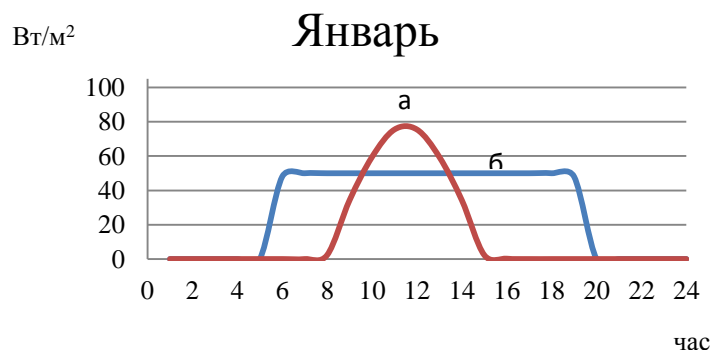


Рисунок 2 – Динамика прямой солнечной радиаций ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ) на горизонтальную поверхность при ясном небе и динамика требуемых параметров облучения

огурца в течении дня в январе в г. Томск: а) Динамика прямой солнечной радиации; б) динамика необходимой радиации в пределах ФАР

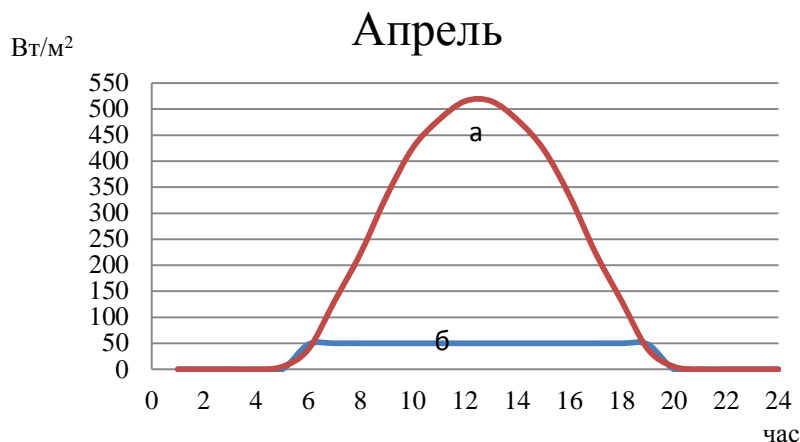


Рисунок 3 – Динамика прямой солнечной радиаций ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ) на горизонтальную поверхность при ясном небе и динамика требуемых параметров облучения огурца в течении дня в апреле в г. Томск: а) Динамика прямой солнечной радиации; б) динамика необходимой радиации в пределах ФАР

Однако, в зависимости от погодных условий, конкретные значения плотности потока СР могут сильно изменяться. Характер и глубину таких изменений демонстрируют рисунки 4, 5. Эти изменения обусловлены преимущественно изменением погодных условий в г. Томск (облачность, дождь).

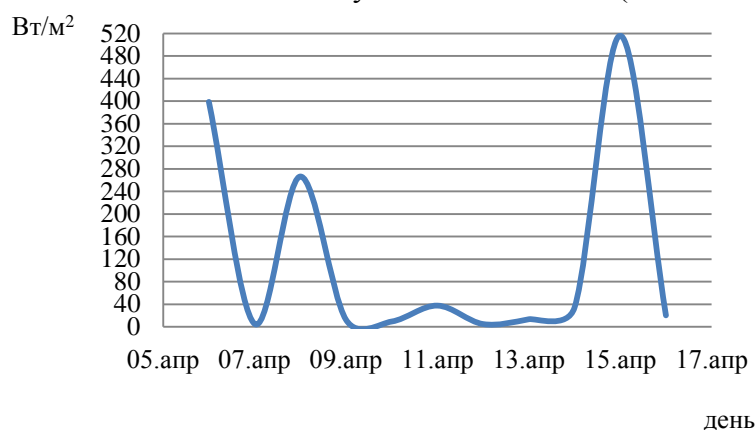


Рисунок 4 – Динамика активности солнечной радиации в области ФАР 13.00 с 6.04.16. по 16.04.16. в г. Томск

На рисунке 2, 3, в качестве примера, представлена динамика прямой солнечной радиаций ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ) на горизонтальную поверхность при ясном небе (а) и динамика требуемых параметров облучения огурца (б) в течении дня в январе и апреле в Томске. Необходимые для растений длительность (14 часов) и плотность потока ФАР ( $50 \text{ Вт}/\text{м}^2$ ) были выбраны исходя из рекомендаций аграриев [6].

Из этих результатов могут быть получены сведения о средних значениях значение плотности потока досветки, необходимых в данное время, как разность

требуемых значений радиации (кривая б) и значений прямой солнечной радиации (Вт/м<sup>2</sup>), падающей на горизонтальную поверхность (кривая а).

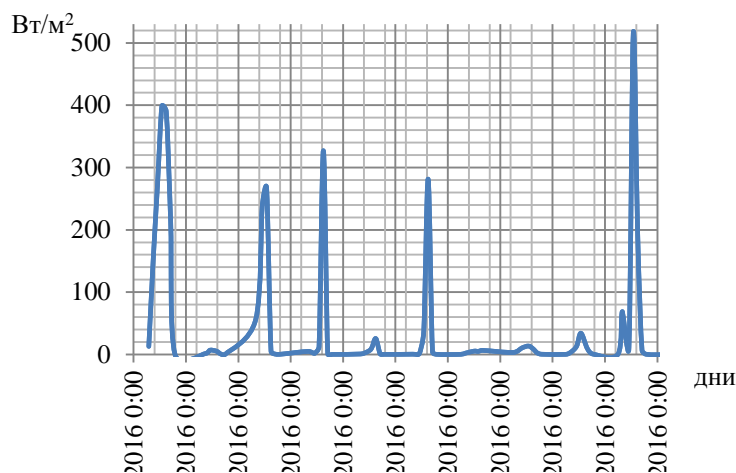


Рисунок 5 – Динамика активности солнечной радиации в области ФАР (разное время) с 6.04.16. по 16.04.16. в г. Томск

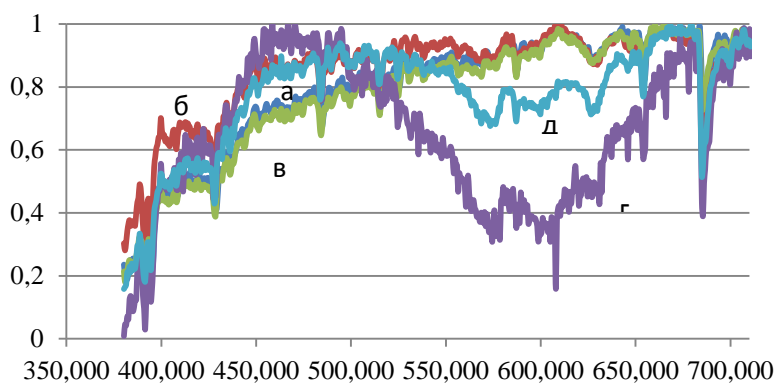


Рисунок 6 – Нормированные спектры прямой солнечной радиации в разное время суток и при разных погодных условиях: а) ясная погода (13.00 ч); б) облачность (13.00 ч); в) малая облачность (13.00 ч); г) закат (19.00 ч); д) восход (6.00 ч)

Исследования спектрального состава СР в различное время, в различные дни и при различных погодных условиях (рисунок 6) показали следующее:

1. Спектральный состав солнечной радиации на широте данной местности не зависит от погодных условий, изменяется только ранним утром и поздним вечером, когда потоки СР малы, в течение года медленно изменяется от месяца к месяцу. Поэтому не имеет смысла включать измерение спектрального состава в систему мониторинга. Целесообразно учитывать изменения спектра излучения солнечной радиации на поверхности земли в районе расположения теплицы в «Базе данных», с которой сравниваются измеренные значения.

2. Изменение плотности потока СР сильно зависит от погодных условий и носит случайный характер. По этой причине для организации необходимых и достаточных значений досветки в теплице требуется постоянно отслеживать значения плотности потока СР, без измерения его спектрального состава. В качестве



датчика ФАР может быть выбран один из описанных промышленных датчиков, например датчик фотосинтетического активного излучения S-LIA-M003.

Таким образом, проведенные исследования позволяют уточнить требования к базовому спектральному составу облучателя для растений и требования к системе управления и мониторинга адаптивной светодиодной облучательной установки.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России: государственное задание в сфере научной деятельности № 8.2500.2014/К.*

#### **Список литературы**

- 1 Клешнин А.Ф. Свет и растение. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1954. – 456 с.
- 2 Козырева И. Н., Корепанов В. И. Методы создания адаптивных энергосберегающих облучательных установок для теплиц // Известия вузов. Физика. - 2014 - Т. 57 - №. 9/3. - С. 88-92.
- 3 Протасова Н.Н. Светокультура как способ выявления потенциальной продуктивности растений / Н.Н. Протасова // Физиология растений - 1987. - т. 34, № 4 - С. 812-822.
- 4 SPECTRA [Электронный ресурс] URL: [www.spectra.1023world.net](http://www.spectra.1023world.net)
- 5 Solar spectrum calculator [Электронный ресурс] URL: <https://www.pvlighthouse.com.au/calculators/solar%20spectrum%20calculator/solar%20spectrum%20calculator.aspx>.
- 6 Тихомиров А.А., Лисовский Т.М., Сидько Ф.Я. Спектральный состав света и продуктивность растений. Новосибирск: Наука (Сибирское отд.), 1991, – 168 с.

### **МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗОННЫХ ДИАГРАММ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

*С.К.СПЕРАНСКИЙ, И.В.РОДИОНОВ*

Саратовский государственный технический университет им.Гагарина Ю.А.

*E-mail: [speransky56@mail.ru](mailto:speransky56@mail.ru)*

### **MODELING BAND DIAGRAMS IN PHOTONIC CRYSTALS**

*S.K.SPERSANSKY, I.V.RODIONOV*

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia

*E-mail: [speransky56@mail.ru](mailto:speransky56@mail.ru)*

**Annotation.** *The paper describes a model of light propagation in photonic crystals. Model was carried out in Matlab software environment. The paper also describes the manufacturing of a photonic crystal fiber*

Фотонные кристаллы (рис.1а) представляют собой сложные структуры, требующие рассмотрения в нескольких пространственных измерениях и методы расчета являются ключевой частью теоретического анализа подобных структур. Область фотоники благоприятна для компьютерного моделирования потому, что уравнения Максвелла практически точно согласуются с реальностью и соответствующие свойства материалов, такие как диэлектрическая проницаемость,

хорошо известны. Все это делает возможным и предпочтительным оптимизацию дизайна фотонных кристаллов на компьютере.

При моделировании предполагаем, что узлы электрического поля  $E$  совпадают с целыми пространственными шагами  $\Delta_x, \Delta_y$ , а узлы магнитного поля  $H$  смещены на половину пространственного шага в направлениях  $x$  и  $y$ . Во - вторых электрическое поле существует в целые моменты времени, в то время, как магнитное поле смещено на половину временного шага  $q$  относительно электрического поля. Учитывая вышесказанное, мы можем записать центральную конечно-разностную аппроксимацию уравнения относительно пространственно временной точки  $(m\Delta_x, (n - \frac{1}{2})\Delta_y, q\Delta_t)$ :

$$-\frac{H_x^{q+\frac{1}{2}}[m, n-\frac{1}{2}] - H_x^{q-\frac{1}{2}}[m, n-\frac{1}{2}]}{\Delta_t} = \frac{E_z^q[m, n] - E_z^q[m, n-1]}{\Delta_y}, \quad m, n \text{ - номер шага по } x \text{ и } y$$

Из этого уравнения находим  $H_x^{q+\frac{1}{2}}[m, n - \frac{1}{2}]$ , как зависимость от значений электромагнитного поля в прошлом:

$$H_x^{q+\frac{1}{2}}[m, n - \frac{1}{2}] = H_x^{q-\frac{1}{2}}[m, n - \frac{1}{2}] - \frac{\Delta_t}{\Delta_y} (E_z^q[m, n] - E_z^q[m, n - 1])$$

Аналогичным образом можно получить уравнение для  $H_y$  относительно точки  $((m - \frac{1}{2})\Delta_x, n\Delta_y, q\Delta_t)$  в виде:

$$H_y^{q+\frac{1}{2}}[m - \frac{1}{2}, n] = H_y^{q-\frac{1}{2}}[m - \frac{1}{2}, n] + \frac{\Delta_t}{\Delta_x} (E_z^q[m, n] - E_z^q[m - 1, n])$$

Аналогично находим уравнение для электрического поля.

Программирование модели осуществлялось в среде Matlab, на компьютере с процессором AMD Athlon II X2 245 2.9GHz и 8Гб оперативной памяти.

Алгоритмизация метода заключалась в том, что сначала мы определяли и дискретизировали единичную ячейку фотонного кристалла и находили значения волнового вектора. Затем по значениям волнового вектора излучения  $k$ , определяли фазовое смещение сигнала при применении периодических граничных условий Блоха:

$$\begin{aligned} E(x + a, y + b) &= E(x, y, z) \cdot e^{-ik_x a - jk_y b} \\ H(x + a, y + b) &= H(x, y, z) \cdot e^{-ik_x a - jk_y b} \end{aligned}$$

в которых  $a, b$  - линейные размеры единичной ячейки в направлениях  $x, y$ ;  $k_x, k_y$  - компоненты волнового вектора поля.

На каждой итерации цикла в произвольной точке единичной ячейки создавали возбуждение смещенным импульсом Гаусса, распространение которого рассчитывалось с использованием формулы:

$$E_z(x, y, z) = A \cdot e^{-\frac{(t-t_0)^2}{b}} \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

где  $A$  - амплитуда возбуждающего сигнала,  $e^{-\frac{(t-t_0)^2}{b}}$  - импульс Гаусса ( $t_0$  - смещение сигнала во времени,  $b$  - параметр, задающий ширину АЧХ),  $\sin(\omega \cdot t)$  - модуляция, задающая смещение импульса Гаусса в рассматриваемую частотную зону.

Имея единичную ячейку и периодические граничные условия Блоха, мы фактически моделировали распространение сигнала и запрещенные зоны (рис.1б) в бесконечной структуре. Как видно из рис.1в (слева), излучение распространяется исключительно в волноводе, т.к. частота излучения соответствует полной запрещенной зоне фотонного кристалла, из которого состоит волновод.

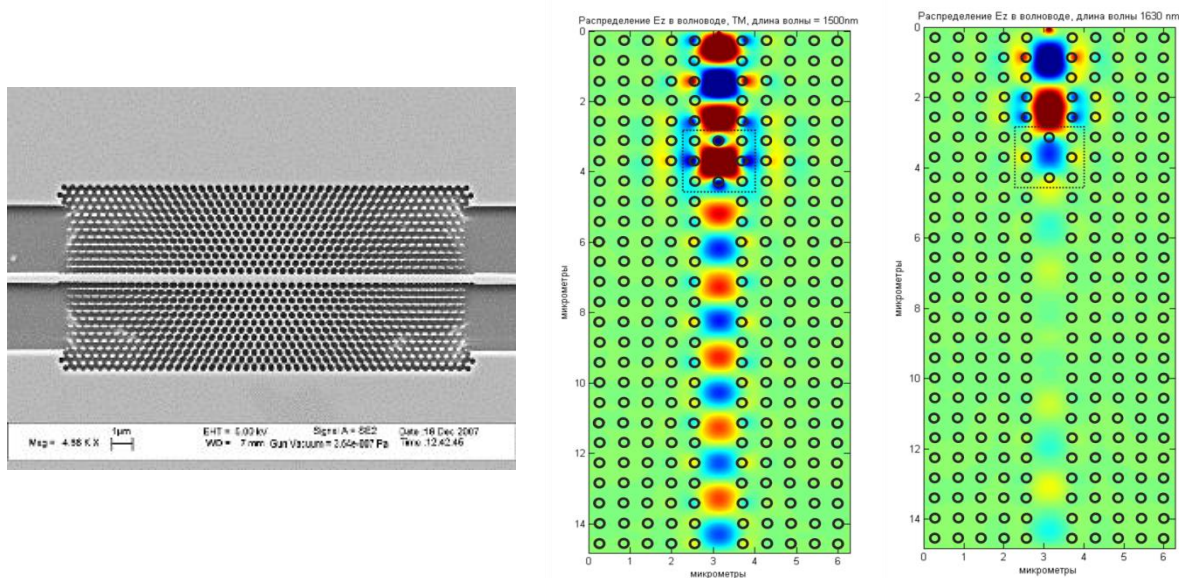


Рисунок 1 - Волновод с фильтром на основе 2D фотонного кристалла; распространение электрического поля с длиной волны 1500nm (слева) и 1630nm (справа) в фотонном кристалле при наличии точечного дефекта внутри волновода.

Другое распределение электрического поля наблюдается на рисунке справа. Все параметры моделирования были идентичны, за исключением того, что длины волны излучения составляли 1630 nm. В данном случае частота излучения не соответствует резонансу фотонного фильтра и лишь незначительная его часть проходила дальше.

Производство базируется на следующих основных технологических процессах: вытяжке стеклоизделий из размягченного стекла и их перетяжке.

Технология изготовления фотонных кристаллов заключается в следующем (рис.2). Блок стекла обертывают термостойкой тканью и устанавливают на фильерный узел, который находится в печи. Затем блок разогревают до температуры размягчения. Через фильерный узел размягченное стекло продавливается под собственным весом и направляется вниз, где зажимается в механизм вытяжки. Форма поперечного сечения изделия и его размеры определяются геометрией фильерного узла, скоростью вытягивания и температурой размягчения стекла. Вследствие разности скоростей подачи и вытяжки получается изделие, подобное по форме поперечного сечения исходной заготовке, но с меньшими геометрическими размерами. В конечном виде фотонные кристаллы могут иметь следующие размеры: внешний диаметр 0,1-30,0 мм, длина 1200 мм, диаметр внутренних каналов 0,07 – 400 мкм, погрешность поддержания геометрических размеров изделия составляет  $\pm(0,5-1,0)\%$

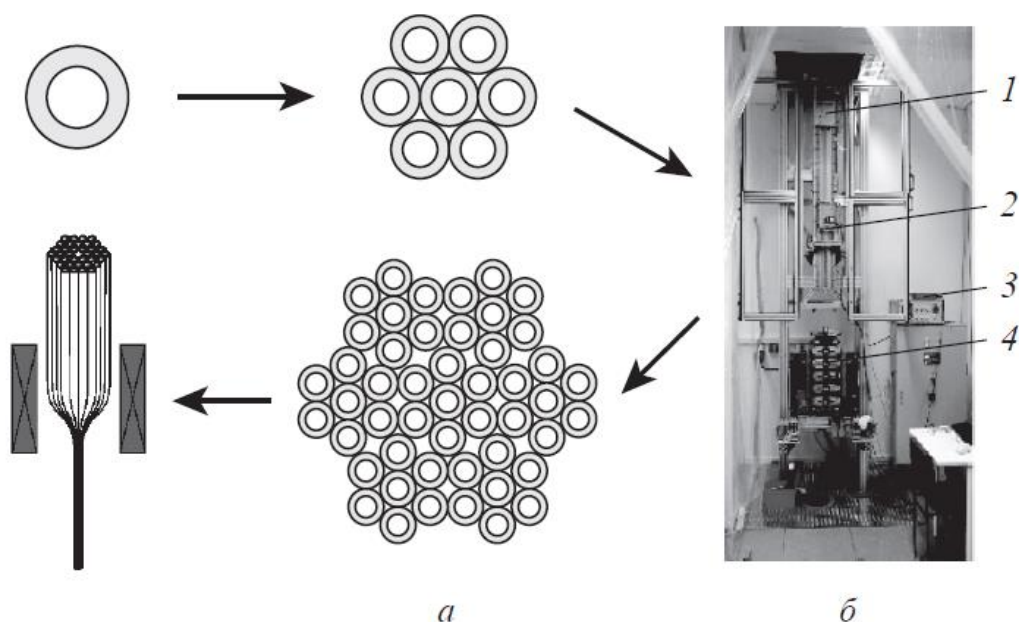


Рисунок 2 - Схема технологии изготовления фотонно-кристаллического волновода (а) и установка вытяжки (б): 1- механизм подачи стеклянных элементов в печь, 2- печь, 3- система управления параметрами подачи и вытяжки, 4 – цепной механизм вытяжки

Фотонные кристаллы состоят из регулярно уложенных капилляров или стержней. Форма отдельных элементов, образующих волноводы, и топология их укладки определяются назначением изделия. Геометрические параметры, как отдельных элементов, так и всей структуры в целом могут быть любыми (рис.3). В кристаллах могут сочетаться несколько типов стекол, разных по оптическим, электрическим и химическим свойствам, возможны также варианты стекло – металл, стекло – графит. Микрофотографии поперечных сечений с различной структурой

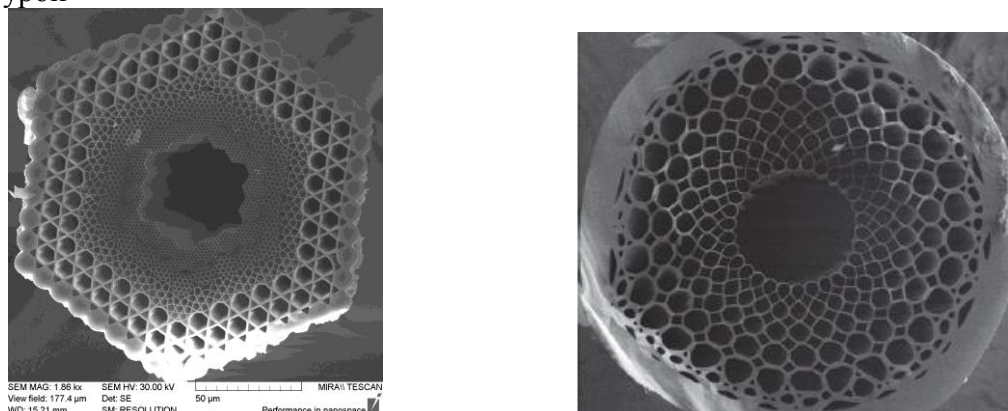


Рисунок 3 - Поперечное сечение волновода с чирпированной оболочкой

**Заключение.** В статье приведена модель распространения излучения в фотонных кристаллах на основе конечных элементов и реализованная в среде программирования Matlab, а также описана технология промышленного производства оптических капиллярных световодов с полый сердцевиной.

**Список литературы**

1. Агравал Г. П. Применение нелинейной волоконной оптики: учеб. пособие/; под ред. И. Ю. Денисюка. - СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2011. - 592 с
2. Салех Б., Тейх М. Оптика и фотоника: принципы и применения: в 2 т.: учеб. пособие/; пер. с англ. В. Л. Дербова. - Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2012 - Т. 1. - 2012. - 760 с.