



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XVII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 21 – 24 апреля 2020 г.

Том 1. Физика

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Abstracts
XVII International Conference of Students
and Young Scientists

RUSSIA, TOMSK, April 21 – 24, 2020

Volume 1. Physics



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет



MINISTRY OF SCIENCE AND EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Abstracts

XVII International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 21–24, 2020

Russia, Tomsk

Volume 1. Physics

Tomsk

Tomsk State University Publishing House
control system and radioelectronics

2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XVII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

21–24 апреля 2020 г.

Россия, Томск

Том 1. Физика

Томск
Издательство Томского государственного университета
систем управления и радиоэлектроники
2020

УДК 501:004 (063)
ББК 72:32.81л0
П27

Редакционная коллегия:

И. А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г. А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С. А. Поробова

Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 21–24 апреля 2020 г., Россия, Томск. В 7 т. Т.1. Физика / Нац. исслед. Том. политехн. ун-т, Нац. исслед. Том. гос. ун-т, Том. гос. архитектурно-строит. ун-т, Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, Том. нац. исслед. мед. центр РАН ; под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2020. – 253, [3] с.

ISBN 978-5-86889-865-5 (т. 1)

ISBN 978-5-86889-864-8

Сборник содержит труды участников XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Физика».

Для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области физики конденсированного состояния, физики поверхности, физики ускорителей, водородной энергетики, геофизики, а также моделирования физических процессов.

УДК 501:004 (063)
ББК 72:32.81л0

Научное издание
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК
Сборник научных трудов XVII Международной конференции
студентов, аспирантов и молодых ученых

Подписано в печать 15.06.20. Формат 60x84/8.

Усл. печ. л. 29,76. Тираж 100. Заказ 123.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40. Тел. (3822) 533018.

ISBN 978-5-86889-865-5 (т. 1)
ISBN 978-5-86889-864-8



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет

АВТОНОМНАЯ МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА «ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»



Химический
факультет



САЕ Институт («Умные
материалы и технологии»)

Направление подготовки
Факультет
Форма обучения

Химия
Химический факультет
Очная с элементами
дистанционного обучения
2 года
Русский
10

Продолжительность программы
Язык обучения
Бюджетные места

Условия приёма

Приём на первый курс магистратуры проводится на конкурсной основе по заявлениям лиц, имеющих высшее образование (бакалавриат или специалитет) по результатам вступительных испытаний.

Вступительные испытания: экзамен по химии, собеседование.

Магистерская программа включает возможность обучения по программе двойного диплома совместно с университетом Chemie Paris Tech (Франция). На 2-м курсе обучение осуществляется на площадках Chemie Paris Tech. За период обучения по одной программе магистратуры возможно получить дипломы двух Университетов, углублено освоить курсы химической технологии и инженерии материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ ПРОГРАММЫ

Основы общей
иммунологии

Введение в медицинскую
биологическую химию

Молекулярные методы
в биомедицинских
исследованиях

Элементы физической
химии в процессах
жизнедеятельности

Основы клеточной
биологии
и диагностики клеточных
систем

Химические технологии
в медицине.
Биоматериаловедение

Молекулярная онкология

Основы метрологии, стандартизации и сертификации в области разработки и производства фармацевтических субстанций и биомедицинских материалов

Магистратура «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» – ЭТО:

- междисциплинарные знания на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины
- компетенции по проведению доклинических и клинических испытаний, разработка технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта

- стажировки в ведущих мировых университетах
- диплом международного уровня
- работа с новыми технологиями
- освоение полного цикла получения продукта: синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

КОНТАКТЫ

Менеджер программы: **Шаповалова Елена**, +7 (953) 928 15 49, elenas6691@gmail.com
Заявки оставляйте на сайте: smil.tsu.ru/ru

[chembiomed](https://www.instagram.com/chembiomed)

[chembiomed](https://vk.com/chembiomed)

[chembiomed](https://www.facebook.com/chembiomed)



ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОГРАММЫ



Обучение современным химическим и биомедицинским технологиям осуществляется на базе научных центров ТГУ, г. Томска, университетов Гейдельберга и Мюнстера (Германия)



Ведущие зарубежные и российские специалисты



Индивидуальная образовательная траектория



Более 30% учебных дисциплин составляют курсы по выбору



Востребованность специалистов по трансляционным химическим и биомедицинским технологиям

ВЕДУЩИЕ ПРЕПОДАВАТЕЛИ



Курзина Ирина Александровна
Руководитель магистерской программы:

д.ф.м.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.



Кижковская Юлия Георгиевна
Соруководитель магистерской программы:

д.б.н., профессор, зав. лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия. Университет Гейдельберга, Медицинский факультет, Заведующая Отделом Врожденного Иммуитета и Иммунологической Толерантности Института Трансфузионной Медицины и Иммунологии, Маннгейм, Германия.



Рябов Вячеслав Валерьевич

д.м.н., заместитель директора по научной и лечебной работе НИИ кардиологии Томского НИМЦ, ведущий научный сотрудник лаборатории трансляционной и клеточной биомедицины НИ ТГУ.



Журина Елена Георгиевна

д.м.н., профессор кафедры органической химии ХФ ТГУ, врач иммунолог-аллерголог, профессор кафедры патофизиологии СибГМУ, член российской ассоциации аллергологов и клинических иммунологов, Томск, Россия.



Хайнрих Лотар Альфред

д.х.н., в.н.с. лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины НИ ТГУ, Томск, Россия. President of marcotech oHG, Honorary professor of the Westphalian Wilhelms University, Muenster. Руководитель блока инновационных материалов для регенеративной медицины, Мюнстер, Германия



BIOCAD
Biopharmaceutical Company



Apex Analytix



Фармконтракт
группа компаний



ООО «АЛФАРМ»
(г. Москва)



**WESTFÄLISCHE
WILHELMS-UNIVERSITÄT
MÜNSTER**



**UNIVERSITÄT
HEIDELBERG**
EST. 1386



**Universiteit
Leiden**



**Chemie Paris
Tech**

- Тестирование
- 4 курс
- Бакалавриат
- 1 и 2 семестры
- TSU
- 3 и 4 семестры
- Chimie ParisTech
- 5 семестр
- СnPT
- стажировка
- 6 семестр
- Защита
- 2 диплома
- (TSU, Chimie ParisTech)



Chimie ParisTech + TSU
 Междисциплинарная
 магистерская программа
 двойного диплома



ТВОЯ
 образовательная
 траектория

**«Трансляционные химические
 и биомедицинские технологии»**



Chimie ParisTech (Франция) - французская высшая школа, член объединения ParisTech. Престижное образование в направлении химической технологии

Направление подготовки:
 техническое

Условия участия:

1. Средний балл успеваемости не ниже 4.5
2. Рекомендация декана факультета/научного руководителя
3. Уровень английского/французского языка не ниже upper-intermediate.

Форма обучения: очная

Продолжительность программы: 3 года

Язык обучения: французский, английский

При успешном окончании программы двойного диплома, студенты Chimie ParisTech дополнительно получают степень магистра в ТГУ, а студенты ТГУ дополнительно получают степень «Diplôme d'Ingénieur de Chimie ParisTech» в Chimie ParisTech (соответствует степени магистра в области инженерных наук).

WWW: <http://smti.tsu.ru/ru/diplome-dingénieur-de-chimie-paristech/>
 Телефон: + 7 (3822) 78 56 21
 E-mail: gulnara.voronova@gmail.com

СОДЕРЖАНИЕ

ESTIMATION OF FUEL NUCLIDE COMPOSITION INFLUENCE ON FUEL LIFETIME OF REACTOR UNIT KLT-40S S.V. Beliauskii	10
EFFECTIVE DIPOLE MOMENT PARAMETERS OF XY ₂ TYPE MOLECULES CALCULATED ON THE BASIS OF ISOTOPIC SUBSTITUTION THEORY A.S. Belova	13
OBTAINING BIOCOMPATIBLE POROUS TINI-BASED MATERIALS BY METHODS OF SELF-PROPAGATION HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS AND SINTERING O.R. Mamazakirov, S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova	16
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ C+N >0.7 МАС.% ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ Г.Г. Майер, В.А. Москвина	19
ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СТАЛИ 12Х1МФ Н.В. Абабков, Е.Л. Никоненко, Н.А. Попова	22
НЕРАЗРУШАЮЩИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ТОМОГРАФИИ К. Абдуллина, Е.П. Седанова	25
ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ α' - СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ А.И. Амиров, А.А. Елисеев, В.Р. Утяганова	28
СОЗДАНИЕ МЕТОДОМ ДИФфуЗИОННОГО СПЕКАНИЯ ДВУМЕРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НЕРАЗРУШАЮЩИХ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ Н.В. Артюхова, С.Г. Аникеев, М.И. Кафтаранова	31
ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ТВЁРДОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТiNi СПЛАВА Ф.А. Дьяченко, А.А. Атовуллаева	34
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО МЕТАМАТЕРИАЛА Л.Р. Ахметшин	37
ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ К.Т. Ащурова	40
ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕДИ НА МОРФОЛОГИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ВДФ-ТЕФЭ МЕМБРАН А.Д. Бадарев	43
ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ Ю.З. Васильева, П.Н. Кононенко, А.Я. Пак	46
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ СВОЙСТВА СВМПЭ Д.С. Васильев, Т.Р. Алишин, О.С. Толкачев	49
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА М.Н. Волочаев, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова	52
ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МАГНЕТИЗМА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ GDIR ₂ SI ₂ А.Ю. Вязовская	55

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ДОБАВКАМИ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО СПЕКАНИЯ А.С. Гарин, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова	58
ГАЗОНАСЫЩЕНИЕ ПОЛЫХ НЕКОНДИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР В.В. Шеховцов, Р.Е. Гафаров, О.Г. Волокитин	61
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК, НАНЕСЕННЫХ НА ХИРУРГИЧЕСКУЮ СТАЛЬ 316L А.С. Гренадёрв	64
УВЕЛИЧЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИПРОПИЛЕН А.С. Гренадёрв	67
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО РАЗМЕРА ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ПО СФОКУСИРОВАННОМУ КОГЕРЕНТНОМУ ПЕРЕХОДНОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ Т.М. Гусвицкий	70
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОКРЫТИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ТРЕХСЛОЙНОГО ЛАМИНАТА Ti-Ni-Ti НА ВОЗДУХЕ К.М. Дубовиков, Г.А. Байгонакова, А.А. Шишелова	73
СВОЙСТВА ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ РЕШЁТКИ, ГЕНЕРИРУЕМОГО РЕЛЯТИВИСТСКИМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ А.А. Дышеков, М.М. Токтаганова	76
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО Ti-Ni-Ta-Si СПЛАВА, ПОДВЕРГНУТОГО МЕТОДАМИ ЛОКАЛЬНОГО СТАТИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ Ф.А. Дьяченко, А.А. Атовуллаева	79
ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ Е.А. Загибалова, В.А. Москвина	82
ВЛИЯНИЕ γ – СТЕРИЛИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ Н.М. Иванова, Е.О. Филиппова	85
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКИМ ПРЕССОВАНИЕМ Я.О. Иващенко, Т.Р. Алишин	88
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА А.В. Ильчук, В.Д. Пайгин	91
ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕДЛЕННЫХ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВОЛН В ГЕОСРЕДЕ С РАЗЛОМОМ А.А. Казакбаева	94
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО УЛЬТРАЗВУКА Е.А. Казанцева, Е.Г. Комарова	97
К ВОПРОСУ О ПЕРЕМЕЩЕНИИ ТОЧКИ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ А.А. Кичигина, А.В. Машкова, М.Р. Терегулов	100
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ В ВИДЕ КРУПНЫХ БЛОКОВ ИЗ ГЦК-МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ Е.О. Княжев, А.О. Панфилов, Т.А. Калашникова	103
ПРАВИЛО ВЕГАРДА-ЗЕНА. СВЕРХСТРУКТУРНОЕ СЖАТИЕ И.О. Коробейников, Н.О. Солоницина, И.А.Рахманова	106

АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ДИАГНОСТИКИ ИХ РАЗРУШЕНИЯ Е.Д. Кузьминов	109
МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРУЕМОГО СОСТОЯНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ПРОДОЛЬНОЙ ПРОКАТКИ А.Г. Кушнарёв	112
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ С УЧЕТОМ НЕРАВНОМЕРНОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ АНАЛИЗА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ А. Ломыгин, Р.С. Лаптев, А.И. Иванова	115
НАКОПЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ХРОМОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ, СФОРМИРОВАННЫМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ А. Ломыгин	118
УСТАЛОСТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА ВТ1-0 В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ (ИНФРАКРАСНАЯ ТЕРМОГРАФИЯ) А.М. Майрамбекова, М.В. Банников, А.И. Терехина	121
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ В ЧАСТИЧНО-ЗАПОЛНЕННОМ ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЦИЛИНДРЕ МЕТОДОМ ГРАНИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.А. Мамазова	124
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ($v_5=v_{12}=1$) МОЛЕКУЛЫ C_2D_4 М.А. Меркулова	128
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiC КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ Ю.Р. Мингазова, Е.П. Седанова	131
ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ ДИСПЕРСИОННОМУ ТВЕРДЕНИЮ А.С. Михно, М.Ю. Панченко, И.А. Тумбусова	134
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В.А. Москвина, Е.А. Загибалова	137
СТРУКТУРА БЛИЗНЕГО ПОРЯДКА В АМОРФНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ Ti-Ta-Si СПЛАВЕ, СИНТЕЗИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ НА TiNi ПОДЛОЖКЕ Р.Р. Мухамедова, В.О. Семин	140
МОРФОЛОГИЯ РАЗРУШЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В РЕЖИМЕ ФИЛАМЕНТАЦИИ И САМОФОКУСИРОВКИ В.В. Нгуен, В.И. Олешко	143
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ А.В. Николаева	146
ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni - Al - Cr, ЛЕГИРОВАННОГО РЕНИЕМ И ЛАНТАНОМ А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко	149
ЗАВИСИМОСТЬ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЗЕРНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ СПЛАВА ВТ1-0 А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко	152
ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ Zr/Nb С.О. Огнев	155

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА РЕЛАКСАЦИИ В МИКРОСТРУКТУРЕ ОБРАЗЦОВ Ni_3Al , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ Д.А. Осипов	158
ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ TiC НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ Ni_3Al , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ Д.А. Осипов	161
НЕОДНОРОДНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ АДДИТИВНО ПОЛУЧЕННОЙ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н9Т А.О. Панфилов, Е.О. Княжев, Т.А. Калашникова	164
ПЛАНАРНЫЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗОЛЯТОРЫ Е.К. Петров	167
ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖЕК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ В ПЛАЗМЕ МЕТАНА И ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМООБРАБОТКЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 6500° ДО 8000°С А.Р. Прокопьев	170
ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАРБОАЛЮМИНИДА ТИТАНА М.П. Рагулина, М.Г. Криницын	173
ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА FeMnCrNiCo К.А. Реунова, Е.В. Мельников	176
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ПАЛЛАДИЕМ Е.Д. Северюхина	179
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2 ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ Е.П. Седанова, Е.Б. Кашкаров, М.С. Сыртанов	182
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СУБСТРУКТУР МОНОКРИСТАЛЛОВ Ni И Ni_3Ge , СФОРМИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ А.Н. Соловьёв, С.В. Старенченко, Ю.В. Соловьёва	185
АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, БОРА И МАГНИЯ И.В. Сорокин	188
ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК А.В. Степанов, А.П. Попов, А.В. Коваленко	191
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭДС ЦИРКОНИЯ Zr_{110} ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ Ш. Сюй, В.В. Ларионов	194
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗАКАЛКИ НА МОРФОЛОГИЮ МАТРИЦЫ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СТАЛИ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА Е.Е. Табиева, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко	197
ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛИЙ-ВАКАНСИОННОГО КОМПЛЕКСА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ Zr/Nb Д.В. Терентьева	200
ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ Ti-Ni-Ta-Si СПЛАВОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА Ti-Ni ПОДЛОЖКЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ С.Ю. Тимошевская, Е.Ю. Гудимова	203
МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСТОЧНИКОВ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СГУСТКОВ М.М. Токтаганова, А.А. Дышеков	206

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ CR-MN-N СТАЛИ ПРИ СТАРЕНИИ И.А. Тумбусова, А.С. Михно	209
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КФ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЧМР В АТМОСФЕРЕ РАЗЛИЧНЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ Р.Б. Турсунханова, А.Ю. Федоткин	212
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЛОЖЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА 5356, НАПЕЧАТАННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГОПРОИЗВОДСТВА В.Р. Утяганова, Н.Н. Шамарин	215
НАВЕДЕНИЕ ДВУСТОРОННЕГО ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $NI_{50.3}Ti_{32.2}HF_{17.5}$ И.Д. Фаткуллин, А.И. Тагильцев	218
КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ВТОРИЧНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КАПЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТОПЛИВ Р.М. Федоренко, Д.В. Антонов, Н.Е. Шлегель	221
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ ПРИ ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА А.В. Филиппов, Е.С. Хорошко, Н.Н. Шамарин	224
ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT16 А.О. Хованова	227
МИКРОДВОЙНИКОВАНИЕ И КРИВИЗНА-КРУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CU-AL Н.В. Черкасов, Л.И. Тришкина, Т.В. Черкасова	230
ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМО-СТИМУЛИРОВАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd Чжан Хунжу	233
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК АЗОТОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДА ТИТАНА ОСАЖДЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ Чжилэй Сунь, М. Е. Конищев	236
МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕГИСТРАЦИИ Г-КВАНТОВ С ЭНЕРГИЯМИ ДО 20 МЭВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ В ИНСТРУМЕНТАРИИ GEANT4 Д.К. Чумаков, В.Ю. Кабак, МуЮйчэнь	239
МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ РОЖДЕНИЯ СКАЛЯРНОГО МЕЗОНА $a_0(980)$ В ЭЛЕКТРОН-ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ К.А. Шарко, А.Г. Чумаков	242
МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ ПРИ ПОМОЩИ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА GAS REACTION CONTROLLER Р.Р. Эльман, О.В. Семёнов	245
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА CONIAL Э.И. Янушоните, А.С. Ефтифеева	248
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННЫХ ТРАДИЦИОННЫМИ И АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ А. Яхин	251

ESTIMATION OF FUEL NUCLIDE COMPOSITION INFLUENCE ON FUEL LIFETIME OF
REACTOR UNIT KLT-40S

S.V. Beliauskii

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., V.N. Nesterov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050

E-mail: svb28@tpu.ruОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НУКЛИДНОГО СОСТАВА ТОПЛИВА НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ
ТОПЛИВНОЙ КАМПАНИИ РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ КЛТ-40С

С.В. Белявский

Научный руководитель: доцент, к.т.н., В.Н. Нестеров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: svb28@tpu.ru

Аннотация. В работе диффузионно-возрастное приближение применено для оценки следующих параметров ядерного реактора: эффективный коэффициент размножения, коэффициент воспроизводства, кампания ядерного реактора. Данная методика применена для четырех топливных композиций: $(U^{238}+U^{235})O_2$; $(U^{238}+Pu^{239})O_2$; $(Th^{232}+U^{235})O_2$; $(Th^{232}+U^{233})O_2$. Содержание делящегося изотопа в каждой композиции составляло 18,6%. Согласно результатам, использование композиции $(Th^{232}+U^{233})O_2$ продлит топливную кампанию на 30%.

Introduction. Fuel lifetime is usually a very crucial parameter for low power nuclear reactors used on floating power plants (FPP). These FPPs are potentially able to solve problems of energy supply in remote regions of the Federation. Large areas are situated in places with the lack of access to the centralized electric grid. Therefore, demand in independent and standalone power plants is very high. Nuclear power is one of the reasonable solutions to the problem. Several designs of nuclear power plants were invented to produce heat and electric energy in remote areas.

In order to justify the use of nuclear power plants, the frequency of core refueling must be estimated. This parameter is called fuel lifetime and it depends on two other parameters: breeding ratio and effective multiplication factor. Moreover, we need to keep an enrichment of fuel as low as possible to ensure safety, security, and the nonproliferation of nuclear materials.

The present study is devoted to the possibility of fuel lifetime increase for the KLT-40S reactor unit by changing the fuel composition and fuel kernel diameter. The diffusion-age neutron transport model was combined with the multi-group system of equations in order to estimate k_{eff} , BR, and fuel lifetime for 4 different fuel compositions: $(U^{238}+U^{235})O_2$; $(U^{238}+Pu^{239})O_2$; $(Th^{232}+U^{235})O_2$; $(Th^{232}+U^{233})O_2$. Fissile isotope concentration for each composition is equal to 18,6%.

Research methods. Two main parameters influencing fuel lifetime are effective multiplication factor (k_{eff}) and breeding ratio (BR). The higher these values, the higher would be fuel lifetime. K_{eff} value could be

increased by raising the enrichment, however, it forces BR to decrease due to lower content of breeding material. The simultaneous increase of these two parameters could be achieved by change of fissile and breeding materials.

The calculation starts from the determination of nuclear concentrations of each material in reactor core:

$$N_i = \frac{\rho_i \cdot N_A}{\mu_i};$$

where N represents the nuclear concentration of i -th material (cm^{-3}); i refers to the material; ρ signifies the density of material ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); μ shows the molar mass ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{g}$).

When heterogeneous concentrations are calculated, we need to homogenize the reactor core. To do that, we calculate volumes of each part (fuel, cladding, burning absorbers, coolant, and the volume of a fuel assembly. After that concentrations are normalized on the volume of a fuel assembly. For example, the concentration of elements in fuel is multiplied by volume of fuel and divided by volume of fuel assembly. This step makes all elements mixed inside the reactor core to get rid of heterogeneous effects.

In order to describe neutron interactions with materials, we have applied neutron transport model based on the system of 26 multigroup equations of diffusion [1]:

$$-D^i \cdot B_i^2 \cdot \Phi^i - \Sigma_a^i \cdot \Phi^i - \sum_{k=i+1}^I \Sigma_R^{i \rightarrow k} \cdot \Phi^k - \sum_{k=1}^{i-1} \Sigma_R^{k \rightarrow i} \cdot \Phi^k + \varepsilon^i \cdot \sum_{k=1}^I \nu_f^k \cdot \Sigma_f^k \cdot \Phi^k = 0,$$

where i represents the number of the neutron group (the total number of groups: $I = 26$); k refers to the number of the neutron groups; Φ^i and Φ^k show the neutron flux in the k -th and i -th groups ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), respectively; $\Sigma_R^{i \rightarrow k}$ and $\Sigma_R^{k \rightarrow i}$ denote the macroscopic cross-sections of the transition of neutrons from the i -th group to the k -th group and from the k -th group to the i -th group (cm^{-1}), respectively; and ε^i signifies the probability that a neutron will be in the i -th group immediately after fission.

The present system made of 26 equations was solved by means of the iterative approach. During the zeroth iteration, the source of neutron was approximated as 1. 0-th iteration gives values of neutron fluxes, which could be used in the first iteration to calculate proper neutron source. Calculations were conducted until the difference between fluxes in the last two iterations becomes less than 1% [2].

We have made calculations of four fuel compositions: $(U^{238}+U^{235})O_2$; $(U^{238}+Pu^{239})O_2$; $(Th^{232}+U^{235})O_2$; $(Th^{232}+U^{233})O_2$. Each fuel composition was dispersed in silumine matrix ($Al + 10\% Si$). Calculations were carried out for the reactor at working conditions with regards to temperature effects 26th neutron group (for each element), self-shielding effects (for each element) and Westcott factors (Th^{232} , U^{233} , U^{235} , U^{238} , Pu^{239} , Pu^{240} , Pu^{241} isotopes).

Fuel lifetime was calculated by solving a set of differential equations governing the production and loss of isotopes due to neutronics. We have taken into account the burn-up of primary fissile nuclides (U^{235} and U^{233}), and production and burn-up of secondary nuclides (Pu^{239} , Pu^{240} , Pu^{241} , fission products of U^{233} , U^{235} , and Pu^{239}). The time step for integration was chosen equal to 50 effective days. At each step, the value of k_{eff} was found in two cases: with neutron absorber compensation (e.g. shim rods of boron carbide or boric acid) and without it. Absorber concentration was chosen such as reactor would work in critical mode ($k_{\text{eff}} \sim 1,00001$) and all excessive reactivity would be compensated. Fuel lifetime ends at the moment when k_{eff} without absorber becomes lesser than 1.

Results. According to our findings, the highest values of BR and k_{eff} are achieved for $(Th^{232}+U^{233})O_2$ fuel composition. Table 1 shows values of several parameters for each fuel composition. $(Th^{232}+U^{233})O_2$ composition has

the highest value of k_{eff} and lowest value of BR. However, the effect of BR on fuel lifetime is slightly lesser, than that of k_{eff} . Figure 1 represents four lines corresponding to the dependency of k_{eff} on time for each fuel composition.

Table 1

Multiplication and breeding properties of the KLT-40S reactor core for different fuel compositions with 18,6 % enrichment at the beginning of fuel lifetime

	k_{eff}	BR	$\Sigma_c^{breeding}, cm^{-1}$	$\Sigma_a^{fissile}, cm^{-1}$	$\Sigma_f^{fissile}, cm^{-1}$	Fuel lifetime, y
$(U^{238}+U^{235})O_2$	1,33614	0,17730	0,00300	0,01692	0,01327	1,781
$(U^{238}+Pu^{239})O_2$	1,28050	0,17269	0,00320	0,01851	0,01147	1,096
$(Th^{232}+U^{235})O_2$	1,27645	0,15663	0,00269	0,02079	0,01325	1,781
$(Th^{232}+U^{233})O_2$	1,50245	0,14329	0,00261	0,02170	0,01505	2,603

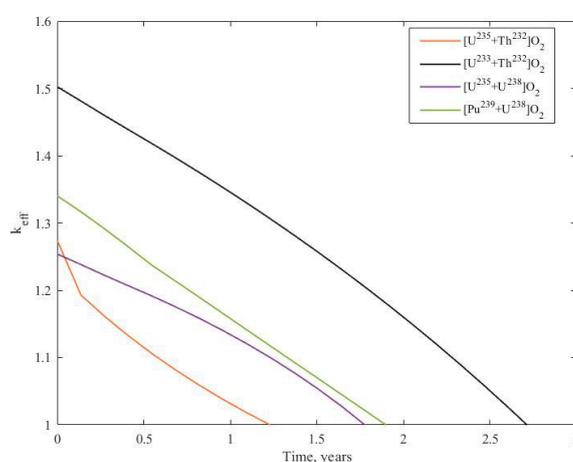


Fig. 1. Effective multiplication factor dependency on time for each fuel composition

Conclusion. A diffusion-age model was applied in order to estimate the fuel lifetime of four fuel compositions. Our findings state that thorium-uranium fuel provides longer fuel lifetimes (up to 30%). Plutonium-uranium composition provides the shortest fuel lifetime due to higher values of microscopic cross-sections of absorption for thermal and epithermal neutrons for Pu^{239} in comparison with U^{235} and U^{233} . Change of U^{238} to Th^{232} isotope leads in a decrease of effective multiplication factor because Th^{232} has lesser fission cross-sections for fast neutrons due to higher fission threshold.

Although thorium fuel composition provides long fuel lifetime, there are additional studies to carry out. For example, fuel lifetime dependency on fuel kernel diameter, the fracture strength of cladding during extended lifetime and simulation based on such precision software as Serpent, MCU, MCNP and other neutronic codes.

REFERENCES

1. Golovatskiy, A.V., Nesterov, V.N., Shamanin, I.V. Organization of the iterative process in the numerical reconstruction of the neutron spectrum in a multiplying system with a graphite moderator. // Izvestia Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Fizik. – 2010. – N.53. – P. 10–14.
2. Beliavskii, S.V., et al. Effect of fuel nuclide composition on the fuel lifetime of reactor KLT-40S. // Nuclear Engineering and Design. – 2020. – Vol. 360. –P.110524.

**EFFECTIVE DIPOLE MOMENT PARAMETERS OF XY_2 TYPE MOLECULES CALCULATED
ON THE BASIS OF ISOTOPIC SUBSTITUTION THEORY**

A.S. Belova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: belansib@gmail.com

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛ
ТИПА XY_2 НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ИЗОТОПОЗАМЕЩЕНИЯ**

А.С. Белова

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. Е.С. Бехтерева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: belansib@gmail.com

***Аннотация.** На основе теории изотопозамещения были получены соотношения, позволяющие рассчитать параметры эффективного дипольного момента изотопологов молекул типа XY_2 при симметричном замещении атомов. Исходной информацией, необходимой для осуществления подобных расчетов, является информация о структурных параметрах и параметрах эффективного дипольного момента «материнской» молекулы. Полученные результаты справедливы для комбинационных полос и обертонов. Полученные соотношения значительно упрощают, а в некоторых случаях, делают возможным процесс определения абсолютных интенсивностей линий поглощения изотопологов типа XY_2 .*

Introduction. In the last decades, high-resolution molecular spectroscopy has been increasingly concerned with the study of vibration-rotation line intensities. The reason for this fact is the necessity of having the best line intensities in order to extract the maximum of information from remote sensing experiments in the field of atmospheric physics and for interpreting astrophysical and combustion data. Nowadays in most cases, line intensities of the “parent” molecules (the most abundant isotopologue) are obtained with high accuracy. Nevertheless despite the large need in high-precision quantitative information about line intensities of different isotopologues for numerous problems, up to now, the number of corresponding researches is much less than the number of studies of “parent” species. The main reason is that in such studies, in addition to the total pressure in the sample, it is necessary to know the partial pressure of the studied isotopologue with high precision [1]. The latter, in the overwhelming majority of cases, is impossible due to the intense exchange of atoms of different isotopes in the sample. The method of determining the partial pressure in a gas mixture was developed earlier [2]. The main requirement of that method is the necessity to know effective dipole moment parameters of the studied isotopologue. Unfortunately, this information is absent in the literature in most of the cases. Thus, the main goal of the present study is to derive relations allowing to obtain the effective dipole moment parameters of the studied isotopologue on the basis of information about the «parent» species which is known with the high accuracy usually. These parameters may be used to apply the method of determining the partial pressure in a gas mixture in the spectral region where combination bands and overtones are located. Also these

parameters are the main contributions to the expansion of the effective dipole moment on normal coordinates, so they may be used as a rough estimation of the effective dipole moment of the studied isotopologue.

Theoretical background. Line intensities require the calculation of the vibration-rotation matrix elements of the transformed dipole moment operator [3]. Thereby the purpose of this study is to present the new theoretical treatment that can be used to set up the transformed dipole moment operator of isotopologues of XY_2 type molecules.

Since the vibration-rotation energies and wavefunctions are generally calculated using transformed Hamiltonians, it is necessary to use a transformed dipole moment operator to calculate transition moments correctly:

$$\mu'_z = G^+ P_z G ,$$

where G is a unitary ro-vibrational operator [2] and P_z is a dipole moment operator, which can be written as

$$P_z = \sum_{\alpha} k_{z\alpha} \left\{ \mu_{\alpha}^e + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda} Q_{\lambda} + \sum_{\lambda\nu} \mu_{\alpha}^{\lambda\nu} Q_{\lambda} Q_{\nu} + \dots \right\} .$$

Here $k_{z\alpha}$ are elements of the direction cosines matrix, μ_{α}^e - permanent dipole moment of “parent” molecule, Q_{λ} are dimensional normal coordinates, μ_{α}^{λ} and $\mu_{\alpha}^{\lambda\nu}$ are parameters of the dipole moment operator. Using the isotopic substitution theory (for more details see Ref. [4]) it is possible to obtain the set of general relations, which associate transformed dipole moment parameters of isotopologue with available in the literature, as a rule, information on the transformed dipole moment parameters of “parent” molecule.

Results and discussion. In the present study only XY_2 type molecules and their isotopologues were considered. In particular, if one considers only isotopologues isomorphic to the C_{2v} point symmetry group and takes into account symmetry properties, final relations will take much more simple form. In Table 1 the calculated values of transformed dipole moment parameters for $H_2^{18}O$ molecules are represented. As it could be seen from Table 1, the obtained results are in good agreement with the data available in the literature. Therefore, it can be concluded that the obtained formulas are correct and can be used for further calculations.

Table 1

The coefficients of the expansion of the transformed dipole moment operator with respect to normal coordinates of $H_2^{18}O$ (all values are in Debye)

	This work	Exp.
$^{22}\mu_x$	0.00553	0.00565 ^a
$^{12}\mu_x$	-0.00219	-0.00219 ^b
$^{23}\mu_z$	0.02019	0.01830 ^b

^aRef. [5]

^bRef. [76]

Conclusion. Within the framework of the developed isotopic substitution theory in polyatomic molecules, isotopic relations between the main transformed dipole moment parameters of the overtones and combination bands were obtained for the first time for the XY_2 -type molecules and their isotopologues (in particular for C_{2v} symmetry). These relations allow to predict the values of the corresponding transformed dipole moment parameters of various isotopologues on the basis of the available information on the parameters of the transformed dipole moment operator

of the “parent” molecule. These relations allow to avoid the difficulties associated with determining the partial pressure and simplify the line intensity analysis of isotopologues in times. This work is one of the stages in the development of the isotopic substitution theory applied for the line intensities calculation. At the moment, there are only relations for the first order parameters of the fundamental bands for XY_2 type molecules [7].

REFERENCES

1. Toth R.A. The ν_1 and ν_3 bands of $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$: line positions and strengths. *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1994. – N. 166. – P. 184-203.
2. Ulenikov O.N. et al. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas mixture. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – N. 21. – P. 8464-8469.
3. Camy-Peyret C., Flaud J M. *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. Ed. K. Narahari Rao. –Orlando: Academic Press, 1985.
4. Bykov A.D., Makushkin Y.S., Ulenikov O.N. On isotope effects in polyatomic molecules: some comments on the method // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1981. – N. 85. – P. 462-479.
5. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Toth R.A. Line positions and intensities for the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of $H_2^{18}O$ // *Canadian Journal of Physics*. – 1980. – N. 58. – P. 1748-1757.
6. Camy-Peyret C., Flaud J.M., Mandin, J.Y., Toth, R.A. Line positions and intensities for the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of $H_2^{18}O$ // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1978. – N. 70. – P. 361-373.
7. Ulenikov, O.N. et al. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas mixture: Effective dipole moment parameters for the fundamental bands of different isotopologues of H_2O , H_2S , H_2Se , SO_2 , O_3 , H_2CO , H_2CS , and C_2H_4 // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2020. – N. 242. – P. 106791.

**OBTAINING BIOCOMPATIBLE POROUS TINI-BASED MATERIALS BY METHODS
OF SELF-PROPAGATION HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS AND SINTERING**

O.R. Mamazakirov, S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova

Scientific Supervisors: PhD S.G. Anikeev, PhD V.N. Hodorenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: oubek55@gmail.com

**ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА
ТИТАНА МЕТОДАМИ СВС И СПЕКАНИЯ**

О.Р. Мамазакиров, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова

Научный руководители: к.ф.-м.н. С.Г. Аникеев, к.ф.-м.н. В.Н. Ходоренко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: oubek55@gmail.com

***Аннотация.** В статье рассматривается проблема получения сплавов на основе никелида титана ($TiNi$). Значительное внимание уделяется производству пористых проницаемых сплавов на основе $TiNi$. Существуют различные способы получения сплавов на основе $TiNi$, но многие из них требуют дорогостоящего оборудования, а также имеют недостатки, такие как продолжительность синтеза и получение недостаточно чистого продукта. Сегодня для получения пористых материалов широко используются методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и спекания, основным преимуществом которого является возможность получения пористых материалов с регулируемыми характеристиками структуры и физико-механическими свойствами. Поэтому целью данной работы является определение параметров СВС и спекания.*

Introduction. An analysis of the properties of the most common biocompatible metal materials used to obtain implants shows that the most compatible materials with body tissues are $TiNi$ -based alloys ($TiNi$) [1]. This is due to the fact that $TiNi$ -based alloys have shown themselves not only as practical alloys with high strength and ductility, but also as functional materials with a complex of unique physical properties, such as martensitic transformation, shape memory and superelasticity. A special role in medicine is played by porous-permeable alloys based on $TiNi$. They are successfully used in medicine due to the correspondence of the hysteresis behavior of the material with the biological tissues of the human body and the special developed three-dimensional structure of the porous space close to the anatomical structure of the tissues, which together provides favorable conditions for the integration of the implant. Based on powder metallurgy methods, implantable $TiNi$ -based porous structures have been developed for use in oncology, dentistry, and maxillofacial surgery [2].

There are many ways to obtain intermetallic compounds, which include $TiNi$ -based alloys ($Ti-Ni$ system): smelting in arc and induction furnaces, aluminothermic reduction, electrolysis of molten media [3]. Using powders, $TiNi$ -based alloy is obtained by hot isostatic pressing (HIP), metal injection molding (MIM), electric impulse plasma sintering ($EIPS$), and selective laser sintering [2].

The above-mentioned methods of production of intermetallides are expensive because they require modern expensive equipment for the process. In addition, they are also characterized by low productivity, which is due to the duration of the synthesis and insufficient purity of the obtained product [2]. In recent years, to obtain porous materials, methods of self-propagating high-temperature synthesis (*SHS*) and sintering have been widely used, which differ significantly from the above methods, primarily, the possibility of obtaining porous materials with adjustable characteristics of the structure and physical and mechanical properties [3]. The *SHS* method, based on the use of the internal chemical energy of the initial components of the powder coating, from the energy point of view provides the most efficient production of porous materials. The sintering method has a high technical potential and is economically viable in the serial production of products. When using it, it is possible to obtain high-precision products that do not need machining, which reduces material losses by up to 5%. Using *SHS* and sintering methods, a material is produced with the necessary properties that cannot be obtained in other ways. The method of obtaining a porous material has a decisive influence on its structural and physical and mechanical properties. Based on this, the aim of the work is to determine the *SHS* and sintering parameters, which play a decisive role in the preparation of biocompatible porous *TiNi*-based alloys with the necessary structural parameters (porosity, pore size distribution, phase and chemical composition) [1, 2].

Research methods. The porous *SHS TiNi*-based alloy was obtained by the *SHS* method from *PTOM* grade titanium powders and *PNK – IL5* nickel powders. The powders have been dried in a laboratory vacuum oven at a temperature of 60–70 °C for 4–8 hours. The mixture was prepared in a V-shaped mixer for 8 hours. The powder mixture was poured into quartz tubes with a diameter of 50 mm and compacted for 30 minutes to a porosity of 45–50 %. Then, a quartz tube with a charge was installed in the reactor and heated in a tubular electric furnace of the *SUOL* type to 400 °C in an atmosphere of inert argon gas. High temperature synthesis was initiated by short circuiting an electrical circuit on the open side of a quartz tube. Following the passage of the combustion wave, the reactor with the obtained alloy was cooled in water. The reactor cooling time is 1 h., after which the porous *SHS TiNi* alloy was removed from the quartz tube. Samples were cut from the obtained cylindrical billets on an electric spark machine for further studies [2, 4].

Porous samples were obtained by the method of a single liquid-phase diffusion sintering of *TiNi* powder *PV-N55T45* at a temperature of 1250–1260 °C and sintering time of 15 min. There are restrictions for the minimum and maximum sintering temperatures, on the one hand, due to the need to obtain high-quality interparticle contacts between powder particles, and on the other hand, - by creating a structure of a given shape (with an allowable shrinkage of not more than 15%) with a porosity of 50–70%. Therefore, the development of a porous material creates conditions for the formation of a moderate amount of the liquid phase due to the melting of the *Ti₂Ni* phase and partial dissolution of the *TiNi* phase. The initial porosity of the bulk before sintering is 65–70% with a diameter of quartz tubes of 12 mm. The properties of the initial powders significantly affect the structural parameters and physical and mechanical properties of the materials obtained by the sintering method; therefore, to interpret the results obtained, we additionally investigated the structural characteristics and morphological features of the initial *PV – N55T45TiNi* powders [2, 4].

Results. It is revealed that the synthesis processes depend on such parameters as the pressure in the reactor, thermal vacuum treatment (drying) of the powders, the mutual ratio of the powder components, the degree of dilution of the finished synthesis product, the method of alloying with various chemical elements [1, 2, 5, 6]. And the most important adjustable ones are the initial dimensions and porosity of the preform, the particle size

distribution and dispersion of the mixture, and the temperature at which synthesis begins. Each of the parameters affects the final structure of the material, phase composition and its physical and mechanical properties [3].

While studying the sintering method, it was found that sintering of *TiNi* powder is conveniently divided into three successive processes that occur with a change in the geometric characteristics of the powder system with increasing temperature [2, 7]. At the initial stage, mutual baking of *TiNi* powders occurs, which is accompanied by an increase in contact between them. Individual powders retain structural identity. At the middle stage, closed pores in the sintering system have not yet formed, and voids between the powders have already disappeared and the boundaries between the structural elements are randomly located. At the last stage, with a further increase in temperature, there is no open porosity in the sintered body and it approaches a monolithic structure. At this stage, the body becomes denser, which is the result of a decrease in the number and volume of pores [2].

Mass transfer of a substance in a porous system during sintering is determined by the mechanisms and kinetics of mutual sintering of solids [2, 7]. At high temperatures, the diffusion mobility of atoms and vapor pressure increases. The increase in contact area at this time occurs using the following molecular mechanisms:

- The mechanism of viscous flow. In the case of crystalline bodies, the viscous flow of substance can occur as a result of independent elementary acts of diffusion movement of atoms under the influence of pressure due to the curvature of the surface of the contact isthmus.
- The mechanism of volumetric diffusion. The mechanism of volume diffusion is the movement of atoms in the volume of particles and controls the sintering speed of powder bodies [2].
- The mechanism of surface diffusion - transfer of the substance is carried by diffusion of atoms on the surface of the convex portions to the concave surfaces.

The study was carried out with a grant from the Russian Science Foundation (Project 19-79-10045).

REFERENCES

1. Gunter V.E. Medical materials and surgical memory implants // Medical Research Center. – Tomsk, 2011.
2. Anikeev S.G., Garin A.S., Artukhova N.V. et al. Structural and morphological features of TiNi-based powder manufactured by the method of hybrid-calcium reduction // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, № 4. – P. 131–137.
3. Anikeev S.G. Structural-phase features and properties of porous-permeable alloys based on titanium nickel, obtained by methods of high-temperature fusion and sintering // PhD dissertation (Physics). – Tomsk State University, 2016.
4. Itin V. I. High-speed synthesis of inter-metallic compounds. – Tomsk State University, 1989.
5. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti–Ni–based shape memory alloys // Progress in science materials. – 2005. – Vol. 50, №. 5. – P. 511–678.
6. Bratchikov A.D., Merzhanov A. G., Itin V.I. et al. Self-spreading high-temperature synthesis of titanium nickel. // Powder metallurgy. – 1980. – №. 1. – P. 7–11.
7. Geguzin J. E. Physics of sintering. Nauka, 1967.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ С ВЫСОКОЙ
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ C+N >0.7 МАС.% ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

Г.Г. Майер, В.А. Москвина

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: galinazg@yandex.ru

**STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN AUSTENITIC STEELS WITH HIGH
INTERSTITIALS CONTENT C + N > 0.7 MASS.% IN HIGH PRESSURE TORSION**

G.G. Maier, V.A. Moskvinina

Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. Sc. E.G. Astafurova

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: galinazg@yandex.ru

***Abstract.** The effect of high-pressure torsion on the microstructure, phase composition and microhardness was studied in high-nitrogen austenitic steels with different vanadium contents: Fe-23Cr-19Mn-0,2C-0,5N, Fe-19Cr-21Mn-1,3V-0,3C-0,8N, Fe-18Cr-23Mn-2,6V-0,3C-0,8N, wt.%. High-pressure torsion (HPT) causes the refinement of a microstructure of high-nitrogen steels due to formation of high density of twin boundaries, dislocations and shear bands. Vanadium alloying provides a change in dominating deformation mechanism from planar slip and twinning (vanadium-free steel) to slip with tendency to shear band formation (vanadium-alloyed steels) under high-pressure torsion. Increase in vanadium content forces the precipitation hardening and causes higher value of microhardness in comparison with HPT-processed vanadium-free steel.*

Введение. Актуальной задачей современного материаловедения является создание высокопрочных состояний в аустенитных сталях с целью оптимизации их свойств к определенным условиям эксплуатации. Одним из существенных недостатков аустенитных сталей как конструкционных материалов является относительно низкая величина предела текучести, ограничивающая возможность их применения в тяжело нагруженных деталях и узлах. Методы традиционной термической обработки не всегда способны обеспечить требуемый уровень прочностных и пластических свойств материалов поэтому необходимы новые, альтернативные методы упрочнения сталей. В последние десятилетия активно развивается подход, связанный с достижением высокопрочного структурного состояния за счет измельчения структуры сталей методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–3]. Проблема влияния ИПД на свойства чистых металлов и низкопрочных металлических сплавов подробно изучена [1–3]. При этом работ по влиянию глубокого деформирования на структуру и свойства сталей немного из-за того, что деформация сталей требует улучшения оснастки, так как уровень их прочностных свойств и деформационное упрочнение существенным образом превосходят эти характеристики в чистых металлах.

Материалы и методика исследования. В качестве объектов исследования были выбраны аустенитные стали с высокой концентрацией атомов внедрения и различной концентрацией ванадия Fe-

23Cr-19Mn-0,2C-0,5N (мас.%) (0V-сталь), Fe-19Cr-21Mn-1,3V-0,3C-0,8N (1,3V-сталь) и Fe-18Cr-23Mn-2,6V-0,3C-0,8N (2,6V-сталь). Перед деформацией была проведена закалка сталей от температуры 1200°C, 1 ч. для получения аустенитной структуры. Закаленные образцы сталей подвергали кручению под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре и давлении 6 ГПа на N=0 (осадка), N=1/4, N=1/2 и N=1 оборот. После КВД были получены диски диаметром 10 мм и толщиной $\approx 0,3$ мм. Диски, подвергнутые КВД, механически шлифовали и электролитически полировали для проведения исследования фазового состава образцов методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа и измерения микротвердости. Измерение микротвердости образцов проводили по методу Виккерса на середине радиуса дисков и вдоль диаметров дисков для определения однородности распределения микротвердости по образцу. Приготовление тонких фольг для микроструктурных исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили стандартным методом струйной электрополировки, микроструктуру изучали на середине радиуса дисков.

Экспериментальные результаты. Закалка сталей привела к формированию преимущественно аустенитной структуры. Микроструктура 0V- и 2,6V- сталей также содержала небольшую долю δ -фазы (≈ 4 %). В сталях, легированных ванадием, были обнаружены карбонитриды ванадия и хрома. Параметр решетки исходной (после закалки) аустенитной фазы составлял 0,3635 нм для 0V-стали, 0,3633 нм для 1,3V-стали и 0,3626 нм для 2,6V-стали, что свидетельствовало о высокой концентрации атомов внедрения в твердом растворе. Сопоставление величин параметра решетки также подтверждает тот факт, что все исследуемые стали имеют близкий уровень твердорастворного упрочнения аустенита после закалки.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа КВД исследуемых сталей вызывает уменьшение интенсивности, уширение и смещение рентгеновских линий относительно исходных положений до деформации. Характер рентгенограмм указывает на формирование разориентированной поликристаллической структуры в процессе деформирования (Рис.1). На рентгенограммах наблюдали отражения, соответствующие аустениту (все стали), карбонитридам (V,Cr)(N,C) (1,3V-, 2,6V-стали) и δ -фазе (0V-, 2,6V-стали). Независимо от состава стали увеличение степени деформации при КВД сопровождалось увеличением значений микродеформации кристаллической решетки аустенита до $\Delta d/d=(4,5\div 5,4)\times 10^{-3}$ (N=1) по сравнению с закаленным состоянием $\Delta d/d=(1,6\div 3,0)\times 10^{-4}$. В стали без ванадия наблюдали самый быстрый рост значений плотности дислокаций при деформации: от $(0,1\div 0,2)\times 10^{10}\text{см}^{-2}$ (исходные состояния) до $54\times 10^{10}\text{см}^{-2}$ (0V-сталь), $44\times 10^{10}\text{см}^{-2}$ (1,3V-сталь) и $24\times 10^{10}\text{см}^{-2}$ (2,6V-сталь) после одного оборота КВД. При увеличении степени деформации параметр решетки аустенита ванадийсодержащих сталей незначительно повышается относительно исходных значений. Это указывает на частичное растворение карбонитридов в процессе пластического деформирования.

КВД сталей сопровождается фрагментацией микроструктуры сталей за счет накопления высокой плотности дислокаций скольжения, деформационных двойников и полос локализации деформации. Независимо от состава стали, механическое двойникование развивается активно после деформации осадкой (N=0). В 0V-стали после КВД на N=0 наблюдали плотную двойниковую сетку, которая сохранялась до деформации на один оборот и препятствовала формированию разориентированной субзеренной структуры в образцах. Легирование ванадием привело к снижению активности

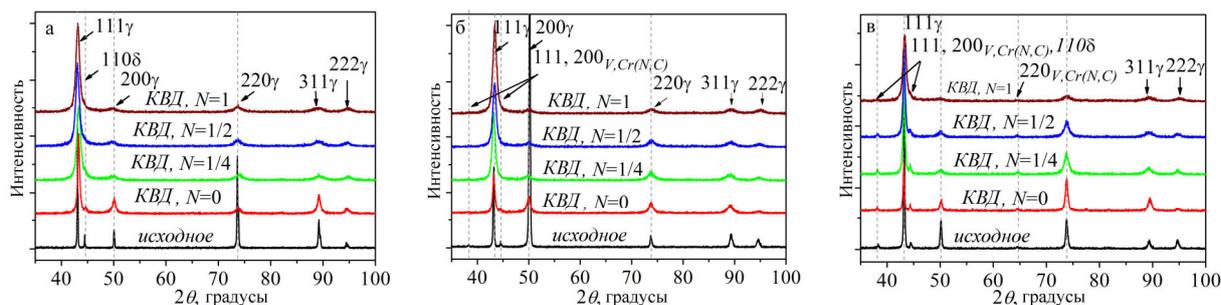


Рис. 1. Влияние степени деформации КВД на характер рентгенограмм 0V- (а), 1,3V- (б) и 2,6V- (в) сталей

механического двойникования и усилению склонности стали к локализации пластического течения. После деформации осадкой 1,3V- и 2,6V- сталей объемная доля двойников снижается и расстояние между ними увеличивается в сравнении с 0V-сталью. В ванадийсодержащих сталях формирование разориентированной субзеренной микроструктуры происходит при меньшей степени деформации в сравнении с 0V-сталью, азимутальное размытие рефлексов на микродифракционной картине наблюдали после КВД при $N=1/4$ для 1,3V- и 2,6V- сталей и $N=1/2$ для 0V-стали.

Деформация исследуемых сталей приводит к повышению значений микротвердости образцов от 3,0 ГПа (0V-сталь), 3,9 ГПа (1,3V-сталь) и 4,1 ГПа (2,6V-сталь) в исходных состояниях до 6,0 ГПа (0V-сталь), 6,5 ГПа (1,3V-сталь) и 6,1 ГПа (2,6V-сталь) после одного оборота КВД. Значения микротвердости сталей, легированных ванадием, выше как в исходном состоянии после закалки, так и в состояниях после КВД в сравнении со значениями для 0V-стали. Увеличение микротвердости со степенью деформации происходит немонотонно – на начальных этапах деформирования (до $N=1/2$ в 0V-стали и до $N=1/4$ для 1,3V- и 2,6V-сталей) она изменяется быстро, а затем выходит на насыщение, либо слабо изменяется с деформацией. Наибольшие значения микротвердости характерны для 1,3V-стали - 6,8 ГПа ($N=1/4$) и для 2,6V-стали - 6,5 ($N=1/4$), а для стали без ванадия максимальное значение достигает 6,0 ГПа ($N=1/2$).

Заключение. КВД сталей с различным содержанием ванадия приводит к формированию деформационной микроструктуры разной морфологии с различным уровнем дисперсионного твердения. Легирование сталей ванадием снижает активность механического двойникования. При легировании ванадием сталей деформационное упрочнение, обусловленное двойникованием, снижается, а уровень дисперсионного твердения возрастает. Совокупность дисперсионного, деформационного и твердорастворного упрочнения обеспечивает более высокие значения микротвердости в ванадийсодержащих сталях в сравнении со сталью без ванадия, для которой характерно только деформационное и твердорастворное упрочнение при деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2086.2019.8) на 2019-2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы – М.:ИКЦ Академкнига, 2007. – 400 с.
2. Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва – М.:ИЛ, 1955. – 467с.
3. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов – М.:Металлургия, 1986. – 224 с.

**ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО
СОСТАВА СТАЛИ 12Х1МФ**

Н.В. Абабков^{1,2}, Е.Л. Никоненко³, Н.А. Попова³

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Н. Смирнов^{1,2}

¹Кузбасский государственный технический университет,

Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, 650000

²ООО «Кузбасский центр сварки и контроля»,

Россия, г. Кемерово, пр. Ленина, 33/2, 650055

³Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: natalya-popova-44@mail.ru

**OPERATION INFLUENCE ON MORPHOLOGY CHANGE OF 0.12C-1Cr-1Mo-1V-Fe STEEL
STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION**

N.V. Ababkov^{1,2}, E.L. Nikonenko³, N.A. Popova³

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.N. Smirnov^{1,2}

¹Kuzbass State Technical University, Russia, Kemerovo, Vesennyaya street, 28, 650000

²LLC “Kuzbass Center of Welding and Control”, Russia, Kemerovo, Lenin avenue, 33/2, 650055

³Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya square, 2, 634003

E-mail: natalya-popova-44@mail.ru

Abstract. *The examination of samples of 0.12C-1Cr-1Mo-1V-Fe steel subjected to different service life was carried out by the method of transmission electron diffraction microscopy: 1) on an unworked specimen, 2) after a long period of operation without specimen destruction and 3) after a long period of operation brought to specimen destruction. For each specimen phase composition is determined and the change in morphology of the structure is studied. It is established that exploitation of steel does not lead to change of morphological components -phase, but changes their ratio and leads to change of phase composition as well as to elastic distortion of the crystal lattice.*

Введение. Известно, что в процессе эксплуатации элементов технических устройств и производственных объектов может возникнуть ряд проблем, которые приведут к их разрушению. Отсюда ясно, что для предотвращения аварийных разрушений в процессе длительной эксплуатации необходимо знание структурно-фазового состояния материала как в исходном состоянии материала, так и после различной продолжительности его эксплуатации. Это позволит не только оценить прочностные свойства этого материала, но и даст возможность прогнозировать поведение его в сложных напряженных условиях как в агрессивных средах, так и под воздействием знакопеременных нагрузок в процессе его эксплуатации.

Целью настоящей работы явилось исследование структурно-фазового состояния стали 12Х1МФ после различной продолжительности её эксплуатации.

Материал и методы исследования. Исследование проведено на образцах стали 12Х1МФ, подвергнутых различной продолжительности эксплуатации, а именно: 1) на не отработанном образце,

2) после длительной эксплуатации без разрушения образца и 3) после длительной эксплуатации, доведенной до разрушения образца.

Изучение структуры и фазового состава проводилось методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах на электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа составляло 25000 крат. В результате проведенных исследований для каждого образца был определен фазовый состав (качественно и количественно), а также рассчитаны следующие параметры тонкой структуры: объемные доли структурных составляющих стали, скалярная ρ и избыточная ρ_{\pm} плотность дислокаций, кривизна-кручение кристаллической решетки χ , амплитуда внутренних напряжений (напряжение сдвига σ_{\perp} и дальнедействующие напряжения σ_{\parallel}). Все количественные параметры тонкой структуры определены как в каждой структурной составляющей стали, так и в целом по каждому образцу.

Определение всех количественных параметров структуры и фазового состава проводилось по известным методикам с использованием изображений, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз.

Полученные результаты. Проведенные исследования показали, что в матрица стали в не отработанном образце представляет собой α -фазу – твердый раствор углерода и легирующих элементов в α -Fe с ОЦК кристаллической решеткой. Морфологическими составляющими α -фазы являются пластинчатый перлит (рис. 1а), объемная доля которого в материале составляет 35%, и феррит (рис. 1б-в), объемная доля которого 65%. Пластинчатый перлит присутствует в виде зерен (или участков зерен), в которых цементитные пластины оказываются либо частично, либо практически полностью разрушенными. Общая объемная доля цементита в перлитных зернах составляет 9.2%.

Зерна феррита присутствуют в виде нефрагментированного (рис. 1б) и фрагментированного (рис. 1в). Объемная доля нефрагментированного феррита – 30%, фрагментированного – 35%. Зерна нефрагментированного феррита присутствуют в виде феррито-карбидной смеси – внутри зерен на дислокациях находятся мелкие (~20 нм) частицы карбида $M_{23}C_6$, объемная доля которых – 0.38%. Дислокационная структура – сетчатая.

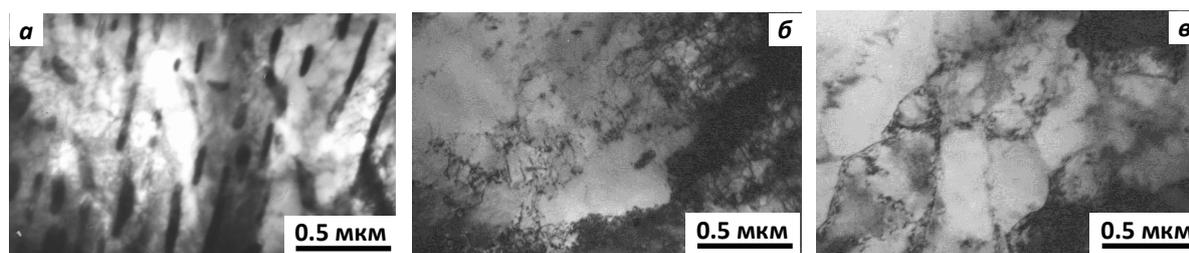


Рис. 1. Типы морфологических составляющих в стали 12Х1МФ: а – пластинчатый перлит; б – нефрагментированный феррит; в – фрагментированный феррит

Зерна фрагментированного феррита представлены изотропными и анизотропными фрагментами. Внутри фрагментов присутствуют дислокации, образующие сетчатую дислокационную субструктуру. Внутри и на границах фрагментов также присутствуют частицы карбида $M_{23}C_6$ округлой формы. Средний размер частиц внутри фрагментов – $d = 20$ нм (объемная доля – 0.1%), на границах фрагментов – $d = 40$ нм, объемная доля – 1.49%, т.е. значительно больше, чем внутри фрагментов.

Эксплуатация стали не приводит к изменению морфологических составляющих α -фазы – независимо от продолжительности и/или условия эксплуатации в матрице стали в различных количествах присутствуют: пластинчатый перлит и феррит (нефрагментированный и фрагментированный). Однако, если в необработанном образце все морфологические составляющие присутствуют примерно в равных долях, то в образцах после эксплуатации их соотношение изменяется: пластинчатый перлит постепенно исчезает (разрушается), и после длительной эксплуатации до разрушения в структуре он уже не обнаруживается (рис.2а). Превалирующая доля в матрице стали после эксплуатации – это фрагментированный феррит.

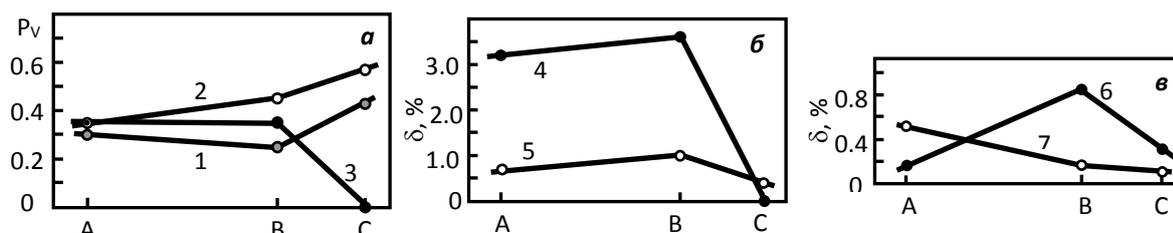


Рис. 2. Изменение по мере продолжительности эксплуатации стали 12Х1МФ: а – объемных долей морфологических составляющих тонкой структуры P_V (1 – нефрагментированный феррит, 2 – фрагментированный феррит, 3 – пластинчатый перлит); б – объемных долей карбидных фаз δ (4 – цементита и 5 – карбидов типа $M_{23}C_6$); в – объемных долей карбидов $M_{23}C_6$ внутри морфологических составляющих (6) и на границах и субграницах (7) (А – не отработанный образец, В – образец после длительной эксплуатации без разрушения и С – после длительной эксплуатации, доведенной до разрушения образца)

Эксплуатация стали приводит к изменению фазового состава. А именно, в неотработанном образце карбиды фазы $M_{23}C_6$ в основном находятся во фрагментированной структуре, причем в основном на границах фрагментов. По мере эксплуатации материала в нефрагментированной структуре частицы этой фазы вначале образуются, а затем разрушаются и растворяются, а во фрагментированной структуре внутри фрагментов вначале наблюдается образование карбидов $M_{23}C_6$, а затем также разрушение и растворение. На границах фрагментов по мере эксплуатации материала происходит постоянное разрушение карбидов, и в разрушенном при эксплуатации образце объемная доля карбидной фазы внутри и на границах фрагментов одинакова. В целом по материалу (рис.2б) эксплуатация приводит к интенсивному разрушению цементита и к образованию, а затем разрушению карбида $M_{23}C_6$ внутри фрагментов. При этом на границах фрагментов эксплуатация приводит только к разрушению карбида $M_{23}C_6$ (рис.2в).

Заключение. Исследования показали, что эксплуатация материала приводит к тому, что значения скалярной и избыточной плотности дислокаций постепенно сближаются, и в разрушенном образце их значения практически совпадают. При этом появляется упругая составляющая χ и σ_δ . Амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки становится равной $\chi = \chi_{пл} + \chi_{упр}$. Внутренние напряжения сдвига $\sigma_{л}$ оказываются меньше внутренних локальных напряжений σ_δ , которые становятся $\sigma_\delta = \sigma_\delta^{nl} + \sigma_\delta^{упр}$, и при этом $\sigma_\delta^{nl} \approx \sigma_\delta^{упр}$, что и является причиной разрушения образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых кандидатов наук МК-1084.2020.8.

**НЕРАЗРУШАЮЩИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ТОМОГРАФИИ**

К. Абдуллина, Е.П. Седанова

Научный руководитель: доцент, к.т.н., Д.А. Седнев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kra3@tpu.ru

**NON-DESTRUCTIVE ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMIC
MATERIALS BY THE METHOD OF ULTRASONIC TOMOGRAPHY**

K. Abdullina, E.P. Sedanova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Cand. Sci. D.A. Sednev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: kra3@tpu.ru

***Abstract.** This research is devoted to study a structure of ceramic SiC-based materials by ultrasonic testing method. The ceramic materials were fabricated from preceramic paper using spark plasma sintering (SPS) method. Also as part of the research the Young's modulus of sintered materials was determined and the effect of sintering pressure changing to this parameter value was investigated.*

Введение. Благодаря своим физико-химическими свойствами свойствам, как устойчивость к химическому разложению, низкий коэффициент теплового расширения, прочность и износостойкость при высоких температурах [1], керамические материалы на основе карбида кремния востребованы во многих инженерных конструкциях, таких как высокотемпературные двигатели, ядерные термоядерные реакторы и так далее. Однако, как и другие конструкционные материалы, керамика на основе карбида кремния должна подвергаться экспертизе неразрушающего контроля (НК) для выявления в ней скрытых дефектов.

Одним из наиболее эффективных методов исследования внутренней структуры материалов является ультразвуковой контроль (УЗК) [2]. Эффективность применения этого метода обусловлена его высокой точностью и отсутствием дозовой нагрузки на персонал, что делает его безопасным.

Целью данной работы являлось проведение НК керамических материалов на основе карбида кремния, полученных при спекании под давлением прекерамических бумаг, ультразвуковым эхо-методом.

Материалы и методы. Образцы керамики на основе карбида кремния, синтезированные методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на базе НИ ТПУ, были подвергнуты ультразвуковому исследованию контактными и иммерсионными методами.

Контактный метод применялся для измерения скорости звука при расчете модуля Юнга исследуемых материалов. Для эхо-импульсного определения скорости звука поперечных и продольных волн в материале, требуется два преобразователя звуковых волн и ввод данных о толщине образца, что позволит напрямую измерить скорость распространения звука в материале и рассчитать модуль Юнга по формуле [3]:

$$E = \frac{v_{pr}^2 \cdot \rho \cdot (1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu)}{1 - \mu},$$

где v_{pp} – продольная скорость, ρ – плотность материала, μ – коэффициент Пуассона.

Исследование материалов иммерсионным методом включало в себя сканирование ультразвуковой волной образцов, находящихся в ванне с иммерсионной жидкостью (водой), и обработку полученных данных в программном пакете IDEalSystem для получения визуализации результатов контроля, с использованием стационарной системы IDEalSystem3D.

Результаты. Результаты ультразвукового контроля образцов иммерсионным методом приведены на рисунках 1-2 соответственно. Как видно из изображений на В-развертках (поперечное сечение) образцы представляют собой монолитный материал, который не содержит в своей структуре крупные дефекты типа деляминации (расслоения) и трещины.

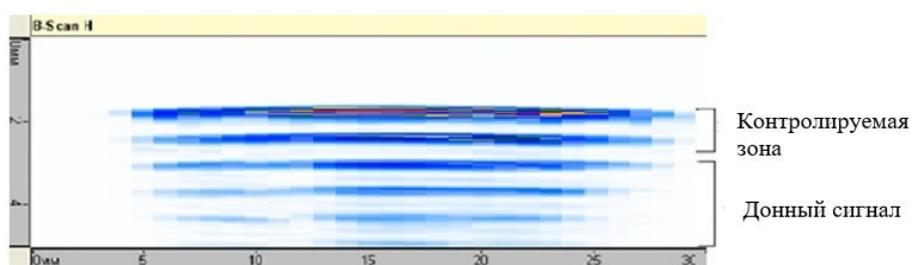


Рис. 1. B-scan образца прекерамической бумаги с наполнителем SiC, спеченного при температуре 2100°C и давлении 20 МПа

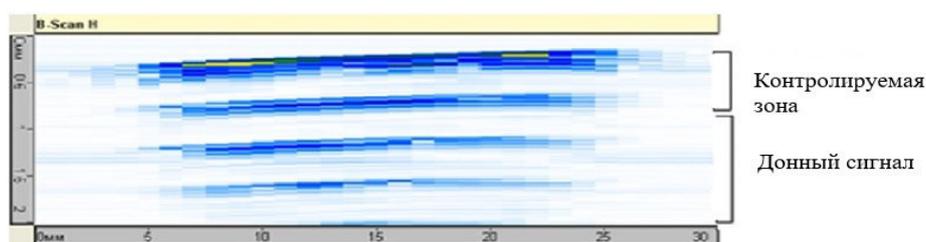


Рис. 2. B-scan образца прекерамической бумаги с наполнителем SiC, спеченного при температуре 2100°C и давлении 100 МПа

При проведении контактного ультразвукового контроля керамических материалов было получено значение скорости поперечной и продольной волны. В результате гидростатического взвешивания образцов, была определена их плотность. Данные гидростатического взвешивания исследуемых образцов и результаты расчета их плотности приведены в таблице 1. Шифры образцов представлены в виде режимов спекания исходных материалов.

Таблица 1

Результаты гидростатического взвешивания образцов материалов, синтезированных при спекании методом ИПС прекерамической бумаги с наполнителем SiC

Шифр образца	Открытая пористость, %	Плотность образца, г/см ³
20 МПа, 2100 °С	62,8	2,087
100 МПа, 2100 °С	13,4	2,749

Таблица 2

Результаты обработки TOF для расчета модуля Юнга образцов резонансным методом

Шифр образца	Толщина исследуемого образца, мм	Скорость продольной волны в образце, м/с	Скорость поперечной волны в образце, м/с	Плотность образца г/см ³	Модуль Юнга, ГПа
20 МПа, 2100 °С	2,81	7823	9531	2,059	126
100 МПа, 2100 °С	2,85	10306	4889	2,749	292

Заключение. В экспериментальной части работы образцы, синтезированные путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг с неорганическим порошковым наполнителем SiC при температуре 2100 °С и под давлением 20 МПа и 100 МПа, соответственно, были исследованы описанными методами ультразвукового контроля. При этом результаты УЗК иммерсионным методом позволили визуализировать внутреннюю структуру образцов в виде изображений. Оборудование для проведения УЗК контактным методом позволило быстро и точно определить скорость распространения звуковой волны в исследуемых материалах. Оба метода использовались для исследования, но с различными целями.

УЗК не показывает наличия в образцах дефектов типа пора малых диаметров, что противоречит результатам исследования гидростатики. Это связано с тем, что к величине таких дефектов оборудование ультразвукового контроля может быть нечувствительным, ввиду отсутствия процедуры предварительной калибровки датчика.

Из полученных значений модуля Юнга видно, что способность синтезированного материала сопротивляться упругой деформации повышается с ростом величины давления, приложенного к прекерамической бумаге при спекании от 126 ГПа до 292 ГПа для давлений 20 МПа и 100 МПа, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Троицкий В.А., Карманов М.Н., Троицкая Н.В. Неразрушающий контроль качества композиционных материалов //Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2014. – №. 3. – С. 29-33.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера, 2004.– 207 с.
3. Измерение модуля упругости [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.olympus-ims.com/ru/applications/elastic-modulus-measurement/>. (дата обращения: 11.02.20)

**ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ α' - СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ СВАРКИ ТРЕНИЕМ
С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ**

А.И. Амиров, А.А. Елисеев, В.Р. Утяганова

Научный руководитель: д.т.н. Е.А. Колубаев

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: amirov@ispms.tsc.ru

FORMATION TITANIUM α' - JOINTS BY METHOD FRICTION STIR WELDING

A.I. Amirov, A.A. Eliseev, V.R. Utyaganova

Scientific Supervisor: Dr. E.A. Kolubaev

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634021

E-mail: amirov@ispms.tsc.ru

***Abstract.** Investigation of the macrostructure of metallic (titanium α' -based alloy) specimens obtained by the method of friction stir welding has been carried out. The results of the research show that the part of welding tool had been stirred in the structure of weld. However, nickel base alloy tool had passed about 500 mm of weld, before starting to wear out.*

Введение. Титановые сплавы получили широкое применение в авиационной, космической, военной, химической, медицинской промышленности и судостроении благодаря ряду полезных свойств, таких как коррозионная стойкость, жаростойкость, высокая удельная прочность при невысоком удельном весе, а так же биосовместимость. Данные сплавы делятся на высокопрочные, обладающие β -фазой, средней прочности, имеющие $\alpha+\beta$ -фазу и высокопластичные состоящие из α , либо α' -фазой. Последняя группа относится к высокотехнологичным сплавам, так как хорошо деформируются, несмотря на относительно малую прочность. Одним из таких является сплав ОТ4-1, который использовался не только при создании гражданских самолётов, но и нашёл применение в военной промышленности при создании бронезилов и крылатых ракет [1, 2]. Титановые сплавы обладают рядом недостатков, среди которых активное химическое взаимодействие, рост зерна и фазовые превращения при высоких температурах, что приводит к затруднениям в технологическом процессе производства изделий, например, при сварке плавлением. Одним из решений данной проблемы может стать применение твердофазной сварки, которой является сварка трением с перемешиванием.

Сварка трением с перемешиванием (СТП) – это хорошо зарекомендованная, высокоэффективная сварочная технология, которая даёт возможность производить высококачественные швы с превосходными эксплуатационными свойствами, благодаря чему имеет высокий индустриальный потенциал. Такой вид сварки чаще используется для «мягких» металлов, таких как алюминиевые, магниевые, медные сплавы, но из-за высоких требований к сварочному инструменту сварка титановых сплавов или сталей довольно ограничена [3, 4]. Развитие технологий производства инструмента за последние несколько лет привело к росту интереса к сварке трением с перемешиванием титана. Учитывая суровые рабочие условия, сварочный инструмент для сварки трением с перемешиванием

обычно изготавливаются из тугоплавких материалов, включая сплавы на основе вольфрама, на основе кобальта, на основе молибдена и на основе поликристаллического нитрида бора. Недавние исследования [5] показали возможность применения жаропрочного сплава ЖС6У на основе никеля в качестве материала для инструмента. На практике данный сплав успешно используется для изготовления лопаток турбин, работающих при повышенных температурных и механических нагрузках с 60-х годов прошлого века. В данной статье будет рассмотрена возможность применения сплава ЖС6У в качестве материала для инструмента, используемого при СТП титановых α' -сплавов.

Экспериментальная часть. Свариваемым материалом для СТП являлся титановый α' -сплав ОТ4-1 толщиной 2,5 мм. В процессе СТП подбирались режимы, при которых возможно получение сварных соединений с минимальным количеством дефектов. Усилия инструмента при внедрении и в процессе сварки изменяли от 850 до 2600 кг, скорость сварки варьировали от 90 до 180 мм/мин, скорость вращения инструмента в процессе сварки составляла 400-950 об/мин. Для исследования макроструктуры сварных швов изготавливались поперечные полированные и травленные металлографические шлифы. Шлифы изделий из сплава ОТ4-1 травили в растворе Кролла в течение 40 сек., либо в растворе плавиковой кислоты 2% в течение 2 мин. с последующим промыванием в азотной кислоте 40%. Металлографические исследования выполнялись на лазерном конфокальном сканирующем микроскопе Olympus LEXT OLS 4100. Элементный анализ изучали при помощи растрового электронного микроскопа LEO EVO 50.

Результаты. Макроструктура шлифа из титанового сплава в продольном сечении представлена на Рис. 1. Шлиф был вырезан из сварного соединения, который был выполнен инструментом, прошедшим около 500 мм. Зона перемешивания обладает инородными включениями в виде слоя на расстоянии $\approx 0,9$ мм от нижней плоскости образца около границы зоны перемешивания и зоны термомеханического взаимодействия по наступающей стороне. Данное явление можно объяснить адгезионным изнашиванием инструмента в процессе сварки.

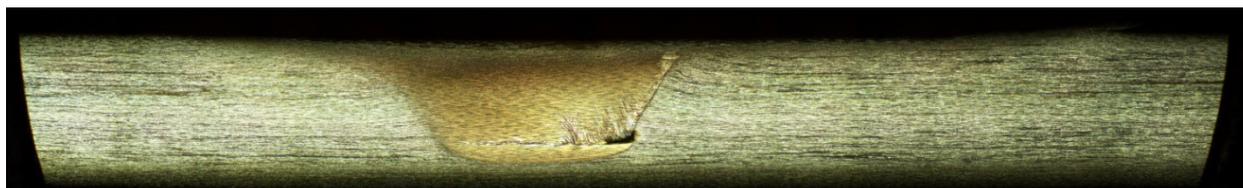


Рис. 1. Макроструктура соединения сплава ОТ4-1 в поперечном сечении, полученного методом СТП

Результаты элементного анализа сварного соединения титанового сплава ОТ4-1 представлены на Рис. 2. Анализ всей площади поперечного сечения шва показывает, что элементы соответствуют химическому составу сплава ОТ4-1 – материал соединения состоит из титана с небольшим легированием алюминия и марганца. Однако в областях инородных включений появляются дополнительные элементы, такие как никель, хром, вольфрам, кобальт. Эти элементы присутствуют в сплаве ЖС6У, что подтверждает наличие частиц инструмента в шве, то есть его износ.

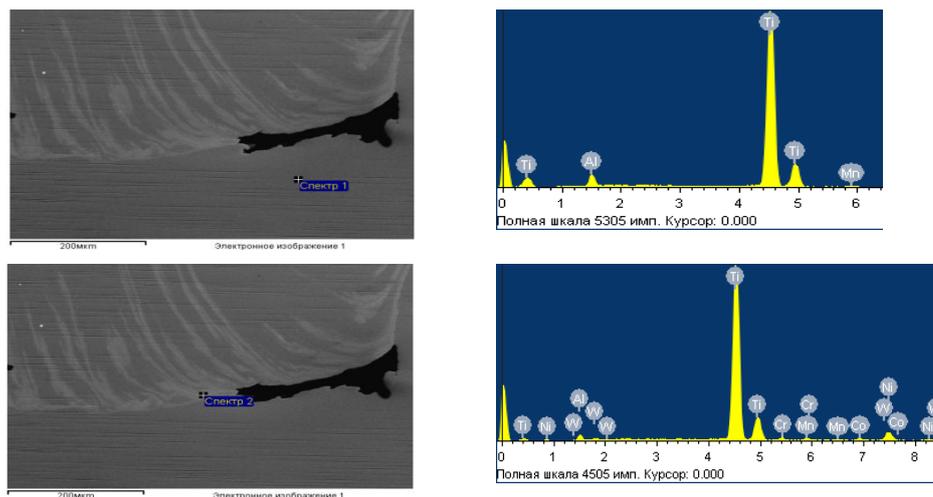


Рис. 2. Элементный анализ зоны перемешивания сварного соединения сплава ОТ4-1

Заключение. В проведенной работе было получено 510 мм сварного шва. Из них были изготовлены шлифы, на которых исследована макроструктура и элементный анализ. Результаты исследования показывают, что при прохождении инструмента около полуметра он начинает изнашиваться и замешиваться в сварное соединение. Однако износ был незначительным и с помощью инструмента из сплава ЖС6У можно получать СТП швы титановых α' -сплавов. При этом длину шва без износа инструмента можно увеличить при небольшом улучшении инструмента, как например при добавлении жидкостного охлаждения инструмента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90187.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чистяков Е. Первый массовый бронезилет для Советской армии [Электронный ресурс] // «Защита и безопасность». – 2018. – № 3. – С. 12-14. – Режим доступа: <https://www.bogorodsk-noginsk.ru/articles/pervyj-massovyj-bronezhilet-dlya-sovetskoj-armii.html>. (дата обращения: 19.02.2020)
2. Широкопад А. Б. История авиационного вооружения. Краткий очерк / Под общей ред. А. Е. Тараса. – Мн.: Харвест, 1999. – 560 с. – (Библиотека военной истории).
3. Mishra, R. S., & Ma, Z. Y. Friction stir welding and processing / Materials Science and Engineering R: Reports. – 2005. – Vol. 50, iss. 1-2. – P. 1-78 doi: 10.1016/j.mser.2005.07.001.
4. Nandan, R., Debroy, T., & Bhadeshia, H. Recent advances in friction-stir welding – Process, weldment structure and properties / Progress in Materials Science. – 2008. – Vol. 53, iss. 6. – P. 980–1023 doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.05.001.
5. Amirov, A. I., Eliseev, A. A., Rubtsov, V. E., & Utyaganova, V. R. Butt friction stir welding of commercially pure titanium by the tool from a heat-resistant nickel alloy. / Proceedings of the international conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures. – 2019. – Vol. 2167. – P. 020016 – doi: 10.1063/1.5131883.

СОЗДАНИЕ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО СПЕКАНИЯ ДВУМЕРНЫХ ПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ НЕРАЗРУШАЮЩИХ
МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

Н.В. Артюхова, С.Г. Аникеев, М.И. Кафтаранова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. С.Г. Аникеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Artyukhova_nad@mail.ru

CREATION OF DIFFUSION SINTERING OF 2D-POROUS TINI-BASED ALLOYS FOR
APPLICATION OF NON-DESTRUCTIVE METHODS OF STUDYING STRUCTURAL FEATURES

N.V. Artyukhova, S.G. Anikeev, M.I. Kaftaranova

Scientific Supervisor: PhD S.G. Anikeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Artyukhova_nad@mail.ru

Abstract. *The surface structure of the obtained materials by diffusion sintering of calcium hydride-calcium powder TiNi can be described as a combination of TiNi phases and particles of a secondary phase enriched in titanium Ti₂Ni or Ti₄Ni₂ (O, N, C). High-temperature sintering leads to the homogenization of the powder alloy based on titanium nickelide. In order to determine the chemical composition of the material, the alloy surface was studied by energy dispersive microanalysis (EDS). The presence of oxygen and carbon atoms in the composition of the material in the TiNi and Ti₂Ni phases was confirmed. Many individual TiNi powder particles that adhered to the surface of the monolithic plate constitute the structure of the obtained sample. The maximum profile height Rz is 322 μm, which corresponds to the geometric dimensions of the particles, with a surface roughness index of Ra = 87 μm. An increase in the sintering temperature leads to the formation of a larger amount of the liquid phase during high-temperature aging, which causes a decrease in the coefficient Ra = 64 μm due to the smoothing of the surface of TiNi powder particles and the convergence of their centers. Varying the temperature-time regimes of diffusion sintering can make it possible to obtain a material with an increased roughness index Ra when using a TiNi powder alloy. The high value of the latter can positively affect the adhesive properties of the implantation material, which has a developed surface.*

Введение. Пористые материалы на основе сплава никелида титана (TiNi) имеют развитую трехмерную структуру порового пространства, что затрудняет и ограничивает возможность исследования состояния поверхности стенок пор его внутреннего объема. В связи с этим существует неразрешенная проблема применения неразрушающих методов исследования состояния поверхности пористого материала, одним из которых является оптическая профилометрия. Так как поверхность пористого материала с первых этапов взаимодействия с организмом определяет кинетику интеграции имплантата, знание о ее тонкой структуре имеет особое значение. Таким образом, выбранное направление исследования является актуальной темой, особенно в перспективе практического использования пористых сплавов на основе TiNi в имплантологии.

Как правило, чтобы получить доступ к развитой внутренней структуре пористого материала необходимо провести предварительное поперечное разрушение пористого образца. Поля напряжений и трещины могут исказить структуру поверхности стенок пор, а объемная развитая структура пористого материала не всегда позволяет провести исследование. Чтобы решить данную проблему, поставлена задача получения двумерных пористых образцов с аналогичной структурой пористому телу сплава TiNi. Для этого на монокристаллические пластины TiNi помещался гидридно-кальциевый порошок TiNi и проводилось спекание в аналогичных условиях получения пористых сплавов TiNi. Благодаря этому стало возможным создание идентичной структуры пористого тела, полученного диффузионным спеканием. Данный подход будет эффективен при изучении морфологии поверхности материала методами растровой, просвечивающей, атомно-силовой микроскопии, профилометрии без предварительных процедур пробоподготовки, которые потенциально могут исказить результаты исследования. Исходя из вышесказанного цель исследования состоит в разработке метода получения экспериментальных двумерных образцов порошкового сплава TiNi, полученных методом диффузионного спекания, и изучении состояния поверхности полученного материала.

Экспериментальная часть. Объектом исследования стали двумерные пористые образцы сплава никелида титана, полученные методом диффузионного спекания порошка TiNi марки ПВ–Н55Т45 на монокристаллической пластине TiNi. Порошок помещали на пластину и равномерно распределяли по ее поверхности таким образом, чтобы не допустить появления несплошности слоя. Толщина порошкового слоя составляла около 300–350 мкм, что соответствует размерам 1–2 частиц порошка TiNi. Предварительно порошок TiNi просушивали в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 2 ч. Средний размер частиц согласно паспорту качества составил 140 мкм при фракции 0–200 мкм. Монокристаллические пластины получены путем прокатки на двухвалковом прокатном стане из сплава никелида титана. Подготовлены заготовки размером 20×20 мм при толщине пластин 1,5–2 мм. Для очистки поверхность пластин обрабатывали шлифовальной бумагой с показателем зернистости P600.

Методом однократного диффузионного спекания получены образцы при температуре в интервале 1240–1260 °С и времени спекания 15 мин. Состояние поверхности получаемых образцов должно соответствовать пористым спеченным образцам, поэтому выбран данный температурно-временной режим. Чтобы получить поверхность материала с минимальным содержанием частиц вторичных фаз, спекание проводили в молибденовой форме, которые имели форму параллелепипеда с размерами 25*25*5 мм и состояли из верхней и нижней частей. В нижнюю часть помещалась пластина с порошком, сверху устанавливалась вторая часть молибденовой формы. Спекание молибденовой формы с образцом внутри проводилось в кварцевой капсуле при давлении в камере $6,65 \cdot 10^{-4}$ Па со средней скоростью нагрева 10 °С/мин. Предложенная схема спекания позволила избавиться от поверхностных слоев, обогащенных углеродом с минимальным содержанием частиц вторичной фазы Ti₂Ni.

Результаты. Структура поверхности полученных материалов методом диффузионного спекания гидридно-кальциевого порошка TiNi может быть описана как совокупность фаз TiNi и частиц вторичной фазы, обогащенной титаном Ti₂Ni или Ti₄Ni₂(O,N,C). Высокотемпературный режим спекания приводит к гомогенизации порошкового сплава на основе никелида титана. Рентгеноструктурный анализ подтвердил наличие аустенитной фазы TiNi (B2) ($a=b=c=3.0057 \text{ \AA}$) в количестве 72,5 %, Ti₃Ni₄ ($a=b=11.1400 \text{ \AA}$, $c=5.0686 \text{ \AA}$) – 16,3 %, Ti₂Ni ($a=b=c=11.2850 \text{ \AA}$) – 11,2 %, к последнему классу частиц вторичных фазы

можно отнести и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$. Полученный результат объясняется структурой исходных порошковых материалов, которые имеют в своем составе интерметаллидное соединение $TiNi$ в двухфазном состоянии – $B2$ (аустенит) и $B19'$ (мартенсит), и фазы, обогащенные по титану Ti_2Ni , а также следы обогащенных никелем фаз – $TiNi_3$ и метастабильные фазы Ti_3Ni_4 . Частицы фаз Ti_2Ni или $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ входят в структуру материала из исходных порошков и дополнительно формируются в процессе спекания.

С целью определения химического состава материала поверхность сплава была исследована методом энергодисперсионного микроанализа (EDS). Подтверждено наличие атомов кислорода и углерода в составе материала в фазах $TiNi$ и Ti_2Ni . Состав исследован в трех типичных местах: I – соединение $TiNi$ ($B2$), II – частица вторичной фазы на основе Ti_2Ni , III – частица вторичной фазы на основе Ti_2Ni с повышенным содержанием углерода. В структуре соединения $TiNi$ (I) обнаружено содержание углерода и кислорода, что может быть объяснено формированием поверхностного слоя с участием легких элементов. Особый интерес представляют светлые частицы на поверхности фаз, обогащенных титаном (III), в структуре которых отмечается максимальное содержание углерода. Возможно, их формирование происходит под действием углерода, который может содержаться в исходных компонентах порошка.

Множество отдельных частиц порошка $TiNi$, которые припеклись к поверхности монолитной пластины, составляют структуру полученного образца. В некоторых местах на трехмерной профилограмме поверхности, отмеченные черным цветом, соответствуют плоскости монолитной пластины, на которой происходило спекание порошка $TiNi$. Высота напекаемого слоя соответствует одиночным или парным частицам порошка $TiNi$. Частицы порошка имеют губчатую и компактную морфологию с неправильной формой в виде деформированного эллипсоида с плоскими вершинами от 100 до 200 мкм и толщиной частицы около 40–100 мкм. Форма частиц является результатом деформирования в процессе измельчения после гидридно-кальциевого восстановления. Максимальная высота профиля R_z составляет величину 322 мкм, что соотносится с геометрическими размерами частиц, при показателе шероховатости поверхности $R_a=87$ мкм. Повышение температуры спекания приводит к образованию большего количества жидкой фазы в процессе высокотемпературной выдержки, что вызывает уменьшение значения коэффициента $R_a=64$ мкм за счет сглаживания поверхности частиц порошка $TiNi$ и сближения их центров. Варьирование температурно-временных режимов диффузионного спекания может позволить получить материал с повышенным показателем шероховатости R_a при использовании порошкового сплава $TiNi$. Высокое значение последнего может позитивно сказываться на адгезивных свойствах имплантационного материала, который имеет развитую поверхность.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект 19-79-10045). Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

**ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО–ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ
ПОВЕРХНОСТИ И ТВЁРДОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ TiNi СПЛАВА**Ф.А. Дьяченко¹, А.А. Атовуллаева²Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер^{1,2}¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: sagittarius.a16@gmail.com**INFLUENCE OF PULSED ELECTRON-BEAM TREATMENT ON THE SURFACE MORPHOLOGY
AND HARDNESS OF THE SURFACE LAYER OF NiTi ALLOY**F.A. D'yachenko¹, A.A. Atovullaeva²Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner^{1,2}¹Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, 2/4, pr. Akademicheskii, 634055²National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Ave, 634050E-mail: sagittarius.a16@gmail.com

Abstract. The paper presents the results of a study the influence of pulsed low-energy high-current electron-beam treatment (LEHCEB) on the surface morphology and hardness of the surface layer of a NiTi alloy. Parameters of treatment mode are: the beam energy density $E_s = 3.7 \text{ J/cm}^2$, the number of pulses of electron beam $n = 5$. We calculated roughness parameter R_a and hardness parameter H to analyze changes in topographic parameters and mechanical properties. Based on the study, it was found that LEHCEB-treatment in this mode does not repress pseudoelastic properties of NiTi alloy, because the modification takes place in a thin surface layer with a thickness of $\sim 500 \text{ nm}$.

Введение. Функциональные сплавы, обладающие эффектами памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ–СЭ), на протяжении десятилетий применяются в изделиях, в которых требуется изменение формы и размеров при изменении нагрузок и температуры. Особый интерес представляют функциональные сплавы на основе никелида титана (TiNi), которые помимо неупругих свойств, обладают высокой биосовместимостью и коррозионной стойкостью. Благодаря совокупности данных свойств TiNi сплавы нашли широкое применение во многих областях медицины [1].

Однако существуют факторы, которые негативно влияют на эксплуатационные характеристики TiNi сплавов. В частности, наличие на поверхности и в объёмных приповерхностных слоях исходного материала частиц вторых и/или примесных фаз приводит к снижению усталостной долговечности материала. На сегодняшний день надёжно установлено, что обработка низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП-обработка) позволяет избавиться от этих частиц на глубину в несколько микрометров путем переплаваповерхностного слоя [2]. При выборе таких обработок важно учитывать, что НСЭП-обработка приводит к изменению структуры приповерхностных слоёв, которые

будут обладать совершенно иными механическими свойствами. Это, несомненно, окажет прямое влияние на функциональные свойства материала подложки.

На основании сказанного, цель работы – исследовать влияния импульсной электронно–пучковой обработки на морфологию поверхности и твёрдость поверхностного слоя сплава TiNi.

Материалы и методы исследования. Для исследования использовали образцы размерами $10 \times 10 \times 1,5$ мм, которые были вырезаны методом лазерной резки из горячекатаного листового проката, изготовленного из промышленного сплава на основе TiNi марки ТН1 (ООО «Промышленный центр МАТЕК–СПФ», Россия). Сплав выплавлен методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем. Химический состав сплава: Ti–55.08 Ni–0.051 C–0.03 O–0.002 N (вес. %). Этапы предварительных поверхностных обработок TiNi образцов описаны в работе [3].

Электронно–пучковая модификация поверхности образцов TiNi сплава проводили на автоматизированной установке «РИТМ–СП» (ООО «Микросплав, Россия) [4]. Число импульсов воздействия $n = 5$; длительность импульса $\tau = 2–2,5$ мкс; величина плотности энергии электронного пучка $E_s = 3,7$ Дж/см².

Исследование морфологии поверхности образцов до и после обработки электронным пучком проводили на оптическом металлографическом микроскопе *Axiovert 200MAT* (Zeiss, Германия) (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, Россия, Томск) с использованием методов оптического светлого поля (ОСП) и дифференциально–интерференционного контраста (ДИК). Исследование топографии поверхности проводили на оптическом интерференционном профилометре *NewView 6200* (Zygo, Германия) (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, Россия, Томск). В качестве основного измеряемого параметра, используемого для установления корреляционных зависимостей, был выбран параметр средней шероховатости поверхности R_a , рассчитанный в соответствии с требованиями ГОСТа 2789–73 [5]. Для измерения твёрдости H использовали установку *NanoHardnessTester* (CSMNHT, Швейцария) (ЦКП НИИ ЯФ ТПУ, Россия, Томск). Расчет параметра твёрдости H проводили по методике Оливера–Фарра [6].

Результаты. Методом оптической микроскопии с использованием режима ДИКустановлено, что в результате НСЭП–обработки, поверхность приобретает кратерообразный рельеф (рис.1). Анализ результатов оптической интерференционной профилометрии показывает, что появление кратеров не приводит к выраженному изменению шероховатости поверхности. Параметр средней шероховатости R_a , после НСЭП–обработки не изменяется относительно исходного образца.

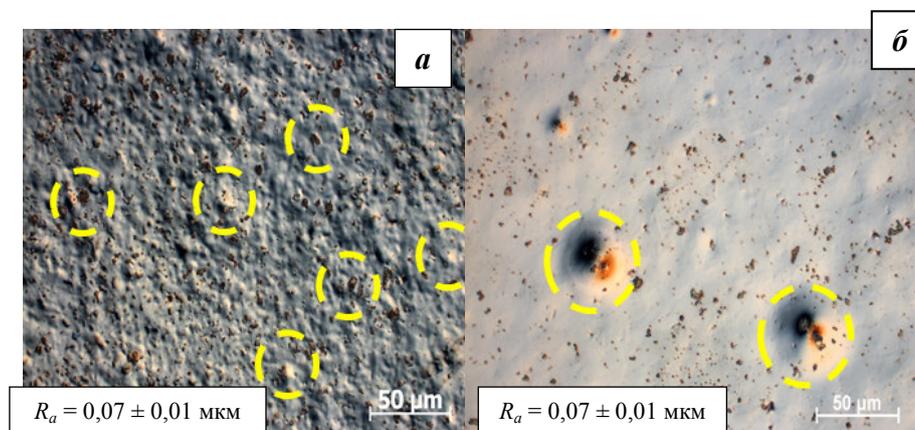


Рис. 1. Оптические изображения в режиме ДИК поверхности образцов TiNi сплава в исходном состоянии (а), после НСЭП–обработки ($E_s = 3,7$ Дж/см², $n = 5$) (б)

По результатам инструментального индентирования построены зависимости твердости H от максимальной глубины проникновения индентора h_{max} . Обнаружено упрочнение поверхностного слоя (толщиной до ~ 1000 нм) в исходном образце TiNi (до ~ 5000 МПа), обусловленное этапом предварительной подготовки образцов — механической шлифовкой. После НСЭП-обработки параметр твердости H_v в поверхностном слое толщиной ~ 500 нм характеризуется значениями 5000–6000 МПа и градиентно уменьшается, достигая значения ~ 3000 МПа, соответствующего TiNi-подложке, на глубине более $\sim 1,5$ мкм.

Заключение. На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что обработка в режиме $E_s = 3,7$ Дж/см² не приводит к понижению параметра средней шероховатости R_a относительно образца до НСЭП-обработки. Значение твердости H_v в поверхностном слое после НСЭП-обработки возрастает на ~ 1000 МПа. Однако в объеме материала (на глубине h более $\sim 1,5$ мкм), величина параметра твердости, соответствует значению параметра для TiNi-подложки. Можно предполагать, что обработка в режиме $n = 5$, $E_s = 3,7$ Дж/см² не приведет к подавлению неупругих свойств материала, в силу модификации тонкого приповерхностного слоя толщиной не более ~ 500 нм.

Авторы благодарят м.н.с. ЛВЭ ИСЭ СО РАН Яковлева Е.В. – за проведение электронно-пучковых обработок. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №18–19–00198 от 26.04.2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками / В.П. Ротштейн [и др.]. – Новосибирск, 2019. – 347 с.
3. Дьяченко Ф.А. Влияние плотности энергии электронного пучка на изменение физико-механических свойств поверхностного слоя никелида титана / Ф. А. Дьяченко, А. А. Атовуллаева, Е. В. Яковлев // Перспективы развития фундаментальных наук. – Томск: Изд-во ТПУ, 2019. – С. 136 – 138.
4. Марков А.Б [и др.]. Установка РИТМ-СП для формирования поверхностных сплавов // ПТЭ. – 2011. – №6. – С. 122-126.
5. ГОСТ 2789–73, Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Стандартинформ, 2005. – 7 с.
6. Pharr G.M., Oliver W.C. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation // MRS Bulletin. – 1992. – Vol. 17. – P. 28-33.

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО
МЕТАМАТЕРИАЛА**

Л.Р. Ахметшин^{1,2}

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Смолин^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055

E-mail: this_is_patrik@mail.ru

NUMERICAL SIMULATION OF UNIAXIAL LOADING OF THE MECHANICAL METAMATERIAL

L.R. Akhmetshin^{1,2}

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.Yu. Smolin^{1,2}

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, 2/4, pr. Akademicheskii, 634055

E-mail: this_is_patrik@mail.ru

***Abstract.** Metamaterials are of great interest due to their unusual properties and promising practical application. In the paper, we study a mechanical metamaterial bar composed of 81 unit cells. The unit cell has the shape of a cube with the two-dimensional tetrachiral base consisting of a ring and four ribs. Elastic deformation of a metamaterial specimen is numerically modeled in uniaxial compression and tension. The influence of the varying the parameters of the unit cell on the metamaterial response is studied.*

Введение. Механические метаматериалы представляют собой специальным образом структурированные среды, обладающие необычными эффективными свойствами, например, нулевым или отрицательными значениями коэффициента Пуассона или теплового расширения. Применение механических метаматериалов с необычными механическими свойствами является многообещающим для авиакосмической и автомобильной техники, а также для биомедицинских приложений. Особую актуальность разработке механических метаматериалов придают успехи в развитии современных аддитивных технологий. Технология 3D печати позволяет создавать материалы, свойства которых ранее были недоступны, к примеру, преобразование продольной упругой волны в поперечную [1].

В последние годы набирают популярность метаматериалы, обладающие отрицательным коэффициентом Пуассона (ауксетики) [2]. Они интересны тем, что демонстрируют необычное поведение, они расширяются в поперечном направлении при растяжении и сжимаются при сжатии. Эти особенности делают их оптимальными кандидатами для применения в гибких конструкциях, таких как трансформирующиеся конструкции самолетов [3, 4] и в качестве аналогов спиц в непневматических шинах [5].

Существует много различных типов ауксетических материалов с отрицательным значением коэффициента Пуассона [6]. Одним из таких типов является метаматериал, элементарная ячейка которого состоит из хиральных элементов. Простой хиральный элемент имеет центральное кольцо и ребра, выходящие из него [7]. Количество ребер будет определять название хиральной структуры.

Структура метаматериала. В качестве основания для метаматериала необходимо выбрать элементарную ячейку, которая при многократном повторении создаст аналог макротела. В данной работе элементарная ячейка выбрана в форме куба для трехмерного случая.

Рассмотрим метаматериал с тетрахиральной (четырёхкратная связь) структурой (рис. 1а), который состоит из элементарных ячеек (рис. 1б). В основании элементарной ячейки метаматериала лежит двухмерный хиральный элемент (рис. 1в). Он состоит из кольца и четырех стержней (ребер).

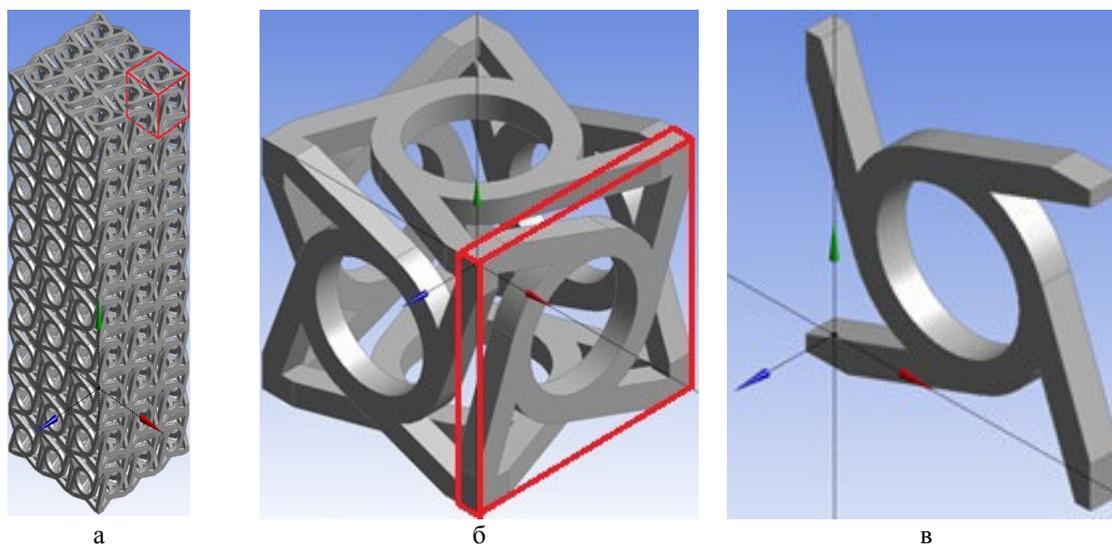


Рис. 1. Структура метаматериала

Параметры элементарной ячейки являются переменными: $l/2$ – длина ребра, t – ширина ребра, h – толщина ребра, r_2 – внешний радиус кольцевого элемента, r_1 – внутренний радиус кольцевого элемента, θ – угол наклона ребра. В данной работе длина ребра элементарной ячейки принимается постоянной, количество элементарных ячеек в метаматериале $n = 81$. В качестве базовых параметров взяты значения, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Исходные параметры структуры метаматериала

l (мм)	t (мм)	h (мм)	r_1 (мм)	r_2 (мм)	θ (°)	n
50	5	5	12,5	17,5	20	81

Математическая постановка. Математическая постановка задачи деформирования метаматериала принята в рамках линейной теории упругости. Ограничиваемся случаем перемещений, не приводящих к контактному взаимодействию составляющих элементарной ячейки. Упругие свойства элементарной ячейки метаматериала принимали следующие значения: $E = 200$ ГПа – модуль Юнга; $\nu = 0,3$ – коэффициент Пуассона.

Для анализа поведения образца метаматериала в условиях одноосного нагружения вдоль наибольшей длины образца граничные условия прикладывались следующим образом: жесткая заделка на одной из поверхностей (грани) образца метаматериала, перемещение на противоположной поверхности (грани) образца метаматериала на 15 мм, соответственно.

Результаты и обсуждение. В качестве основного отклика для исследования особенностей деформирования, рассматриваемого метаматериала принят угол поворота (α) перемещаемой грани.

При растяжении и сжатии значения угла поворота оказываются одинаковыми по абсолютному значению, но разными по знаку. Значения r_1 изменялись от 12,5 мм до 0 мм с равным шагом – 2,5 мм. При уменьшении внутреннего радиуса кольца метаматериала угол поворота уменьшается, что закономерно, так как удельный объем метаматериала увеличивается, заполняя больше пространства сплошным телом. Из таблицы 2 видно, что значительное изменение наблюдается на участке $r_1=12,5-4,5$ мм, дальнейшее уменьшение радиуса не влечет изменений α .

Таблица 2

Зависимость угла поворота метаматериала от внутреннего радиуса

r_1 , мм	12,5	10	7,5	5	2,5	0
α , град	7,86	7,39	6,31	5,12	5,12	5,12

Заключение. Проведено численное моделирование одноосного деформирования трехмерного образца тетрахирального метаматериала. Получены зависимости изменения угла поворота метаматериала от параметров, характеризующих структуру элементарной ячейки метаматериала. Все зависимости, кроме одной, являются нелинейными с участками сильного и слабого изменения.

Благодарность. Данное научное исследование выполнено при поддержке Российского научного Фонда (грант № 16-19-10264).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kweun, J. M., Lee, H. J., Oh, J. H., Seung, H. M., Kim, Y. Y. Transmodal Fabry-Pérot Resonance: Theory and Realization with Elastic Metamaterials // Phys. Rev. Lett. – 2017. – V. 118, – P. 205901-1–205901-6.
2. Evans, K. E., Nkansah, M. A., Hutchinson, I. J., and Rogers, S. C. Molecular network design // Nature. – 1991. – V. 353, № 6340. – P. 124–125.
3. Lesieutre, G., Browne, J.A., Frecker, M. Scaling of Performance, Weight, and Actuation of a 2-D Compliant Cellular Frame Structure for a Morphing Wing // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2011. – V. 22, № 10. – P. 979–986.
4. Heo, H., Ju, J., Kim, D.-M., Jeon, C.-S. Passive Morphing Airfoil with Honeycombs // Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE 2011. – Denver, CO, 2011. – V. 1, № 64350. – P. 263–271.
5. Ju, J., Kim, D.-M., Kim, K. Flexible cellular solid spokes of a non-pneumatic tire // Composite Structures. – 2012. – V. 94, № 8. – P. 2285–2295.
6. Goldstein R.V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S., Volkov M.A. Thin Homogeneous Two-Layered Plates of Cubic Crystals with Different Layer Orientation // Phys. Mesomech. – 2019. – V. 22, № 4. – P. 261–268.
7. Prall, D., Lakes, R.S. Properties of a chiral honeycomb with a Poisson's ratio of -1 // Int. J. Mech. Sci. – 1997. – V. 39, № 3. – P. 305–314.

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА
ПОВЕРХНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ**К.Т. Ашурова

Научный руководитель: старший научный сотрудник, к.т.н. М.С. Воробьев

Институт сильноточной электроники,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: 11k.ashurovak@gmail.com**NUMERICAL SIMULATION OF THE EFFECT OF AN ELECTRON BEAM ON THE SURFACE OF
MATERIALS**K.T. Ashurova

Scientific Supervisor: Senior Research Fellow, Ph.D. M.S. Vorobyov

Institute of High Current Electronics, Russia, Tomsk, 2/3 Akademichesky Ave., 634055

E-mail: 11k.ashurovak@gmail.com

Abstract. *Electron beam modification of the materials surface is one of the most urgent topics, since it allows the formation of protective, hardening and wear-resistant coatings. Moreover, there is the possibility of obtaining new surface properties by controlling power during irradiation. Studies were conducted on the irradiation of steel A 276 420 by using an electron source with a grid plasma cathode based on a low-pressure arc discharge. A numerical simulation of the thermal processes occurring in the surface layer of the material was carried out.*

Введение. Обработка поверхности материалов интенсивными электронными пучками является перспективной технологией, поскольку позволяет значительно повысить механические, трибологические, физико-химические и многие другие свойства материалов за счет воздействия высококонцентрированными потоками энергии на поверхность материала. В том числе для облучения поверхности различных неорганических материалов используются источники электронов с сетчатым плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления. Одним из таких источников является источник электронов «СОЛО», позволяющий генерировать пучок током 20 – 300 А, энергией электронов 5 – 25 кэВ, с длительностью импульса 20-200 мкс при плотности энергии в импульсе до 100 Дж/см² [1]. Одним из главных преимуществ применения данных источников является их способность регулировать параметры пучка в широких пределах и независимо друг от друга. Используя данную возможность источника «СОЛО», даже с учетом снижения напряжения на высоковольтной конденсаторной батарее в течение импульса, были проведены эксперименты, направленные на генерацию электронного пучка с контролируемо изменяемой мощностью в течение его импульса. Основной задачей является теоретическое исследование возможности управления температурой поверхности при контролируемом изменении плотности мощности в течение импульса, а также численное моделирование и сравнение с экспериментом тепловых процессов при таком воздействии, происходящих в поверхностном слое материала при его облучении интенсивным импульсным электронным пучком.

Экспериментальная часть. Исследования проводились, используя источник электронов «СОЛО» с сетчатым плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления. Данный источник имеет сеточную стабилизацию границы катодной/эмиссионной плазмы и открытую границу анодной/пучковой плазмы. В качестве модифицируемого материала выступала сталь 20Х13. Для определения температуры поверхности применялся высокоскоростной инфракрасный пирометр Kleiber KGA 740-LO.

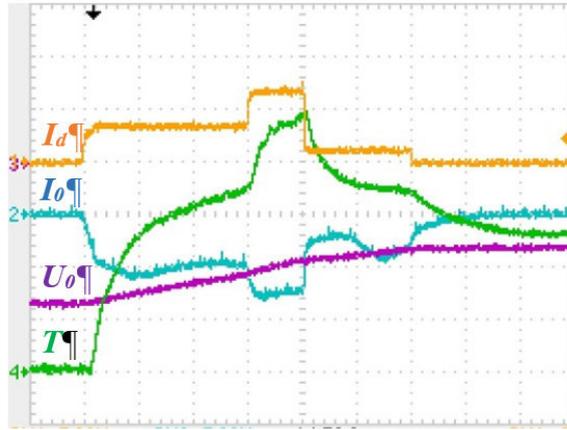


Рис. 1. Осциллограммы токов разряда I_d и в ускоряющем промежутке I_0 (100 А/дел.), ускоряющего напряжения U_0 (5 кВ/дел.) и температуры поверхности образца T (2 В/дел.)

На рис. 1. представлен пример осциллограммы ускоряющего напряжения U_0 (5 кВ/дел.), токов разряда I_d и электронного пучка I_0 (100 А/дел.), а также температуры T поверхности образца, которая вычисляется по формуле $300+200 \cdot U$, где U – величина напряжения (2 В/дел.).

Аналитическая модель. Влияние динамики плотности мощности на температуру материала можно показать рассматривая решение уравнения теплопроводности для полубесконечного тела с поверхностным источником ($-\lambda \partial T / \partial z |_{z=0} = q \varphi(t)$) плотности мощности $q \varphi(t)$:

$$T(z, t) = [q(a^{1/2}/\lambda) \int_0^t \varphi(t - \xi) \xi^{-1/2} \exp(-z^2/4a\xi) d\xi,$$

где a и λ -коэффициенты температуро- и теплопроводности.

Для ступенчатой функции:

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi_1, & t < t_1, \\ \varphi_2, & t_1 < t < t_2, \\ \varphi_{13}, & t_2 < t < \tau \end{cases} \quad (1)$$

температура поверхности меняется со временем соответственно

$$T(0, t) = [2q(a)^{1/2}/\lambda(\pi)^{1/2}] \begin{cases} \varphi_1(t)^{1/2}, & t < t_1, \\ \varphi_1(t_1)^{1/2} + \varphi_2(t)^{1/2} & t_1 < t < t_2, \\ \varphi_1(t_1)^{1/2} + \varphi_2(t_2)^{1/2} + \varphi_3(t)^{1/2}, & t_2 < t < \tau \end{cases} \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что температура $T(0, t)$ зависит от вида функции (1) и теплофизических характеристик мишени, что позволяет управлять динамикой температуры поверхности с помощью изменения плотности мощности электронного пучка [2].

Для определения изменения температурного поля при воздействии интенсивного электронного пучка решается численно методом прогонки и с применением математического пакета MATLAB.

Сравнение с экспериментом. На рис. 2, а показана зависимость плотности мощности электронного пучка на мишени от времени, а на рис. 2, б показаны расчетная и экспериментально измеренная температура поверхности. Численное решение уравнения теплопроводности проведено с учетом зависимостей теплофизических коэффициентов $K(T)$ от температуры [3].

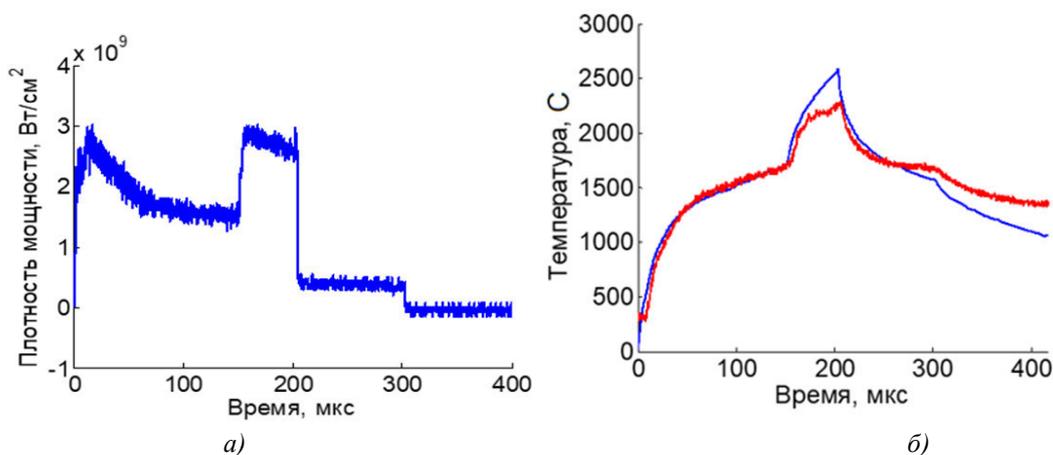


Рис. 2. Зависимость плотности мощности электронного пучка на мишени от времени (а) и расчетная (синяя линия) и экспериментально измеренная (красная линия) температура поверхности мишени

Отличие экспериментальной зависимости $T(t)$ (рис. 2, б) от расчетной при максимальной температуре, вероятнее всего, связано с распылением мишени, что вносит искажения в измерения. Полочка (200–300 мкс) на температурной кривой связана с кристаллизацией. Одной из причин отличия расчетной и экспериментальной скорости охлаждения после 300 мкс может быть изменение структуры и теплофизических характеристик поверхностного слоя образца при высокоэнергетическом воздействии.

Заключение. Экспериментально и теоретически показана возможность управления температурой поверхности образца путем изменения плотности мощности электронного пучка в течение импульса. Численное моделирование тепловых процессов при воздействии импульсного интенсивного электронного пучка с мишенью из стали 20Х13 показало удовлетворительное совпадение расчетных значений с экспериментальными данными, что в ближайшей перспективе позволит более прецизионно подобрать технологические параметры облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации № МК-123.2019.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Под ред. Н.Н. Ковалея, Ю.Ф. Иванова – Томск: Издательство НТЛ, 2016. – 298 с.
2. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под. общ. ред. Н.Н. Ковалея и Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 312 с.
3. Коваль Т.В., Тересов А.Д., Чан Ми Ким Ан, Москвин П.В. Экспериментальное и численное исследование импульсного воздействия электронного пучка на металлические мишени // Плазменная эмиссионная электроника. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 238 с.

**ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕДИ НА МОРФОЛОГИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ
СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ВДФ-ТЕФЭ МЕМБРАН**

А.Д. Бадараев

Научные руководители: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов, н.с., к.т.н. Е.Н. Больбасов,

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: burningheart@gmail.com

**INFLUENCE OF MAGNETRON SPUTTERING OF COPPER ON THE MORPHOLOGY
AND CHEMICAL COMPOSITION OF VDF-TeFE MEMBRANES**

A.D. Badaraev

Scientific Supervisors: Associate Professor, PhD. S.I. Tverdokhlebov, PhD. E.N. Bolbasov,

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: burningheart@gmail.com

***Abstract.** Membranes were formed by electrospinning method from vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene copolymer. Membranes has a nonwoven structure and consists of fibers with diameter from 0,2 to 1,6 microns. After plasma treatment, the sample chemical composition surface changed significantly: the concentration of fluorine-containing components decreased by a factor of ~ 9, the modified membrane surface by ~ 28 % began to consist of copper-containing components.*

Введение. Благодаря высокой химической и термической стойкости, наличию пьезоэлектрических свойств механической прочности нетканые мембраны из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ), изготовленные методом электроформования (англ. electrospinning), находят широкое применение в химической, электронной промышленности и медицине. Использование ВДФ-ТеФЭ мембран для регенерации мягких тканей ротовой полости требуют от нее наличия антибактериальных свойств. Перспективным способом придания мембранам антибактериальных свойств является формирование на их поверхности тонких медных покрытий методом магнетронного распыления [1]. По сравнению с другими методами модифицирования (химическое осаждение из газовой фазы, микродуговое оксидирование, термическое вакуумное напыление и т.д.), магнетронное напыление позволяет формировать равномерные тонкие пленки высокой чистоты.

В настоящее время, во многом не исследованы вопросы влияния магнетронного разряда на морфологию и химический состав ВДФ-ТеФЭ мембран. Благодаря высокой чувствительности методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяют исследовать воздействие плазменного модифицирования на структуру и химический состав полимерных мембран. Таким образом целью настоящей работы является изучение влияния магнетронного разряда, возникающего при распылении медной мишени в атмосфере аргона, на морфологию и химический состав поверхности ВДФ-ТеФЭ мембран.

Экспериментальная часть. Полимерные мембраны формировались из 5 % раствора сополимера ВДФ-ТеФЭ (Галополимер, Россия) в ацетоне (Акрос, Россия) на установке электроспиннинга NANON-

01А (MECC CO., Япония). Модифицирование мембран медью проводилось на установке магнетронного напыления на базе Катод-1М в режиме постоянного тока (DC). Морфология поверхности была исследована сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) ESEM Quanta 200 3D (FEI, США). Исследования элементного состава были проведены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке ESCALAB™ XI⁺ (ThermoFisher Scientific™, США).

Результаты. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения при 1000× и 60000× увеличениях, гистограммы распределения диаметров волокон, РФЭС спектры по уровням атомов углерода (C 1s) и меди (Cu 2p) для исходной (не модифицированной) ВДФ-ТеФЭ мембраны (а) и модифицированной (б).

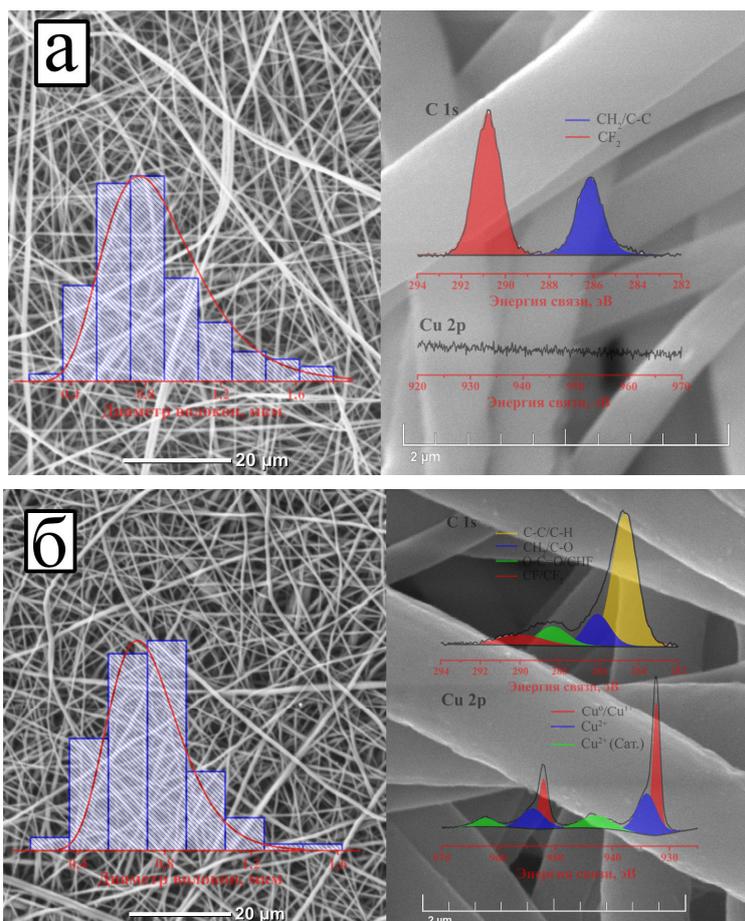


Рис. 1. СЭМ изображения ВДФ-ТеФЭ мембран при 1000× (слева) и 60000× (справа) увеличениях, гистограммы распределения волокон по диаметрам, C 1s, Cu 2p спектры: а – не модифицированная (исходная), б – модифицированная мембраны

Исследуемые мембраны обладают структурой, образованной хаотично переплетающимися между собой полимерными волокнами. Средний диаметр волокон для исходного образца $\sim 0,76 \pm 0,31$ мкм, для модифицированного $\sim 0,67 \pm 0,23$ мкм. Плазменное модифицирование поверхности достоверно не влияет на значение среднего диаметра волокон, что свидетельствует о сохранении структуры и морфологии мембран, в процессе формирования покрытия. На C 1s спектре исходной мембраны наблюдаются два пика с максимумами 290,9 эВ и 286,2 эВ. Эти пики свидетельствуют о наличии CF₂ и CH₂ связей, соответственно [2]. Атомное соотношение F/C $\approx 1,46$ типично для ВДФ-ТеФЭ сополимера. На Cu 2p

спектре исходной мембраны не наблюдалось медьсодержащих компонент. После модифицирования мембраны в течении 30 с, в Cu 2p спектре стали наблюдаться рефлексы, соответствующие валентным состояниям меди: Cu^0 , Cu^{1+} и Cu^{2+} . Такие состояния характеризуют наличие следующих химических связей: Cu, Cu_2O , CuO, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [3]. Образование таких компонент, объясняется поверхностной активацией полимера, что приводит к активному поглощению кислорода из атмосферы. На C 1s спектре модифицированной мембраны наблюдаются два рефлекса с максимумами 288,7 эВ и 284,6 эВ, которые свидетельствуют об образовании связей: O-C=O/CHF [4, 5] и C-H/C-C [4, 5], соответственно. Возникновение таких связей объясняется процессом дегидрофлуоринации поверхности волокон, после которого на не занятые химические связи могут присоединяться свободные атомы: -H-, -F- и O_2 из атмосферы [6].

Закключение. Плазменное модифицирование существенно изменяет химический состав поверхности ВДФ-ТеФЭ мембран: образуются медь, кислород, новые химические связи между кислородом и медью, кислородом и углеродом. При этом, модифицирование не влияет на морфологию и структуру поверхности, о чем свидетельствует отсутствие достоверных изменений среднего диаметра волокон, формирующих мембрану после модифицирования. Таким образом, показана возможность модифицирования, методом магнетронного напыления, ВДФ-ТеФЭ мембраны без нарушения ее поверхностной структуры и изменением химического состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badaraev A.D., Konjaeva A., Krikova S.A., Shesterikov E.V., Bolbasov E.N., Nemoykina A.L., Bouznik V.M., Stankevich K.S., Zhukov Y.M., Mishin I.P., Varakuta E.Y., Tverdokhlebov S.I. Piezoelectric polymer membranes with thin antibacterial coating for the regeneration of oral mucosa // Appl. Surf. Sci.– 2020.– V. 504.– P. 144068.
2. Chen Y., Liu D., Deng Q., He X., Wang X. Atom transfer radical polymerization directly from poly(vinylidene fluoride): Surface and antifouling properties // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.– 2006.– V. 44, № 11.– P. 3434–3443.
3. Platzman I., Brener R., Haick H., Tannenbaum R. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions // J. Phys. Chem. C.– 2008.– V. 112, № 4.– P. 1101–1108.
4. Zhu Y., Zhang F., Wang D., Pei X.F., Zhang W., Jin J. A novel zwitterionic polyelectrolyte grafted PVDF membrane for thoroughly separating oil from water with ultrahigh efficiency // J. Mater. Chem. A.– 2013.– V. 1, № 18.– P. 5758-5765.
5. Vandencastele N., Reniers F. Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.– 2010.– V. 178–179.– P. 394–408.
6. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under rf Ar plasma // Polym. Degrad. Stab.– 1998.– V. 61, № 1.– P. 65–72.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

Ю.З. Васильева, П.Н. Кононенко, А.Я. Пак

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: yzv1@tpu.ru

RESEARCH OF MOLYBDENUM CARBIDE BY RAMAN SPECTROSCOPY

Yu.Z. Vassilyeva, P.N. Kononenko, A.Ya. Pak

Scientific Supervisor: Ass. Prof., A.Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: yzv1@tpu.ru

***Abstract.** Molybdenum carbides crystalline phases are well-known polymorphs with useful technological applications including sensors, electronics, and catalysis. According to Mo-C known phase diagram, several polymorphs can exist under ambient conditions. One of the promising synthesis techniques is DC arc plasma. Nowadays, recent trends focus on the non-vacuum arcing procedure in ambient conditions which is possible due to carbon monoxide generation during the synthesis process. This phenomenon as a result of graphite electrodes usage can prevent the oxidation of the synthesis products. As an advantage of this method should be noted the possible cost benefits through the lower energy consumption, also the productivity can be increased by our approach. In this contribution, the arc plasma method is investigated for the crystalline molybdenum carbides synthesis. According to the X-ray diffraction results, the Mo_2C and $Mo_{1.2}C_{0.8}$ crystalline phases were synthesized. Raman spectroscopy confirms the presence and high crystallinity of these MoC phases. This work shows an inexpensive and promising way to obtain molybdenum carbides with potential in optoelectronics, environmental, and energy applications.*

Введение. Одной из глобальных проблем современной энергетики является переход на возобновляемые источники энергии. Соответственно, развитие методов получения водорода, как альтернативного экологически чистого топлива, является одной из приоритетных задач. На сегодняшний день, для получения водорода методом электрохимического разложения воды требуются катализаторы на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ir и др.), высокая стоимость и малые запасы которых ограничивают их повсеместное применение [1]. Заменой таких катализаторов могут послужить материалы на основе переходных металлов, например, карбид молибдена. Данный материал характеризуется Pt-подобной электронной структурой, высокой химической стабильностью, а также низкой стоимостью [2]. Существует несколько методов получения кристаллического карбида молибдена [1-3], одним из которых является электродуговой метод [4]. В настоящее время в рамках указанного метода активно развивается направление, связанное с отказом от вакуумного оборудования и инертных газов. Это позволяет значительно упростить конструкцию системы и повысить энергоэффективность процесса синтеза. Принципиальная возможность получения карбида молибдена безвакуумным методом показана

ранее [4]. Целью данной работы является изучение структуры продукта, полученного в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой атмосфере, методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Экспериментальная часть. Серия экспериментов по получению образцов, содержащих карбид молибдена, была проведена на лабораторном электродуговом стенде. Основой стенда является управляемый источник питания, к которому подключены графитовые электроды. Анод имеет форму сплошного стержня, катод – полого цилиндра. Исходную смесь, состоящую из порошков молибдена и графита, предварительно смешивали в агатовой ступке и равномерно распределяли в полости катода. Дуговой разряд поджигали кратковременным соприкосновением электродов, затем с помощью автоматизированного привода анод перемещали на расстояние ~ 1 мм для формирования разрядного промежутка. Длительность воздействия дуговым разрядом была одинакова во всех экспериментах и составила 10 с. При этом для каждого эксперимента варьировалось соотношение молибдена и графита.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков был выполнен на рентгеновском дифрактометре марки Shimadzu XRD 7000 (CuK α -излучение, $\lambda=1,54060$ Å). Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) проведена с помощью спектрометра марки Renishaw inVia Basis (зеленый свет, $\lambda=532$ нм).

Результаты. Согласно РФА полученные порошки состоят преимущественно из следующих фаз: две фазы карбида молибдена - орторомбическая Mo₂C и гексагональная Mo_{1,2}C_{0,8}, углеродная графитоподобная фаза – С и исходный молибден – Мо. Подробный качественный и количественный анализ состава был проведен ранее в работе [5].

Спектроскопия КР позволяет провести химический и структурный анализ полученного продукта. На рисунке 1 показан типичный КР-спектр продукта, в котором прослеживается наличие четких пиков, что указывает на высокую степень кристалличности полученного продукта.

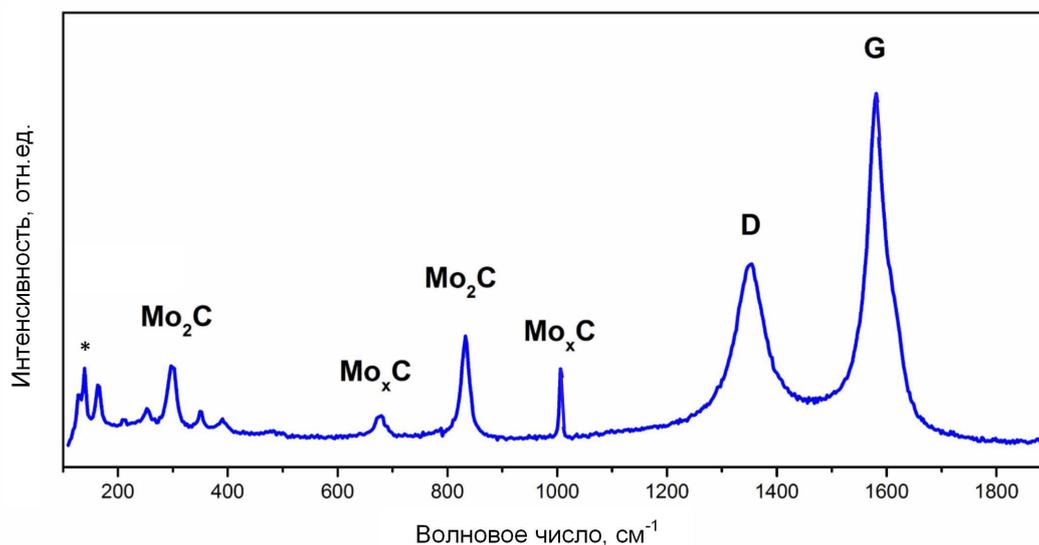


Рис. 1. Типичный КР-спектр полученного продукта

Как видно из рис.1, в спектре присутствуют характерные для графитоподобных структур пики – D (1350-1380 см⁻¹) и G (1580-1600 см⁻¹). При этом колебательная мода G показывает степень графитизации продукта, а D-мода отвечает за наличие структурных дефектов. Особенностью используемого метода синтеза является его реализации при высоких температурах в открытой атмосфере, следовательно,

присутствие дефектов ожидаемо. По отношению интегральных интенсивностей I_D/I_G можно судить о размере графитовых зерен [6]. В рассматриваемом случае отношение I_D/I_G составило $\sim 0,547$. Установлено, что наименее дефектной структурой обладает образец с соотношением исходных порошков молибдена к графиту $Mo:C=1:3$. Согласно литературным данным, пики на ~ 285 и ~ 821 cm^{-1} характерны для орторомбической фазы карбида молибдена – Mo_2C [7]. Также к карбиду молибдена со структурой Mo_xC можно отнести пики, расположенные на ~ 668 и ~ 995 cm^{-1} [8]. Как было отмечено ранее, синтез продукта происходит на воздухе, в связи с чем в продукте могут появляться оксидные фазы. На КР-спектре зафиксирован пик оксида молибдена, расположенный на ~ 127 cm^{-1} [9].

Заключение. Таким образом, в данной работе была изучена структура порошка, полученного в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой атмосфере, методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты проведенных исследований находятся в соответствии с результатами рентгенофазового анализа, проведенного ранее.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-633.2019.8). Авторы выражают благодарность Р. Родригес и Т.Х. Чан за помощь в подготовке образцов для КР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia K., Guo J., Xuan C., et al. (2019) Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles supported on nitrogen doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Chinese Chemical Letters*, vol. 30, pp. 192–196.
2. Vitale G., Huzman G., Frauwallner M.L., et al. (2014) Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide materials and their characterization. *Catalysis today*, vol. 250, pp. 123–133.
3. Ma Y., Guan G., Hao X, et al. (2017) Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 1101–1129.
4. Пак А.Я. Возможность синтеза наноразмерного карбида молибдена в атмосферной электроразрядной плазме // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45, вып. 17. – С. 16-19.
5. Кононенко П.Н., Пак А.Я. Исследование ультрадисперсного продукта синтеза системы «молибден – углерод» методом рентгеновской дифрактометрии // Современные материалы и технологии новых поколений: сборник научных трудов II Международного молодежного конгресса, Томск, 30 Сентября-5 Октября 2019. – Томск: ТПУ, 2019 – С. 248-249.
6. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., и др. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН, 2001. – 148 с.
7. Frauwallner M.L., Lopez-Linares F., Lara-Romero J., et al. (2011) Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, pp. 62–70.
8. Kou Z., Zhang L., Ma Y., et al. (2019) 2D carbide nanomeshes and their assembling into 3D microflowers for efficient water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 243, pp. 678–685.
9. Mo T., Xu J., Yang Y. & Li Y. (2016) Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation. *Catalysis Today*, vol. 261, pp. 101–115.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА
СТРУКТУРУ СВОЙСТВА СВМПЭ**

Д.С. Васильев, Т.Р. Алишин, О.С. Толкачев

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Э.С. Двилис

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 2, 634028

E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru

**INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF SPARK PLASMA SINTERING ON THE STRUCTURE
AND PROPERTIES OF UHMWPE**

D.S. Vasilev, T. R. Alishin, O.S. Tolkachev

Scientific Supervisor: Dr. Phis.-Mat. Sciences E.S. Dvilis

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 2, 634028

E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru

***Abstract.** In this work, samples of commercial ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powder GUR-2122 were produced by spark plasma sintering (SPS) at various temperatures. The influence of the sintering temperature on the density of samples, as well as the surface structure, hardness, and speed of sound was studied.*

Введение. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) представляет собой аморфно-кристаллический термопластичный полимер с высокой молекулярной массой (1,5—11,5 млн. г/моль). Благодаря сочетанию уникальных физико-механических свойств этот полимер широко применяется в различных областях науки и техники, к примеру, относительная истираемость СВМПЭ в 5 раз меньше истираемости фторопласта, а ударостойкость в 7 раз выше, именно поэтому изделия из СВМПЭ используются в медицине для создания эндопротезов суставов; в машиностроении для изготовления деталей и элементов конструкций, которые подвергаются ударной нагрузке и истиранию; в оборонной промышленности для создания средств индивидуальной и коллективной защиты и др. [1]. Высокая молекулярная масса СВМПЭ является причиной высокой вязкости расплава, что делает невозможным формование из него объемных изделий традиционными способами (экструзия, литье под давлением и др.) без введения в состав пластификаторов или других добавок, которые, как правило, отрицательно повлияют на механические характеристики конечного изделия. Одной из наиболее распространенных технологий производства изделий из СВМПЭ является горячее прессование. Контроль параметров консолидации (температура, давление прессования, скорость изменения температуры, время выдержки) позволяет получить данным методом изделия с нулевой пористостью [2]. Недостатком горячего прессования является высокая продолжительность процесса синтеза, которая может превышать 120 минут [3]. Альтернативой данному методу является электроимпульсное плазменное спекание (Spark Plasma Sintering, SPS), которое позволяет существенно уменьшить (минимум вдвое) продолжительность синтеза высокоплотных изделий из СВМПЭ за счет использования в качестве источника энергии для нагрева импульсных токов высокой частоты.

Цель данной работы – изучить влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на структуру и свойства СВМПЭ.

Материал и методика эксперимента. В качестве исходного материала использовали порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена фирмы Ticona GUR-2122 с размером гранул 10 ± 5 мкм и молекулярной массой 4,5 млн. г/моль.

Спекание порошка СВМПЭ проводили на установке для электроимпульсного плазменного спекания SPS-1500A (SPS SYNTEX INC, Япония) при температурах от 125 до 175 °С с шагом 10 °С и продолжительностью изотермической выдержки в течении 10 мин, скорость изменения температуры составляла 10 °/мин. Давление подпрессовки в течении всего процесса спекания составляло 40 МПа.

Для определения плотности, ввиду правильной геометрической формы образцов, использовали результаты взвешивания на аналитических весах, и рассчитывали объём образцов, используя линейные измерения.

Твёрдость образцов определяли на ультрамикротвердомере DUH-211S (Shimadzu, Япония) методом Виккерса при нагрузке 30 мН. Скорость звука измеряли с помощью ультразвукового толщиномера 38DLPlus (Olimpus, США) сквозным прозвучиванием.

Результаты исследования и их обсуждение. Плотность образцов, изготовленных из порошка СВМПЭ при различных температурах спекания, представлена на рисунке 1а. С ростом температуры плотность полиэтилена увеличивается и достигает максимума при 145 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к существенному снижению этого параметра. Рост плотности в начале изученного диапазона температур обусловлен уменьшением пористости вследствие спекания гранул СВМПЭ, снижение плотности при нагреве более 145 °С предположительно связано с переходом части кристаллической фазы полиэтилена в аморфную (уменьшение степени кристалличности), которая имеет более низкую плотность [3].

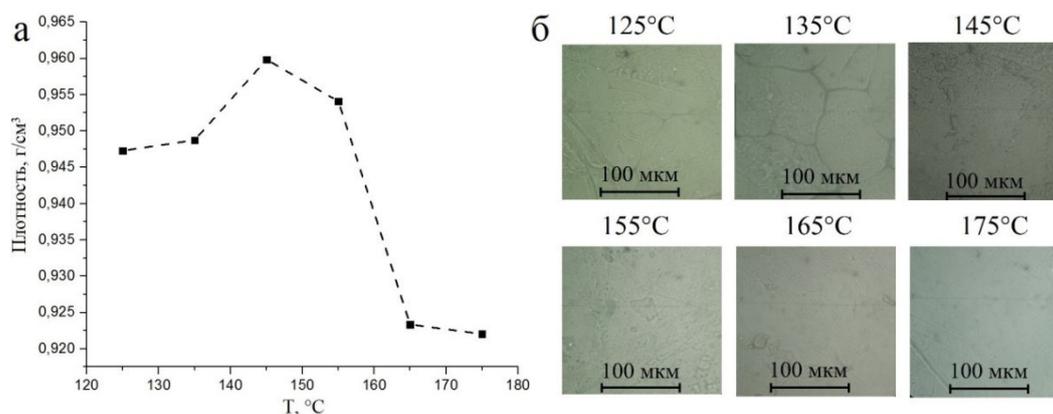


Рис. 1. а - зависимость плотности образцов из СВМПЭ от температуры спекания, б - микроструктура поверхности образцов из СВМПЭ, спекенных при различных температурах

На рисунке 1б представлены изображения микроструктуры поверхности образцов СВМПЭ. На поверхности образца, спекенного при 125 °С, видны отдельные зерна СВМПЭ, разделенные тонкими границами, при температуре 135 °С зерна видны более отчетливо за счет контраста с образующейся на их границах аморфной фазой, обладающей более высоким коэффициентом светопропускания. С увеличением температуры до 145 °С из зерен, находящиеся на поверхности, формируется единый аморфный слой. Дальнейшее повышение температуры не приводит к видимому изменению структуры поверхности, однако

с ростом температуры образцы становятся более прозрачными, что свидетельствует о продолжении фазового перехода в объёме, что так же подтверждается результатами измерения плотности.

На рисунке 2а представлены зависимости твердости образцов и скорости звука от температуры спекания. Кривые зависимостей твердости и скорости звука от температуры спекания имеют максимумы при 145 и 155 °С соответственно, эти параметры демонстрируют близкую к линейной зависимость от плотности, что наглядно отражено на рисунке 2б.

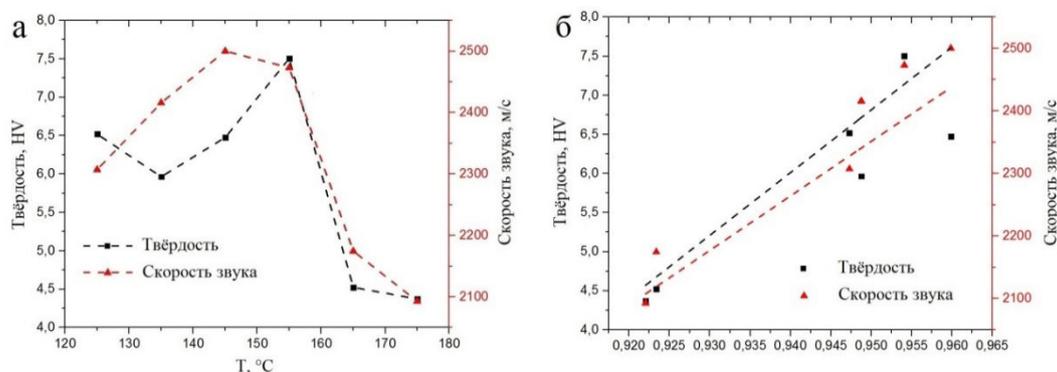


Рис. 2. Зависимости твердости и скорости звука от температуры спекания (а) и плотности (б) образцов из СВМПЭ

Заключение. Таким образом, в ходе работы было изучено влияние температуры SPS-спекания на структуру и свойства СВМПЭ. Максимальную плотность ($0,96 \text{ г/см}^3$) имеет образец, спеченный при 145 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к снижению этого параметра. Изучение структуры поверхности образцов позволяет сказать, что после 145 °С на поверхности начинается переход кристаллической фазы в аморфную, который продолжается с увеличением температуры. Твердость и скорость звука демонстрируют близкую к линейной зависимость от плотности, максимальные значения данных параметров имеют образцы, спеченные при 155 и 145 °С соответственно. Оптимальная температура спекания по критерию максимальной плотности, твердости и скорости звука находится в диапазоне температур 145-155 °С.

Исследование выполнено на базе «Нано-Центра» НИ ТПУ, при поддержке ГЗ «Наука» № 11.7700.2017/БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селютин Г.В., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенска Е.Н. и др. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – №18. – С. 378-388.
2. Hosseinnzhad, R., Talebi, S., Rezaei, M. The unique effect of chain entanglements and particle morphology on the sintering of ultrahigh molecular weight polyethylene // Journal of Elastomers and Plastics. – 2016. – V. 49. – No. 7. – P. 609–629.
3. Deplancke, T., Lame, O., Rousset, F., Aguilu, I., Seguela, R., & Vigier, G. Diffusion versus Cocrystallization of Very Long Polymer Chains at Interfaces: Experimental Study of Sintering of UHMWPE Nascent Powder // Macromolecules – V. 47. – No. 1 – P. 197–207.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ СТРУКТУРНЫХ
ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

М.Н. Волочаев¹, С.Г. Аникеев², Н.В. Артюхова²

¹Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН

Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38, 660036

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: volochaev@iph.krasn.ru

**ANALYSIS OF THE STRUCTURAL FEATURES OF THE TINI-BASED POWDER BY
TRANSMISSION MICROSCOPY**

M.N. Volochayev¹, S.G. Anikeev², N.V. Artyukhova²

¹Institute of Physics named after L.V. Kirenskiy, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50, structure 38, 660036

²Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: volochaev@iph.krasn.ru

Abstract. *The paper presents the results of structural studies of powder intermetallic titanium nickelide (TiNi) by transmission microscopy. Three types of structural states of TiNi powder particles are described. Spongy particles form the basis of the powder and have a fine crystalline structure based on the TiNi compound. Compact particles are enriched with both titanium and nickel, according to the state diagram of the Ti – Ni system. The noted structural features are formed during various influences when creating a powder alloy by calcium hydride reduction.*

Введение. Сплавы никелида титана обладают рядом уникальных свойств: эффект памяти формы, сверхэластичность, демпфирующая способность, высокий уровень биосовместимости и коррозионной стойкости, что в свою очередь сделало их востребованным материалом для медицинских применений (травматология, ортопедия, челюстно-лицевая хирургия, стоматология) в качестве имплантатов [1]. Для лучшей биосовместимости и скорейшего сращивания с костной тканью имплантаты должны обладать развитой пористой структурой. Поэтому методами порошковой металлургии были разработаны имплантируемые конструкции на основе порошкового сплава никелида титана [2]. Структурные параметры и физико-механические свойства готовых изделий, получаемых методами порошковой металлургии, определяются свойствами исходных порошков. Метод диффузионного спекания готового порошка никелида титана марки ПВ–Н55Т45 позволяет изготавливать материал с наиболее однородным фазово-химическим составом, чем в случае материалов, синтезируемых методом СВС или реакционным спеканием при использовании порошков титана и никеля [3]. Однако, как показал опыт работы с порошковыми сплавами на основе TiNi, получение однородного исходного порошка на его основе является сложной задачей. Это требует детального исследования его структурных особенностей. Тема работы становится особенно актуальной в перспективе практического применения имплантируемых устройств на основе TiNi в организме человека. Исходя из этого, работа посвящена исследованию методом

просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопией структурных особенностей порошкового сплава на основе TiNi.

Материалы и методы. Предметом исследования является порошок на основе никелида титана марки ПВ–Н55Т45, полученный методом гидридно-кальциевого восстановления. Средний размер частиц порошка согласно паспорту качества составляет 140 мкм при фракции в интервале 0–200 мкм. Порошок предварительно просушивался в сушильном шкафу при температуре 150 °С и времени выдержки 1,5–2 часа.

Исследования методом растровой электронной микроскопии выполнены с использованием микроскопа Quanta 200 3D. Микроскопические исследования выполнены в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20–30 кВ. Анализ химического состава определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора EDAX ECON IV. Исследования методом РЭМ не позволяют выполнить описание полного комплекса микроструктурных свойств, поэтому дополнительно использована просвечивающая электронная микроскопия. С помощью системы фокусируемого ионного пучка (ФИП FB-2100, Hitachi) были изготовлены поперечные срезы (ламели) с каждого типа частиц (рис. 1). Методами ПЭМ исследованы их структурные особенности на устройстве Hitachi HT-7700, оснащенный сканирующей приставкой и энергодисперсионным спектрометром Bruker X-Flash 6T/60.

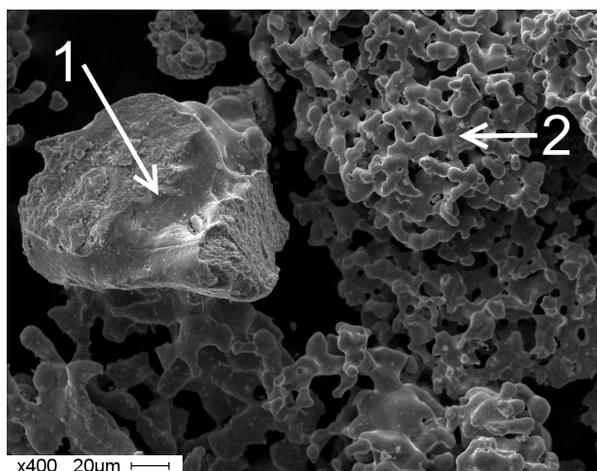


Рис. 1. Двойная морфология частиц порошка никелида титана: компактная (1) и губчатая (2)

Результаты. Методами растровой электронной микроскопии установлено, что в порошках присутствуют два типа частиц порошка: «губчатые», обладающие развитой поверхностью с размером пор 3–5 мкм, и «компактные» в форме гальки, содержание которых порядка 10–15 %. Губчатая форма частиц является типичной для порошков, получаемых методом гидридно-кальциевого восстановления. Тело губчатой частицы порошка состоит из ансамбля зерен TiNi с тройными стыками спрямленных границ. Губчатые частицы порошка не имеют аморфного покрытия и характеризуются мелкокристаллической мартенситной структурой с редкими включениями частиц Ti₂Ni субмикронного размера.

В свою очередь компактные частицы делятся на два типа: с Ti₂Ni покрытием и без покрытия. На компактных частицах обнаруживаются следы трещин и поверхности разрушения, связанные с механической обработкой в шаровых или вихревых мельницах. Исследование методом ПЭМ компактных частиц первого типа показало, что их поверхность покрыта неоднородным слоем фазы Ti₂Ni

до 0,5 мкм, состоящим из ультрадисперсной матрицы с кристаллическими включениями до 20 нм. Элементный анализ показал наличие никеля и титана в равных количествах с большим содержанием кислорода (до 60%) и кальция (до 15%), а также включениями железа и хрома. Под аморфной «шубой» располагается мелкокристаллический слой Ti_2Ni с редкими включениями частиц, состоящих из титана (67-70 %), никеля (18-20 %) и фосфора (9-10 %), с небольшим содержанием кремния (2-3 %). Ближе к $TiNi$ основе фаза Ti_2Ni становится крупнокристаллической с множеством дефектов и трещин, вызванных механической обработкой порошка. Основная фаза $TiNi$ обладает мелкозернистой реечной структурой, состоящей из смеси фаз аустенита B2, мартенсита B19' и включений частиц Ti_3Ni_4 .

Компактные частицы второго типа также покрыты неоднородным ультрадисперсным слоем с высоким содержанием кислорода и кальция, под которым располагается ультрадисперсная матрица состава $Ti_{45}Ni_{55}$ с включениями наночастиц Ti_3Ni_4 . По мере удаления от поверхности размер включений фазы Ti_3Ni_4 резко увеличивается, частицы собираются в агломераты вытянутой формы. Одновременно с этим уменьшается доля ультрадисперсной матрицы, которая плавно переходит в кристаллическую основу, содержащую кристаллиты мартенсита и Ti_3Ni_4 , разделенные тонкими аморфными прослойками.

Заключение. Методами ПЭМ и РЭМ исследовано структурное состояние порошкового сплава на основе никелида титана марки ПВ–Н55Т45. Установлено, что частицы порошка имеют двойную морфологию частиц – компактную и губчатую. Губчатые частицы состоят из соединения $TiNi$ и составляют основную долю исследуемого порошка. Компактные частицы делятся на два типа: с Ti_2Ni покрытием и без покрытия. Исследование методом ПЭМ компактных частиц первого типа показало, что их поверхность покрыта неоднородным слоем фазы Ti_2Ni до 0,5 мкм, состоящим из ультрадисперсной матрицы с кристаллическими включениями до 20 нм. Компактные частицы второго типа также покрыты неоднородным ультрадисперсным слоем с высоким содержанием кислорода и кальция, под которым располагается ультрадисперсная матрица состава $Ti_{45}Ni_{55}$ с включениями наночастиц Ti_3Ni_4 .

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект 19–79–10045). Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Имплантаты с памятью формы в травматологии и ортопедии / Под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск.: НПП «МИЦ», 2010. – 282 с.
2. Ходоренко В.Н., Анিকেев С.Г., Гюнтер В.Э. Сравнительные особенности структуры и физико-механических свойств пористых сплавов на основе никелида титана, полученных методами СВС и спекания // Известия вузов Физика. – 2014. – Т. 57., № 6. – С. 17-23.
3. Anikeev S.G., Hodorenko V.N., Chekalkin T.L., Gunther V.E. et al. Fabrication and study of double sintered $TiNi$ -based porous alloys // Smart Materials and Structures. – 2017. – Vol. 26, № 5. – P. 1–9.

**ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МАГНЕТИЗМА
НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ $GdIr_2Si_2$**

А. Ю. Вязовская^{1,2}

Научный руководитель: к.ф.-м.н. М.М. Отроков^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Санкт-Петербургский государственный университет,

Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 1, 198504

E-mail: alex_vyaz93@mail.ru

**INFLUENCE OF SPIN-ORBIT COUPLING AND MAGNETISM
ON ELECTRONIC STRUCTURE OF $GdIr_2Si_2$**

A.Yu. Vyazovskaya^{1,2}

Scientific Supervisor: PhD M.M. Otrokov^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avn., 36, 634050

²Saint-Peterburg state university, Russia, Saint-Petergurg, Petergof, Ulyanovskaya str., 1, 198504

E-mail: alex_vyaz93@mail.ru

***Abstract.** The results of ab initio study of influence of spin-orbit coupling and magnetism on electronic structure of $GdIr_2Si_2$ are presented in this work. Our electronic band structure calculations have explained differences for surface electronic structure for two magnetic moments orientation. The cubic Rashba effect are shown presented for surface state at \bar{M} point. The differences between $GdIr_2Si_2$ surface electronic structure and the one of compounds of the same family was explained as result of atomic composition.*

Введение. Интерметаллиды на основе редкоземельных и переходных металлов долгое время являются платформой для наблюдения таких свойств, как сверхпроводимость, флуктуации валентности, эффект Кондо или квантовое критическое поведение. Фотоэмиссионные исследования систем REY_2Si_2 , где $RE = Eu, Gd, Ho, Yb$ или U , а $Y = Rh, Ru$ либо Co , позволили получить представление об электронной структуре их поверхности, оканчивающейся слоем атомов кремния. Установлено, что электронный спектр кремниевой поверхности демонстрирует наличие поверхностных состояний Шокли в окрестности точки \bar{M} и поверхностных резонансных состояний в точке $\bar{\Gamma}$ [1, 2]. Результаты исследований различных соединений этого семейства соединений указывают на существование зависимости электронной структуры от компонентного состава. Так, было показано, что соединения, имеющие в своем составе атомы Ir, демонстрируют значительно более сильное спин-орбитальное расщепление поверхностных состояний [3], чем соединения, в которых атомы Ir заменены атомами Rh [2]. Кроме того, исследование электронной структуры системы $EuIr_2Si_2$ выявило возможность проявления существенных различий в магнитных свойствах объема и поверхности: атомы Eu в приповерхностном слое двухвалентны (демонстрируют наличие значительного магнитного момента ~ 7 магнетонов Бора), в то время как в более глубоко лежащих слоях атомы Eu трехвалентны (то есть объем парамагнитен), что объясняется существенной релаксацией кремниевой поверхности. Также исследования систем с разным

направлением магнитных моментов относительно плоскости атомных слоев [2-4], иллюстрирует влияние направления магнитного момента на спиновые расщепления поверхностных состояний. Или даже дает возможность контроля за счет изменения направления магнитного момента с изменением температуры, как это было показано для соединения HoRh_2Si [4]. Несмотря на всю привлекательность этих систем, их экспериментальное исследование посредством фотоэмиссионной спектроскопии углового разрешения осложнено необходимостью получения образца высокого качества и получением чистой термации кристалла с достаточным для измерения размером магнитных доменов. Однако, в работе [5] было показано, что результаты первопринципных расчетов как электронной структуры, так и спиновой текстуры класса соединений REY_2Si_2 хорошо согласуются с экспериментом и могут применяться для их исследования самостоятельно. Поэтому, целью настоящей работы является исследование влияния спин-орбитального взаимодействия и магнетизма на электронную структуру соединений типа REY_2Si_2 (RE – редкоземельный элемент, Y – переходный или благородный металл), демонстрирующей сильное спин-орбитальное взаимодействие. В качестве соединения, на примере которого можно провести такое исследование, было выбрано GdIr_2Si_2 .

Методы. Первопринципные расчеты проводились в рамках метода проекционных плоских волн [6]. В расчетах для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение [7]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, а спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации [8].

Результаты. Было показано, что при рассмотрении электронной структуры в отсутствие в системе обменного взаимодействия (парамагнитный случай) наблюдается только расщепление, вызванное спин-орбитальными эффектами, то есть собственное спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие Бычкова-Рашбы, связанное с нарушением инверсионной симметрии при образовании поверхности. В парамагнитном случае эффект Бычкова-Рашбы приводит к спиновому расщеплению поверхностных состояний, которое не зависит от направления квазиимпульса. Поскольку экспериментальные исследования магнитных свойств GdIr_2Si_2 показывают, что магнитный момент лежит в плоскости слоя атомов Gd, между симметричными направлениями [100] и [110], в расчетах были рассмотрены два неэквивалентных направления магнитных моментов: [100] и [110]. Поскольку в магнитной системе расщепление Бычкова-Рашбы зависит от направления квазиимпульса (то есть является анизотропным), для рассмотренных ориентаций магнитных моментов, в случае, когда магнитный момент и симметричное направление в зоне Бриллюэна сонаправлены, наблюдается только обменное расщепление поверхностных состояний, то есть наблюдаемое расщепление симметрично. При прочих вариантах взаимной ориентации магнитного момента и симметричного направления в зоне Бриллюэна наблюдается как обменное расщепление, так и расщепление по типу Бычкова-Рашбы, которое приводит к асимметричному расщеплению состояний. В случае же, когда магнитный момент направлен перпендикулярно относительно симметричного направления в зоне Бриллюэна, наблюдается наиболее асимметричное расщепление поверхностных состояний, которое вызвано комбинацией в рассматриваемой системе сильного спин-орбитального взаимодействия и магнетизма [9]. В случае, если будет выращен образец этого соединения, отвечающий всем требованиям эксперимента, полученная теоретически информация позволит идентифицировать направление магнитного момента, опираясь исключительно на фотоэмиссионные спектры. Исследование спиновой текстуры позволило детально

исследовать кубический эффект Рашбы, наблюдаемый для поверхностного состояния в точке \bar{M} [10]. Этот эффект, в отличие от своего классического аналога, характеризуется трехкратным вращением спина вдоль контура постоянной энергии. Проведено сравнение электронной структуры с электронной структурой соединений того же семейства. Выявленные различия были объяснены вариацией компонентного состава, а именно увеличением или уменьшением числа электронов, а также магнитной анизотропией в каждом конкретном соединении.

Заключение. В рамках расчетов из первых принципов было исследовано влияние спин-орбитальных эффектов и эффектов магнетизма на поверхностную электронную структуру соединения GdIr_2Si_2 . Электронная структура, рассчитанная для двух возможных неэквивалентных направлений магнитных моментов, объяснена с точки зрения взаимной ориентации направления намагниченности и симметричного направления в зоне Бриллюэна. Был детально рассмотрен кубический эффект Рашбы, наблюдаемый для состояния в точке \bar{M} . Различия в электронной структуре настоящего соединения и родственных ему систем объяснены с точки зрения компонентного состава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-32-90251.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chikina A. et al. Strong ferromagnetism at the surface of an antiferromagnet caused by buried magnetic moments // *Nature Communication*. – 2014. – V. 5., № 3171. – P. 1–5.
2. Güttler M. et al. Robust and tunable itinerant ferromagnetism at the silicon surface of the antiferromagnet GdRh_2Si_2 // *Scientific Reports*. – 2016 – V. 6. – P. 24254.
3. Schulz S. et al. Emerging 2D-ferromagnetism and strong spin-orbit coupling at the surface of valence-fluctuating EuIr_2Si_2 // *npj Quantum Materials*. – 2019. – V. 4., № 1. – P. 1–8.
4. Generalov A. et al. Spin orientation of two-dimensional electrons driven by temperature-tunable competition of spin–orbit and exchange-magnetic Interactions // *Nano letters*. – 2017. – V. 17., № 2. – P. 811–820.
5. Usachov D. Y. et al. Observation of a cubic Rashba effect in the surface spin structure of rare-earth ternary materials // – arXiv, 2020. – 7 pp. – (Preprint / arXiv 2002.01701)
6. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77., № 18. – P. 3865–3868.
8. Koelling D. D., Harmon B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1977. – V. 10., № 16. – P. 3107.
9. Krupin O. et al. Rashba effect at magnetic metal surfaces // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71., № 20. – P. 201403.
10. Nechaev I. A., Krasovskii E. E. Relativistic splitting of surface states at Si-terminated surfaces of the layered intermetallic compounds RT_2Si_2 (R = rare earth; T = Ir, Rh) // *Physical Review B*. – 2018. – V. 98., № 24. – P. 245415.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА
С ДОБАВКАМИ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО СПЕКАНИЯ**

А.С. Гарин, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. С.Г. Аникеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Stik-020@mail.ru

**STRUCTURAL FEATURES OF TINI-BASED ALLOYS WITH TITANIUM ADDITIVES OBTAINED
BY DIFFUSION SINTERING**

A.S. Garin, A.S. Anikeev, N.V. Artyukhova

Scientific Supervisor: PhD S.G. Anikeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Stik-020@mail.ru

Abstract. *The selected mode of obtaining a porous TiNi-based alloy with the addition of 5 and 10 at. % Ti is characterized by the formation of moderate and increased portions of the liquid phase, respectively. Getting alloy with 15 at. % Ti with a regular porous structure is impossible due to the formation of an excess melt volume during sintering. The data of X-ray diffraction analysis of porous TiNi-based alloy show that the alloy contains an austenitic TiNi (B2) phase, martensitic TiNi (B19'), as well as secondary phases Ti₂Ni, Ti₃Ni₄ and traces of the TiNi₃ phase. The use of the Ti additives considered allowed us to solve the problem of correcting the atomic composition of the TiNi compound.*

Введение. Пористые сплавы на основе никелида титана (TiNi) получают методами порошковой металлургии [1]. Благодаря возможности реализации фазовых мартенситных превращений материал на основе TiNi способен проявлять высокие эластичные свойства подобно тканям организма и изменять форму при изменении температуры и напряжения, имеет пористо-проницаемую структуру за счет открытых пор, является особой термостабильной системой с высокой степенью смачиваемости тканевыми жидкостями и высоким уровнем биомеханической и биохимической совместимости на клеточном уровне [2].

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и диффузионного спекания получают пористые материалы на основе никелида титана медицинского назначения. При использовании метода СВС существует возможность эффективного регулирования атомного состава в основном соединении TiNi, которое ответственно за реализацию термоупругих мартенситных превращений (МП) в сплаве никелида титана. Известно, что даже обогащение на десятые доли процента по никелю приводит к значительному снижению характеристических температур МП [3]. Однако, существуют ограничения использования пористого СВС-сплава TiNi в силу его несоответствия структурным параметрам тканям организма, обусловленное превышением макроструктурных характеристик пористости и среднего размера пор.

Использование гидридно-кальциевого порошка TiNi при создании пористых конструкций на основе сплава никелида титана позволяет избежать многих недостатков СВС-технологии [4]. Путем диффузионного спекания порошка TiNi получают как крупные, так и мелкоразмерные конструкции для создания имплантатов, используемых в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, травматологии. В результате диффузионного спекания порошковой системы TiNi и активации процессов диффузии, поверхностного и объемного массопереносов, возможно создание особой шероховатой террасовидной поверхности стенок пор в пористо-проницаемых материалах на основе никелида титана. Однако, как показали исследования, при высоких конструкционных и прочностных свойствах пористого материала, полученного методом спекания, свойства гистерезисного характера формоизменения не реализуемы при использовании однокомпонентной порошковой смеси TiNi, в силу избыточного обогащения матрицы TiNi по Ni. Таким образом, целью работы является исследование возможности использования добавок порошка Ti с целью достижения возможности реализации мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана, полученных методом диффузионного спекания.

Экспериментальная часть. В работе исследованы структурные особенности образцов пористого сплава на основе никелида титана, полученные методом однократного жидкофазного диффузионного спекания порошка TiNi марки ПВ–Н55Т45 и добавками порошка Ti марки ПТЭМ–1 с концентрацией (5, 10, 15 ат. % Ti сверх навески TiNi).

Однократное спекание проводили в электровакуумной печи СНВЭ–1.31/16–И4 в течение 15 min при температуре в 1250–1260 °С. Спекание проводили при давлении $6,65 \cdot 10^{-4}$ Pa со средней скоростью нагрева 10 °С/min. Начальная пористость насыпки составляла 60–65%. Порошок засыпали в кварцевые капсулы, которые имели внутренний диаметр 13–14 mm и длину 65–80 mm. Для расчета навесок использованы аналитические весы I класса точности A&D GH-200. Смешивание проводили в V-образном смесителе в течение 8 h. Полученные пористые образцы с добавкой 5 и 10 ат. % Ti имели диаметр 11–13 mm, длину 65–80 mm, с 15 ат. % Ti получена практически монолитная структура образца TiNi–Ti.

С целью изучения макро- и микроструктуры образцов пористого сплава TiNi готовили металлографические шлифы по стандартной методике. Структуру металлической матрицы полученных образцов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов Axiovert–40 MAT и Quanta 200 3D, соответственно. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) EDAX ECON IV. Рентгеноструктурные исследования (РСА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с полупроводниковым детектором на Cu излучении. Количественный анализ содержания фаз Ti₂Ni и Ti₄Ni₂(O,N,C) проведен по стереографической методике с использованием программного обеспечения ImageJ.

Результаты. Выбранный режим получения пористого сплава на основе никелида титана с добавкой 5 и 10 ат. % Ti характеризуется образованием умеренных и повышенных порций жидкой фазы, соответственно. Получен пористый сплав с качественными межчастичными контактами во всем объеме материала. Однако необходимо отметить, что в сплаве с добавкой 10 ат. % Ti вследствие большого объема расплава, образованного в процессе жидкофазного спекания, наблюдается значительная степень усадки в поперечном направлении. Пористость образцов после спекания для сплавов на основе никелида титана с добавкой 5 ат. % Ti составляет 51 %, что является допустимой величиной для создания пористо-проницаемых имплантатов. В сплавах с добавкой 10 ат. % Ti образуется большее количество расплава, и

как следствие, происходит коалесценция мелких пор. В результате наблюдается снижение пористости до 27%. Получение сплава с 15 at. % Ti с регулярной пористой структурой невозможно в силу образования избыточного объема расплава в процессе спекания. Высокое содержание порошка Ti приводит к получению практически монолитного материала.

Данные рентгеноструктурного анализа пористых сплавов на основе никелида титана показывают, что в сплаве присутствуют аустенитная фаза TiNi(B2), мартенситная TiNi(B19'), а также вторичные фазы Ti₂Ni, Ti₃Ni₄ и следы фазы TiNi₃. Объемное содержание фаз Ti₂Ni для сплавов TiNi с 5 at. % Ti составило 12,7 % и для сплава с 10 at. % Ti – 25,3 %. С двукратным увеличением добавок титана, двукратно возрастает доля частиц, обогащенных по титану. Температуры спекания пористого материала лежат в интервале, способствующем образованию фаз Ti₂Ni, который образуется в результате жидкофазного взаимодействия расплава TiNi и частиц Ti согласно формуле TiNi+Ti→Ti₂Ni.

Использование различных концентраций добавок Ti позволяет регулировать состав соединения TiNi в разной мере. Добавка 5 at. % Ti привела к получению химического состава соединения TiNi с 49,14±0,24 at. % Ti, в то время как в два раза большая добавка Ti позволила повысить количество титана в фазе TiNi лишь до 49,73±0,17 at.%. Отмеченная особенность может быть объяснена тем, что в сплаве с 10 at. % Ti большое количество титана расходуется на формирование прослоек на основе фаз Ti₂Ni и Ti₄Ni₂(O,N,C), так как они имеют минимальную энтальпию образования в исследуемой системе Ti–Ni.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект 19-79-10045). Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodorenko V.N. Structural and Strength Properties of Porous TiNi-Base Alloys Obtained by Self-Propagating Hightemperature Synthesis and Diffusion Sintering / V. N. Khodorenko, V.É. Gunther, S.G. Anikeev // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 57, is. 6. – P. 723–730.
2. Кокорев О.В., Ходоренко В.Н., Анিকেев С.Г. и др. Исследование поведения мезенхимальных стволовых клеток костного мозга в пористо-проницаемых инкубаторах из никелида титана // Вестник новых медицинских технологий – 2012, Тула, Т. XIX, №1, С. 32-36
3. Гюнтер, В.Э. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 томах / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Т.Л. Чекалкин и др. ; под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во «МИЦ», 2011. – Т. 1. – 534 с.
4. S.G. Anikeev , V.N. Khodorenko, T.L. Chekalkin, V.E. Gunther, J.H. Kang, J.S. Kim. Fabrication and Study of Double Sintered TiNi-Based Porous / Smart Materials and Structures. – 2017. – 26(5) 057001.

**ГАЗОНАСЫЩЕНИЕ ПОЛЫХ НЕКОНДИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР**

В.В. Шеховцов, Р.Е. Гафаров, О.Г. Волокитин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Г. Волокитин

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: GreexRayne@gmail.com

**GAS SATURATION OF HOLLOW ILL-CONDITIONED PARTICLES
WIDE TEMPERATURE RANGE**

V.V. Shekhovtsov, R.E. Gafarov, O.G. Volokitin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Volokitin

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003

E-mail: GreexRayne@gmail.com

***Abstract.** To study the interaction of multicomponent oxide powder materials with a stream of thermal plasma at atmospheric pressure, thermodynamic modeling was performed. The dynamics of the formation of gaseous phases in the process of heating a multicomponent oxide system in a wide temperature range is established. The level of gas saturation due to partial evaporation of the condensed phase is observed at a level of not more than 1 mass. %*

Введение. В настоящее время широко используется плазменная аппаратура в различных областях науки и техники, в том числе в строительной индустрии. Рациональное применение потоков плазмы может способствовать использованию тугоплавких оксидов и силикатов для производства различных видов строительных материалов, так как низкотемпературная плазма обладает высокой концентрацией энергии и температурой (2000÷10000 К), оказывающей существенное влияние на скорость протекания химических процессов [1-4]. Рассматривая процессы газонасыщения полых микросфер при активном нагреве в условиях высокоэнергетической среды, необходимо выделить две группы факторов. К первой группе факторов относятся параметры, связанные со структурными особенностями исходных частиц, вводимых в поток. К таким параметрам, вносящим принципиальный вклад, можно отнести содержание открытых и замкнутых межзерновых пор, их размер и наличие концентрации легкоплавких компонентов в составе. Вторая группа факторов связана с взаимодействием несущей среды с частицами (массоперенос) [5, 6].

Моделирование. Ввиду того, что основным фактором газонасыщения являются структурные особенности исходных частиц, в работе с помощью программного комплекса, предназначенного для расчета конденсированных и газообразных фаз гетерогенных систем [7], произведена оценка газонасыщения полых частиц под действием испарения конденсированной фазы в процессе нагрева. На рисунке 1 представлен переход конденсированных фаз в газообразные при нагреве полых микросфер.

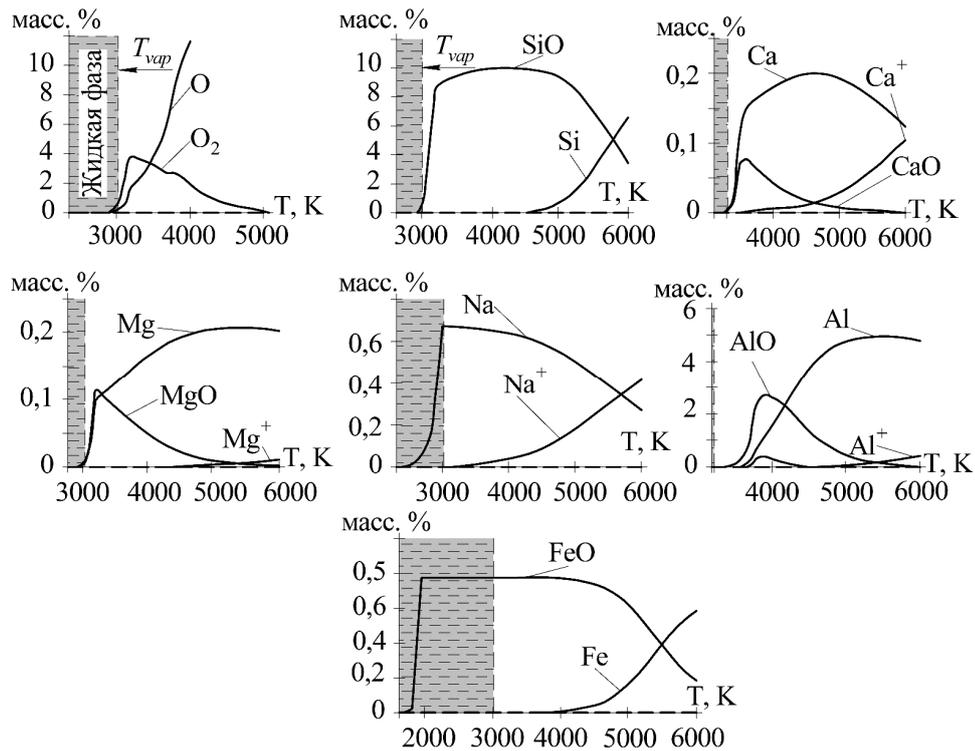


Рис. 1. Формирование газообразных фаз при нагреве многокомпонентной оксидной системы в широком диапазоне температур

Рассматривая область стабильного состояния жидкой фазы (1993÷2750 К) на основе рассматриваемой оксидной системы, способность газонасыщения полой капли осуществляется за счет инкогерентного испарения минералов представленных исходными оксидами Fe_2O_3 и Na_2O . Исследуемый диапазон температур нагрева, показал наличие атомных и молекулярных частиц способных вносить вклад в газонасыщение полой микросферы порами FeO и Na , но однако стоит отметить, что испарения оксидов осуществляется, как на поверхности, так и в объеме полой частице и в оболочке (разность между внутренним и внешнем диаметром капли). На рисунке 2 представлены особенности испарения конденсированной фазы в системе «полая капля расплава - плазма».

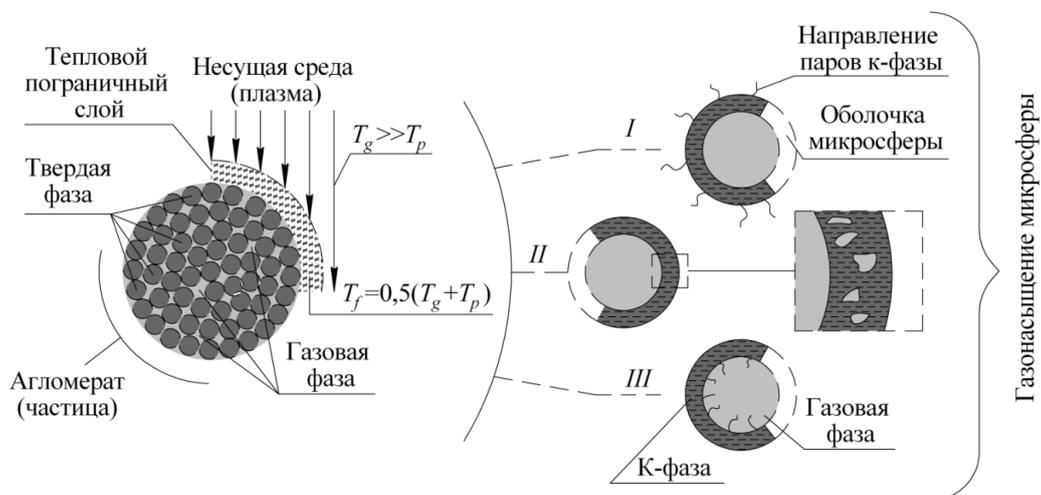


Рис. 2. Газонасыщение микросферы при воздействии потоков термической плазмы

Результаты. Анализируя представленную схему газонасыщения микросферы, видно наличие трех возможных стадий испарения конденсированной фазы и вклад в газонасыщение. Если предположить, что начальное содержание газовой фазы соответствует 27,1 масс. % конденсированного материала и воздуха 72,9 масс. %, а испарение конденсированной фазы при рациональном режиме нагрева не превышает 1 масс. %, можно утверждать, что главным параметром формирования полых микросфер является исходная пористость агломерированного порошка.

Заключение. По результатам термодинамического моделирования, установлена динамика формирования газообразных фаз в процессе нагрева многокомпонентной оксидной системы в широком диапазоне температур. Ввиду того, что релаксация (формирование стабильной жидкой фазы) агломерированных частиц достигается в температурном диапазоне от 1993 до 2750 К и потеря массы конденсированной фазы не превышает менее 1 масс. % уровень газонасыщения за счет частичного испарения конденсированной фазы наблюдается на уровне не более 1 масс. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Анализ процессов традиционного и плазменного плавления золы ТЭЦ // Техника и технология силикатов. - 2016. – Т. 23, №3. – С. 2-5.
2. Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Получение силикатных расплавов с высоким силикатным модулем из кварц-полевошпатсодержащего сырья по плазменной технологии // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. –Т. 57. – № 1. – С. 73–77.
3. Абзаев Ю.А., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Исследование процессов плавления кварцевого песка с помощью энергии низкотемпературной плазмы // Стекло и керамика. – 2015. – №6. – С. 44–46.
4. Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Хайсундинов А.И. Электродуговые и электроплазменные устройства для переработки силикатсодержащих отходов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, №3-3. – С. 109–113.
5. Гуляев И.П., Солоненко О.П. Моделирование поведения полых частиц ZrO_2 в плазменной струе с учетом их термического расширения // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20, – № 6. – С. 789-802.
6. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей – Москва: Наука, 1972. – 721 с.
7. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК,
НАНЕСЕННЫХ НА ХИРУРГИЧЕСКУЮ СТАЛЬ 316L**А.С. Гренадёр

Научный руководитель: к.т.н. А.А. Соловьёв
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: 1711Sasha@mail.ru**STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON-CARBON FILMS DEPOSITED
ON SURGICAL STEEL AISI 316L**A.S. Grenadyorov

Scientific Supervisor: PhD A.A. Soloviev
Institute of High Current Electronics, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 2/3, 634055

E-mail: 1711Sasha@mail.ru

***Abstract.** This work is devoted to the deposition and studied of the a-C:H:SiO_x films mechanical properties deposited on surgical steel AISI 316L formed by the PACVD method using impulse bipolar bias voltage. It was shown that the deposition of a-C:H:SiO_x films on samples of 316L steel leads to surface modification. This leads to improved mechanical properties of the surface, in particular hardness, index plasticity and resistance to plastic deformation.*

Введение. На сегодняшний день весьма актуальным является применение имплантатов и медицинских изделий для поддержания жизнедеятельности человеческого организма. Большинство таких изделий изготавливают из стали, обладающей лучшими механическими свойствами по сравнению с другими материалами. Из-за агрессивной биологической среды человека и эффекта изнашивания материала в организм человека могут выбрасываться ионы металла, что вызывает множество осложнений включая аллергию, воспаления, реакции гиперчувствительности и раздражение тканей [1]. Одним из способов решения данной проблемы является модификация поверхности имплантатов и медицинских изделий за счет нанесения тонких плёнок [1, 2].

Пленки на основе углерода привлекают интерес благодаря сочетанию высоких механических, трибологических и медико-биологических свойств [3-6]. Известно, что включение Si и SiO_x фазы способствует заметному улучшению его (био) механических параметров [7, 8]. Пленки, содержащие кремний или SiO_x фазу именуют как алмазоподобные углеродные пленки легированные кремнием (DLC:Si), алмазоподобный наноккомпозит (DLN), алмазоподобные углеродные пленки легированные кремнием и кислородом (a-C:H:SiO_x пленки) или кремний-углеродные пленки. В настоящей работе используется термин кремний-углеродные пленки и сокращенное название a-C:H:SiO_x пленки.

Для получения a-C:H:SiO_x пленок мы используем метод плазмохимического осаждения с использованием импульсного биполярного смещения подложки. Образование пленки, содержащей углеродную матрицу (a-C:H) и SiO_x фазу, происходит в одном плазмохимическом процессе, а элементное содержание кремния и углерода определяется условиями осаждения. Предыдущие результаты

исследований показали, что нанесение кремний-углеродных плёнок ($a\text{-C:H:SiO}_x$) на титановые материалы (BT1-0, BT-6), кремний и стекло позволяет повысить механические и трибологические свойства поверхности.

Данная работа посвящена нанесению $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок на хирургическую сталь марки 316L и исследованию механических свойств полученных образцов.

Экспериментальная часть. Нанесение $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок осуществляется на вакуумной экспериментальной установке с использованием плазмохимического метода осаждения в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана с приложением к подложке импульсного биполярного смещения. В качестве подложек выступали образцы стали марки 316L размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$ и толщиной 2 мм. Перед загрузкой образцов в вакуумную камеру осуществлялась очистка поверхности в ультразвуковой ванне в течение 10 минут, наполненной сначала изопропиловым спиртом, затем ацетоном и дистиллированной водой. После этого образцы высушивались и закреплялись на проводящий держатель образцов, удаленный на расстоянии 250 мм от нити накала. Перед нанесением $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок осуществлялась очистка поверхности образцов в плазме аргона в течение 10 минут. В этом случае в камеру напускался аргон до давления 0,3 Па, зажигался несамостоятельный дуговой разряд с напряжением горения 100 В ($7 \pm 1 \text{ А}$), а на держатель образцов подавалось импульсное биполярное смещение амплитудой отрицательного импульса 1000 В (130 мА), частотой следования импульсов 100 кГц и коэффициентом заполнения 60%.

Процесс нанесения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленки длился 60 минут. В этом случае давление аргона составляло 0,1 Па, расход полифенилметилсилоксана 0,01 мл/мин, а на держатель образцов подавалось импульсное биполярное смещение амплитудой отрицательного импульса 500 В (50 мА), частотой следования импульсов 100 кГц и коэффициентом заполнения 60%.

Результаты. Было продемонстрировано, что нанесение $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленки приводит к повышению механических свойств поверхности. В частности, после нанесения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленки толщиной 1 мкм твердость увеличивается с 5,5 до 15 ГПа, при этом сопротивление пластической деформации увеличивается с 5 до 150 МПа, а индекс пластичности увеличивается с 0,03 до 0,1. Кроме этого, параметр упругого восстановления, отвечающий за восстановление поверхности после деформации, в данном случае индентором, увеличивается с 26 до 84%.

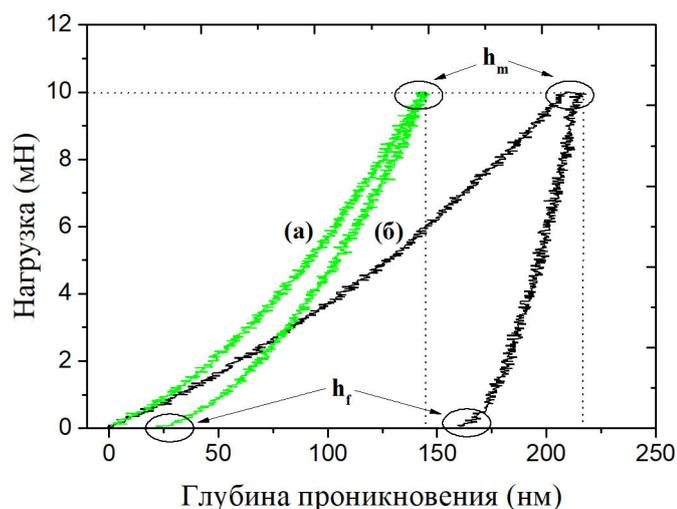


Рис. 1. Кривые нагрузки-разгрузки образца стали 316L с $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленкой (а) и без нее (б)

На рисунке 1 представлены кривые нагрузки-разгрузки для образца стали 316L (Рис. 1-а) и для образца стали 316L с нанесенной а-С:H:SiO_x пленкой (Рис. 1-б). Максимальная глубина проникновения индентора в образец стали 316L при нагрузке 10 мН составляет 215 нм, в то время как в образец стали 316L с нанесенной пленкой 144 нм.

Заключение. Таким образом, показано, что нанесение а-С:H:SiO_x пленки на образцы из стали марки 316L приводит к модификации поверхности. Это способствует улучшению механических свойств поверхности, в частности твердости, индекса пластичности и сопротивления пластической деформации.

Работа выполнена за счет средств гранта Президента № МК-1234.2020.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bociaga D, Komorowski P, Sobczyk-Guzenda A et al. Surface properties and biological behaviour of Si-DLC coatings fabricated by a multi-target DC–RF magnetron sputtering method for medical applications // *Diamond & Related Materials*. – 2016. – V. 67. – P. 41-50.
2. Hauert R., Thorwarth K., Thorwarth G. An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – V. 233. – P. 119-130.
3. Fabio Ferreira, Asim Aijaz, Tomas Kubart et al. Hard and dense diamond like carbon coatings deposited by deep oscillations magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 336. – P. 92-98.
4. Ankit K., Ashish Varade, Niranjana Reddy K. et al. Synthesis of high hardness IR optical coating using diamond-like carbon by PECVD at room temperature // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – V. 78. – P. 39-43.
5. Feng Wen, Jiaqi Liu, Jianlu Xue. The Studies of Diamond-Like Carbon Films as Biomaterials: Review // *Colloid and Surface Science*. – 2017. – V. 2. – P. 81-95.
6. Lopes F.S., Oliveira J.R., Milani J. Biomaterialized diamond-like carbon films incorporating titanium dioxide nanoparticles improved bioactivity properties and reduced biofilm formation // *Materials Science and Engineering C*. – 2017. – V. 81. – P. 373-379.
7. Barve S.A., Chopade S.S., Kar R., Chand N., Deo M.N., Biswas A., Patel N.N., Rao G.M., Patil D.S., Sinha S. SiO_x containing diamond like carbon coatings: Effect of substrate bi-as during deposition // *Diamond & Related Materials*. – 2017. – V. 71. – P. 63-72.
8. Bociaga D, Sobczyk-Guzenda A, Komorowski P, Balcerzak J, Jastrzebski K, Przybyszewska K, Kaczmarek A. Surface Characteristics and Biological Evaluation of Si-DLC Coatings Fabricated Using Magnetron Sputtering Method on Ti6Al7Nb Substrate // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. – P. 812.

**УВЕЛИЧЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК,
НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИПРОПИЛЕН**

А.С. Гренадёр

Научный руководитель: к.т.н. А.А. Соловьёв
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

**INCREASING ADHESION STRENGTH OF SILICON-CARBON FILMS DEPOSITED
ON POLYPROPYLENE**

A.S. Grenadyorov

Scientific Supervisor: PhD A.A. Soloviev
Institute of High Current Electronics, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 2/3, 634055
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

***Abstract.** In this work, we studied a method for increasing the adhesion strength of a-C:H:SiO_x films deposited by PACVD. The obtained samples were studied using x-ray photoelectron spectroscopy, optical microscopy and pull off test. It was shown that surface treatment of polypropylene samples using an ion source with a closed electron drift in oxygen makes it possible to increase the adhesive strength of a-C:H:SiO_x films by more than 7 times due to the formation of new C-O, C=O, C-O-C bonds.*

Введение. В последнее время полимерные материалы, в том числе полипропилен, испытывают большой интерес для применения во многих сферах деятельности (включая медицину, электронику, машиностроение и т.д.) [1]. Как известно, полипропилен обладает низкой стоимостью, хорошей химической устойчивостью, биосовместимостью, термостойкостью [2]. Недостатками большинства полимерных материалов являются низкие механические свойства [3]. К еще одному известному недостатку полипропилена относится низкая адгезионная прочность к плёнкам и покрытиям [4] из-за его химической неактивности и гидрофобности поверхности.

Для повышения адгезионной прочности на полипропиленовых материалах используют механическую, химическую, фотохимическую и плазменную обработку поверхности. Плазменная обработка позволяет модифицировать поверхность полимерных материалов без изменения их объемных свойств [5, 6]. В качестве покрытия будет использоваться кремний-углеродная пленка (a-C:H:SiO_x), обладающая высокими механическими, трибологическими и газобарьерными свойствами. Кроме этого, отличительным свойством кремний-углеродных пленок от алмазоподобного углерода (DLC) являются низкие внутренние напряжения, приводящие к высокой адгезионной прочности со многим типом подложек.

Цель настоящей работы заключалась в изучении параметров обработки полипропилена с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов в среде кислорода при различном времени воздействия, а также исследовании адгезионных свойств a-C:H:SiO_x плёнок, наносимых методом плазмохимического осаждения с использованием импульсного биполярного смещения, на образцах из полипропилена.

Экспериментальная часть. В качестве подложек использовался полипропилен толщиной 1 мм и размерами 10×10 мм², производимый компанией SIMONA (Германия) под торговым наименованием PP-N natural. Для проведения экспериментов использовалась вакуумная установка объемом рабочей камеры 0,2 м³, откачиваемая турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 720 л/с. Предельное остаточное давление в рабочей камере составляло 10^{-2} Па. Перед нанесением а-С:Н:SiO_x плёнок поверхность образцов из полипропилена обрабатывалась с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов в среде кислорода. Перед проведением процесса ионной очистки образцы обрабатывались в ультразвуковой ванне в течение 3 минут, наполненной сначала спиртом, затем дистиллированной водой. Для того чтобы избежать перегрев образцов использовался водоохлаждаемый держатель образцов.

Нанесение а-С:Н:SiO_x плёнок осуществлялось в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана (далее ПФМС), при этом расход аргона составлял 4 ± 0.2 л/ч, а расход ПФМС – 0.8 ± 0.1 мкл/ч. Рабочее давление в камере было 0.1 Па. Образование паров ПФМС происходило путем подачи жидкости ПФМС в источник паровой фазы, нагретый до температуры $420 \pm 30^\circ\text{C}$ посредством вольфрамовой нити накала. Образующиеся молекулы паров ПФМС ионизировались в столкновительных процессах с ускоренными электронами. Напряжение горения составляло 140 ± 5 В, а ток разряда был 6 ± 0.5 А. Ток вольфрамовой нити составлял 45 ± 2 А. Импульсное биполярное смещение амплитудой отрицательного импульса 500 В прикладывалось к подложкодержателю. Частота следования импульсов была 100 кГц, коэффициент заполнения 60%, а величина положительного импульса составляла 15-20% от величины отрицательного импульса.

Результаты. Было показано, что ионная очистка в среде кислорода в течение 80 секунд приводит к снижению краевого угла смачивания с 94 до 63° и, соответственно, к увеличению поверхностной энергии с 18 до 39 мН. Увеличение времени ионной очистки в среде кислорода вплоть до 320 секунд приводит к повышению краевого угла смачивания до 70° . При этом поверхностная энергия находится в пределах 35-38 мН/м. Согласно результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ионная очистка в среде кислорода приводит к образованию С-О, С=О и С-О-С соединений, а также к увеличению элементного содержания кислорода с 2 до 16 ат.%.

Данные изменения способствовали повышению адгезионной прочности а-С:Н:SiO_x плёнок к полипропилену. Адгезионная прочность измерялась методом на отрыв и увеличилась с 3 до 24 кг/см² после ионной очистки в среде кислорода.

На рисунке 1 (слева) представлено оптическое изображение а-С:Н:SiO_x пленки, нанесенной на полипропилен, не подвергавшийся ионной очистке. На рисунке 1 (справа) представлено оптическое изображение а-С:Н:SiO_x пленки, нанесенной на полипропилен, поверхность которого подвергалась ионной очистке в среде кислорода. Можно заметить, что после ионной очистки поверхности полипропилена в среде кислорода а-С:Н:SiO_x пленка формируется сплошная, без отслоений и микротрещин.

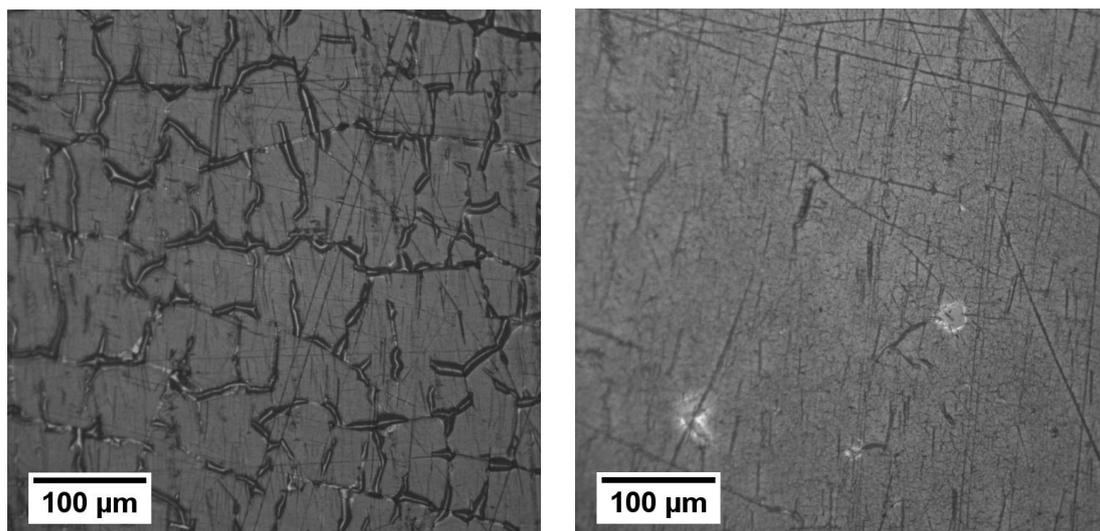


Рис. 1. Оптические изображения поверхности а-С:Н:SiO_x пленки, нанесенной на полипропилен (слева) и полипропилен, подвергавшийся ионной очистке в среде кислорода (справа)

Закключение. Таким образом, было показано, что обработка поверхности образцов из полипропилена с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов в среде кислорода позволяет повысить более чем в 7 раз адгезионную прочность а-С:Н:SiO_x пленки за счет образования новых связей С-О, С=О, С-О-С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sameh A.S., Alariqi Ali, Mutair A., and Singh R.P. Effect of Different Sterilization Methods on Biodegradation of Biomedical Polypropylene // Journal of Environmental & Analytical Toxicology. – 2016. – V. 6 (3). – Article ID 1000373.
2. Hisham A. Maddah. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review // American Journal of Polymer Science. – 2016. – V. 6(1). – P. 1-11.
3. Catena A., Agnello S., Rosken M. et al. Characteristics of industrially manufactured amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) depositions on high-density polyethylene // Car-bon. – 2016. – V. 96. – P. 661-671.
4. Mandolino C. Polypropylene surface modification by low pressure plasma to increase adhesive bonding: Effect of process parameters // Surface & Coatings Technology. – 2019. – V. 366. – P. 331-337.
5. Baldan A. Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and compo-site materials: adhesives, adhesion theories and surface pretreatment // Journal of materials science. – 2004. – V. 39(1). – P. 1-49.
6. Kwon O.J., Tang S., Myung S.W., Lu N. Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 192(1). – P. 1-10.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО РАЗМЕРА ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ПО
СФОКУСИРОВАННОМУ КОГЕРЕНТНОМУ ПЕРЕХОДНОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ**Т.М. Гусвицкий

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н А.П. Потылицын
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: tmg3@tpu.ru

**IMAGE OF ELECTRON BEAM TRANSVERSE PROFILE VIA COHERENT OPTICAL
TRANSITION RADIATION**T.M. Gusvitskii

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Potylitsyn
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: tmg3@tpu.ru

***Abstract.** The coherent optical transition radiation from electron beam was simulated. The dependence between parameters of the COTR beam image and beam transverse profile was determined. The possibility of using lens screening was examined. Mentioned technique allows one to simplify the image readout and increase the resolution of COTR imaging. It was found that the most optimal way of screening is a half-screening of the lens. In that regime it becomes possible to get rid of double-lobe structure of COTR image without further decrease in radiation intensity.*

Введение. Диагностика электронных пучков по оптическому переходному излучению (ОПИ) является основным методом измерения поперечного профиля пучка на современных линейных ускорителях. Переходное излучение испускается при пересечении зарядом границы раздела двух сред с разными значениями диэлектрической проницаемости. Нестабильности во время ускорения пучков субпикосекундной длительности в современных ускорителях могут способствовать появлению неоднородностей внутри пучка с размерами порядка несколько микрон, что становится сравнимо с длиной волны видимого света. При таких условиях переходное излучение от таких пучков становится когерентным уже в оптическом диапазоне, и традиционные методы диагностики электронных пучков по сфокусированному переходному излучению теряют свою применимость. Изображение на детекторе, генерируемое сфокусированным линзой когерентным переходным излучением, будет представлять собой кольцевую структуру, для которой, в отличие от одномодовой структуры, характерной для некогерентного переходного излучения, отсутствует методика получения поперечного размера сгустка из результатов измерений [1]. В докладе представлена модель, связывающая поперечный размер пучка с радиусом кольцевой структуры и предложено экранирование фокусирующей линзы для улучшения пространственного разрешения [2].

Методы исследования. Моделирование распределения когерентного оптического переходного излучения проводилось в программе WolframMathematica. Для наглядности расчеты проводятся только

для x-компоненты излучения. Схема наблюдения когерентного оптического переходного излучения с помощью фокусирующей оптической системы представлена на рис 1.

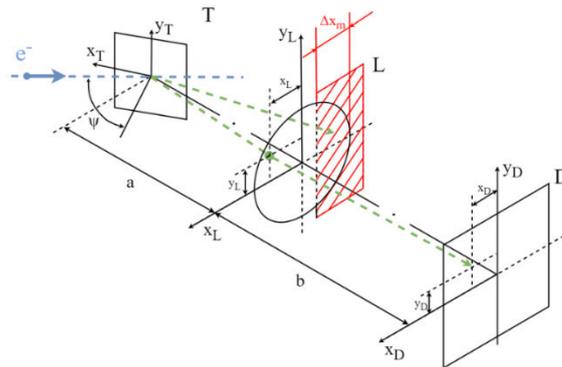


Рис. 1. Схема оптической системы для фокусировки линзой когерентного переходного излучения на поверхности детектора

Расчет поля ОПИ для x-компоненты проводился по следующей формуле [3]:

$$E_{\{x,y\}}^D(x_D, y_D, x_0, y_0) = const \int dx_T dy_T dx_L dy_L \frac{\{x_T - x_0, y_T - y_0\}}{\sqrt{(x_T - x_0)^2 + (y_T - y_0)^2}} \times \times K_1 \left(\sqrt{(x_T - x_0)^2 + (y_T - y_0)^2} \right) \exp \left[i \frac{x_T^2 + y_T^2}{4\pi R} \right] \times \exp \left[-i(x_T x_L + y_T y_L) \right] \exp \left[-i \left(x_L \frac{x_D}{M} + y_L \frac{y_D}{M} \right) \right], \quad (1)$$

В формуле (1) используются безразмерные переменные: $\{x_{T,D}, y_{T,D}\} = \frac{2\pi}{\gamma\lambda} \cdot \{X_{T,D}, Y_{T,D}\}$ – координаты на поверхности мишени детектора; $\{x_L, y_L\} = \frac{\gamma}{a} \cdot \{X_L, Y_L\}$ – координаты на поверхности линзы; $R = \frac{a}{\lambda\gamma^2}$ – параметр, характеризующий дальнюю зону [4]; $x_0 = \frac{2\pi}{\gamma\lambda} \cdot X_0$ – смещение электрона от центра мишени по x; M – оптическое усиление линзы, K_1 – модифицированная функция Бесселя второго рода. Моделирование частичного экранирования линзы проводится при вычислении внутреннего интеграла выражения (1) по области линзы, которая останется не заслоненной экраном ($-x_m + \Delta x_m \leq x_L \leq x_m$, $-y_m \leq y_L \leq y_m$). Для расчета когерентного переходного излучения нужно произвести свертку поля (1) с распределением электронов в поперечном сечении сгустка. Как правило, это распределение описывается Гауссианом:

$$\rho(x_0, y_0) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y} \exp \left[-\frac{x_0^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y_0^2}{2\sigma_y^2} \right], \quad (2)$$

где $\sigma_{\{x,y\}} = \frac{2\pi}{\gamma\lambda} \cdot \Sigma_{\{x,y\}}$ – размер пучка по x и соответственно, выраженный в безразмерных единицах.

Интенсивность будет равна квадрату модуля свертки распределения электронов с полем ПИ каждого электрона:

$$\frac{d^2 W_x^{coh}}{dx_D dy_D}(x_D, y_D, \sigma_x, \sigma_y) = const \left| \int_{-3,5\sigma_x}^{3,5\sigma_x} dx_0 \rho(x_0, y_0) E_{\{x,y\}}^D(x_D, y_D, x_0, y_0) \right|^2. \quad (3)$$

Результаты. На рисунке 2а приведены результаты расчета по формуле (3), иллюстрирующие изменение распределения когерентного ОПИ в зависимости от поперечного размера пучка. На рисунке 2б приведены те же распределения, только для случая половинного экранирования линзы оптической системы.

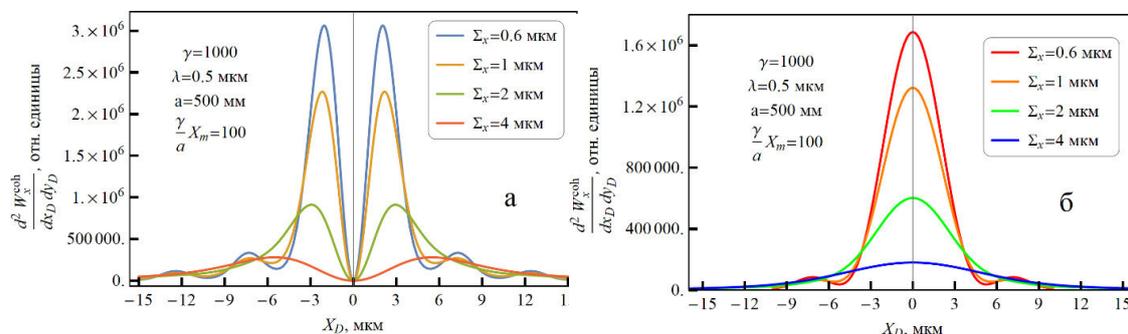


Рис. 2. Распределение интенсивности когерентного ОПИ в плоскости детектора для различных размеров пучка электронов при открытой линзе (а) и наполовину экранированной линзе (б)

На рисунке 3 приведены зависимости параметров полученных распределений (положение максимума и FWHM) от поперечного размера электронного пучка.

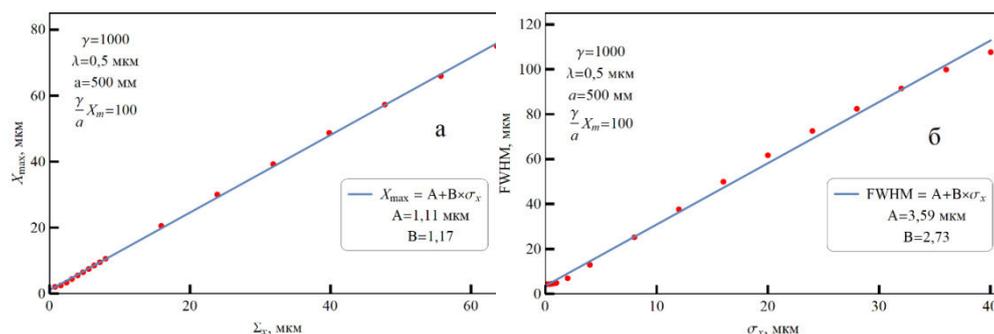


Рис. 3. Зависимости параметров распределения интенсивности когерентного оптического переходного излучения в плоскости детектора от поперечного размера электронного пучка. а – для случая открытой линзы; б – для случая наполовину закрытой линзы

Заключение. Полученные зависимости, связывающие параметры распределения интенсивности когерентного оптического переходного излучения с поперечным размером электронного пучка, можно использовать для определения размеров электронных пучков в реальных экспериментах. Разрешение предложенного метода можно повысить с помощью частичного экранирования линзы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Artru X., Chehab R., Honkavaara K., Variola A. / Nucl. Instrum. and Meth. B – 1998. – №145. – P.160–168.
2. Potylitsyn A., Sukhikh L., Kube G., and Novokshonov A. / Spatial resolution improvement for an optical transition radiation monitor by asymmetric light collection // Opt. Express 2018. – № 26. – P. 30231-30244.
3. Potylitsyn A. IMAGE OF OPTICAL DIFFRACTION RADIATION (ODR) SOURCE AND SPATIAL RESOLUTION OF ODR BEAM PROFILE MONITOR. – 2006. DOI: 10.1007/1-4020-3450-4_12.
4. Verzilov V.A. Transition radiation in the pre-wave zone // Physics Letters A. – 2000. – V. 27(1–2). – P. 135-140.

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОКРЫТИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ТРЕХСЛОЙНОГО
ЛАМИНАТА Ti–Ni–Ti НА ВОЗДУХЕ**

К.М. Дубовиков, Г.А. Байгонакова, А.А. Шишелова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.С. Марченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

**FEATURES OF COATING CRYSTALLIZATION AT ANNEALING OF THREE-LAYER Ti–Ni–Ti
LAMINATE IN THE AIR**

K.M. Dubovikov, G.A. Baigonakova, A.A. Shishelova

Scientific Supervisor: PhD E.S. Marchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

Abstract. *The gradient coating synthesized on a TiNi substrate by magnetron sputtering a three-layer Ti–Ni–Ti laminate and annealing in air at 950 °C was studied by XRD, SEM, TEM, and AFM methods. The thickness of the sputtered layers was chosen equal to 0.5–1 μm to study the composition and structure of the crystalline phases of the gradient coating. This thickness was sufficient for SEM and TEM studies and admissible large for XRD studies of phase composition. SEM and TEM techniques were used to determine the depth and patterns of grains occurrence of titanium carbonitrides. TEM and XRD techniques revealed that reactive synthesis of the coating is followed by transformation of the external amorphous layer of deposited titanium into heterogeneous crystalline titanium oxides. Crystallization of the oxide phase causes an increase in the volume of the external layer and intergranular cracking of the surface. AFM method showed an island microrelief of the external titanium layer formed during synthesis.*

Введение. Сплавы на основе TiNi широко используются во многих областях медицины из-за свойств сверхэластичности, эффекта памяти формы и биосовместимости [1]. Среди, используемых сплавов, можно выделить пористый TiNi, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), благодаря его высокой коррозионной стойкости, которую придают ему градиентные, нанокристаллические слои оксикарбонитридов, возникающие в процессе синтеза [2]. Однако исследование структурно-фазового состава и коррозионной стойкости пористых материалов затруднено из-за их сложного рельефа. Поэтому методом СВС было сделано модельное покрытие на плоской подложке TiNi.

Для качественной защиты изготавливаемых продуктов от коррозионного и термического влияния синтезируют интерметаллидные покрытия, на которые заранее были нанесены плазменным напылением многослойные реакционные компоненты [3].

Цель исследования – исследовать градиентное покрытие на плоской подложке никелида титана, полученное реакционным синтезом напыленного ламината Ti–Ni–Ti в воздушной среде.

Экспериментальная часть. Для исследования интерметаллического покрытия на плоскую подложку TiNi в магнетроне последовательно напылили трехслойный ламинат Ti–Ni–Ti, который затем нагрели на воздухе.

В качестве подложки был использован сплав на основе TiNi марки ТН-10. Образцы размерами 10×10 мм вырезали из слитков, предварительно прокатанных в полосы. Поверхность образцов была отшлифована и протравлена ионным пучком аргоновой плазмы в вакууме 5–10 Па. Титановые и никелевые мишени использовали при магнетронном напылении аморфных слоев Ti–Ni–Ti толщиной 0,5–1,0 мкм в аргоне (рис. 1, а). Образец с нанесенным ламинатом поместили в трубчатую печь для нагрева при температуре 950 °С в течении 60 с, чтобы получить реакционный синтез покрытия.

Для последующих исследований на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-2100F на приборе Quanta 3D 200i вырезали ламель толщиной 60–80 нм для контроля структуры и толщины нанесенных слоев. Предварительно поверхность образца защитили слоем Pt (рис. 1, а). Еще одну ламель вырезали из поверхностной части образца с помощью прибора ионной резки и полировки EM-09100IS Ion Slicer, чтобы исследовать синтезированное покрытие. Вырезанную ламель изучили в режиме STEM на микроскопе JEOL JEM-2100F в «Наноцентре» ТПУ. В геометрии скользящего пучка под углом падения 3° на дифрактометре XRD-6000 в излучении CuKα исследовали структурно–фазовый состав поверхности. Для расшифровки рентгенограммы использовали программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Цитотоксичность синтезированного покрытия оценивали количественным показателем жизнеспособности клеточных культур с помощью МТТ-теста.

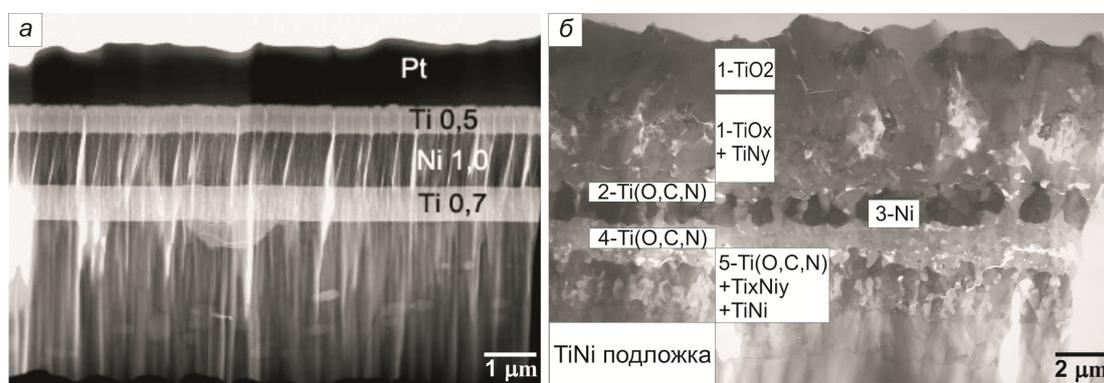


Рис. 1. ПЭМ-изображение напыленного в аргоне ламината Ti–Ni–Ti на подложку TiNi (а) и покрытие, образовавшееся в результате синтеза (б)

Результаты. Градиентное покрытие на TiNi подложке создавали в два шага. На первом шаге были нанесены три аморфных слоя ламината Ti–Ni–Ti толщиной 0,5–1,0–0,7 мкм, соответственно (рис. 1, а). Выбор толщин обусловлен тем, чтобы синтезированные кристаллические фазы были видны в толстых слоях.

Во втором шаге, чтобы получить градиентное кристаллическое покрытие реакционной диффузией напыленных слоев, образец нагрели до 950 °С (рис. 1, б). Из-за наличия примесей внедрения в воздухе на межфазных границах нанесенных слоев Ti (1), Ni (3), Ti (5) образовались нанокристаллические, барьерные, оксикарбонитридные слои (2 и 4).

Значительный рост внешнего титанового слоя 1 обуславливается большей интенсивностью взаимодействия Ti и примесей внедрения, из-за чего на внешней поверхности 1 образовались

оксинитридные слои титана. При этом заметного роста титанового слоя 5 не произошло из-за затрудненной диффузии азота, кислорода и углерода внутрь образца.

В отличие от титановых слоев 1 и 5 никелевый слой 3 уменьшился в толщине с 1.0 до 0.7 мкм из-за его кристаллизации в процессе нагрева. После синтеза никелевый слой состоит из кристаллов размером 0.4 мкм, которые имеют блочную структуру, и в пространстве между ними находятся мелкие кристаллы оксикарбидов титана размером 0.2 мкм.

По результатам РСА установлено, что поверхностный окисел титана на глубине до 300 нм состоит из TiO_2 в различных модификациях. В большей степени оксидный слой состоит из диоксида титана в модификации рутила, объемная доля которого достигает 60 %. Данные результаты подтверждаются работами других авторов. Из-за небольших размеров кристаллитов, а также наложения и перекрытия рефлексов TiO_2 образовались широкие дифракционные отражения. Эти результаты коррелируют с рассчитанными размерами ОКР, которые лежат в интервале 50–70 нм для всех найденных фаз.

Другими авторами показано, что оксикарбонитридные слои обладают высокой биосовместимостью [4]. Для оценки биосовместимости образцов на их поверхности, одна из которых содержала покрытие, а другая нет, осадили клетки тромбоцитов, чтобы подсчитать их плотность на этапе пролиферации. Было установлено, что большее количество клеток находилось на оксидированной поверхности, в то время как на контрольной поверхности пролиферация не наступила.

Заключение. В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Методом РСА показано, что поверхностный слой на глубине до 300 нм является полностью кристаллическим и состоит из группы TiO_2 в различных модификациях. Размеры ОКР оксидов составляют 50–70 нм.
2. На границах Ni и Ti образовался нанокристаллическая, оксикарбонитридная прослойка Ti, препятствующая взаимной диффузии Ti и Ni.
3. Из-за наличия слоя Ti (O,C,N), который предотвращает диффузию Ni к поверхности, пролиферация клеток на образце с покрытием оказалась лучше, чем без него.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект N 19-72-10105).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoneyama T. Shape Memory Alloys for Biomedical Applications / Yoneyama T., Miyazaki S. – Woodhead Publishing Limited, 2009. – P. 327.
2. Braz Fernandez F.M. Shape Memory Alloys. Processing, Characterization and Applications. – Portugal: Intech, 2013. – 278 p.
3. Salloum M. Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: I. Basic formulation / Salloum M., Knio O.M. – Combustion and Flame. – 2010. – № 2. – P. 288–295.
4. Электрокинетические свойства, растворение in vitro, потенциальная биосовместимость оксидных и оксинитридных пленок титана для сердечно-сосудистых стентов / И.А. Хлусов [и др.] // Бюллетень Сибирской медицины. – 2015. – Т. 14. – № 2. – С. 55–66.

**СВОЙСТВА ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ РЕШЁТКИ, ГЕНЕРИРУЕМОГО
РЕЛЯТИВИСТСКИМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**

А.А. Дышеков, М.М. Токтаганова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aad52@tpu.ru

**PROPERTIES OF THZ RADIATION FROM GRATING GENERATED BY RELATIVISTIC
ELECTRON BEAM**

A.A. Dyshekov, M.M. Toktaganova

Scientific Supervisor: PhD D.A. Shkitov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aad52@tpu.ru

***Abstract.** In the present study, we have calculated the spectral characteristics of terahertz radiation based on diffraction radiation mechanism from periodic grating using previously written numerical code. The simulation results were analyzed for the possibility of creating a terahertz radiation source.*

Введение. Терагерцовое излучение (ТГц) в настоящий момент используется в медицине и биологии, а также в сфере безопасности [1]. Это связано с тем, что излучение в этом частотном диапазоне практически не ионизирует биологические объекты, т.е. не разрушает их. Сейчас уже созданы различные способы генерации ТГц излучения [2], однако продолжают исследоваться и развиваться новые способы. Один из таких способов это применение электронного ускорителя с умеренно релятивистской энергией частиц в пучке, состоящего из коротких сгустков. При длине сгустков < 0.1 мм излучение в ТГц диапазоне будет когерентным, т.е. его интенсивность пропорциональна N^2 , где N – количество частиц в сгустке. Настоящая работа посвящена исследованию свойств ТГц излучения, генерируемого электронным пучком при пролёте вблизи металлической решётки, такое излучение называется дифракционным излучением (ДИ) [3]. Это один из видов поляризационного излучения, которое возникает в результате динамической поляризации атомов вещества посредством воздействия на него кулоновского поля, пролетающей заряженной частицы.

Методы исследования. Спектральные свойства излучения исследовались с помощью моделирования, которое также будет необходимо для дальнейшего сравнения с экспериментальными данными, полученными на ускорителе LUCX. Численный код, используемый в моделировании, более подробно описан в работе [4]. Расчёт спектральных характеристик ДИ проводился с помощью метода Монте-Карло. Расчёты проводились для решётки, состоящей из 15 периодов с профилем, образуемым прямоугольным треугольником. Все параметры решётки указаны на рис. 1а. В моделировании электроны с энергией 8 МэВ движутся вдоль оси Z , расходимость пучка не учитывалась. Точечный детектор находится на расстоянии 5 м на оси X ($Y = Z = 0$) (см. рис. 1б). Решётка может поворачиваться вокруг оси вращения на заданный угол θ (расстояние от оси до передней грани решётки 9.73 мм). Вертикальный

прицельный параметр и горизонтальный при $\theta = 0^\circ$ равны 0.5 мм. Зависимость интенсивности ДИ от угла наклона решётки θ к траектории пучка называется ориентационной зависимостью. В расчёте учитывалось влияние размеров гауссового сгустка (0.15 мм) на спектр излучения, с помощью форм фактора, который представлен на рис. 1в.

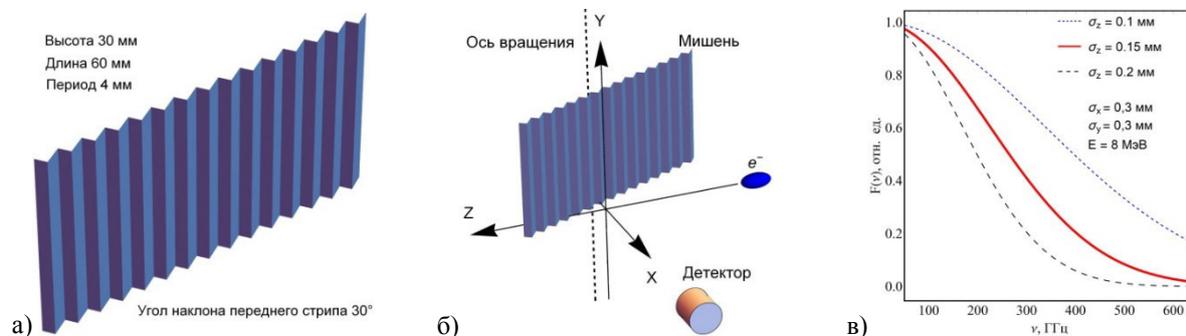


Рис. 1. Решётка (а), схема взаимодействия (б), форм фактор сгустка (в)

Результаты и обсуждения. В ходе моделирования производился расчёт спектрального распределения для разных углов наклона решетки для двух компонент поляризации поля: горизонтальной (вдоль оси OZ) и вертикальной (вдоль оси OY). Поворот осуществлялся от 0° до 30° . При больших углах подробный расчёт не производился, так как предварительное моделирование показало, что для $\theta > 30^\circ$ интенсивность излучения крайне мала и не представляет интереса. Типичный спектр ДИ от решетки представляет собой несколько пиков, разделенных между собой (это разные порядки дифракции). Порядки дифракции в спектре горизонтальной компоненты имеют свойство расщепляться, начиная с некоторых углов наклона мишени, поэтому в данной работе проведён анализ именно этой компоненты. На рис. 2а представлены результаты моделирования спектров для горизонтальной компоненты поля для трёх углов $\theta = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$. При нулевом угле нет расщепления пиков, при углах $2^\circ-3^\circ$ начинается расщепление у высших порядков, а для первых порядков примерно с $4^\circ-5^\circ$. При повороте решетки коэффициент асимметрии расщепленных пиков изменяется практически линейно (см. рис. 2б). Угол наклона линейной части в зависимости параметра асимметрии от θ увеличивается с ростом порядка дифракции, то есть асимметрия более быстро изменяется для высших порядков. Для первого порядка при угле наклона мишени 5° происходит резкий спад асимметрии, предположительная причина этого, что расщепление происходит намного раньше, однако из-за слияния пиков мы не можем зафиксировать это. Резкое уширение пика, которое было зафиксировано при углах $2^\circ-5^\circ$ подтверждает данную гипотезу. С увеличением θ положение пиков смещается в область более высоких частот (рис. 2а). Данную закономерность аналитически описывает дисперсионное соотношение, которое связывает частоту максимума данного порядка с углом наклона решётки, но данное соотношение, не учитывает множество факторов, поэтому реальное излучение имеет немного отличную закономерность. К подтверждению этому, на основании результатов моделирования были получены зависимости частоты пиков от угла наклона решётки для первых пяти порядков спектра (рис. 2в). На рис. 2в пунктирными линиями изображено дисперсионное соотношение, и как видно, оно не способно описать положение максимумов, однако хорошо описывает положение минимумов между двумя пиками одного порядка. Характер полученных в моделировании зависимостей совпадает с линиями дисперсионного соотношения. При

анализе данных, также была зафиксирована зависимость интенсивности излучения от угла наклона решётки. Сначала происходит рост интенсивности до углов 14° - 15° (угол зеркального отражения) В дальнейшем происходит спад интенсивности, обусловленный тем, что всё больше излучения летит не в детектор, а в другую сторону. Исследуя монохроматичность излучения, было зафиксировано, что относительная ширина пиков практически не зависит от угла наклона решётки вплоть до 24° - 26° (для первых трёх порядков), а при больших углах происходит резкое уширение, что обусловлено тем, что максимум углового распределения сильно отделился от положения детектора. Относительная ширина пиков уменьшается с ростом порядка, для первых трёх порядков равна 6, 4 и 2% соответственно.

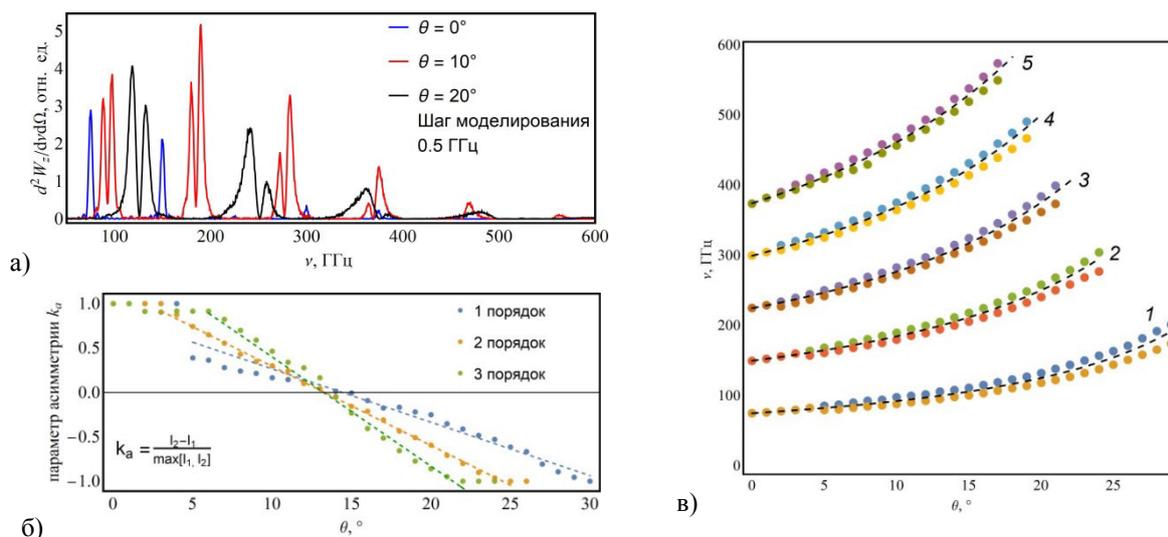


Рис. 2. Спектр горизонтальной компоненты поля при разных углах θ (а), зависимость параметра асимметрии от угла наклона решётки (б), зависимости частоты пиков от угла наклона решётки (в)

Закключение. Полученные результаты моделирования подтверждают возможность создания хорошо регулируемого источника на основе механизма ДИ. Регуляции подлежат: энергия, монохроматичность и интенсивность генерируемого излучения. Регулирование непосредственно можно производить с помощью поворота мишени и выделением нужного порядка излучения.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ, научный проект №18-52-50002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терагерцевое излучение: использование в системах досмотра [Электронный ресурс] – URL: <http://www.bezopasnost.ru/about/articles/detail/253/1465/> (дата обращения 28.02.2020).
2. Братман В.Л., Литвак А.Г., Суворов Е.В. Освоение терагерцевого диапазона: источники и приложения // УФН. – 2011. – Т. 181. – № 8. – С. 867-874.
3. Болотовский Б.М. и др. Дифракция и дифракционное излучение // УФН. – 2000. – Т. 170. – №8. – С. 809.
4. Дышеков А.А., Токтаганова М.М. Верификация и совершенствование численного кода для расчёта характеристик дифракционного излучения // ПРФН. – Томск: ТПУ, 2019. – Т. 1. Физика. – С. 133-135.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО Ti-Ni-Ta-Si СПЛАВА,
ПОДВЕРГНУТОГО МЕТОДАМИ ЛОКАЛЬНОГО СТАТИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ**

Ф.А. Дьяченко¹, А.А. Атовуллаева²

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: frozennotroll@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE DEFORMATION OF Ti-Ni-Ta-Si-BASED SURFACE ALLOY
SUBJECTED BY METHODS OF THE LOCAL STATIC LOADING**

F.A. D'yachenko¹, A.A. Atovullaeva²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner^{1,2}

¹Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

²Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: frozennotroll@mail.ru

***Abstract.** This work shows a study on investigation of the deformation of Ti-Ni-Ta-Si-based surface alloy subjected by methods of the local static loading: micro-indentation and instrumented indentation. Our data suggest that the highly ductile Ti-Ni-Ta-Si-based surface alloy (characteristic of plasticity $\delta_H \approx 61\%$), possessing damping properties, can provide efficient dispersion of mechanical stress concentrations of various natures.*

Введение. В основе решения актуальной проблемы по созданию прочного слоя на поверхности функциональных сплавов лежит способ аддитивного тонко-плёночного электронно-пучкового синтеза поверхностных сплавов с аморфной и/или нанокompозитной структурой. Синтез поверхностных сплавов можно осуществить посредством импульсного плавления многокомпонентных аморфообразующих систем пленка/подложка с помощью широкоапертурного ($\sim 30 \text{ см}^2$) низкоэнергетического ($\leq 30 \text{ кэВ}$) сильнооточного электронного пучка (НСЭП) микросекундной длительности. Электронно-пучковая обработка позволяет осуществлять жидкофазное перемешивание компонентов систем пленка/подложка на глубине нескольких микрометров и последующую закалку из расплава со скоростью $\sim 10^9 \text{ К/с}$, что на ~ 3 порядка выше максимальных критических скоростей закалки при синтезе металлических стекол традиционными методами [1]. На сегодняшний день представленный способ теоретически обоснован и экспериментально реализован на следующих системах пленка/подложка: Cr/Cu [2], (Ti-Ta)/TiNi [3] и др. В данной работе для расширения возможностей применения способа аддитивного тонко-плёночного электронно-пучкового синтеза поверхностных сплавов выбрана система «Ti-Ta-Si-пленка/TiNi-подложка». Между тем, возникает задача определения влияния модификации поверхности TiNi-подложки на механические и функциональные свойства (ЭПФ-СЭ). Применение методов локального статического нагружения позволит оценить деформационное поведение модифицированных поверхностных слоёв и охарактеризовать влияние Si на механические свойства поверхностного сплава.

Цель данной работы – исследовать особенности деформационного поведения поверхностного Ti-Ni-Ta-Si сплава, подвергнутого методами локального статического нагружения.

Материалы и методы исследования. Исследования проводили на образцах из сплава на основе никелида титана (TiNi). Подробное описание материала и этапы предварительных поверхностных обработок TiNi образцов представлено в работе [4]. Осаждение и плавление $Ti_{60}Ta_{30}Si_{10}$ (ат. %) пленок осуществляли на автоматизированной установке «РИТМ-СП» в едином вакуумном цикле. Толщина осаждаемой Ti-Ta-Si плёнки составляла 100 нм. Параметры импульсного НСЭП-плавления системы «Ti-Ta-Si-пленка / TiNi-подложка»: плотность энергии электронного пучка $E_s = 1.7 \pm 0.3$ Дж/см², продолжительность импульса $\tau = 2,1-2,6$ мкс, число импульсов в каждом цикле синтеза $n = 10$, число циклов $N = 10$. В результате синтеза на поверхности TiNi сплава сформирован поверхностный сплав (ПС TiNi-Ta₃₀Si₁₀), расчётная толщина которого не превышает ~1 мкм.

Исследования морфологии поверхности образцов до и после электронно-пучкового синтеза проводили на оптическом металлографическом микроскопе *Axiovert 200MAT* (Zeiss, Германия) с использованием методов оптического светлого и тёмного полей (ОСП, ОТП), а также дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Исследование топографии поверхности проводили на оптическом интерференционном профилометре (ОИП) *NewView 6200* (Zygo, Германия). В качестве основного измеряемого параметра, используемого для установления корреляционных зависимостей, был выбран параметр средней шероховатости поверхности R_a , рассчитанный по ГОСТу 2789-73 [5]. Для исследований деформационного поведения, образовавшихся модифицированных поверхностных слоёв, на микротвердомере DM-8 (*Affi*, Италия) проведено локальное статическое нагружение при усилии на индентор равно $P = 1$ и 2 кгс. Морфологию поверхности с деформированной области исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO EVO 50 (Zeiss Германия) при ускоряющем напряжении $U = 20$ кВ, углы наклонов образца, относительно источника первичных электронов, составляли 30 и 45°. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (Россия, Томск). Оценка механических свойств поверхностных слоёв проведена методом инструментального индентирования на установке *NanoTest 600* (MicroMaterials Ltd, Великобритания) ЛМПКМ ИФПМ СО РАН (Россия, Томск). Описание применённых методов для анализа прочностных и упруго-пластических параметров представлено в работе [6].

Результаты. На рисунке 1а представлено РЭМ-изображение отпечатка на поверхности образца ПС TiNi-Ta₃₀Si₁₀, полученного в результате проведённого испытания на микротвердость. Методами ОИП и РЭМ, в образовавшихся отпечатках, при условиях нагружения $P_{max} = 1$ и 2 кгс, обнаружены трещины. На изображении, при угле наклона образца равно 45°, видно нетипичное образование трещин при индентировании пирамидой Виккерса. Так, при индентировании металлических материалов, наиболее вероятно зарождение трещины происходит в углах основания пирамиды в силу локализации высоких напряжений в результате сведения двух граней в одну точку. Методом ОИП установлено, что глубина трещин составляет от ~0,5 до ~1 мкм (рисунок 1б). Полученный результат даёт основание предполагать, что в ходе индентирования при максимальных условиях нагружения, близких к нагрузкам при испытаниях на макротвердость, происходит разрушение поверхностного сплава, структура которого расположена в области близлежащей к TiNi-подложке.

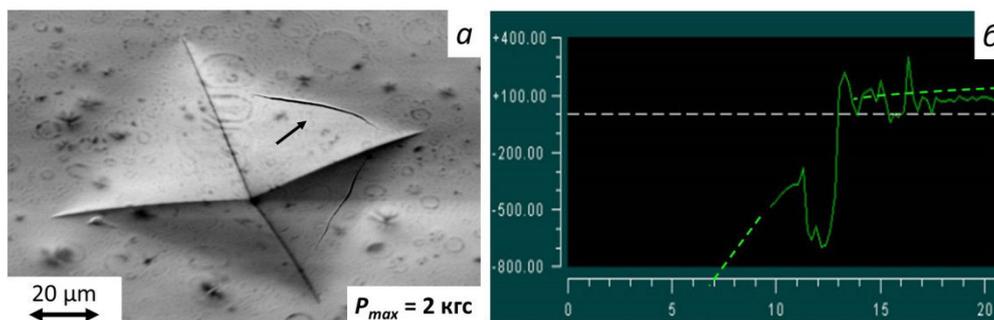


Рис. 1. РЭМ-изображение отпечатка на поверхности образца ПС $\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}$ (а); профиль рельефа поперечного сечения трещины в обозначенной области (пунктиром представлено стандартное изменение профиля отпечатка) (б)

Закключение. Наличие высокой пластичности поверхностного сплава (характеристика пластичности $\delta_H \approx 61\%$), а также сопротивление росту трещин в ходе испытания локальным нагружением в широком диапазоне условий нагружения, может говорить о демпфирующих свойствах модифицированных поверхностных слоёв, рассеивающих механические напряжения различной природы, и таким образом, повышая время жизни материала до его разрушения.

Авторы благодарят м.н.с. ЛВЭ ИСЭ СО РАН Яковлева Е.В. – за проведение электронно-пучкового синтеза; д.ф.-м.н., с.н.с. ЛФПЯ ИФПМ СО РАН Шугурова А.Р – за проведение испытаний по оценке механических свойств поверхностного Ti-Ni-Ta-Si сплава; к.т.н., н.с. ЛМПИН ИФПМ СО РАН Неймана А.А. – за проведение электронно-микроскопических исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №18-19-00198 от 26.04.2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. – М.: Физматлит, 2014. – 450 с.
2. Markov A., Yakovlev E., Shepel' D., Bestetti M. Synthesis of a Cr-Su surface alloy using a low-energy high-current electron beam // Results Phys. – 2019. – Vol. 12. – P. 1915-1924.
3. Meisner S.N., Yakovlev E.V., Semin V.O., Meisner L.L., Rotshtein V.P., Neiman A.A., D'yachenko F.A. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system // Appl. Surf. Sci. – 2018. – Vol. 437. – P. 217–226.
4. Дьяченко Ф.А., Мейснер С.Н., Яковлев Е.В. Влияние плотности энергии электронного пучка на изменение физико-механических свойств поверхностного слоя никелида титана // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Томск: Изд-во ТПУ, 2019. – С. 136–138.
5. ГОСТ 2789–73, Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Стандартинформ, 2005. – 7 с.
6. D'yachenko F.A., Meisner S.N., Yakovlev E.A. Physicomechanical properties of Ti-Ta-based surface alloys synthesized on the NiTi shape memory alloy // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 511. – P. 012025(1-6).

**ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ,
СФОРМИРОВАННЫХ В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С РАЗЛИЧНОЙ
МИКРОСТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ**

Е.А. Загибалова¹, В.А. Москвина²

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова², аспирант В.А. Москвина²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

**PHASE AND ELEMENTAL COMPOSITIONS OF COMPOSITE SURFACE LAYERS
PRODUCED BY ION-PLASMA TREATMENT IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH
VARIOUS MICROSTRUCTURES**

E.A. Zagibalova¹, V.A. Moskвина²

Scientific Supervisors: Doctor of Sciences E.G. Astafurova², PhD student V.A. Moskвина²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskyy pr. 2/4, 634055

E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

***Abstract.** In given work, we studied the phase and elemental compositions of the surface layers in stable austenitic stainless steel treated by ion-plasma hardening in a mixture of gases $N_2+C_2H_2+Ar$. The effect of a deformation-induced microstructure, which was formed before ion-plasma treatment, on the characteristics of the hardened layers in the steel specimens was experimentally studied.*

Введение. Широкий спектр применения аустенитных нержавеющей сталей (АНС) обусловлен рядом их физических свойств (высокая пластичность, коррозионная стойкость, формуемость). Ионно-плазменное насыщение сталей атомами внедрения позволяет модифицировать структуру и фазовый состав поверхностного слоя этих сталей [1]. Этот процесс приводит к улучшению физико-механических свойств, и, следовательно, к повышению эксплуатационных свойств АНС. Условия обработки (продолжительность процесса, давление в рабочей камере, состав газа, температура) напрямую влияют на получаемые свойства поверхности упрочняемого материала. Весомый вклад в формируемые свойства поверхности материала вносит предварительная термомеханическая обработка обрабатываемого материала, проводимая перед ионно-плазменным упрочнением. Микроструктурные характеристики (размер зерна, плотность дефектов и границ зерен, фазовый состав и т.д.) определяют механические свойства АНС до поверхностной обработки, а также существенно влияют на свойства формируемых при ионно-плазменном насыщении упрочненных поверхностных слоев.

Цель работы исследовать фазовый и элементный состав композиционных слоев, сформированных в АНС 01X17H13M3 с различными исходными структурами при ионно-плазменном упрочнении в смеси газов аргона, азота и ацетилен.

Материалы и методы исследования. Для исследования была выбрана стабильная АНС 01X17H13M3 (Fe-16,8Cr-13,3Ni-2,7Mo-1,7Mn-0,6Si-0,01C масс.%). Две партии закаленных заготовок стали подвергали плоской прокатке при комнатной температуре до степеней осадки $\varepsilon \approx 80\%$ (режим 1) и $\varepsilon \approx 40\%$ (режим 2). Образцы, соответствующие режиму 1 (P1), были исследованы в прокатанном состоянии. Прокатанные по режиму 2 (P2) образцы отжигали в среде инертного газа в течение 5 ч при температуре $T=1050^\circ\text{C}$ и охлаждали в воду. Далее P1 и P2 образцы были подвергнуты ионно-плазменной обработке (ИПО) при температуре $T=540^\circ\text{C}$ в течение 12 часов в смеси газов $\text{Ar}(70\%)+\text{N}_2(25\%)+\text{C}_2\text{H}_2(5\%)$ при давлении $P=300$ Па. Микроструктуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM 2100), а также оптической микроскопии (микроскоп Altam MET 1C). Рентгеновские исследования образцов были проведены на дифрактометре ДРОН-7. Методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) проводили исследование исходных структур образцов (микроскоп Quanta 600 FEG). Измерение профилей распределения N и C по глубине проводили на оже-спектрометре Шхуна-2 в направлении от упрочненной ИПО-поверхности к середине образцов.

Экспериментальные результаты. Прокатанные P1-образцы обладали неравновесной разориентированной зеренно-субзеренной структурой ($D=330 \pm 190$ нм). Структура P1-образцов характеризовалась высокой плотностью дефектов кристаллического строения: высокоугловые и малоугловые границы, субграницы, двойники, дислокации, полосы локализованной деформации. P2-образцы обладали крупнозернистой аустенитной структурой ($d=54,7 \pm 31,2$ мкм). Анализ карт ДОЭ P1-образцов показал, что хорошо идентифицируются только довольно крупные участки аустенитной фазы, соответствующие отдельным субзернам. Установлено, что P1-образцы имеют в основном непрерывные малоугловые разориентации между элементами структуры. Анализ данных ДОЭ P2-образцов выявил крупнокристаллическую структуру с большим количеством двойниковых границ в теле зерен, при этом подавляющее большинство границ зерен в структуре имеют большеугловые разориентировки.

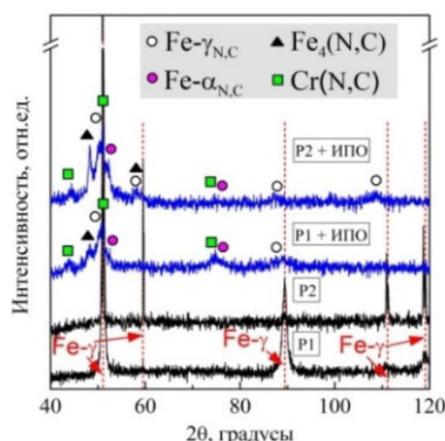


Рис. 1. Рентгенограммы для АНС 01X17H13M3 после термомеханических обработок по режимам 1 и 2 и ионно-плазменной обработки

В результате ИПО P1 и P2 образцов образуется упрочненный композиционный слой толщиной $\approx 18-25$ мкм. Режим предварительной термомеханической обработки не влияет на фазовый состав стали, исходные образцы имеют аустенитную структуру ($a=0,3596 \pm 0,0002$ нм). На основе анализа рентгенограмм P1 и P2 образцов после ИПО, представленных на рисунке 1, было выявлено формирование

новых фаз в поверхностном слое – легированного азотом и углеродом аустенита и феррита, нитридов и карбонитридов различного состава $Cr(N,C)$, $Fe_4(N,C)$. То есть при ИПО происходит образование гетерофазного композиционного слоя на поверхности образцов. В процессе ИПО происходит изменение параметра решетки аустенита, что вызывает снижение интенсивности, уширение и смещение пиков легированного атомами азота и углерода аустенита по сравнению с исходными положениями пиков. Для P1-образцов наблюдали отражения от $Cr(N,C)$ ($a=0,4111-0,4181$ нм). Они менее интенсивны для крупнозернистых P2-образцов, при этом для этих образцов характерны более интенсивные линии $Fe_4(N,C)$ ($a=0,3774-0,3788$ нм). Образование феррита и фазы $Cr(N,C)$, как правило, зависит от температуры ИПО, ее повышение более $450^\circ C$ приводит к частичному распаду пересыщенного азотом и углеродом аустенита. Присутствие высокой плотности дефектов и границ зерен в структуре P-1 образцов способствует этому эффекту из-за облегчения зародышеобразования нитридов хрома на дефектах кристаллического строения, сформированных во время предварительной деформации.

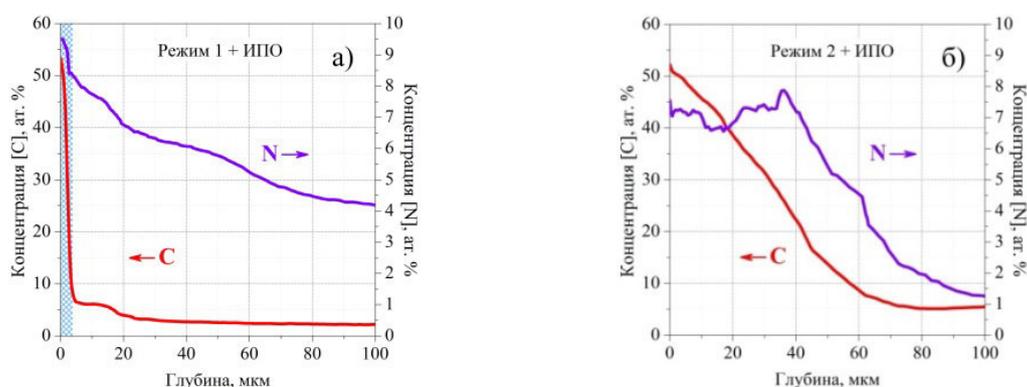


Рис. 2. Профили распределения C и N по глубине ИПО образцов АНС

На рисунке 2 представлены профили распределения C и N по глубине композиционных слоев для P1 и P2 образцов после ИПО. Профили имеют нелинейный характер, и их форма зависит от предварительной обработки образца до ИПО. Диффузия N и C в зеренно-субзеренной структуре происходит преимущественно по многочисленным (суб)границам и дефектам кристаллического строения. Они являются «ловушками» для атомов C и N преимущественными местами для образования дисперсных нитридов и карбонитридов. В свою очередь, для крупнозернистой структуры, в связи с меньшей плотностью и протяженностью зеренных границ, диффузия происходит преимущественно по телу зерна. При этом происходит образование твердого раствора азота и углерода в аустените, а затем из пересыщенного твердого раствора выделяется карбонитрид $Fe_4(N,C)$.

Заключение. Поверхностное упрочнение, изменение фазового и элементного состава в поверхностном слое образцов АНС зеренно-субзеренной и крупнозернистой структурой достигается с помощью ионно-плазменной обработки. Фазовый состав упрочненного слоя зависит от предшествующей ИПО обработки стали: в образцах с зеренно-субзеренной структурой преобладают фазы $Fe-\gamma_{N,C}$ и $Cr(N,C)$, а в крупнозернистых образцах – $Fe-\gamma_{N,C}$ и $Fe_4(N,C)$.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ (СП-14.2019.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casteletti, L.C., Neto A.L., Totten, G.E. Nitriding of stainless steels // *Metallography, Microstructure and Analysis*. – 2014. № 3. – P. 477–508.

**ВЛИЯНИЕ γ – СТЕРИЛИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПЛАЗМОЙ**

Н.М. Иванова, Е.О. Филиппова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ivanovanina91@mail.ru

**INFLUENCE OF γ - STERILIZATION ON SURFACE PROPERTIES OF THIN FILMS BASED
ON POLYLACTIC ACID MODIFIED BY LOW-TEMPERATURE PLASMA**

N.M. Ivanova, E.O. Filippova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ivanovanina91@mail.ru

***Abstract.** In this work the effect of γ -sterilization and their combined effect with low-temperature plasma (treatment time was 30, 60, and 90 s) on the surface properties of polylactic acid (PLA) films was investigated. An analysis of the data showed that the starting films possess hydrophobic properties with a contact angle in the range of (80 ÷ 78) °, and treatment with low-temperature plasma together with γ -sterilization increases hydrophilicity and decreasing the contact angle by (27-33%).*

Введение. Полимолочная кислота (ПМК), ввиду своей способности к деградации в организме человека и высокой биосовместимости, получила широкое распространение в области офтальмологии в качестве микросфер, подложек и скэффолдов для доставки и высвобождения лекарств, предназначенных для регенерации тканей роговицы [1-3]. На сегодняшний день, ПМК рассматривается в роли кератоимплантата для лечения буллезной кератопатии. В основе заболевания лежит повреждение эндотелиального слоя роговицы, гидратация стромы, и, как следствие, нарушение прозрачности роговой оболочки и снижение зрения [4].

Однако, системы на основе ПМК имеют ряд недостатков, таких как гидрофобность и низкая поверхностная энергия, что обуславливает плохую смачиваемость и ограничивает их применение. Модифицирование поверхности полимеров атмосферной низкотемпературной плазмой позволяет быстро и безопасно изменить поверхностную энергию и увеличить гидрофильность полимеров без изменения их объемных свойств и применения токсических веществ [5].

Имеются, также, опасения потери приобретенных в ходе модификации низкотемпературной плазмой свойств материала после обязательной процедуры стерилизации, необходимой для профилактики передачи возбудителей инфекции. В настоящее время существует ряд методов стерилизации изделий на основе полимерных материалов, в частности, материалы на основе ПМК, рекомендуется стерилизовать γ -излучением радионуклида ^{60}Co согласно ГОСТ Р ИСО 11137–2000.

Однако, совместное воздействие низкотемпературной плазмы и γ -излучения может повлиять на поверхность материала, и привести к изменению физико-химических и поверхностных характеристик пленок на основе ПМК, что и определило цель настоящей работы.

Материалы и методы исследования. Исходные пленки формировались методом полива из раствора [1]. 1% -й раствор полимолочной кислоты с молекулярным весом, $M_w=121000$ г/моль (PURASORB, Нидерланды) в трихлорметане ($CHCl_3$) (Экрос, Россия) выливали по чашкам Петри в количестве (10 ± 1) грамм. После полного испарения растворителя (72 часа), пленки помещались в вакуум на 24 часа (давление 10^{-3} Торр, температура $25^\circ C$).

Толщина пленок определялась с помощью оптиметра «ИКВ-3» и составила $(15,0\pm 0,1)$ мкм.

Модификация поверхности осуществлялась с помощью экспериментальной установки атмосферной низкотемпературной плазмы (ТПУ). Обработка пленок из ПМК производилась в следующем режиме: частота - 5 кГц, напряжения импульса - 25 кВ, плотность мощности - 2 Вт/см². Время обработки: 30,60 и 90 секунд.

Стерилизацию производили с использованием гамма-установки «Исследователь №52» с источником радионуклида ⁶⁰Со. Экспозиционная доза γ -излучения – 1 кГр (Si, кремний).

Исследование топографии поверхности пленок проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «Solver-HV» (NT-MDT, Россия). Режим работы полуконтактный. Область сканирования 30х30мкм. Обработка полученных изображений проводилась с использованием программы Gwyddion 2.47 согласно ГОСТ 2789–73.

Смачиваемость поверхности полученных образцов измерялась методом сидячей капли с помощью прибора «KRÜSS Easy Drop DSA 20» при комнатной температуре $(25 \pm 2)^\circ C$. В исследовании использовались три жидкости: деионизованная вода (θ_w°), глицерин (θ_g°), и N-гексан. На образец наносились 3 капли жидкости, объемом 3 мкл. Расчет поверхностной энергии осуществлялся методом Оуэнса-Вендта-Рабел-Кэлби (ОВРК).

Результаты. Исследование поверхности образцов методом АСМ проводили с двух сторон: внутренней (контакт с Чашкой Петри) и внешней (контакт с атмосферой). Согласно полученным данным, представленным в таблице 1, внутренняя сторона поверхности исходных пленок менее шероховатая по сравнению с внешней, что обусловлено методикой получения. Анализ данных, представленных в таблице 1, показывает, что воздействие γ -излучения несколько сглаживает поверхность пленки (табл. 1), однако последовательное воздействие плазмы и γ -излучения увеличивает шероховатость поверхности пленки.

Анализ данных смачиваемости поверхности показал, что в пленках ПМК для случая воды, краевой угол смачивания для внутренней и внешней сторон различается незначительно, и до обработки плазмой и/или γ -излучением составляет порядка $78-80^\circ$ (рис.1). γ – стерилизация приводит к уменьшению контактного угла на 11%. Воздействие плазмы и γ -излучения вызывает дальнейшее снижение краевого угла смачивания и увеличение поверхностной энергии приблизительно на 44% (табл.1), что связано с увеличением полярности поверхности, что может быть связано с ростом концентрации полярных радикалов на поверхности.

Заключение. В работе показано, что степень шероховатости поверхности (R_a) пленки ПМК несущественно сказывается на величине краевого угла смачивания, а процесс гидрофилизации протекает за счет воздействия плазмой и/или γ -излучением.

Таблица 1

Средняя шероховатость и свободная поверхностная энергия поверхности пленок ПМК

Параметры	Обозначение / размерность	Исходные		γ-стерилизация			γ-стерилизация + плазма					
		Внутренняя сторона	Внешняя сторона	Внутренняя сторона	Внешняя сторона	30 секунд		60 секунд		90 секунд		
						Внутренняя сторона	Внешняя сторона	Внутренняя сторона	Внешняя сторона	Внутренняя сторона	Внешняя сторона	
Средняя шероховатость	(R_a): нм	5,0 ± 2,0	7,0 ± 2,0	4,0 ± 1,0	4,5 ± 1,0	5,0 ± 2,0	9,0 ± 3,0	8,0 ± 2,0	11,0 ± 2,0	12,0 ± 2,0	14,0 ± 3,0	
Свободная поверхностная энергия	(γ) мДж/м ²	26,5 ± 0,8	29,2 ± 0,5	29,8 ± 0,8	28,6 ± 0,9	31,6 ± 0,8	32,4 ± 0,8	42,9 ± 0,7	43,4 ± 0,6	42,7 ± 0,7	43,0 ± 0,7	

Примечание: Все приведенные значения в таблице – средние величины.

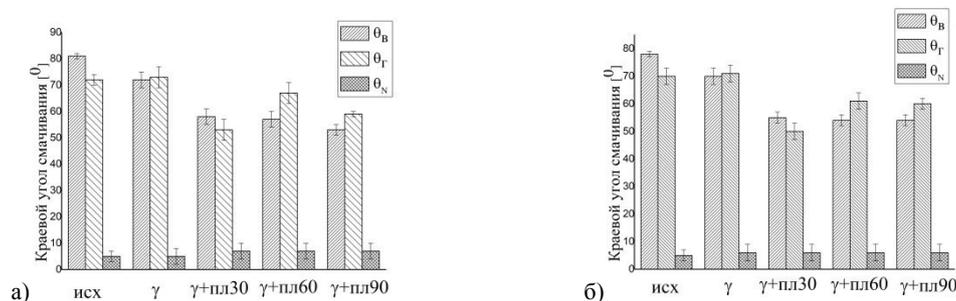


Рис. 1. Краевой угол смачивания (θ_w – вода, θ_g – глицерин, θ_n – N-гексан) для внутренней и внешней стороны пленок ПМК после модифицирования низкотемпературной плазмой в течение 30 сек, 60 сек и 90 сек и их совместного воздействия с γ -излучением

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-415-703005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de la Mata A. et al. Poly-l/dl-lactic acid films functionalized with collagen IV as carrier substrata for corneal epithelial stem cells // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2019. – V. 177. – P. 121-129.
2. Iesavand H. et al. Investigation on absorption and release of mercaptopurine anticancer drug from modified polylactic acid as polymer carrier by molecular dynamic simulation // Materials Science and Engineering: C. – 2019. – V. 105. – P. 110010.
3. Sharma A. K. et al. Overview of biopolymers as carriers of antiphlogistic agents for treatment of diverse ocular inflammations // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – V. 67. – P. 779-791.
4. Каспарова Е. А. и др. Клиническая эффективность персонализированной клеточной терапии заболеваний эндотелия роговицы // Катарактальная и рефракционная хирургия. – 2011. – Т. 11. – №. 2. – С. 45-49.
5. Chu P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – V. 36. – №. 5. – P. 143-206.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКИМ ПРЕССОВАНИЕМ**

Я.О. Иващенко, Т.Р. Алишин

Научный руководитель: др. физ.-мат. наук Э.С. Двилис

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 2, 634028

E-mail: yanaiwashchenko16@gmail.com

**COMPARATIVE STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON
ZIRCONIUM DIOXIDE PRODUCED BY QUASI-STATIC PRESSING**

Y.O. Ivashchenko, T.R. Alishin

Scientific Supervisor: Dr. Phys.-Mat. Sciences E.S. Dvilis

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 2, 634028

E-mail: yanaiwashchenko16@gmail.com

***Abstract.** This work is devoted to comparing the mechanical characteristics of ceramics made by quasi-static pressing and uniaxial one-sided pressing in closed rigid molds.*

Введение. Технологии, позволяющие изготавливать керамические изделия сложной формы с использованием жестких пресс-форм, востребованы во многих областях науки и техники. Особенно актуально использование таких технологий в медицине для производства протезов и имплантатов различного назначения. Одной из основных проблем, ограничивающих применение методов прессования в закрытых жестких пресс-формах для производства изделий сложной формы, является неравномерность распределения плотности, что напрямую связано с процессами пристенного трения при уплотнении порошков. В связи с этим, для изготовления подобных изделий используется технология предварительной токарно-фрезерной обработки спрессованных заготовок простой формы [1].

Перспективной и экономичной альтернативой перечисленным вариантам технологии производства изделий сложной формы является способ квазиизостатического прессования (КИП) [2]. В процессе КИП за счет всестороннего обжатия порошка, помещенного в эластичную оболочку, достигается высокая однородность распределения плотности по объему компакта, что является следствием минимального влияния пристенного трения. Высокая равномерность распределения плотности компакта обеспечивает его равномерную усадку при спекании, минимальную анизотропию механических свойств и высокие прочностные характеристики изделий.

Таким образом КИП позволяет получать изделия сложной геометрии, требующие минимальной дополнительной механической обработки. Однако реализация КИП для ответственных керамических изделий конструкционного назначения должна базироваться на уверенности в том, что эксплуатационные свойства материала не ухудшаются при переходе на другую технологию производства.

Целью данной работы является комплексное сравнение механических характеристик керамических образцов, изготовленных прессованием в закрытых жестких пресс-формах и методом КИП в толстостенных эластичных оболочках.

Материалы и методы исследования. Для изготовления керамических образцов в качестве исходного материала использовали порошки диоксида циркония 3Y-SB-E (TOSOH, Япония) и 3Y-25A-B (Treibacher Industrie AG, Австрия).

Прессование порошков проводили одноосным односторонним прессованием (ОП) в стальной цилиндрической пресс-форме диаметром 10 мм и методом квазиизостатического прессования (КИП) в эластичной оболочке из полиуретана «Силагерм 5045», диаметр внутренней полости которой в свободном состоянии составлял 14 мм, высота - 16 мм.

Для корректного сравнения механических характеристик керамических образцов использовали давления прессования, обеспечивающие равную плотность компактов, полученных различными методами (таблица 1).

Таблица 1

Давление прессования и время изотермической выдержки при спекании

режим материал	Давление ОП, МПа	Давление КИП, МПа	Выдержка при спекании, ч
3Y-SB-E	121	125	9,10
3Y-25A-B	144	125	1,41

Спекание спрессованных образцов проводили в высокотемпературной атмосферной печи LHT 08/18/P310 (Nobertherm, Германия), для получения заданной плотности керамики продолжительность изотермической выдержки была рассчитана по уравнению кривой зависимости усадки от времени (таблица 1). Прессовки были спечены при температуре 1400°C со скоростью изменения температуры 200°/ч.

Для определения плотности компактов использовали результаты взвешивания на аналитических весах, и рассчитывали объём образцов, используя линейные измерения, а также объём моделей, построенных в САПР SolidWorks на основе геометрических размеров прессовок, полученных методом КИП с искажениями правильной геометрической формы. Плотность всех керамических образцов определяли гидростатическим взвешиванием.

Испытание керамики на сжатие проводили по ГОСТ Р 57606-2017 при помощи гидравлического пресса ИП-500М авто (ЗАО «ЗИПО», Россия). Твёрдость определяли с помощью ультрамикротвердомера DUN-211S (Shimadzu, Япония) методом Виккерса. Упругие характеристики керамических образцов рассчитывались исходя из скорости распространения в них продольных и поперечных акустических волн, регистрацию которой проводили на ультразвуковом толщиномере 38DLPlus (Olimpus, США).

Результаты. Отличия в значениях плотности керамики, изготовленной различными методами, не выходит за пределы доверительного интервала (таблица 2).

Таблица 2

Плотность образцов до и после спекания

	КИП		ОП	
	3Y-SB-E	3Y-25A-B	3Y-SB-E	3Y-25A-B
Компакты ρ , г/см ³	48,97%	51,70%	48,53%	51,95%
Керамика ρ , г/см ³	99,49%	99,29%	99,42%	99,30%

Порошок 3Y-SB-E в независимости от метода компактирования, демонстрирует более высокие прочностные характеристики, чем 3Y-25A-B. Керамика, спрессованная ОП, имеет предел прочности на сжатие на 20% выше для 3Y-SB-E и на 10% выше для 3Y-25A-B, чем керамика, спрессованная КИП (таблица 3). Более высокое значение предела прочности на сжатие керамики, спрессованной ОП, объясняется анизотропией механических свойств цилиндрических изделий, которая наследуется ими от одноосной схемы прессования. Таким образом, для более корректного сравнения методов по данной характеристике испытания следует проводить не только вдоль оси прессования, но и в ортогональных направлениях, усредняя полученные значения. На твердость и упругие характеристики метод компактирования существенного влияния не оказывает.

Таблица 3

Механические характеристики керамики

	КИП		ОП	
	3Y-SB-E	3Y-25A-B	3Y-SB-E	3Y-25A-B
σ_b , Па	$(250 \pm 6) \times 10^7$	$(236 \pm 6) \times 10^7$	$(311 \pm 7) \times 10^7$	$(261 \pm 6) \times 10^7$
Микротвердость, HV	1450 \pm 11,9	1495 \pm 5,6	1478 \pm 5,4	1473 \pm 7,8
ν	0,311	0,310	0,311	0,311
G, Па	$(831 \pm 0,5) \times 10^8$	$(829 \pm 0,9) \times 10^8$	$(839 \pm 0,3) \times 10^8$	$(840 \pm 0,7) \times 10^8$
E, Па	$(218 \pm 0,1) \times 10^9$	$(217 \pm 0,2) \times 10^9$	$(219 \pm 0,1) \times 10^9$	$(220 \pm 0,2) \times 10^9$

Заключение. Таким образом, керамика, изготовленная КИП, по большинству механических характеристик, изученных в работе, не уступает керамике, изготовленной прессованием в закрытых жестких пресс-формах. Это заключение в сочетании с существенной разницей в себестоимости готовой продукции дает основание полагать, что метод квазиизостатического прессования экономически более предпочтителен прессованию в закрытых жестких пресс-формах особенно в производстве керамических изделий сложной и/или индивидуальной формы.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Двилису Э.С., д-ру. физ.-мат. наук, за ценные советы при планировании исследования и интерпретации полученных результатов. Все работы были проведены на базе НОИЦ НМНТ ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев А.И., Кузнецов А.В., Проничев Н.Д. Токарно-фрезерная обработка слоистой детали. // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – Самара, 2012. – С. 90-91.
2. Чайка Э.В. Изготовление имплантатов сложной формы из биокерамики с помощью квазиизостатического прессования в пресс-формах из термопластичных материалов. // IV междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – Москва., 2018. – С. 203-207.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ АЛЮМО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА**

А.В. Ильчук, В.Д. Пайгин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: avi29@tpu.ru

**LUMINESCENT AND DEGRADATION CHARACTERISTICS OF CERAMICS
BASED ON ALUMINUM-YTTRIUM GARNET**

A.V. Ilchuk, V.D. Paigin

Scientific Supervisor: doцент, PhD. D.T. Valiev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: avi29@tpu.ru

***Abstract.** This work devoted to the synthesis and spectroscopic study of the YAG:Ce ceramics prepared by conventional sintering technique with ultrasonic pressing approach. Luminescent, luminous efficiency and degradation properties were investigated in detail.*

Введение. Большой интерес для современной элементной базы фотоники представляют керамические материалы [1]. По спектрально-люминесцентным характеристикам керамики могут быть близки, а в некоторых случаях и превосходить характеристики лазерных, сцинтилляционных кристаллов-аналогов. Направленный "дизайн" новых люминесцентных керамик, на основе гранатовых люминофоров, с использованием новых подходов для синтеза и способов прессования, может позволить варьировать их оптические свойства. Основные преимущества таких систем - это относительная низкая стоимость, возможность реализовать геометрию практически любого размера и формы, высокая термоустойчивость [2, 3].

Целью работы является синтез и комплексное спектроскопическое исследование характеристик люминесцентной керамики, на основе предварительно синтезированных гранатовых люминофоров, активированных редкоземельными ионами (РЗИ).

Исследование направлено на решение двух основных задач:

1. разработка технологии изготовления керамик методом УЗ-прессования с последующим атмосферным спеканием на основе синтезированных люминофоров;
2. комплексные фундаментальные спектроскопические исследования исходных порошков люминофоров и керамики на основе гранатовых люминофоров, активированных РЗИ.

Экспериментальная часть. В качестве исходного матричного порошка была использована гомогенная механическая смесь из химически чистых реагентов Al_2O_3 (99,99%), Y_2O_3 (99,99%), CeO_2 (99,99%) (ЧУИН, Китай). Более подробно процедура, используемая для синтеза описана в [3].

Смешивание порошковых компонентов осуществляли в два этапа. Сначала сухое смешивание проводили в агатовой ступке в течение 1 часа, затем мокрое ультразвуковое смешивание в этаноле с

использованием ультразвуковой ванны ГРАД 28-35 (ГРАД-Технолоджи, Россия), так же, в течение 1 часа. Полученные смеси состава YAG+0,006 wt. % CeO₂ сушили на воздухе при температуре 120 °С до полного испарения влаги.

Формование порошковых компактов осуществляли методом холодного статического одноосного прессования с использованием ультразвукового воздействия и без него в стальных пресс формах при давлении 400 МПа на автоматическом прессе ИП-500 АВТО (ЗИПО, Россия). Прессование с ультразвуковым воздействием проводили в специально разработанном устройстве. Мощность ультразвука составляла 2 кВт. Спекание проводили в высокотемпературной печи ЛНТ 02/18 (Nabertherm, Германия) в воздушной атмосфере при температурах 1650 °С с контролируемой скоростью нагрева и остывания – 200 °С/мин. Выдержка на заданной температуре спекания составляла 8 часов. В результате были получены люминесцентные керамические образцы цилиндрической формы, высотой около 1,9 мм, диаметром около 8,5 мм. Плотность оценивали путем измерения массы и линейных размеров образцов. Дальнейшие исследования керамики проводили после механической полировки её торцевых поверхностей на шлифовально-полировальной системе EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий Kemix (Кемика, Россия).

Результаты. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности разрушения Ce:YAG-керамики, изготовленной при температуре спекания 1650 °С. Из рис.1 видно, что при воздействии УЗ прессованием, у люминесцентной керамики более интеркристаллическая структура, чем при классическом синтезе. Преимущественный характер разрушения керамики с повышением температуры спекания изменяется от интеркристаллитного к транскристаллитному. Это свидетельствует об увеличении прочности межзёренных границ до величины, сопоставимой с прочностью зёрен. При 1650 °С УЗ-активация поверхности частиц порошка приводит к параллельной интенсификации процессов диффузии и перемещения, что приводит к увеличению размеров зёрен и уменьшению размеров пор по сравнению с неозвученным образцом. Однако на некоторое преобладание процессов зернограничного перемещения указывает повышение плотности озвученных образцов, спечённых при этой температуре.

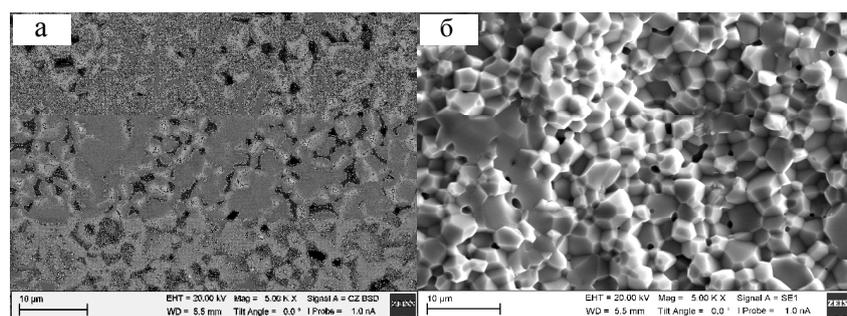


Рис. 1. СЭМ-изображения YAG:Ce керамики полученной при разных условиях спекания, при температуре синтеза 1650 °С: а- без УЗ-компактирования, б - с УЗ-компактированием

Для исследования характеристик фотолюминесценции и процессов деградации при повышенных температурах образцы керамик нагревались до температур полного температурного тушения фотолюминесценции при непосредственном измерении люминесценции в процессе нагрева. Для возбуждения, как и при измерении энергетической эффективности, использовался светодиод с длиной волны излучения 447 нм. Из результатов исследования показана возможность эксплуатации спеченных

керамик до температур порядка 500 °С. Также следует отметить положительное воздействие УЗ воздействия во время спекания керамики на температурную стабильность люминесценции. Так для озвученной керамики температурное тушение люминесценции начинается лишь после 150 °С в отличие от не озвученного образца для которого тушение люминесценции фиксируется уже при 50 °С. После остывания оба образца керамики вернулись к первоначальной интенсивности свечения – температурной деградации свойств в диапазоне рабочих температур не наблюдается.

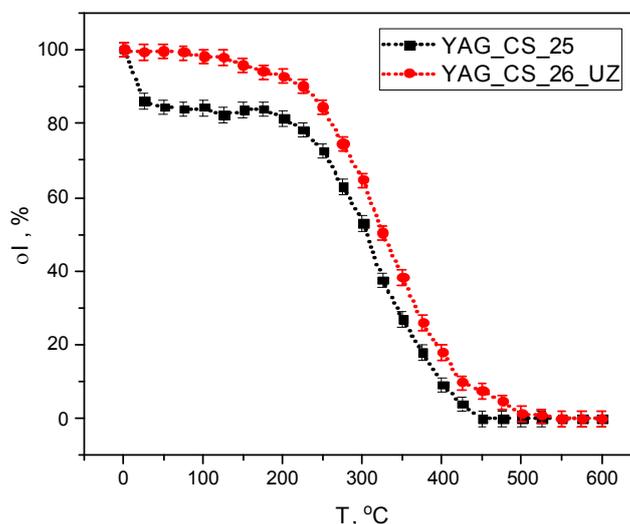


Рис. 2. Зависимость светосуммы фотолюминесценции от температуры нагрева для керамик YAG:Ce без и с УЗ воздействием во время консолидации

Заключение. В работе продемонстрирована возможность получения высокоплотной керамики на основе YAG:Ce методом ультразвукового прессования при комнатной температуре с последующим высокотемпературным спеканием в воздушной атмосфере. Проведено комплексное исследование влияния ультразвукового воздействия на процесс уплотнения, микроструктуру и механические свойства керамики. Результаты оценки деградационных характеристик показывают, что воздействие УЗ положительно влияет на температурную стабильность люминесценции. Для озвученной керамики температурное тушение люминесценции начинается лишь после 150 °С в сравнении с неозвученной керамикой. Полученные материалы в перспективе могут быть использованы в светотехнической инженерии, детектирующих системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 18-43-703014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Соломонов В.И., Лукьяшин К.Е., Орлов А.Н. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть II. Лазерные керамики. // Научно-технический журнал – 2018. - Выпуск №3.
2. Xia Z., Meijerink A. Ce³⁺-Doped garnet phosphors: Composition modification, luminescence properties and applications. // Chem. Soc. Rev. – 2017. – V.46 – P. 275-299.
3. Valiev D., Han T., Vaganov V., Stepanov S. The effect of Ce³⁺-concentration and heat treatment on the luminescence efficiency of YAG phosphor. // J. Phys. Chem. Solid. – 2018. – V.116. – P. 1-6.

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕДЛЕННЫХ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВОЛН
В ГЕОСРЕДЕ С РАЗЛОМОМ**А.А. Казакбаева

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.Ю. Смолин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: aigerim@bk.ru**FEATURES OF THE SLOW DEFORMATION WAVE PROPAGATION IN A GEOMEDIUM
WITH A FAULT**A.A. Kazakbaeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.Yu. Smolin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: aigerim@bk.ru

***Abstract.** Modern and practically important problems of the forecasting of catastrophic failure including dynamic phenomena in mines and earthquakes are related to the solution of fundamental problems in establishing mechanisms of the fracture foci formation and mechanisms for efficient energy transfer in a loaded media. The aim of our study is investigating the origin and development of slow movements in nonlinear elastic-plastic media containing faults (soft narrow zones). Computer modeling was conducted to simulate the evolution of the stress-strain state and the formation of deformation waves in a loaded medium. Structural maps of the model medium with faults were used to study the generation and propagation of slow deformation waves. The features of propagation of deformation waves in elastoplastic media are investigated.*

Введение. Практические и особо важные проблемы катастрофических разрушений различных объектов, включая проблемы прогноза землетрясений, а также прогноза опасных динамических явлений в горных массивах с выработками, связаны с решением фундаментальных задач по установлению механизмов формирования очага разрушения, установлению механизмов эффективного переноса энергии в нагружаемой среде, а также с решением проблемы миграции деформационной активности и сейсмическими активизациями, которые в совокупности образуют комплексную научную проблему развития деформационного процесса, завершающегося катастрофическим разрушением [1]. Как известно, возмущения в сплошных средах передаются волнами напряжений со скоростями звука в этих средах. Существуют также волны пластичности (волны Кольского), скорости которых заметно меньше, но близки по порядку. Скорости тектонических течений, которые определены по геологическим данным и GPS измерениям, составляют не более нескольких см/год, т.е. на 14–15 порядков ниже скоростей звука и характеризуют крип [2]. Эти движения нельзя интерпретировать как волны. В физике пластичности достаточно хорошо изучены медленные деформационные процессы – фронты Людерса, распространяющиеся в виде автоволн пластичности. Скорости этих возмущений занимают промежуточное значение и составляют порядка 2×10^{-5} м/с. В науках о Земле за прошедшие 40 лет получила развитие и широко дискутируется концепция деформационных волн Земли или «медленных

движений», скорости которых на 5–6 порядков ниже скоростей звука и на 7–8 порядков выше типичных скоростей тектонических течений [3]. Речь идёт фактически о возмущениях напряженно-деформированного состояния (НДС) в геосредах, которые интерпретируются как волна и распространяются от источника возмущения (как правило, это границы тектонических плит и разломы разных масштабов).

Цель данной работы заключалась в изучении методами численного моделирования особенностей генерации и распространения медленных деформационных волн в упругопластической среде с разломом.

Расчетная часть. Для изучения генерации медленных деформационных волн была использована модель упругопластической среды с критерием текучести Друкера-Прагера, скомбинированная с методом клеточных автоматов [1]. В качестве областей, в которых может зародиться пластическая деформация, согласно алгоритму клеточных автоматов, были заданы зоны разломов – узкие вытянутые области, наклоненные к оси приложения нагрузки. Исследовалось поведение участка среды с разломом в условиях одноосного сжатия вдоль вертикальной оси. Полная система уравнений механики сплошной среды решалась методом конечных разностей [4].

Результаты. Хронограмма распространения медленной деформационной волны от одного разлома представлена на рисунке 1. Видно, что в вершинах разлома генерируются медленные деформационные волны, которые распространяются в противоположных направлениях к границам расчетной области. Интересный вид имеет фронт волны, которая распространяется преимущественно вертикально (параллельно оси нагружения) к горизонтальным границам, но также и в горизонтальном направлении. Ввиду сдвигового характера пластических деформаций, фронт является не прямым, а зигзагообразным. В зависимости от значений реологических параметров среды, количество зигзагов меняется.

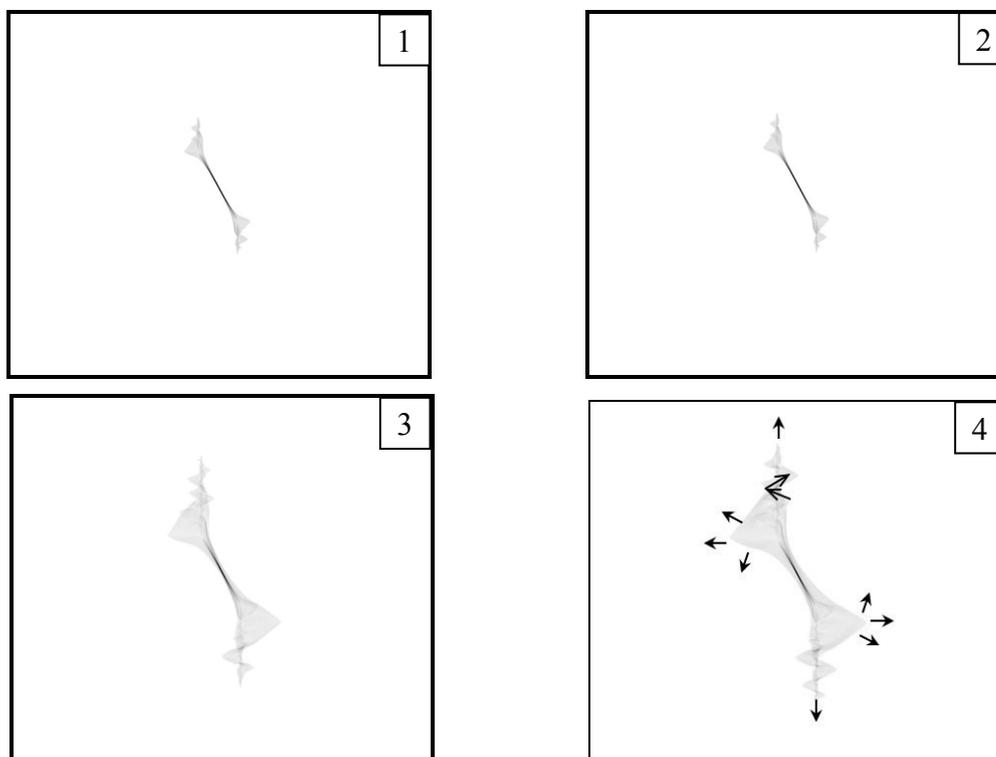


Рис. 1. Хронограмма распространения деформационных волн в среде с разломом

Заключение. В результате проведенных исследований зарождения и распространения медленных деформационных возмущений в среде с разломом было выявлено, что фронт медленной волны имеет зигзагообразную форму. Такая форма обусловлена характером действующих напряжений в структурно-неоднородной среде и приложенными внешними нагрузками.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 19-17-00122.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров П.В., Хон Ю.А., Перышкин А.Ю. Медленные деформационные фронты. Модель и особенности распространения // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9., №. 3. – С. 755-769.
2. Гольдин С.В., Юшин В.И., Ружич В.В., Смекалкин О.П. Медленные движения миф или реальность? // Физические основы прогнозирования разрушения горных пород: Материалы IX Междунар. школы-семинара. – Красноярск, 2002. – С. 213-220.
3. Макаров П.В., Перышкин А.Ю. Моделирование «медленных движений»-автоволн неупругой деформации в пластичных и хрупких материалах и средах // Физическая мезомеханика. – 2016. – Т. 19. – №. 2. – С.11-12.
4. Wilkins M.L. Computer Simulation of Dynamic Phenomena. // Heidelberg: Springer-Verlag. – Berlin, 1999. – 246 p.

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО УЛЬТРАЗВУКА**

Е.А. Казанцева^{1,2}, Е.Г. Комарова²

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: kati10_95@mail.ru

**ELEMENTAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF MICRO-ARC CALCIUM
PHOSPHATE COATINGS DEPOSITED UNDER EXTERNAL ULTRASOUND**

E.A. Kazantseva^{1,2}, E.G. Komarova²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu. P. Sharkeev²

¹ Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

² Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr., 634055

E-mail: kati10_95@mail.ru

Abstract. *The effect of the external ultrasound (US) during the micro-arc oxidation (MAO) on the formation of elemental composition and microstructure in the calcium phosphate coatings was studied. Applied US led to the formation of the amorphous-nanocrystalline microstructure in the coatings, to the increase of the oxygen concentration and to the decrease of the Ti amount inside the coatings.*

Введение. Микродуговое оксидирование (МДО) эффективный метод электрохимической модификации поверхности металлов вентильной группы (Al, Ti, Mg и др.) и их сплавов, в котором генерируются искры плазменного разряда при высоком приложенном напряжении, и под их действием формируются покрытия [1]. Методом МДО можно получать кальцийфосфатные (КФ) покрытия с заданными физико-химическими свойствами посредством варьирования электрических параметров процесса или путем прикладывания внешнего физического воздействия, в частности, ультразвукового (УЗ) поля. Приложенное УЗ поле в процессе МДО может приводить к усилению электрохимических диффузионных процессов и массопереноса электроактивных ионов и частиц на поверхность электрода (образца), что, в свою очередь, увеличивает скорость роста покрытий и позволяет контролировать состав, структуру и пористость получаемых КФ покрытий [2]. Целью работы было исследование формирования микроструктуры и элементного составов в микродуговых КФ покрытиях под влиянием внешнего УЗ.

Экспериментальная часть. Синтез КФ покрытий на образцы из титана марки ВТ1-0 проводили методом МДО на установке «MicroArc-3.0» в электролите и при режимах, описанных ранее [3]. В зависимости от параметров наложенного УЗ в процессе МДО было получено три типа покрытий: МДО (стандартный режим, МДО без внешнего УЗ); МДО/ИУЗ (МДО с импульсным УЗ, мощность УЗ - 35 Вт, частота УЗ – 35 кГц); МДО/НУЗ (МДО с непрерывным УЗ, мощность УЗ - 100 Вт, частота УЗ – 35 кГц) [3]. Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионной рентгеновской

спектроскопии (ЭДС) на приставке (INCA, Oxford Instruments) к растровому электронному микроскопу (РЭМ, LEO EVO 50). Микроструктуру покрытий исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM-2100 JEOL). Оборудование предоставлено ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Результаты. Ранее [3] было показано что морфология поверхности всех типов покрытий представлена сфероидальными структурными элементами (сферы, полусферы) с внутренними порами и порами между структурными элементами. Исследования методом РЭМ поперечных изломов покрытий показали, что все покрытия имеют внутреннюю иерархически организованную поровую структуру с большим количеством разветвленных и смежных поровых каналов.

Исследования методом ЭДС показали, что состав всех типов покрытий представлен следующими элементами: кислород, фосфор, кальций и титан. На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий и трек-диаграммы распределения элементов по их толщине. Видно, что для всех покрытий треки характеризуются интенсивными флуктуациями, что может быть связано с неоднородностью внутренней структуры и образованием пор и трещин в результате хрупкого излома, а также с неравномерной локализацией элементов во внутренних слоях покрытий.

Количественное содержание элементов по толщине КФ покрытий представлено в табл. 1. Видно, что вдоль всей толщины (слой 4 на рис. 1) у МДО/УЗ покрытий повышается концентрация кислорода, уменьшается концентрация титана, а концентрация фосфора и кальция практически не изменяется, по сравнению со стандартными МДО покрытиями (табл. 1). Подобная динамика может быть обусловлена кавитационными явлениями, создаваемыми ультразвуковыми колебаниями (УЗК), которые могут препятствовать выходу ионов титана с подложки и, наоборот, усиливать вклад кислорода в электрохимических реакциях. В то же время, при переходе от нижних слоев (слой 1) к верхним слоям (слой 3) по толщине всех типов покрытий количество титана уменьшается, количество фосфора и кальция увеличивается, а кислорода остается практически неизменным (рис. 1, табл. 1).

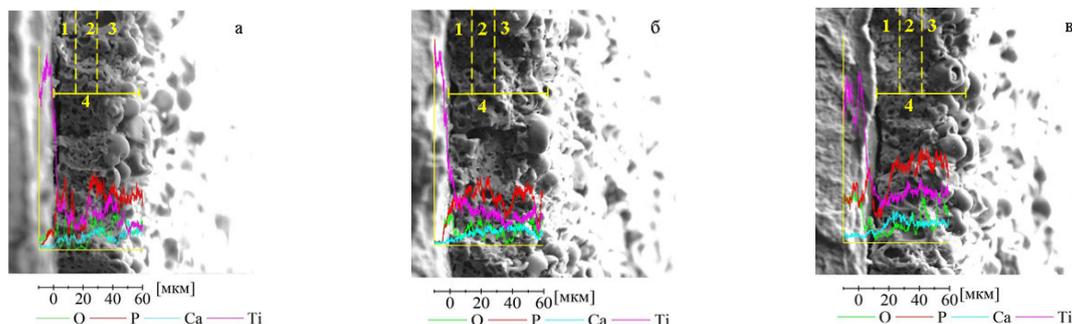


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных изломов и треки распределения элементов Ca, P, Ti и O по толщине КФ покрытий (а), МДО/УЗ покрытий (б) и МДО/УЗ покрытий (в)

Таблица 1

Элементный состав по толщине КФ покрытий

Элемент, ат. %	МДО				МДО/УЗ	МДО/УЗ
	Слой 1	Слой 2	Слой 3	Слой 4	Слой 4	Слой 4
O К α	66,2 ± 1,4	65,6 ± 2,0	67,1 ± 1,7	66,1 ± 0,9	70,6 ± 2,3	70,1 ± 1,5
P К α	15,7 ± 1,0	16,5 ± 0,8	16,4 ± 0,6	16,2 ± 0,4	15,6 ± 1,0	15,1 ± 0,8
Ca К α	3,2 ± 0,9	4,6 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,2 ± 0,2	4,5 ± 0,4	4,1 ± 0,2
Ti К α	14,9 ± 0,5	13,3 ± 1,7	11,9 ± 1,0	13,5 ± 1,1	9,3 ± 1,0	10,7 ± 0,4
Ca/P	0,20	0,27	0,29	0,26	0,30	0,27

Исследования ПЭМ показали, во всех покрытиях формируется аморфно-нанокристаллическая микроструктура. На темнопольных ПЭМ изображениях покрытий наблюдаются отдельные кристаллиты (рис 2). На микродифракционных (МД) картинах покрытий наблюдаются как точечные рефлексы от кристаллических фаз, так и размытые диффузные гало от аморфной фазы. Индексирование МД-картин показало наличие в покрытиях следующих фаз: CaHPO_4 (PDF4+ №000-09-0080) в рефлексах $(\bar{1}12)$, (102), $(\bar{3}22)$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF4+ №000-09-0346) в рефлексах (008), (205), (211), TiO_2 анатаз (PDF4+ №00-021-1272) в рефлексах (105), (211), (204). На темнопольных ПЭМ-изображениях в рефлексах $(\bar{1}12)$ фазы CaHPO_4 , (114) фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (171) и (242) фазы $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (301) и (211) фазы TiO_2 , наблюдаются кристаллиты размером до 100 нм. В МДО/УЗ покрытиях была идентифицирована дополнительная фаза $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, которая формируется при температурах выше 1170°C (рис. 2 б, в). Формирование данной фазы может быть связано с локальным увеличением температуры электролита в зонах пробоя из-за кавитационных явлений, создаваемых УЗК. Результаты исследования микроструктуры покрытий методом ПЭМ соответствуют результатам выполненного ранее [3] рентгенофазового анализа.

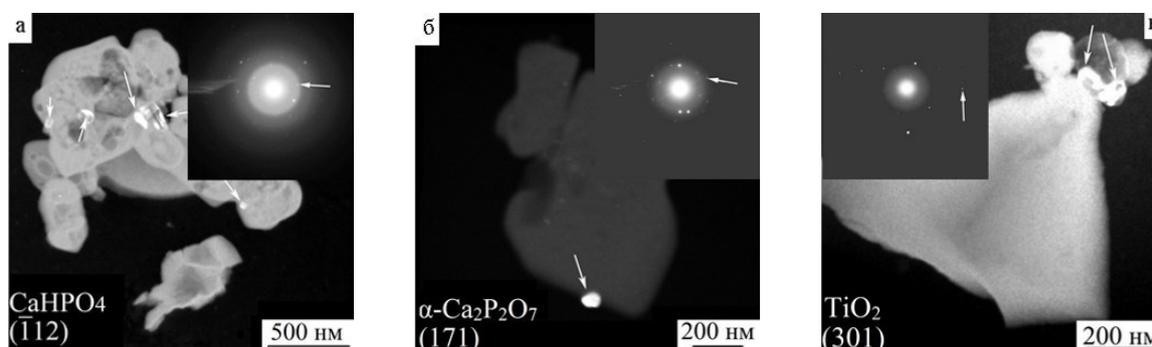


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения и МД-картины частиц МДО-покрытий (а), МДО/ИУЗ-покрытий (б) и МДО/НУЗ-покрытий (в)

Заключение. Установлено, что УЗ активация при МДО приводит к формированию аморфно-нанокристаллической микроструктуры в покрытиях с содержанием фаз CaHPO_4 , $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и TiO_2 (анатаз), а также к увеличению концентрации кислорода и уменьшению количества титана во внутренней структуре покрытий.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг., направление III.23.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han H., Wang R., Wu Y., Zhang X., Wang D., Yang Z., Su Y., Shen D., Nash P. An investigation of plasma electrolytic oxidation coatings on crevice surface of AZ31 magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 811. – P. 152010 (10).
2. Theerthagiri J., Madhavan J., Lee S. J., Choi M. Y., Ashokkumar M., Pollet B.G. Sono-electrochemistry for energy and environmental applications // Ultrasonics Sonochemistry. – 2020. – V.63. – P. 104960 (18)
3. Komarova E.G., Kazantseva E.A., Sedelnikova M.B., Sharkeev Yu.P. Influence of ultrasonic field during micro-arc oxidation on the structure and properties of calcium phosphate coatings // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1393. – P. 012098(6).

К ВОПРОСУ О ПЕРЕМЕЩЕНИИ ТОЧКИ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.А. Кичигина, А. В. Машкова, М.Р. Тергулов

Научные руководители: доценты В.В. Гусев, Л.Е. Землеруб

Самарский государственный технический университет,

Россия, г.Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100

E-mail: alexandrakich@gmail.com

TO THE QUESTION OF MOVING THE EARTH SURFACE POINT

A.A. Kichigina, A.V. Mashkova, M.R. Teregulov

Scientific Supervisors: associate professors V.V. Gusev, L.E. Zemlerub

Samara State Technical University, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244, 443100

E-mail: alexandrakich@gmail.com

***Abstract.** The article shows that the vector of the sum of the velocities of a point on the Earth's surface is constantly changing, reaching a maximum at midnight and a minimum at noon. A constant change in the velocity of a point on the Earth's surface is the cause of the appearance of a centrifugal force almost an order of magnitude greater than the forces of lunar and solar attraction, which are either added or subtracted from this vector, depending on the Sun – Earth – Moon relationship, and cause microseismic motion of the earth's crust. This change in the velocity of a point on the surface of the Earth leads to the emergence of forces that cause ocean tides, which also occur when the Moon is on the day side. The presence of a centrifugal force applied to a point on the Earth's surface, arising from a constant change in the sum of the vectors of the linear velocities of the Earth's orbit and rotation around its own axis, leads to a change in the friction force, which causes an increase in the temperature of rocks, and to a change in gravity day and night.*

Введение. Целью работы является поиск причин микросейсмического колебания (вертикального перемещения точек) земной поверхности, что является актуальной задачей для многих областей научной и практической деятельности. Наша планета третья по удаленности от Солнца. Она сформировалась около 4,55 млрд. лет назад. В процессе становления Земля приобрела форму неправильного шара и установила свою уникальную орбиту длиной более 930 млн. км. Расстояние от Земли до Солнца составляет примерно 150 млн. км [1]. Полный оборот вокруг Солнца планета Земля совершает за 365,2565 дня, двигаясь вокруг Солнца со средней скоростью $V_{\text{оциж.}}=106000$ км/час или 29,78 км/с. Неправильная форма орбиты влияет на скорость, с которой Земля движется. В Афелии скорость движения составляет 29,28 км/с, достигнув максимальной скорости в 30,28 км/св Перигелии, Земля замедляет свой ход. При более внимательном рассмотрении движения Земли по орбите астрономы учитывают дополнительные не менее важные факторы: притяжение всех небесных тел Солнечной системы, влияние других звезд, перемещение центра масс Земля – Луна при вращении Луны и Земли [2].

Материалы и методы исследования. Определим силу притяжения на Земле тела массой 1 кг Луной и Солнцем. Для расчета гравитационного воздействия Луны и Солнца воспользуемся формулой классической физики, определяющей силу F взаимного притяжения двух тел с массами M_1 и M_2 , центры масс которых находятся друг от друга на расстоянии R :

$$F = (G \times M_1 \times M_2)/R^2 \quad (1)$$

Для расчетов потребуются следующие сведения: $G = 6,67384 \cdot 10^{-11}$ - гравитационная постоянная; $M_1 = 7,35 \cdot 10^{22}$ кг - масса Луны; $R_{З-Л} = 384400$ км - среднее расстояние от Земли до Луны; $R_З = 6371$ км - средний радиус Земли; $M_2 = 1,99 \cdot 10^{30}$ кг - масса Солнца; $R_{З-С} = 149,6 \cdot 10^6$ км - среднее расстояние от Земли до Солнца. В соответствии с формулой (1), сила притяжения Луной тела массой 1 кг, находящегося в центре Земли, при расстоянии между Луной и Землей, равном его среднему значению, составляет:

$$F_L = (6,67 \cdot 10^{-11} \cdot 7,35 \cdot 10^{22} \cdot 1)/(384400000^2) = 0,0000332$$

всего 33,2 мкН, а градиент силы лунного притяжения при перемещении тела массой 1 кг из центра Земли на её поверхность составит 1,11 Н. Рассчитаем силу притяжения тела массой 1 кг, находящегося в центре Земли, Солнцем (также для среднего расстояния):

$$F_C = (6,67 \cdot 10^{-11} \cdot 1,99 \cdot 10^{30} \cdot 1)/(149600000000^2) = 0,0060$$

6000 мкН, т.е. почти в 200 раз больше силы притяжения Луной, а градиент силы солнечного притяжения при перемещении тела массой 1 кг из центра Земли на её поверхность составит 0,51 Н, что почти в 2 раза меньше лунного [3].

Земля совершает обороты вокруг своей оси с запада на восток. Угол вращения составляет 15 градусов в час и в любой точке Земли одинаков. Линейная скорость оборотов по всей территории планеты неодинакова. На полюсах $V_{вращ.} = 0$ и по мере приближения к экватору увеличивается. На экваторе окружность Земли составляет 40 075,16 км на полюсах 40 008 км. Земля делает полный оборот за 23 часа и 57 минут = 86220 с, следовательно, скорость движения точки на экваторе $V_{вращ.} = 0,465$ км/с [4]. В связи с вращением Земли существует отклонение любых движущихся потоков от параллельных линий. Примеров данного вращения много - от вихрей и водоворотов до воронок в домашнем умывальнике. С увеличением широты на север и на юг скорость снижается ина 55° с.ш. (широта Москвы) она уже почти в 2 раза меньше и равна 0,26 км/с. Скорость движения с каждым годом уменьшается на 3 миллисекунды. Создается эффект трения и планета незначительно замедляет ход.

Результаты. На рисунке 1 видно, что скорость точки на поверхности Земли от вращения днём будет вычитаться из скорости движения по орбите: $V_{день} = V_{движ.} - V_{вращ.}$, ночью будет происходить сложение векторов этих двух скоростей: $V_{ночь} = V_{движ.} + V_{вращ.}$

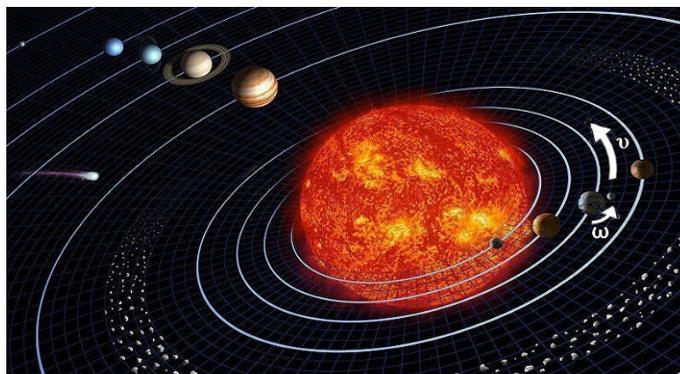


Рис. 1. Движение небесных тел солнечной системы

Направление суммарного вектора скорости движения точки на поверхности Земли непрерывно будет меняться, достигая максимума в полночь и минимума в полдень.

$$V_{\text{полночь}} = 29,780 \text{ км/с} + 0,465 \text{ км/с} = 30,245 \text{ км/с}, V_{\text{полдень}} = 29,780 \text{ км/с} - 0,465 \text{ км/с} = 29,315 \text{ км/с}.$$

В 6 часов утра и в 18 часов вечера суммарный вектор скорости движения точки на экваторе Земли равен $V_{\text{движ.}}$. Для определения центробежной силы действующей на тело массой 1 кг, воспользуемся вторым законом Ньютона и формулой определения центростремительного ускорения:

$$F_{\text{цс}} = m \cdot a_{\text{цс}} = m \frac{V^2}{R} \quad (2)$$

где V – значение суммарного вектора линейной скорости движения точки на поверхности Земли, R – средний радиус Земли - 6371 км. Значение центробежного ускорения определим по формуле (2):

$$F_{\text{цб(полночь)}} = 1 \cdot \frac{30,245^2}{6371} = 143,581 \text{ Н}, \quad F_{\text{цб(полдень)}} = 1 \cdot \frac{29,315^2}{6371} = 134,887 \text{ Н},$$

Таким образом, градиент центробежной силы действующей на тело массой 1 кг на поверхности земли, возникающей от вращения Земли вокруг собственной оси и солнца, составляет:

$$\Delta F_{\text{н-д}} = 143,581 - 134,887 = 8,694 = 8,7 \text{ Н}$$

Заключение. Вектор суммы скоростей точки на поверхности Земли постоянно меняется, достигая максимума в полночь и минимума в полдень. Постоянное изменение скорости точки поверхности Земли является причиной появления градиента центробежной силы по величине почти на порядок превышающей градиенты силы лунного и солнечного притяжения, которые, то добавляются, то вычитаются из этого вектора, в зависимости от взаимоположения Солнца – Земля - Луна, вызывая микросейсмическое движение земной коры [5]. Это изменение скорости точки поверхности Земли приводит к появлению сил, являющихся основной причиной океанических приливов и отливов, которые происходят и тогда, когда Луна находится на дневной стороне [6]. Наличие центробежной силы, в точке поверхности Земли, возникающей от постоянного изменения суммы векторов скоростей движения Земли, по орбите и вращения вокруг собственной оси, приводит к изменению сил трения, являющихся причиной повышения температуры горных пород и к изменению силы тяжести днём и ночью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононович Э.В., Мороз В.И. Общий курс астрономии: Учебное пособие / Под ред. В. В. Иванова. М.: Едиториал УРСС, 2001. – 544 с.
2. Вулард Э., Теория вращения Земли вокруг центра масс, пер. с англ., М., 1963.
3. О Луне, лунных календарях и живой природе Janto 2015-2016. [Электронный ресурс]. –: <http://janto.ru/repository/006/03.html> (дата обращения: 30.03.20120).
4. Манк У., Макдональд Г., Вращение Земли, пер. с англ., М., 1964.
5. Любушин А.А. Микросейсмический шум в минутном диапазоне периодов: свойства и возможные прогностические признаки // Физика Земли. – 2008. – № 4. – С.17–34.
6. Дробышев М.Н., Конешов В.Н. Оценка величины вертикального движения точки на земной поверхности по геофизическим данным // Сейсмические приборы. – 2015. – Т. 51., № 4. – С.22-28.

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ В ВИДЕ КРУПНЫХ БЛОКОВ ИЗ
ГЦК-МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

Е.О. Княжев¹, А.О. Панфилов¹, Т.А. Калашникова¹

Научный руководитель: к.т.н. А.В. Чумаевский²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: zhenya4825@gmail.com

**FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF SAMPLES IN THE FORM OF LARGE BLOCKS
FROM FCC METALS AT ELECTRON BEAM ADDITIVE WIRE TECHNOLOGY**

E.O. Knyazhev¹, A.O. Panfilov¹, T.A. Kalashnikova¹

Scientific Supervisor: Dr. A.V. Chumaevskii²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave. 2/4, 634055

E-mail: zhenya4825@gmail.com

***Abstract.** This paper presents a study of the structure of samples made by electron beam 3D printing from copper M1 and aluminum alloy AlMg5. The presence of a dendritic structure typical of this method was revealed, as well as the presence of pores, cracks and other defects that occurred during printing.*

Введение. Аддитивные технологии позволяют создавать изделия необычной и сложной формы с возможностью экономии материала, требуемого для создания деталей, или с сокращением времени производства изделий путем минимизации последующих механических обработок. Металлические изделия не являются исключением, в данном направлении ведутся работы, например, по печати изделий из титана [1-3], кобальта [4], сталей [5, 6]. Важной составляющей создания аддитивных материалов является выбор параметров процесса получения, так как они влияют на качество получаемой продукции. Но, подбор режима изготовления может не повлиять на улучшения качеств полученных материалов, так как отдельные дефекты при печати могут быть устранимы не полностью, или неустраняемы вовсе. Исправить данную проблему можно путем обработки материалов, например, методом фрикционной перемешивающей обработки. Этот способ позволяет избавиться от пор и трещин, при этом структура и свойства материала зависят от направления обработки и находятся на уровне прочностных свойств листового проката [7]. Целью настоящей работы является анализ исправимых и неисправимых дефектов в образцах в виде крупных блоков, изготовленных методом электронно-лучевой 3D-печати М1 и АМг5.

Материалы и методы исследования. Методом электронно-лучевой аддитивной проволочной технологии были получены образцы на лабораторной экспериментальной установке (рис. 1, а). Для 3D-печати образцов были выбраны медная проволока марки М1 диаметром 1 мм, которая наносилась на

медную подложку (М1) толщиной 5 мм, и проволока из сплава алюминия марки АМг5 диаметром 1,2 мм, наплавляемая на подложку из аналогичного сплава толщиной 8 мм.

Печать проводили в вакуумной камере на подложке, закрепленной на подвижном водоохлаждаемом столе. Электронный луч направлялся на подложку, формируя ванну расплава, в которой плавится исходный материал проволоки. Таким образом было выращено два крупных блока: алюминиевые аддитивные слои были нанесены на алюминиевую подложку; медные аддитивные слои – на медной подложке.

Для металлографических исследований макроструктуры были вырезаны образцы, представляющие из себя поперечные сечения блоков, с помощью электроэрозионного станка ДК7750 (рис.1-б). Перед микроструктурным анализом проводили шлифовку образцов и полировку на алмазной пасте. Для выявления структуры осуществляли химическое травление образцов. Металлографические исследования структуры образцов проводили с помощью конфокального микроскопа OLYMPUS LEXT OLS4100.

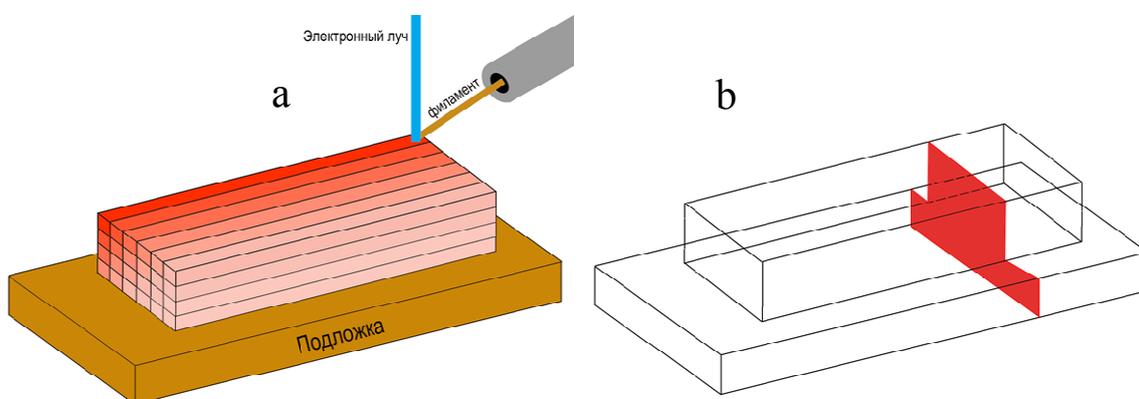


Рис. 1. Схема электронно-лучевой 3D-печати (а) и схема вырезки металлографических шлифов из крупного блока (б)

Результаты и их обсуждение. На рисунке 2, а приведено металлографическое изображение медного образца в поперечном сечении. Структура образца имеет выраженное крупнокристаллическое строение, обусловлено направленным ростом дендритов в процессе послойного нанесения. Рост дендритов наблюдается от подложки к верхней части образца в центре, с наклоном зерен под углом к подложке по краям блоков. В нижней части напечатанного материала характерно наличие мелкокристаллической зеренной структуры, образующейся до выравнивания температурного градиента. Также можно обратить внимание на большое количество дефектов: пор и расслоений различных размеров в самом образце, и на границе между образцом и подложкой.

Структура алюминиевого образца отличается от медного. (рис. 2, б). На рисунке представлен образец, с существенным отклонением параметров процесса печати от оптимальных значений. Вся структура медного образца пронизана зернами, образованными ростом дендритов при печати, в то время как в алюминиевом образце структура проявляется больше в разделении на отдельные слои, образованные при печати. В образце так же присутствуют поры, которые в отличие от медных имеют большие размеры. Для образца характерно нарушение при печати, обуславливающее незаполнение объема образца, обусловленное нерастекаемостью материала в виду нарушения параметров процесса, в результате чего в средней части блока наблюдается рост отдельных вертикальных «стенок».

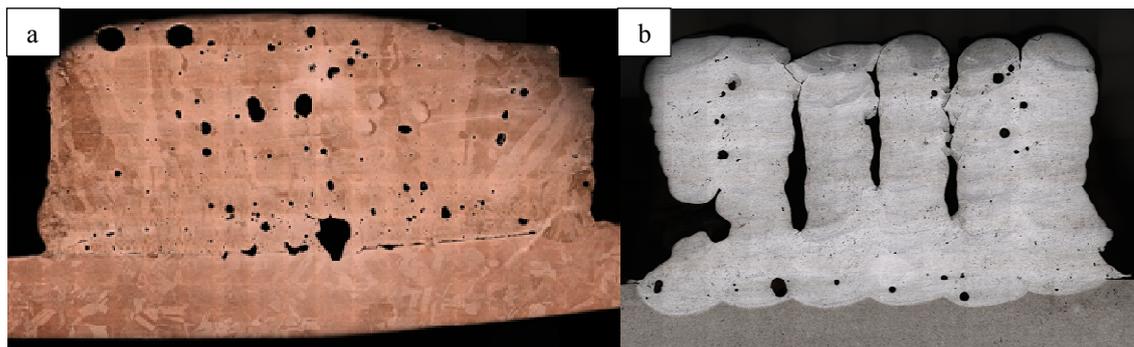


Рис. 2. Структура поперечного сечения крупного блока из меди М1 (а) и алюминия АМ25 (б), полученного электронно-лучевым методом

Заключение. Проведенные исследования показывают, что в образцах, получаемых при формировании изделий методом проволоочной аддитивной электронно-лучевой технологии происходит формирование дефектов различного структурно-масштабного уровня. При этом, образования дефектов одного типа, например, крупных несплошностей в алюминиевых сплавах, возможно избежать путем регулирования параметров процесса печати. Образование дефектов в виде пор в структуре меди или алюминиевого сплава полностью избежать практически невозможно, что делает перспективным применение постобработок, например, фрикционной перемешивающей обработки, для удаления пор после печати.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект III.23.2.11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калашников К.Н., Чумаевский А.В., Калашникова Т.А. Влияние технологических режимов получения образцов из титанового сплава методом электронно-лучевого аддитивного производства на их структуру и механические свойства // Международная конференция "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций": тезисы докладов. – Томск, 2019. – 495 с.
2. Wang X., Chou K. Effect of support structures on Ti-6Al-4V overhang parts fabricated by powder bed fusion electron beam additive manufacturing // Journal of Materials Processing Technology – 2018. – V. 257. – P. 65-78.
3. Sahoo S., Chou K. Phase-field simulation of microstructure evolution of Ti-6Al-4V in electron beam additive manufacturing process // Additive Manufacturing. – 2016. – V. 9. – P. 14-24.
4. Almanza E., Perez M.J., Rodriguez N.A., Murr L.E. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting // Journal of Materials Research and Technology. – 2017. – V. 6, Issue 3. – P. 251-257.
5. Wanjara P., Brocju M., Jahazi M. Electron beam freeform of stainless steel using solid wire feed // Materials and Design. – 2007. – № 28. – pp. 2278-2286.
6. Koptyug A. et all Compositionally-tailored steel-based materials manufactured by electron beam melting using blended pre-alloyed powders // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – V. 771. – 11 p.
7. Калашникова Т.А и др. Закономерности формирования материалов с композитной структурой с использованием аддитивной электронно-лучевой технологии, сварки трением с перемешиванием и фрикционной перемешивающей обработки // Обработка металлов. – 2019. – Т.21, №4. – С. 94-112.

ПРАВИЛО ВЕГАРДА-ЗЕНА. СВЕРХСТРУКТУРНОЕ СЖАТИЕ

И.О. Коробейников, Н.О. Солоницина, И.А. Рахманова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ю.С. Саркисов

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: ir9039508837@yandex.ru**VEGARD- ZEN LAW. SUPERSTRUCTURE COMPRESSION**

I.O. Korobeynikov, N.O. Solonitsina, I.A. Rahmanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.S. Sarkisov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: ir9039508837@yandex.ru

***Abstract.** The paper focuses on the formation of metallic compounds depending on the relation between several atom parameters among which is the size factor. The analysis of the binary compounds of intermetallic alloys with the simple stoichiometric compounds of A_3B is presented in this paper. The block diagrams are plotted for various structures depending on the $\Delta\Omega/\Omega$ size factor. Close-packed lattice structures are investigated here in.*

Введение. Согласно закону Вегарда период решетки твердого раствора из двух компонентов с одинаковой или близкой структурой и периодами a_1 и a_2 должен линейно изменяться в зависимости от концентрации этих компонентов x_1 и x_2 , выраженных в атомных долях [1]

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2 \quad (1)$$

Зен сформулировал правило аддитивности атомных объемов для идеальных твердых растворов относительно изменения объема [2]:

$$\Omega = C_A \Omega_A + C_B \Omega_B \quad (2)$$

Здесь C_A , C_B , Ω_A и Ω_B – концентрации и атомные объемы чистых компонентов соответственно. Под атомным объемом понимается доля объема элементарной ячейки, приходящаяся на один атом. Атомные объемы чистых металлов Ω , вычисленные таким образом, менее всего зависят от типа кристаллической решетки. В частности показано [3], что атомные объемы одного и того же элемента в ГЦК и ОЦК модификации при одной температуре почти равны. Атомный объем чистых металлов Ω является более универсальной характеристикой относительно параметров электронных ячеек чистых металлов и может быть использован для анализа свойств соединений, образованных элементами, обладающих разными кристаллическими структурами. Этот подход был успешно применен нами в работах при анализе бинарных соединений на основе Ti-Ni [4]. Закон Зена выполняется так же редко, как правило Вегарда, но пользуется большой популярностью. Ни одна из моделей даже зная отклонения не предсказывает с точностью более 60%. Это заставляет думать, что главные факторы, ответственные за отклонение от закона Зена еще не выявлены. Юм - Розери и Рейнор [5] отметили, что экспериментально определенные значения средних объемов, приходящихся на один атом в структуре твердого раствора $CdMg$ меньше, чем рассчитанные по правилу аддитивности.

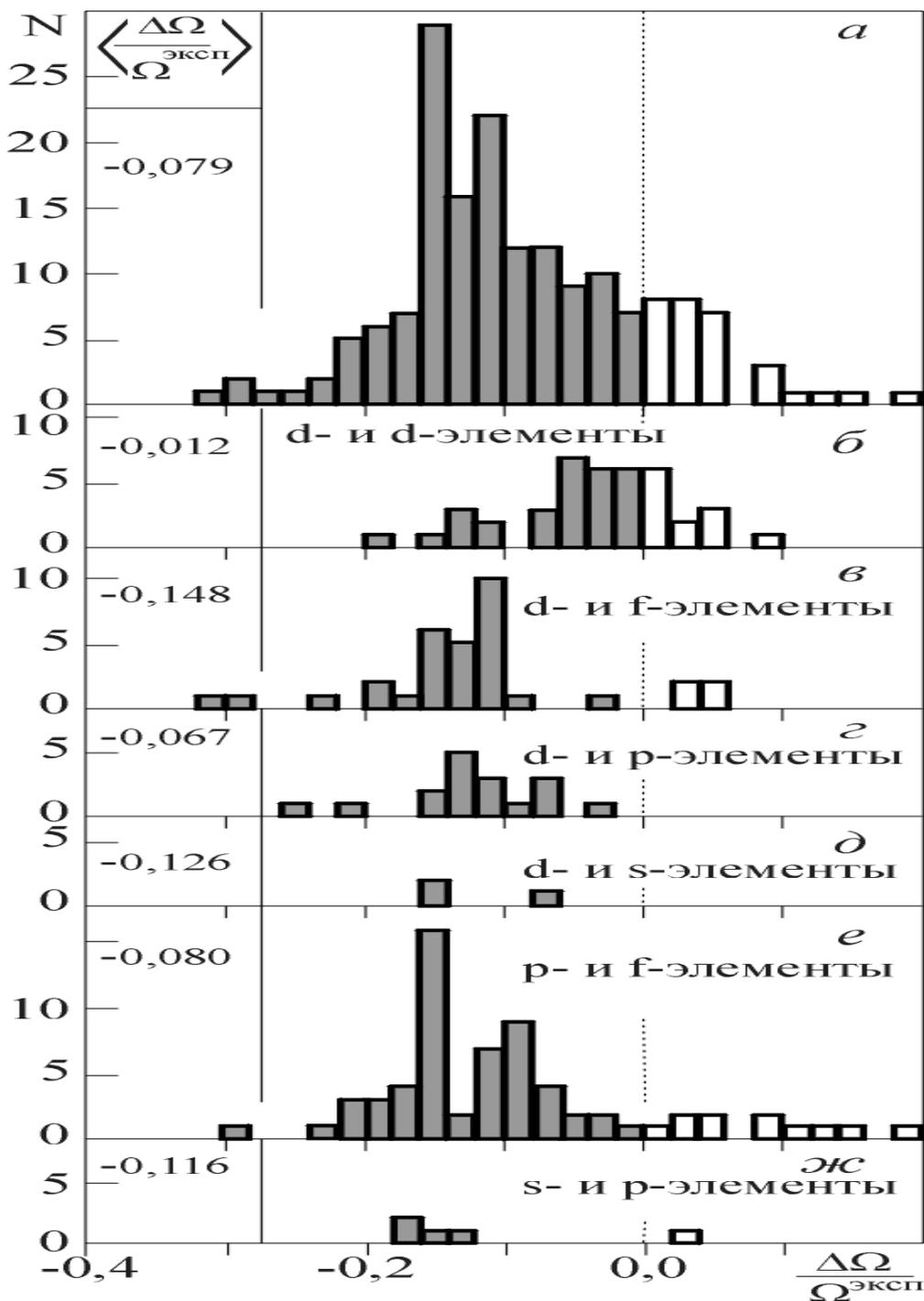


Рис. 1. Статистическая диаграмма распределения сплавов с $L1_2$ структурами от относительного сверхструктурного сжатия: а – для всех сплавов с $L1_2$ структурой; б, в, г, д, е, ж – для сплавов с $L1_2$ структурой с учетом их электронной конфигурации. В колонке слева даны средние значения относительной величины сверхструктурного сжатия

Массальский и Кинг [6] показали в многочисленных бинарных фазах системы $CuZn$ существование отрицательного отклонения от аддитивного атомного объема. Позднее отрицательные отклонения от правила Зена обнаружены в сицилидах (6-16%). Для большинства упорядоченных фаз также наблюдали, отрицательное отклонение от правила Зена [5], и величина получила название «сверхструктурное сжатие».

$$\Delta\Omega = \Omega_i^{\text{эксп}} - \Omega_i^{\text{теор}} < 0 \quad (3)$$

Сверхструктурное сжатие является неконфигурационным эффектом, играющее значительную роль в стабилизации упорядоченных и промежуточных фаз за счет выигрыша в объемной энергии. Существует взаимосвязь между величиной сверхструктурного сжатия и факторами Юм – Розери [5]

Экспериментальная часть. Для удобства графического представления и дальнейшего анализа выполнимости правила Зена по отдельным элементам – растворителями и элементам изоэлектронных подгрупп в целом формулу (2) можно представить в виде

$$\frac{\Omega_i}{\Omega_B} = \frac{C_A \Omega_A}{\Omega_B} + C_B$$

Также можно использовать относительную величину «сверхструктурного сжатия»:

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega^{\text{эксп}}} = \frac{\Omega^{\text{эксп}} - \Omega^{\text{теор}}}{\Omega^{\text{эксп}}} = 1 - \frac{\Omega^{\text{теор}}}{\Omega^{\text{эксп}}}$$

Для сплавов с L1₂ структурой статистические диаграммы от относительного сверхструктурного сжатия приведены на рис. 1. Видно, что распределение от сверхструктурного сжатия в сплавах со структурой L1₂ имеет полимодальный характер и распространяется на широкий спектр значений от 0,4 до +0,2. Основная масса сплавов с L1₂ структурой испытывает сверхструктурное сжатие, и среднее значение относительного сверхструктурного сжатия приходится на величину порядка 0,08. Причем сплавов, в которых наблюдается сверхструктурное расширение значительно меньше, и основной вклад в их существование дают сплавы, состоящие только из d-элементов или p- и f-элементов.

Заключение. Структура L1₂ имеет высокое значение относительного сверхструктурного сжатия с наибольшим значением –0,18 и средним значением ≈–0,08, отклонение от закона Зена в этих структурах является значительным. Основной вклад дают сплавы, состоящие только из d-элементов или p- и f-элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов//Теория фаз в сплавах. – М.: Металлургия, 1961. – 199 с.
2. Zen E. Validaty of «Vegard Law»// J. Mineralogist Soc. America. – V.41, №5-6. – P. 523-524..
3. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир. 1977. – Ч.1. – 420 с.
4. Клопотов А.А., Ясенчук Ю.Ф., Абзаев Ю.А. и др. Система NiTi. Кристаллогеометрические особенности. // Изв ВУЗов. Физика. 2008. – №3.
5. Юм-Розерн В., Рейнор Г. Структура металлов и их сплавов. - М.: Металлургиздат. 1959. – 391 с.
6. Массальский Т.В. Физическое металловедение-М.: Мир. 1968. – С. 144-214.

**АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ
И ДИАГНОСТИКИ ИХ РАЗРУШЕНИЯ**

Е.Д. Кузьминов

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А. Р. Шугуров
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: evgenij_kuzminov00@mail.ru

**ANALYSIS OF OPTICAL IMAGES OF THE FRICTION SURFACES OF CERAMIC COATINGS
BASED ON Ti-Al-N FOR THE ASSESSMENT OF ACCUMULATION OF DAMAGE
AND DIAGNOSTICS OF THEIR DESTRUCTION**

E.D. Kuzminov

Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky av. 2/4, 634055
E-mail: evgenij_kuzminov00@mail.ru

***Abstract.** The processes of damage accumulation and failure of ceramic coatings based on the Ti-Al-N system deposited by magnetron sputtering were studied during tribological tests under dry friction. For a quantitative assessment of damage to friction surfaces, fractal analysis, Fourier- and wavelet-analyses of their images obtained using optical microscopy were performed. It was shown that the numerical characteristics obtained by spectral analysis methods show an unambiguous correlation with the wear rate of the coatings at the steady-wear stage. At the same time, the determination of fractal dimension allows one to evaluate the dynamics of damage accumulation only at the running-in stage.*

Введение. Твердые керамические покрытия широко используются в различных отраслях промышленности для защиты деталей и механизмов, работающих в условиях сильных фрикционных нагрузок [1]. Поэтому одним из наиболее важных требований, предъявляемых к подобным покрытиям, является их высокая износостойкость. Для разработки способов ее дальнейшего улучшения, а также прогнозирования надежности и долговечности покрытий необходимы детальные исследования процессов их изнашивания, обеспечивающие информацию о динамике накопления в них повреждений. Перспективным направлением решения этой проблемы является развитие методов обработки и анализа изображений поверхностей трения, которые дают возможность проводить детальное изучение изменений их топографии в процессе трибологических испытаний и обеспечивают количественные параметры для диагностики степени их поврежденности. Наиболее эффективными среди подобных методов на сегодняшний день являются фрактальный анализ, Фурье-анализ и вейвлет-анализ [2]. Ранее была продемонстрирована высокая эффективность этих методов при количественном описании эволюции топографии поверхности твердых тел при механическом нагружении [3], трибологических испытаниях [4], а также при пропускании электрического тока высокой плотности [5]. Целью данной работы являлось тестирование и сравнение эффективности методик численного анализа оптических

изображений поверхностей трения тонких керамических покрытий на основе системы Ti-Al-N для оценки степени их поврежденности.

Экспериментальная часть. Покрытия Ti-Al-N и Ti-Al-Ta-N наносили на титановые и стальные (12X18H10T) подложки методом реактивного магнетронного распыления в среде из смеси газов аргона и азота. Толщина покрытий составила 3,0 мкм. Механические характеристики покрытий были исследованы методом наноиндентирования с помощью нанотвердомера NanoTest. Трибологические испытания проводили на установке УМТ-1 в условиях сухого трения по схеме «шар-по-диск». Оценку износа покрытий выполняли путем анализа профилей поперечного сечения дорожек трения с помощью интерференционного профилометра NewView 6200. Морфологию поверхностей трения исследовали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа ZeissAxiovert 40 MAT.

Для количественной аттестации изменений топографии поверхностей покрытий в процессе трибологических испытаний были использованы фрактальный анализ, Фурье- и вейвлет-анализоптических изображений размером 300×300 мкм с разрешением 512×512 точек. Фрактальную размерность D_f определяли методом пирамид. Фурье-анализ изображений проводили путем расчета дискретного Фурье-образа и вычисления дискретного значения спектральной плотности мощности (СПМ). Вейвлет-анализ поверхностей трения выполняли с использованием фильтра Добеши второго порядка по алгоритму Малла. Для каждого изображения были определены дискретные значения средней энергии E_{xy} и меры локальной перемежаемости C_{wxy} .

Результаты. Показано, что наиболее высокими значениями твердости H и приведенного модуля упругости E^* характеризуется покрытие Ti-Al-N на стальной подложке (30,4 ГПа и 308 ГПа), а самыми низкими – покрытие Ti-Al-N на титановой подложке (23,4 ГПа и 279 ГПа). При этом покрытия Ti-Al-N и Ti-Al-Ta-N, нанесенные на стальную подложку, характеризуются близкими значениями как H/E^* (0,099 и 0,101), так и H^3/E^{*2} (0,296 ГПа и 0,294 ГПа). В то же время у покрытия Ti-Al-N на титановой подложке отношения H/E^* и H^3/E^{*2} снижаются на ~15 % и ~45 % соответственно (0,084 и 0,165 ГПа).

Установлено, что процесс разрушения всех исследованных покрытий носит преимущественно абразивный характер. Изнашивание покрытий Ti-Al-N на титановой подложке происходит после 12500 циклов, тогда как полный износ покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-Ta-N на стальной подложке достигается после 16000 и 17500 циклов испытаний соответственно. Таким образом, покрытие Ti-Al-N на титановой подложке характеризуется самой высокой интенсивностью изнашивания $I=1,517 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н м), тогда как у покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-Ta-N на стальной подложке величина этого параметра составляет $1,186 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н м) и $1,084 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н м) соответственно.

Показано, что на стадии приработки происходит резкий рост фрактальной размерности поверхностей трения всех исследуемых покрытий, обусловленный повышением шероховатости дорожки трения и увеличением ее относительной площади на изображении. При этом наиболее высокое значение $D_f = 2,73$ достигается у покрытий Ti-Al-N на титановой подложке, у которых имеет место самый интенсивный вынос продуктов износа за пределы дорожки трения и, как следствие, рост размеров области с развитой шероховатостью поверхности. На стадии установившегося износа топография поверхностей трения исследованных покрытий практически не изменяется, вследствие чего фрактальная размерность также остается примерно постоянной. Наступление стадии катастрофического износа, которая ярко выражена в случае покрытий на титановой подложке, вызывает резкое падение

фрактальной размерности. Причиной этого является отслоение и скалывание крупных фрагментов покрытия, и обнажение поверхности подложки, характеризующейся низкой шероховатостью. В то же время у покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-Ta-N на стальной подложке даже после их полного изнашивания на локальных участках поверхностей трения топография последних практически не изменяется. Поэтому величина фрактальной размерности также остается постоянной, что не позволяет использовать ее для диагностики разрушения.

Общий характер зависимости спектральной плотности мощности, а также энергетических характеристик вейвлет-спектров от длительности трибологических испытаний для всех исследованных покрытий на основе Ti-Al-N аналогичен вышеописанной зависимости их фрактальной размерности. На начальном этапе испытаний происходит рост данных параметров, после чего у покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-Ta-N на стальной подложке они остаются примерно постоянными до конца испытаний. Диагностировать наступление стадии пред разрушения удастся лишь у покрытий на ситалловой подложке. В то же время, в отличие от фрактальной размерности, СПМ, E_{xy} и C_{wxy} продемонстрировали хорошую корреляцию с интенсивностью изнашивания покрытий на стадии установившегося износа, что позволяет использовать их в качестве количественной меры скорости накопления повреждений в покрытиях на данной стадии.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что изнашивание покрытий на основе системы Ti-Al-N преимущественно носит абразивный характер. Показано, что спектральная плотность мощности, энергия вейвлет-спектра и фрактальная размерность позволили диагностировать наступление стадии предразрушения только у покрытий Ti-Al-N на ситалловой подложке. В то же время Фурье- и вейвлет-анализ обеспечили количественную аттестацию скорости накопления повреждений и разрушения всех исследованных покрытий на стадии установившегося износа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perea D., Bejarano G. Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 381. – P. 125095.
2. Астафьева Н.М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения // УФН. – 1996. – Т. 166., №. 11. – С. 1145-1170
3. Syryamkin V.I., Glushkov G.S., Borodin V.A., Zhdanov D.S. Integrated optoacoustic-television methods for the nondestructive testing of solid nanomaterials // Russ. J. Nondestr. Test. – 2011. – V. 47., No. 11. – P. 754-764.
4. Bhat N.N., Kumari K., Dutta S., Pal S.K., Pal S. Friction stir weld classification by applying wavelet analysis and support vector machine on weld surface images // J. Manuf. Process. – 2015. – V. 20. – P. 274-281.
5. Panin A.V., Shugurov A.R., Schreiber J. Fractal analysis of electromigration-induced changes of surface topography in Au conductor lines // Surf. Sci. – 2003. – V. 524., No. 1 – 3. – P. 191-198.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРУЕМОГО СОСТОЯНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО
СПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ПРОДОЛЬНОЙ ПРОКАТКИ**А.Г. Кушнарёв

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А. Козулин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kushnarev97@gmail.com

**SIMULATION OF THE STRESS-STRAIN STATE OF AN ALUMINUM ALLOY DURING
LONGITUDINAL ROLLING**A.G. Kushnaryov.

Scientific Supervisor: PhD A.A. Kozulin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kushnarev97@gmail.com

***Abstract.** In the work, plastic deformations were simulated according to the longitudinal rolling scheme; for the process of modeling the physical and mechanical properties, the Johnson-Cook equation parameters were used. The study of physical and mechanical properties by numerical simulation by the finite element method is presented. Evaluation of the results showed that the distribution of stresses throughout the region of the sample is uniform. A stress concentrator is formed in the initial region of the sample, which subsequently leads to the appearance and growth of a main crack. Numerical modeling also showed the effectiveness of the selected processing method for obtaining enhanced physical and mechanical properties in an aluminum alloy.*

Введение. Одной из основных задач современного материаловедения является получение высокопрочных материалов с повышенными прочностными и технологическими характеристиками. Наиболее перспективным методом получения ультрамелкозернистой структуры материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [1, 2]. Интенсивная пластическая деформация – это сложный физико-химический процесс, при котором, изменяя форму и структуру исходного состояния, он меняет свои физико-химические и механические свойства. Целью проката служит улучшение физико-механических свойств материала, а также получение образца определенной формы, размеров. Пластическая деформация сплавов алюминия происходит между двумя приводными рабочими валками с разным направлением вращения, установленными на определенном расстоянии и непосредственно в осевом направлении друг к другу, перпендикулярном направлению прокатки. Прокатка представляет собой большой интерес в области создания листового проката из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов.

Цель данного исследования заключалась в создании физико-математической модели, адекватно описывающего напряженно деформируемое состояние легких алюминиевых сплавов после реализации метода продольной прокатки. Проверка результатов моделирования и изучение структуры и свойств полученных горячекатаных полуфабрикатов.

Материал и методы исследования. Материалом для исследования выбран легкий алюминиевый сплав 1560, он является самым прочным сплавом из термически неупрочняемых сплавов, обладает

хорошими свойствами в сварных конструкциях и хорошей коррозионной стойкостью [3]. Имеет высокую пластичность и способность к формовке в отожженном состоянии. В качестве модели описывающей деформационное поведение материала была выбрана модель Джонсона-Кука с учетом критериев разрушения [4]. Данная модель широко используется благодаря простому и стабильному численному алгоритму, и быстрому времени анализа. В этой модели при нагружении материал движется с линейным модулем упругости, затем с моделью описывается уравнение Джонсона-Кука учитывающая скоростной отклик вращающихся валков. Процесс прокатки представляет собой прохождение призматического образца через валки расположенные друг от друга на определенном расстоянии со скоростью вращения 24 об/мин.

Результаты. В ходе испытания на одноосное сжатие были получены соответствующие значения модели определяющих уравнений Джонсона-Кука. На основе полученных экспериментальных данных проведено моделирование условий продольного проката. С дальнейшим созданием физико-математической модели, описывающей нелинейное поведение материала с учетом температурного и скоростного эффектов в простом и сложном напряженном состоянии. Константы определяющих уравнений.

Таблица 1

Значения параметров определяющих уравнений

Константа	A, МПа	B, МПа	n	C	m
	165	385	0.6	0.019	0.659
Модель разрушения	D1	D2	D3	D4	D5
	0.356	0.583	-3.369	0.1	16.8

Задача решалась методом конечных элементов с использованием динамического решателя ANSYS/LS-DYNA с учетом уравнений стандартной механики сплошных сред. В ходе решения задачи моделировалось два валка определенные как недеформируемые тела, и подложки которая способствовала подаче образца в валки. Одной из проблем в ходе решения была проблема потеря устойчивости заготовки в валках. Данная проблема была решена при помощи задания искусственных ограничений в виде добавления фиксирующих поддержек в модель. Скорость подачи заготовки в образец в 1.5 раза меньше чем скорость вращения валков. В результате чего происходит сжатие заготовки и затягивание ее в валки. Стоит отметить что была проведена процедура сеточной сходимости для выявления наиболее достоверных результатов.

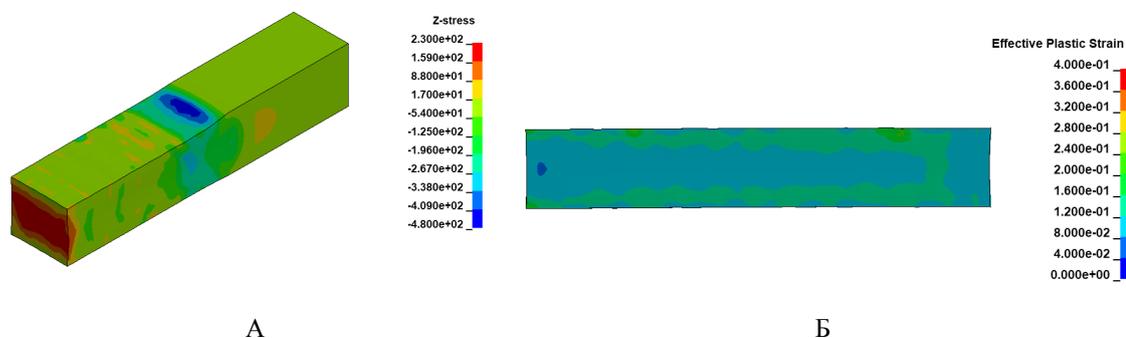


Рис. 1. Заготовка при прохождении процесса прокатки. А – распределения нормальных напряжений относительно высоте заготовки. Б – накопление пластических деформаций

Заключение. Был проведен вычислительный эксперимент по созданию физико-механической модели легкого алюминиевого сплава АМгб, описывающая нелинейное поведение материала, моделированием процесса одноосной прокатки,

Результаты, полученные в ходе численного моделирования, показывают, что остаточная деформация, распределяется равномерно по большей области всего образца по этим значениям напряжений, можно судить о степени деформации образцов проката. Одной из важных целей моделирования является построение модели разрушения образца. Оценка нормальных напряжений относительно оси Y показывает, что в начале образца происходит образование большой концентрации напряжений равной 180 МПа. При этом значении напряжений происходит появление магистральной трещины вдоль всего образца.

Созданная модель моделирования может быть использована для прочностных расчетов процесса прокатки и изучению проката исследуемого класса материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайловская А.В., Рязанцева М.А., Головин И.С., Портной В.К. Влияние микродобавок магния и цинка в алюминии на разупрочнение при нагреве холоднокатаных листов // Физика металлов и металловедение. – 2012. – №8. – С. 837–845.
2. Горбунов Ю. А., Применение изделий из алюминиевых сплавов при изготовлении и ремонте наземного и водного транспорта в Российской Федерации // Технология легких сплавов. – 2015. – №1. – С. 87-92.
3. Скрипняк Е.Г., Скрипняк Н.В., Козулин А.А., Скрипняк В.А. Моделирование влияния наноструктурированного поверхностного слоя на механическое поведение алюминиевых и магниевых сплавов при динамических воздействиях // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53., № 12-2. – С. 235-242.
4. Некрасова В.С., Козулин А.А., Сухоярский М.А., Скрипняк Н.В. Численное решение задачи определения деформации и разрушения легких листовых сплавов при динамических испытаниях // Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики. Серия физико-математическая. – 2012. – С. 119-122.

**НАКОПЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ
ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ХРОМОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ, СФОРМИРОВАННЫМИ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ**

А. Ломыгин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lomyginanton141@gmail.com

**ACCUMULATION AND DISTRIBUTION OF HYDROGEN DURING GAS PHASE HYDROGENING
OF ZIRCONIUM ALLOY E110 WITH CHROME COATINGS FORMED AT DIFFERENT MODES**

A. Lomygin

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD V.N. Kudiiarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lomyginanton141@gmail.com

***Abstract.** Current trends in the development of mankind require more and more electricity to maintain the pace of economic and scientific development. One of the most environmentally friendly ways of generating electricity is the use of nuclear power plants (NPPs). Due to the high impacts on structural materials of the active zones of nuclear power plants, uncontrolled degradation of the material of the active zone occurs. One way to increase the durability of the fuel shells during a LOCA accident is to apply chrome coatings to the fuel shells. This study is aimed at investigating the dependence of the conditions for the formation of chromium coatings on the E110 zirconium alloy by hydrogenating chromium coatings from a hydrogen medium on an automated Gas Reaction Controller complex and studying the hydrogen distribution using a GD – Profiler 2 glow discharge spectrometer.*

Введение. После аварии на АЭС «Фукусима» в 2011 году стали расширяться международные исследования и разработки (НИОКР) направлены на усовершенствование конструкционных материалов активных зон ядерных реакторов [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. К настоящему времени возможно выделить несколько путей развития, целью которых является предотвращение окисления оболочек циркониевых сплавов: создание абсолютно нового конструкционного материала для активной зоны ядерного реактора или улучшение механических и антикоррозионных свойств уже существующих конструкционных материалов на базе циркония. Одним из способов повышения стойкости топливных оболочек во время аварии с потерей теплоносителя (LOCA) является нанесение на топливные оболочки хромовых покрытий.

Следовательно, целью данной работы является исследование стойкости хромовых покрытия к наводороживанию методом оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда (ОЭС–ТР).

Материалы и методы. Хромовые покрытия осаждались на подложку из циркониевого сплава Э110 с использованием классической конструкции магнетронного диода (DM) и с использованием магнетрона с «горячей» мишенью (НМ). Для анализа химического состава покрытий и распределения

слоев был использован спектрометр тлеющего разряда GD-Profilер 2. ОЭС-ТР - это метод имеющий высокое глубинное разрешение и низкий предел обнаружения химических элементов [2]. Наводораживание покрытий хрома осуществлялось из среды водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (GRC). Температура наводораживания составляла 360 ± 2 °С. Давление водорода в камере составляло 2 атмосферы и поддерживалось постоянным, время наводораживания составляла 60 минут.

Результаты. В результате были получены кривые сорбции водорода и распределение водорода в хромовых покрытиях и подложки состоящей из циркониевого сплава Э110, методом ОЭС-ТР. На рисунке 1 представлены кривые сорбции водорода образцов с покрытиями хрома нанесенных с помощью магнетронного распыления с горячей и холодной мишенями.

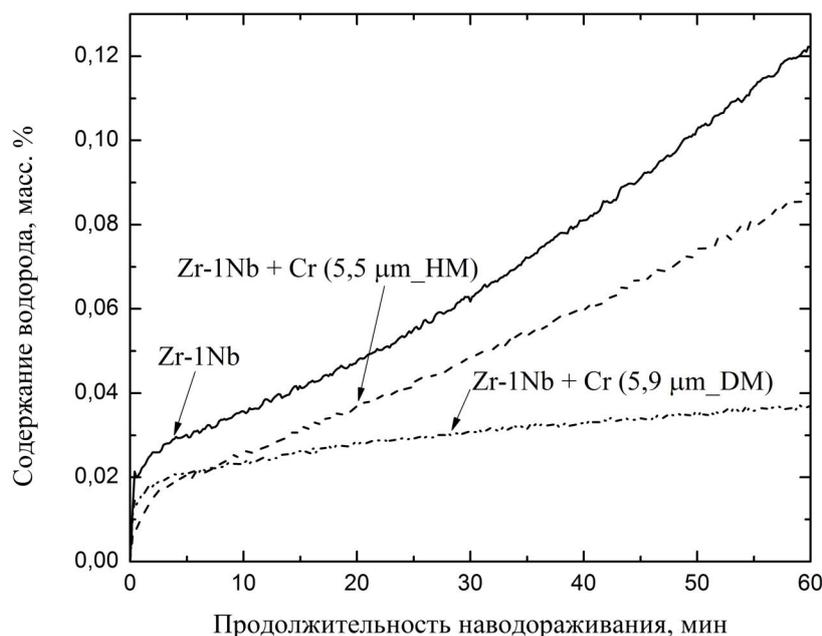


Рис. 1. Кривые сорбции водорода в циркониевом сплаве Э110 до и после формирования хромовых покрытий с разными типами магнетронного распыления

Кривые сорбции изображенные на рисунке 1 показывают зависимость времени наводораживания от количества сорбированного водорода, как видно, кривые имеют линейную зависимость. Также можно заметить, что покрытие нанесенное путем распыления горячей мишени хуже защищает подложку от наводораживания, чем покрытие полученное путем классического магнетронного распыления. Скорость сорбции водорода в хромовые покрытия и исходный образец из циркониевого сплава Э110 определялись по линейным участкам кривых сорбции. Погрешность прибора для определения скорости сорбции образцов с покрытиями, с учетом одинакового метода нанесения покрытий, но с разными толщинами покрытий не позволяет установить закономерное влияние толщины покрытия на скорость сорбции. Посчитанные скорости сорбции водорода указаны в таблице 1.

Таблица 1

Скорости сорбции водорода для хромовых покрытий и исходного образца из сплава Э110

Тип магнетрона	HM	DM	Э110

Толщина покрытия, мкм	2,9 - 5,5	4,2 - 9,1	-
Скорость сорбции $\frac{dQ}{dt} \cdot 10^{-3}$	0,8 - 1,6	0,4 - 0,7	2

На рисунке 2 показано распределение водорода в хромовых покрытиях и подложки состоящей из циркониевого сплава Э110, методом ОЭС–ТР. Профилирование по глубине на рисунке 2 производилось на 2 мм аноде при следующих параметрах: давление - 650 Па, мощность - 20 Вт.

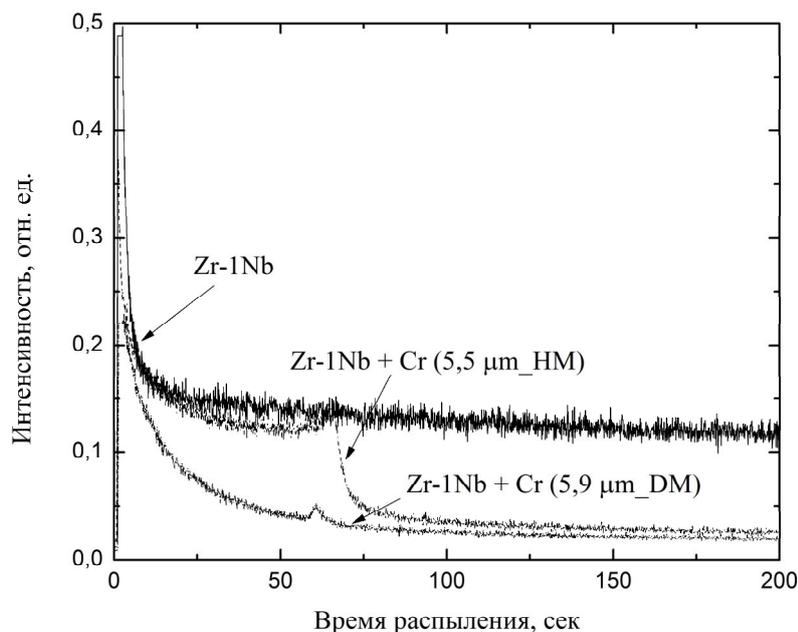


Рис. 2. Распределение водорода по глубине для исходного образца из сплава Э110 до и после формирования хромовых покрытий методом магнетронного распыления горячей мишени и классического распыления

Как видно из рисунка 2 интенсивность сигналов водорода в образцах согласуются с кривыми сорбции, изображенных на рисунке 1. Также можно заметить, что профиль распределения водорода в покрытиях, нанесенных разными типами магнетронного распыления, отличаются, данное отличие обуславливается формированием различной структуры покрытий.

Заключение. В результате данной работы были получены покрытия хрома нанесенных двумя различными методами с использованием магнетрона с горячей и холодной мишенями. Кривые сорбции водорода и его распределение в хромовых покрытиях на подложке из циркониевого сплава Э110, показало влияние режима формирования покрытия на возможности покрытия предотвращать проникновение водорода в подложку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zinkle S. J. et al. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Т. 448., №. 1-3. – С. 374-379.
2. Нехин М., Кузнецов А., Шапон П. Спектрометр тлеющего разряда PROFILER-2-мощный аналитический инструмент послойного анализа материалов //Аналитика. – 2012. – Т. 5., №. 4. – С. 34-43.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ
ЭЛЕМЕНТОВ С УЧЕТОМ НЕРАВНОМЕРНОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ-
ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ АНАЛИЗА
МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

А. Ломыгин¹, Р.С. Лаптев¹, А.И. Иванова¹

Научный руководитель: И.А. Шулепов²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: lomyginanton141@gmail.com

MODELING OF DEPENDENCE OF PROFILES OF DISTRIBUTION OF ELEMENT INTENSITY
WITH TAKING INTO ACCOUNT THE DIFFERENCE OF SPRAYING OF THE OPTICAL
EMISSION GLOW-DISCHARGE SPECTROMETER FOR ANALYSIS OF MULTI-LAYERED
COATINGS

A. Lomygin¹, R.S. Laptev¹, A.I. Ivanova¹

Scientific Supervisor: I.A. Shulepov²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Academic Ave., 2/4, 634021

E-mail: lomyginanton141@gmail.com

Abstract. *Modern technologies cannot do without materials with special characteristics; some of these materials are coatings and thin films. Coatings and thin films are used in various fields, from optics to protective films from any influences. In addition to the technological problems associated with the deposition of a large number of layers, methodological problems also arise in profiling due to the physical and instrumental artifacts that accompany ion sputtering of ultrathin and thin multilayer coatings. These factors must be carefully monitored, but spectrometry is one of the methods for controlling the elemental composition glow discharge. The purpose of this study is the ability to adjust the distribution profiles of chemical elements after analysis using a glow discharge spectrometer GD-Profilер 2.*

Введение. Тонкие пленки и покрытия применяются в различных областях техники, от микроэлектроники и оптики, до защитных покрытий от различных воздействий. Оптимизация процессов нанесения покрытий и определение механизмов разрушения покрытий основаны на исследованиях микроструктуры и элементного и химического состава с помощью электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и фотоэлектронной спектроскопии [1]. Однако в этом случае, помимо технологических проблем, связанных с осаждением большого числа слоев, методологические проблемы также возникают в профилировании глубины из-за физических и инструментальных артефактов, которые сопровождают ионное распыление ультратонких и тонких мультислойных покрытий [2]. Тонкопленочный анализ методами профилирования глубины основан на эрозии поверхностей в

результате бомбардировки частицами с различной энергией, причем вещество непрерывно удаляется в зависимости от времени бомбардировки. Одним из таких методов является оптическая-эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда (GD-OES) [3].

Целью данной работы было моделирование зависимости профилей распределения интенсивностей элементов с учетом неравномерности распыления.

Материалы и методы. Мультислойное покрытие CrN/ZrN осаждалось методом магнетронного распыления на подложку из нержавеющей стали 08X18H10T. Общая толщина полученного покрытия составила 17-18 мкм. Для анализа химического состава покрытий и распределения слоев был использован спектрометр тлеющего разряда GD-Profilер 2. В спектрометрах GD-OES распыление образца, использовавшегося в качестве катода, происходило путем бомбардировки его поверхности ионами $Ar^+ < 50$ эВ, а детектирование оптического излучения от распыленных частиц осуществлялось многоканальной оптической системой в диапазоне длин волн 120-800 нм. При корректировке профилей распределения интенсивностей свечения элементов использовалась экспоненциальная зависимость $y = y_0 + Ae^{-\lambda x}$. Для количественного анализа покрытий использовалась оже-спектроскопия.

Результаты. В результате качественного анализа химического состава покрытий, распределения слоев был получен исходный профиль распределения элементов в покрытии CrN/ZrN, изображенный на рисунке 1. Как видно из рисунка 1, интенсивности свечения элементов снижаются при приближении к подложке, что связано с различными физическими и инструментальными артефактами, одним из которых является «эффект кратера» [4].

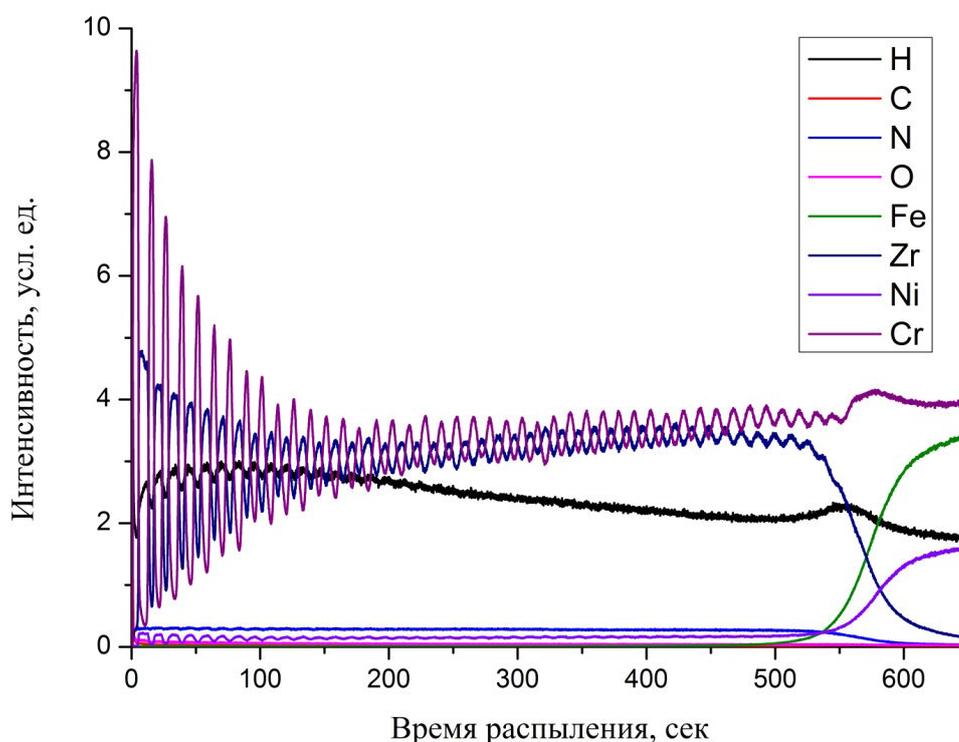


Рис. 1. Исходные профили распределения элементов в покрытии CrN/ZrN

На рисунке 2 изображен оже-спектр исследуемого покрытия, он использовался для того, чтобы пересчитать интенсивность свечения в атомную концентрацию полученного профиля распределения элементов.

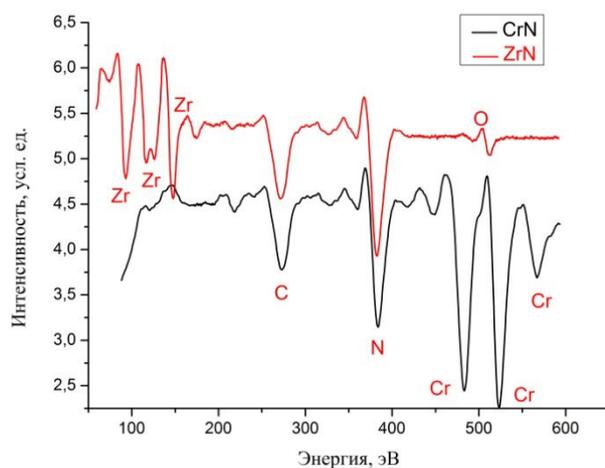


Рис. 2. Оже - спектр покрытия CrN/ZrN

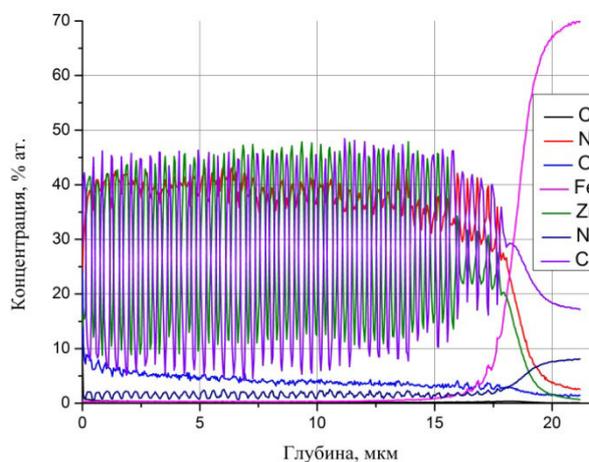


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов от глубины распыления покрытия CrN/ZrN

Профилирование по глубине на рисунке 1 . производилось при следующих параметрах: давление - 650 Па, мощность - 40 Вт. Скорректированный профиль распределения изображен на рисунке 3. Как видно из рисунка 3, интенсивности свечения каждого слоя одинаковые, что говорит об отсутствии физических и инструментальных артефактов.

Заключение. В результате данной работы была показана возможность устранения от физических и инструментальных артефактов, скорректирован исходный спектр после учета неравномерности распыления. Также пересчитаны интенсивности свечения элементов в атомные концентрации для понимания количественного химического состава полученного покрытия CrN/ZrN.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang Y. Y. et al. High temperature oxidation resistance of CrAlSiN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 461., №. 1-2. – P. 336-341.
2. Tolstoguzov A. B. Multilayer thin-film coatings based on chromium nitride and aluminum nitride: Comparative depth profiling by secondary ion mass spectrometry and glow-discharge optical emission spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – V. 65., №. 13. – P. 1370-1376.
3. Нехин М., Кузнецов А., Шапон П. Спектрометр тлеющего разряда PROFILER-2-мощный аналитический инструмент послойного анализа материалов // Аналитика. – 2012. – №. 4. – С. 34-43.
4. Efimova V., Hoffmann V., Eckert J. Sputter crater formation in the case of microsecond pulsed glow discharge in a Grimm-type source. Comparison of direct current and radio frequency modes // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2012. – V. 76. – P. 181-189.

УСТАЛОСТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА VT1-0 В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ
СОСТОЯНИЯХ (ИНФРАКРАСНАЯ ТЕРМОГРАФИЯ)

А.М. Майрамбекова^{1,2}, М.В. Банников³, А.И. Терехина³

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. Ю.П. Шаркеев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

³Институт механики сплошных сред УрО РАН,

Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1, 614013

E-mail: aikol@ispms.tsc.ru

FATIGUE BEHAVIOR OF TITANIUM VT1-0 IN DIFFERENT STRUCTURAL STATES (INFRARED
THERMOGRAPHY)

A.M. Mairambekova^{1,2}, M.V. Bannikov³, A.I. Terekhina³

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev²

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

³Institute of Continuous Media Mechanics, Russia, Perm, Academician Korolev str., 1, 614013

E-mail: aikol@ispms.tsc.ru

***Abstract.** Cyclic tests were carried out for the samples of titanium VT1-0 in different structural states a resonance fatigue machine Shimadzu USF-2000 (20 kHz) while using an infrared camera. The produced ultrafine grained structure in titanium VT1-0 has a significant impact on the fatigue strength during cyclic loading. The maximum temperature increment on the surface of ultrafine-grained samples of titanium VT1-0 and is significantly lower than that for coarse grained state. This fact indicates a qualitative change in the energy of the mechanism absorption dissipation which is associated with the ultrafine grained state feature.*

Введение. Титан и его сплавы, благодаря малой плотности, высокому сопротивлению коррозии, значительному уровню прочности и усталостной выносливости находят широкое применение в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности, техники и медицины. Наиболее широко применяемыми в медицине являются технически чистый титан отечественных марок VT1-0 и VT1-00 и зарубежные коммерчески чистый титан Grade-1-4 в качестве основы для имплантатов медицинского назначения. Сдерживающим фактором для широкого практического применения «чистого» титана является невысокий уровень механических свойств, в том числе, усталостная прочность и циклическая долговечность. Известно, что материалы в наноструктурном (НС) или в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии обладают более высоким уровнем механических свойств, в частности, при циклическом нагружении.

В настоящее время актуальными являются исследования по влиянию НС и / или УМЗ состояния на процессы разрушения при циклических нагружениях при много- и сверхмногоциклового

(гигацикловой) усталости [1]. В процессе циклического нагружения происходит выделение тепла на поверхности материала, изменение микроструктуры и накопление структурных дефектов внутри материала. Измерение тепловых сигналов позволяет визуально обнаруживать появление усталостных повреждений и прогнозировать усталостные свойства материалов. Одним из наиболее перспективным методом является инфракрасная термография. Благодаря своей высокой чувствительности позволяет бесконтактно оперативно измерять температуру объектов нагружения, что важно для исследования процессов накопления дефектов структуры и развития повреждаемости при усталостных испытаниях в гигацикловом режиме [2]. Целью настоящей работы является анализ усталостного поведения титана ВТ1-0 в различных структурных состояниях с помощью метода инфракрасной термографии.

Экспериментальная часть. В качестве исследуемого материала был выбран титан ВТ1-0. УМЗ состояние было сформировано комбинированным двухэтапным методом интенсивной пластической деформации (ИПД) с последующим дорекристаллизационным отжигом [3]. Для формирования крупнокристаллического (КК) состояния в титане был применен рекристаллизационный отжиг при температуре 800°C в течение одного часа образцов в УМЗ состоянии. Микроструктуру и фазовый состав исследовали с помощью оптической, просвечивающей электронной и растровой микроскопии. Результаты были получены на приборах Carl Zeiss Axio Observer, JEOL JEM 2100 и LEO EVO 50 в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН). Геометрические размеры образцов титана ВТ1-0 для усталостных испытаний были определены по аналитическим формулам, в зависимости от плотности исследуемого материала и его динамического модуля Юнга [4]. Поверхность образцов для испытаний имела шероховатость по Ra не более 0,6 мкм, что позволяло предотвратить образования трещин с поверхности. С целью улучшения качества визуализации температурных полей предварительно поверхность образцов покрывалась тонким слоем сажи. Образцы нагружали на ультразвуковой резонансной усталостной машине Shimadzu USF-2000 [2] в режиме много –и гигацикловой усталости при частоте 20 кГц с коэффициентом асимметрии цикла $R = -1$ при одновременном использовании инфракрасной камеры (ИК) FLIR SC 5000. Эксперимент проводили без принудительного охлаждения при комнатной температуре. Эволюция температурного поля в процессе циклического деформирования записывалась в виде цифровых термограмм, полученных с помощью измерительной тепловизионной системы в режиме реального времени. Запись поля температуры поверхности образца проводилась с частотой 2234,6 Гц и минимальным пространственным разрешением $2 \cdot 10^{-4}$ м. Изменение температуры фиксировалось в средней рабочей части образцов.

Результаты. Комбинированным двухэтапным методом ИПД в титане ВТ1-0 сформирована УМЗ структура с размером структурных элементов $0,2 \pm 0,1$ мкм. В результате усталостных испытаний с использованием ИК образцы титана в КК были разрушены по сравнению с УМЗ состоянием. На рисунке 1 представлена зависимость максимальной температуры на поверхности образцов титана от времени при циклическом нагружении в КК и УМЗ состоянии. Разрушение образцов титана в КК состоянии происходило при температуре выше 300°C за 9,9 с. Видно, что прирост температуры образцов для УМЗ титана в процессе циклического деформирования значительно меньше, чем для КК титана. Для образцов титана в УМЗ состоянии максимальная температура равная 120°C достигается за 141 с, что в 14 раз больше, чем для КК состояния (9,9 с.). Можно предположить, что механическая энергия в случае нагружения образцов с исходной КК структурой в большей степени трансформируется в упругую

энергию решетки в областях локализации деформации. Образцы в УМЗ состоянии обнаруживают меньшую способность к локализации деформации и задействуют большее количество «мод деформации», что приводит к уменьшению диссипативного вклада.

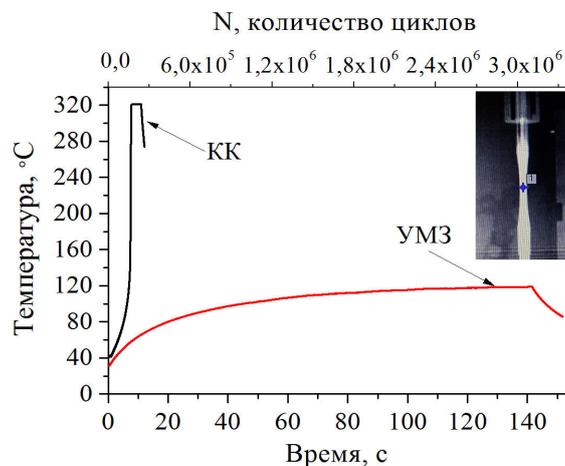


Рис. 1. Изменение температуры в процессе циклического нагружения титана VT1-0 в КК и УМЗ состояниях

Закключение. Сформированная УМЗ структура с помощью комбинированного метода ИПД в титане VT1-0 оказывает существенное влияние на величину усталостной прочности в процессе циклического нагружения. При циклическом нагружении приращение температуры на поверхности образцов титана VT1-0 в УМЗ состоянии существенно ниже, чем для КК состояния. Циклическое нагружение для VT1-0 в УМЗ состоянии, сопровождается качественным изменением процесса диссипации поглощенной энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-32-50163 «мол_нр» и частичной поддержке Программы фундаментальных научных исследований СО РАН на 2017-2020 годы III.23.2., проект III.23.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bathias C., Paris P.C. Gigacycle Fatigue in Mechanical Practice. – Dekker Publisher Co. 2005. – 328 p.
2. Plekhov O., Naimark O., Valiev R., Semenova I., Saintier N., Palin-Luc T. Experimental investigations of anomalous energy absorption in nanocrystalline titanium under cyclic loading conditions // Tech. Phys. Lett. – 2008. Vol. 34. Iss. 7. – P. 557–560.
3. Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu., Danilov V.I. et.al. Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured and Ultrafine-Grained Titanium and the Zirconium Formed by the Method of Severe Plastic Deformation // Russian Physics Journal – 2014. – Vol.56. – P. 1156–1162.
4. Bannikov M.V., Naimark O.B., Oborin V.A. Experimental investigation of crack initiation and propagation in high- and gigacycle fatigue in titanium alloys by study of morphology of fracture // Fratturaed Integrità Strutturale. – 2016. Vol. 35. – P. 50–56.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ В ЧАСТИЧНО-
ЗАПОЛНЕННОМ ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЦИЛИНДРЕ МЕТОДОМ ГРАНИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**Д.А. Мамазова

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. В.А. Якутенюк
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: mamazova.dilara@mail.ru

**THE STUDY OF FLOWS OF A NONLINEAR-VISCOUS FLUID IN A PARTIALLY FILLED
ROTATING CYLINDER BY THE BOUNDARY ELEMENT METHOD**D.A. Mamazova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Yakytenok
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: mamazova.dilara@mail.ru

***Abstract.** The flow of a liquid that partially fills a horizontal cylinder rotating at constant velocity is considered. A problem is mathematically formulated in the creeping-flow approximation and is numerically solved by the boundary-element method. In the course of the work, the free surface forms for the kinematic condition in Eulerian and Lagrangian forms with different values of the number W and duty cycle λ , which characterize the motion of the fluid inside the rotating cylinder, were presented. The rimming flow of a thin film inside a rotating horizontal cylinder is studied.*

Введение. Актуальность темы данного исследования обусловлена необходимостью развития и совершенствования численных методов компьютерного моделирования течения вязкой жидкости со свободной поверхностью. Помимо этого рассматриваемая в работе конкретная задача о поведении объёма жидкости, частично заполняющей вращающийся цилиндр, имеет множество практических приложений и привлекает внимание многих исследователей. Последнее связано с тем, что данное течение изучено в настоящее время недостаточно подробно.

Проблема движения потока во вращающемся горизонтальном цилиндре привлекает внимание исследователей в течение многих лет и ей посвящено значительное количество работ [1–3].

Существуют предельные случаи, которые определяют течение жидкости внутри цилиндра, при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$, где ω – частота вращения цилиндра. В первом случае объем жидкости располагается практически целиком в нижней части цилиндра, а на его стенках образуется тонкая пленка. Вторым предельным случаем характерен тем, что жидкость почти равномерно распределяется вдоль твердой стенки.

Потеря устойчивости проявляется в скачкообразном изменении решения для толщины слоя. На самом деле в этот момент на свободной поверхности появляется наплыв, в окрестности которого зарождается зона циркуляционного течения. Следовательно, существует два режима течения ньютоновской жидкости во вращающемся цилиндре: с и без области циркуляционного течения.

Математическая постановка и метод решения. Рассмотрим область течения жидкости плотностью ρ и вязкостью μ на начальном этапе вращения цилиндра радиуса R в приближении

ползущего течения, представленную на рис.1. Первоначальная форма области, которую занимает жидкость, может быть определена как окружность, центрированная по оси вращения цилиндра и соответствующая распределению жидкости со слоем однородной толщины на поверхности цилиндра.

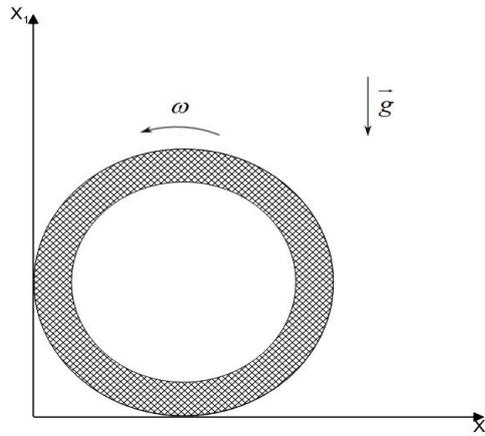


Рис. 1. Область течения в начальный момент времени

Двумерное течение ньютоновской жидкости при малых числах Рейнольдса с учетом силы тяжести описывается системой уравнений Стокса:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i = 0, i, j = 1, 2, \quad (1)$$

где $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij}$ - компоненты тензора напряжений, p - давление, ρ - плотность, g_i - компоненты вектора ускорения силы тяжести \vec{g} , x_i - декартовы координаты, δ_{ij} - символ Кронекера, τ_{ij} - компоненты тензора напряжений. Уравнения (1) используют вместе с уравнением неразрывности

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0,$$

где u_i - компоненты вектора скорости.

Будем считать, что на границе области S , занятой нелинейно-вязкой жидкостью, могут быть заданы граничные условия вида:

$$u_i = V_i(x), \quad x \in S_1$$

$$t_i(x) = \sigma_{ij}n_j, x \in S_2$$

где S_2 - свободная поверхность; $S_1 = S \cap S_2$; n_j - компоненты внешней нормали к S_2 .

Кроме того, свободная граница подчиняется кинематическому условию, которое записывается в эйлеровой или лагранжевой формах соответственно в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{u} \text{grad} f = 0, \quad (2,a)$$

$$\vec{u} = \frac{d\vec{x}}{dt}, \quad (2,b)$$

где $f(x, t)$ - функция, задающая S_2 .

Условия (2) используются для нахождения формы свободной границы.

Чтобы перейти к безразмерным переменным, принимаются следующие масштабы: R - характерная длина области, занятой жидкостью, ωR - характерная скорость, $\mu \omega R$ - давление. Используя безразмерные переменные, уравнение (1) примет вид:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + W_i = 0,$$

где $W_i = W(\vec{g} \cdot \vec{e}_i)/|\vec{g}|$, $W = \frac{\rho g R}{\mu \omega}$ - модифицированное число Стокса, e_i - единичные векторы декартовой системы координат.

Поэтому помимо геометрии существует только один определяющий параметр - число W , которое, являясь отношением чисел Рейнольдса и Фруда, характеризует соотношение гравитационных и вязких сил в потоке жидкости. Этот параметр называется числом Стокса.

Численные результаты. Рассматриваемый поток зависит от $W = \rho g R / \mu \omega$, а также от коэффициента заполнения λ , который показывает, какая часть цилиндра заполнена жидкостью. Эволюция свободной поверхности с изменением чисел W и λ показана на рис.2 для кинематического условия в эйлеровой форме и рис.3 для кинематического условия в лагранжевой форме с начальным количеством граничных элементов $N=624$, что для первого случая данные хорошо согласуются с опытными данными, полученными в статье [1].

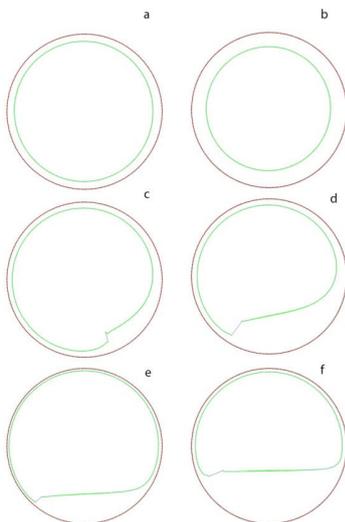


Рис. 2. Форма свободной поверхности при $\lambda = 0.19$ (a, c, e) и $\lambda = 0.36$ (b, d, f), $W = 50$ (a), 10 (b), 80 (c), 70 (d), 500 (e) и 500 (f)

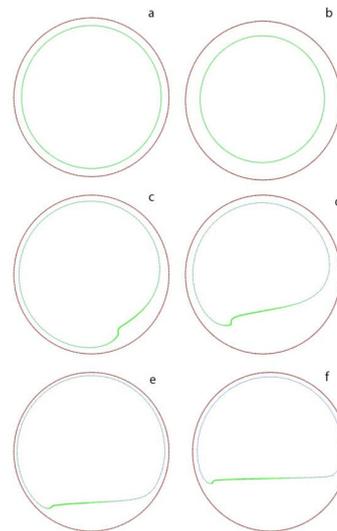


Рис. 3. Форма свободной поверхности при $\lambda = 0.19$ (a, c, e) и $\lambda = 0.36$ (b, d, f), $W = 50$ (a), 10 (b), 80 (c), 70 (d), 500 (e) и 500 (f)

Легко увидеть, что эйлерова форма записи кинематического условия (2,а) подразумевает однозначность функции вида границы $f(r, \theta)$. В результате на свободной поверхности образуется наплыв (при наличии вихревой зоны в области течения) - это разрыв первого рода функции $f(r, \theta)$ в окрестности точки стока. Более естественным описанием формы свободной поверхности является представление кинематического условия в лагранжевом представлении (2,б).

Так же получены формы свободной поверхности для других значений числа Стокса и коэффициента заполнения, две первые из которых соответствуют данным [2], а две последние – данным [3].

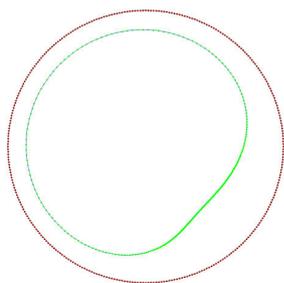


Рис. 4. Форма свободной поверхности
при $W=100$, $\lambda=0.19$, $N=592$

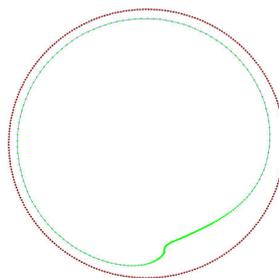


Рис. 5. Форма свободной поверхности
при $W=25$, $\lambda=0.36$, $N=592$

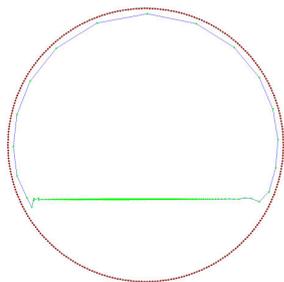


Рис. 6. Форма свободной поверхности
при $W=5555$, $\lambda=0.3$, $N=592$

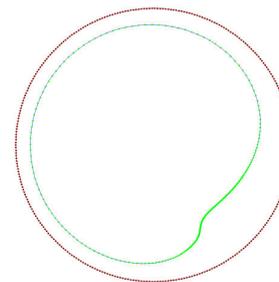


Рис. 7. Форма свободной поверхности
при $W=33.3$, $\lambda=0.3$, $N=592$

Заключение. В работе были показаны возможные формы свободной поверхности для кинематического условия в эйлеровой и лагранжевой формах с разными значениями числа W и коэффициента заполнения λ . Использование кинематического условия в форме Эйлера не позволяет смоделировать правильную форму в окрестности точки стекания, где образуется “наплыв”. Для устранения данного эффекта следует применять для расчета эволюции свободной границы кинематическое условие в лагранжевом виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shrager G.R., Shtokolova M.N., Yakutenok V.A., Milekhin Yu.M., Merkulov V.M., Banzula Yu.B., Karyazov S.V., Glushkov I.A. Modeling of the Viscous Flow with a Free Surface inside a Rotating Horizontal Cylinder // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2005. – V. 39., №3. – P. 283-289.
2. André v. B. Lopes, Uwe Thiele and Andrew L. Hazel On the multiple solutions of coating and rimming flows on rotating cylinders // Fluid Mech. – 2018. – V. 835. – P. 540-574.
3. Ashmore J., Hosoi A., Stone H. The effect of surface tension on rimming flows in a partially filled rotating cylinder // J. Fluid Mech.V. – 2003. – V. 479. – P. 65-98.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ($\nu_5=\nu_{12}=1$) МОЛЕКУЛЫ C_2D_4** М.А. Меркулова

Научный руководитель: профессор, к.ф.-м. н. О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mam36@tpu.ru

**DETERMINATION OF THE ENERGY STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PARAMETERS
OF THE VIBRATION STATE ($\nu_5=\nu_{12}=1$) OF C_2D_4 MOLECULE**M.A. Merkulova

Scientific Supervisor: Prof., PhD, O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mam36@tpu.ru

***Abstract.** For the first time, high-accurate Fourier-transform infrared spectra of the C_2D_4 molecule were recorded and analyzed in the region of $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ where $\nu_5+\nu_{12}$ band is located. The 529 ro-vibrational energies of the ($\nu_5=\nu_{12}=1$) vibrational state are reproduced by set of 12 fitted spectroscopic parameters with the $d_{rms}=0.0013\text{ cm}^{-1}$.*

Введение. Молекула этилена и ее изотопологи интенсивно исследуются экспериментаторами и теоретиками на протяжении последних десятилетий. Как простейший алкен этилен представляется молекулой-прототипом для исследования углеводородов. В связи с этим, информация о внутренних свойствах данной молекулы позволяет более подробно рассмотреть вопрос о взаимосвязанных спектрах, динамике и потенциальных гиперповерхностях многих органических молекул [1]. Знание точного вида внутримолекулярной потенциальной функции молекулы необходимо для изучения проблем динамики химических реакций [2], фрагментации молекул под воздействием излучения [3], моделирования колебательной структуры и идентификации молекул. Последнее невозможно без знания точной спектроскопической информации о вращательных структурах колебательных полос различных изотопологов этилена, в том числе его дейтерированных модификаций [1].

В связи с вышесказанным, целью работы является анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы C_2D_4 в диапазоне $3300-3500\text{ cm}^{-1}$, в котором локализована сильная комбинационная полоса поглощения $\nu_5+\nu_{12}$.

Теоретическая модель исследования. Определение энергетического спектра молекулы при квантовомеханическом рассмотрении подразумевает под собой нахождение собственных значений E оператора энергии молекулы. Знание собственных функций позволяет определить вероятность переходов, рассчитать средние значения физических величин, характеризующих молекулу, и многое другое. В рамках данной работы используются два приближенных метода решения уравнения Шредингера: приближение Борна-Оппенгеймера и метод эффективных гамильтонианов. Как следствие, при решении обратной спектроскопической задачи, в качестве оператора Гамильтона используется

эффективный гамильтониан, имеющий вид оператора Уотсона для изолированного колебательного состояния (см., например, [1]).

Результаты и обсуждение. Спектр молекулы C_2D_4 был зарегистрирован в диапазоне длин волн от 3300 до 3500 cm^{-1} с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 с разрешением 0.0025 cm^{-1} , в основе работы которого лежит принцип интерферометра Майкельсона. Спектр был записан при следующих экспериментальных условиях: давление образца – 105 Па; оптическая длина пути – 24 м; количество сканирований – 500. Зарегистрированный спектр представлен на рис. 1, центр полосы $\approx 3386 cm^{-1}$.

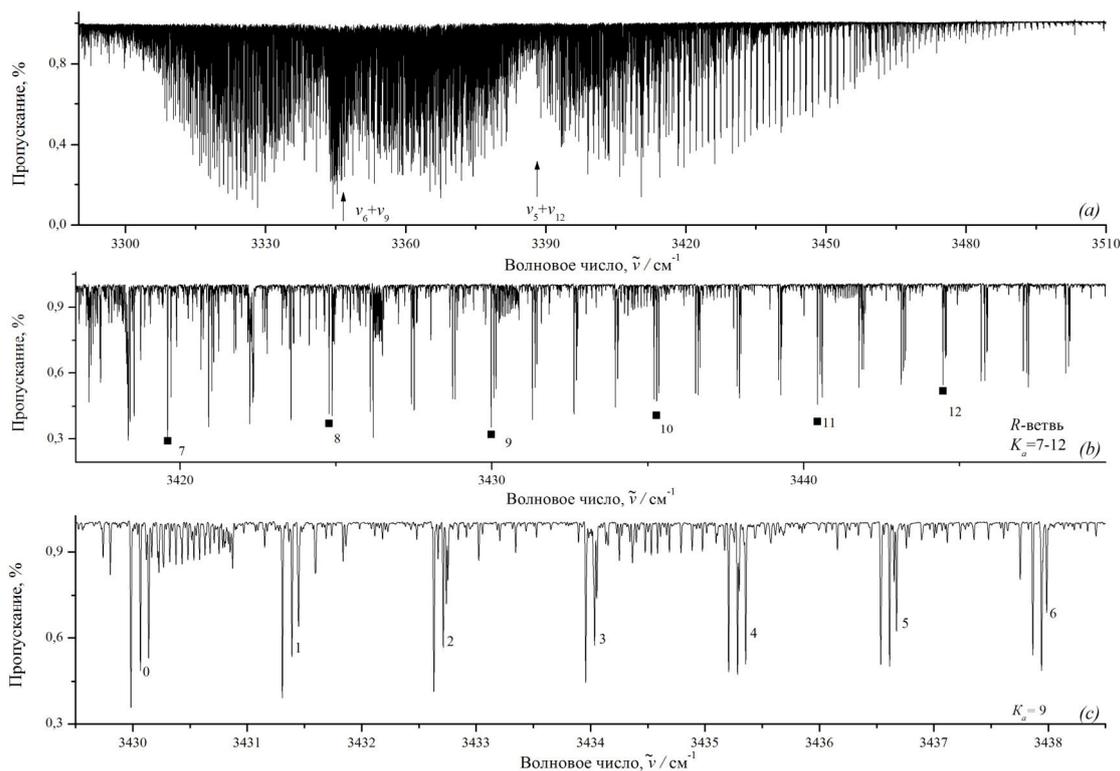


Рис. 1 - Спектр молекулы C_2D_4 в диапазоне 3300-3500 cm^{-1}

Исследуемая полоса является полосой b типа и имеет следующие правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ и $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$ [4]. Для интерпретации спектра был использован метод комбинационных разностей [5]. Информация об энергетических уровнях основного колебательного состояния была получена из работы [6]. В качестве наглядного примера проведенной интерпретации на рис. 1 (b) и (c) можно наблюдать структуру R ветви исследуемой полосы.

В результате работы с помощью метода комбинационных разностей проинтерпретировано 2080 колебательно-вращательных переходов, соответствующих 529 энергиям до $J^{max} = 22$ и $K_a^{max} = 12$. В результате решения обратной задачи впервые получены спектроскопические параметры колебательного состояния ($v_5=v_{12}=1$), которые позволяют воспроизводить колебательно-вращательные уровни энергий с точностью $0.13 \cdot 10^{-2} cm^{-1}$. В качестве иллюстрации часть найденных переходов представлена в таблице 1. Полученный набор из 12 спектроскопических параметров, обусловленный 177 уровнями, представлен в табл. 2.

Таблица 1

Часть переходов, соответствующих полосе $\nu_5 + \nu_{12}$ молекулы C_2D_4

$J K_a K_c$	$J' K_a' K_c'$	Переход, cm^{-1}	Пропускание, %	Энергия, cm^{-1}	Среднее значение, cm^{-1}	$\delta \cdot 10^{-4}, cm^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
12 9 3	11 8 4	3250.3321	52.1	3450.7964	3450.7963	1
	12 10 2	3170.4201	58.2	3450.7964		
	13 10 4	3153.4827	63.3	3450.7963		
13 9 4	12 8 5	3251.5536	55.1	3467.6702	3467.6701	-3
	13 10 3	3170.3564	83.5	3467.6701		
	14 10 5	3152.1095	66.2	3467.6697		
11 10 1	10 9 2	3253.1920	56.8	3469.6828	3469.6826	2
	11 11 0	3167.4468	94.0	3469.6824		
	12 11 2	3151.8256	68.9	3469.6825		
12 10 2	11 9 3	3254.4283	59.8	3485.2493	3485.2491	2
	12 11 1	3167.3919	91.7	3485.2489		
	13 11 3	3150.4645	71.5	3485.2490		

Таблица 2

Спектроскопические параметры колебательного состояния ($\nu_5 = \nu_{12} = 1$) молекулы C_2D_4

Параметр	$(\nu_5 = \nu_{12} = 1) C_2D_4, cm^{-1}$	Параметр	$(\nu_5 = \nu_{12} = 1) C_2D_4, cm^{-1}$
1	2	3	4
E	3386.14881(69)	$\Delta_J \cdot 10^4$	0.01156(86)
A	2.46485(25)	$H_J \cdot 10^8$	0.105(23)
B	0.737601(80)	$L_{JK} \cdot 10^{11}$	-0.87(11)
C	0.562587(93)	$P_K \cdot 10^{11}$	-0.2370 (62)
$\Delta_K \cdot 10^4$	0.4648 (28)	$P_{KKJ} \cdot 10^{11}$	0.2407 (37)
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	0.0049(13)	$\delta_J \cdot 10^4$	0.0064(16)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulenikov O.N. et al. High resolution analysis of C_2D_4 in the region of 600 – 1150 cm^{-1} // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 182. – 2016. – P. 55 – 68.
2. Аминова Р.М. и др. Поверхности потенциальной энергии молекулярных систем. Квантово-химические методы анализа ППЭ: учебно-методическое пособие. – 2009.
3. Тулуб А.В., Симон К.В. Фрагментация молекул под воздействием мгновенного возмущения на примере молекулы пропана // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 102., №. 2. – С. 219-226.
4. O.N.Ulenikov et al. High resolution analysis of C_2D_4 in the region of 600 – 1150 cm^{-1} // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 182. – 2016. – P. 56 – 57.
5. А.П. Щербаков и др. Спектральный логический обработчик для научных работников. Программный комплекс // Институт оптики атмосферы СО РАН. – Томск, 2013. – 37 с.
6. Rothman L.S. et al. The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2003. – V. 82. – P. 50 – 67.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
SiC КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ю.Р. Мингазова, Е.П. Седанова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.А. Седнев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: yula.mingazova@mail.ru

RESEARCH OF PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON SiC STRUCTURAL PURPOSE

Yu.R. Mingazova, E.P. Sedanova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. SNSE, Cand. Sci. D.A. Sednev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: yula.mingazova@mail.ru

Abstract. *This research is devoted to the study of the properties of ceramic materials synthesized by the method of spark plasma sintering. As a feedstock for sintering the samples were made from preceramic paper based on silicon carbide. The properties of these samples were examined by hydrostatic weighing and scanning electron microscopy.*

Введение. Интерес к керамике на основе карбида кремния (SiC) обусловлен уникальным сочетанием физико-химических свойств этого материала, среди которых высокая твердость и механическая прочность при высоких температурах, высокая теплопроводность и низкий температурный коэффициент линейного расширения, износостойкость и сопротивление воздействию агрессивных сред. Изделия из карбидокремниевой керамики находят широкое применение в оборудовании для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей, в металлургической и химической, в автомобильной и авиакосмической промышленности, а также в атомной отрасли [1].

Одной из задач современного материаловедения является поиск новых путей получения керамики на основе SiC, обладающей особыми свойствами, определенное сочетание которых в одном материале формирует керамику нового поколения. Перспективно применение технологии искрового плазменного спекания инновационной прекерамической бумаги [2-4]. Прекерамическая бумага [5] - композиционный материал, представляющий собой матрицу из органических волокон целлюлозы и неорганического порошкового наполнителя. Предполагается, что использование прекерамических бумаг при высокотемпературном спекании позволит получать материалы заданной формы и геометрии, а их физико-химические свойства возможно регулировать выбором материала наполнителя.

Целью данной работы являлся синтез низкопористых керамических материалов на основе карбида кремния путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг.

Материалы и методы. Для проведения искрового плазменного спекания были использованы образцы прекерамической бумаги с порошковым наполнителем карбида кремния. Данные образцы были выполнены в виде 12 дисков бумаги диаметром 20 мм, уложенных послойно в стопку. Диски были получены путем механической обработки полотна бумаги.

Спекание было проведено на установке для спекания в искровой плазме для технологии «FAST» типа HP D/HP D. Образец из 12 слоёв прекерамической бумаги помещается между двумя пуансонами в графитовую оснастку. Спекание осуществляется в среде вакуума. Режимы спекания образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Режимы проведения ИПС образцов прекерамической бумаги с наполнителем SiC

Давление, МПа	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин
20 МПа	2100	10
100 МПа	2100	
20 МПа	1800	

Полученные образцы представляли собой плотные монолитные диски диаметром 20 мм. Перед тем как образцы передали на дальнейшее исследование, они подверглись механической обработке поверхности с помощью наждачной бумаги с целью удаления оболочки из графитовой бумаги, образованной при процессе спекания.

Непосредственно после обработки поверхностей образцов, была определена плотность синтезированных материалов методом гидростатического взвешивания. В качестве жидкости использовался ацетон с плотностью $0,784 \text{ г/см}^3$ при 20°C .

Микроструктура поверхностей полученных образцов была изучена при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (SEM). В данной работе микроструктура таблеток SiC, спеченных методом искрового плазменного спекания, была исследована с использованием микроскопа Vega 3.

Результаты. Анализ измерения микроструктуры (рисунок 1) образцов SiC методом электронной растровой микроскопии показал, что с увеличением температуры спекания с 1800°C до 2100°C и давления в диапазоне от 20 МПа до 100 МПа микроструктура материала становится более плотной. Также следует отметить, что температура 1800°C недостаточна для синтеза керамики SiC, поскольку частицы порошка практически не связаны друг с другом. Кроме того, при низком давлении можно наблюдать удлиненные поры, образованные в результате разложения целлюлозных волокон.

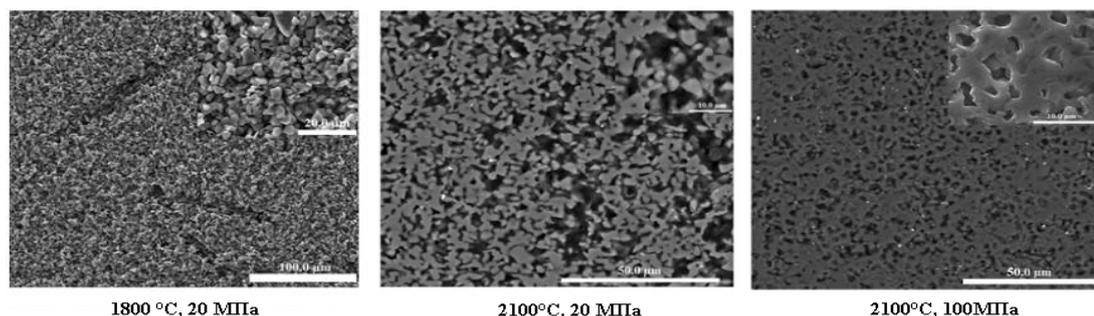


Рис. 1. SEM-изображения поверхности спеченных керамических материалов на основе SiC

Анализ измерения микроструктуры образцов SiC методом электронной растровой микроскопии показал, что с увеличением температуры спекания с 1800°C до 2100°C и давления в диапазоне от 20 МПа до 100 МПа микроструктура материала становится более плотной. Также следует отметить, что температура 1800°C недостаточна для синтеза керамики SiC, поскольку частицы порошка практически

не связаны друг с другом. Кроме того, при низком давлении можно наблюдать удлиненные поры, образованное в результате разложения целлюлозных волокон.

В результате гидростатического взвешивания образцов материалов, была определена их плотность. Данные гидростатического взвешивания исследуемых образцов и результаты расчета их плотности приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты гидростатического взвешивания образцов материалов

Шифр образца	Открытая пористость, %	Плотность образца, г/см ³
20 МПа, 2100 °С	62,8	2,087
100 МПа, 2100 °С	13,4	2,749

Заключение. В результате проведенных исследований были синтезированы образцы керамики SiC путем искрового плазменного спекания в вакууме прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC при температурах 1800°С и 2100°С и при давлении 20 МПа и 100 МПа в течение 10 минут. Исследование данных образцов методом электронной микроскопии и гидростатического взвешивания показали, что увеличение давления, прикладываемого к исходному материалу при спекании от 20 МПа до 100 МПа, приводит к уплотнению микроструктуры и увеличению плотности полученных образцов от 2,087 г/см³ до 2,749 г/см³, соответственно. А искровое плазменное спекание обеспечивает полное разложение волокон целлюлозы в бумаге при режиме спекания 100 МПа и 2100°С.

В дальнейшем в рамках научной деятельности планируется сформулировать методику синтеза низкопористой керамики путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Житнюк С.В. Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния // Труды ВИАМ. – 2019. – №. 3.
2. Tokita M. Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering // Materials science forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1999. – V. 308. – P. 83-88.
3. Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94., №. 1. – P. 1-19.
4. Sedanova E.P. et al. Ultrasonic tomography of SiC-based materials synthesized by spark plasma sintering of preceramic paper // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – V. 1327., №. 1. – P. 012043.
5. Travitzky N. et al. Preceramic Paper Derived Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91., №. 11. – P. 3477-3492.

**ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ
АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ ДИСПЕРСИОННОМУ ТВЕРДЕНИЮ**

А.С. Михно¹, М.Ю. Панченко², И. А. Тумбусова¹

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: nastia.mihno@yandex.ru

**THE EFFECT OF HYDROGEN-CHARGING ON MECHANICAL PROPERTIES OF A HIGH
NITROGEN AUSTENITIC STEEL SUBJECTED TO AGE-HARDENING**

A.S. Mihno¹, M.Yu. Panchenko², I.A. Tumbusova¹

Scientific Supervisor: assistant professor, Doctor of Sciences (Phys & Math) E.G. Astafurova

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskyy pr. 2/4, 634055

E-mail: nastia.mihno@yandex.ru

Abstract. *In the present study, we investigate the effect of an electrolytical hydrogen-charging on mechanical properties of a high-nitrogen austenitic Fe-19Cr-22Mn-1.5V-0.3C-0.9N steel which has been treated via different age-hardening regimes. The initial solid-solution treated specimens do not undergo a hydrogen embrittlement. But hydrogen-charging provides a significant loss in a ductility of steel specimens which have been treated via age-hardening regimes (800°C for 0.5 h and 10 h).*

Введение. В настоящее время одной из актуальных задач водородной энергетики является улучшение характеристик материалов, способных безотказно работать в водородсодержащих средах. Как правило, насыщение водородом негативно отражается на свойствах металлов, а именно – вызывает их охрупчивание. Известно, что стабильные аустенитные стали наиболее устойчивы к деградации свойств в водородной среде в сравнении со сталями других классов [1]. Высокоазотистая аустенитная сталь обладает более высоким пределом текучести, прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с обычными аустенитными нержавеющими сталями. При термообработке в интервале температур 500°C - 1000°C данные стали склонны к выделению нитридов различного состава и интерметаллидных фаз (σ -фаза) [2], что может значительно влиять на механические свойства. В процессе водородного охрупчивания важную роль играют различные типы “ловушек”, которые являются местами захвата атомов водорода и могут замедлять его диффузию вглубь материала, приводить к подавлению или, напротив, инициированию эффектов водородной хрупкости. Известно, что вторичные фазы в сталях могут выступать в качестве эффективных ловушек для атомов водорода [3]. Поэтому исследование вопроса по выявлению роли выделяемых при термообработке вторичных фаз на водородное охрупчивание сталей сохраняют актуальность.

Целью данной работы является исследование влияния наводороживания на механические свойства высокоазотистой аустенитной стали, подвергнутой дисперсионному твердению.

Экспериментальная часть. Объектом исследования была выбрана высокоазотистая аустенитная сталь: Fe-19Cr-22Mn-1,5V-0,3C-0,9N (мас. %) (ВАС). После горячей прокатки при температуре 1150°C были вырезаны образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части: 12 × 1,3 × 2,5 мм. Образцы были закалены в воду после выдержки при температуре 1200°C, 0,5 ч (исходный), затем проводили их старение при температуре 800°C и продолжительности 0,5 и 10 ч. Электролитическое наводороживание (Н) закаленных и состаренных образцов проводили при комнатной температуре в 3 % водном растворе NaCl, содержащем 3 г/л NH₄SCN, в течение 100 ч при плотности тока 100 А/см². Одноосное растяжение проводили при комнатной температуре с начальной скоростью 5 × 10⁻⁴ с⁻¹ на установке LFM 125 (Walter+Bai AG). Для исследования микроструктуры образцов использовался просвечивающий электронный микроскоп Technai G2 FEI.

Результаты. После закалки ВАС представляет собой аустенит с крупными частицами нитрида ванадия. На рентгенограмме (рис. 1а), соответствующей закаленному состоянию, наблюдаются линии аустенита γ_{N1} ($a=3,63 \text{ \AA}$) и нитрида ванадия VN (ГЦК, $a=4,08-4,11 \text{ \AA}$). На рис. 1б представлены данные энергодисперсионного анализа аустенитной матрицы и частицы VN. Частицы на основе ванадия также обогащены по хрому и углероду (V,Cr)(C,N). Анализ рентгенограмм показывает, что при старении наблюдается смещение линий аустенита в сторону больших углов дифракции, что свидетельствует об уменьшении параметра решетки аустенита и обеднении твердого раствора. При старении 800°C, 0,5 ч появляются пики обедненного по азоту аустенита (γ_{N2}) и рефлексы, соответствующие нитриду хрома Cr₂(N,C). После увеличения продолжительности старения до 10 ч, помимо выделения нитридов Cr₂(N,C), наблюдали рефлексы, соответствующие интерметаллидной σ -фазе. Электронно-микроскопические исследования подтвердили данные рентгеновского анализа: в состаренных образцах наблюдали ячейки прерывистого распада преимущественно по границам зерен с образованием Cr₂(N,C) и обедненного по азоту аустенита (γ_{N2}), наноразмерные частицы (V,Cr)(C,N) в теле зерен, образованные по непрерывному механизму распада (рис 1в), и зерна σ -фазы по границам аустенитных зерен.

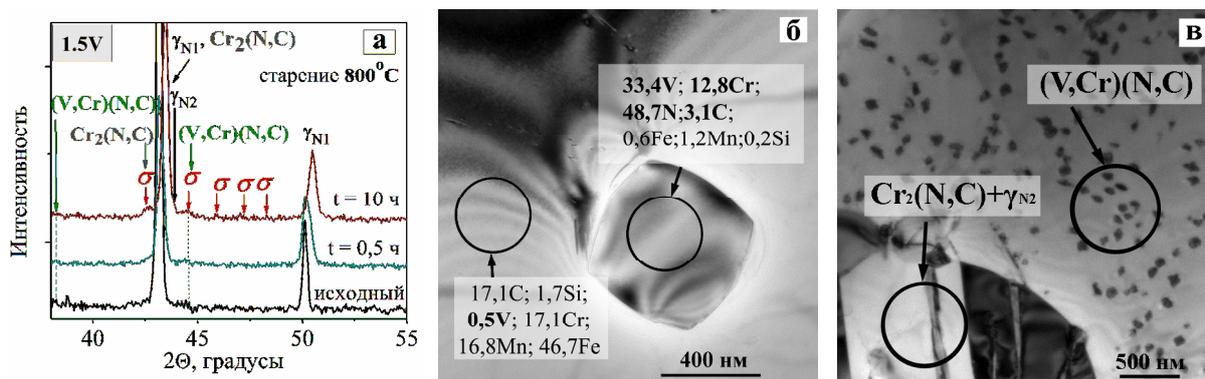


Рис. 1. Влияние продолжительности старения при температуре 800°C на вид рентгенограмм (а) и микроструктуру стали Fe-19Cr-22Mn-1,5V-0,3C-0,9N (б, в): б – закалка от 1200°C, 0,5 ч, в – старение при 800°C, 10 ч (в)

На рисунке 2 представлены данные о механических свойствах ВАС до и после наводороживания. До насыщения водородом образцы в закаленном состоянии (1200°C, 0,5 ч) обладали значительным

запасом пластичности (рис 2а). После старения наблюдается рост предела текучести, уменьшение пластичности и предела прочности стали, что обусловлено процессом зарождения и роста вторичных фаз ($Cr_2(N,C)$, σ -фаза). Наводороживание слабо влияет на механические свойства закаленных образцов. В состаренных образцах после наводороживания предел текучести не изменяется, но наблюдается снижение удлинения образцов до разрушения. Коэффициент водородного охрупчивания (I_H), который описывает потерю пластичности из-за водородно-индуцируемого охрупчивания образцов, в состаренных образцах составляет $I_H=74\%$ ($800^\circ C$, 0,5 ч) и $I_H=66\%$ ($800^\circ C$, 10 ч).

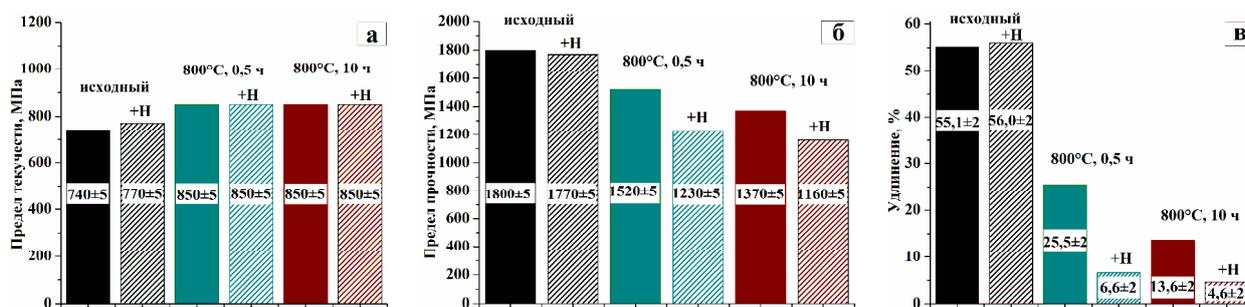


Рис. 2. Влияние продолжительности старения при температуре $800^\circ C$ и наводороживания на предел текучести (а), предел прочности (б) и удлинение (в) исследуемой стали

Заключение. В исходном закаленном состоянии образцы ВАС обладают аустенитной структурой с крупными частицами $(V,Cr)(C,N)$. При старении $800^\circ C$ в течение 0,5 и 10 ч протекает комплексная реакция прерывистого и непрерывного распада аустенита, при которой образуются ячейки и пластины нитрида хрома $Cr_2(N,C)$ по границам аустенитных зерен и наноразмерные нитриды ванадия в теле зерна. При продолжительном старении (10 ч) также происходит выделение интерметаллидной σ -фазы. Наводороживание вызывает слабые эффекты твердорастворного упрочнения, но не приводит к потере пластичности закаленных образцов ВАС. В состаренных образцах после наводороживания в течение 100 ч наблюдается значительное снижение пластичности ($I_H=74,1\%$ после старения по режиму $800^\circ C$, 0,5 ч, $I_H=66,2\%$ после старения по режиму $800^\circ C$, 10 ч).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-19-01197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corrosion reviews. – 2003 – Vol.30. – P.105–123.
2. Pettersson N., Frisk K., Fluch R. Experimental and computational study of nitride precipitation in a CrMnN austenitic stainless steel. // Mater. Sci. Eng. A. – 2017 – Vol.684 – P.435-441.
3. Li J., Wu J., Wang Z., Zhang S., Wu X., Huang Y., Li X. The effect of nanosized NbC precipitates on electrochemical corrosion behavior of high-strength low-alloy steel in 3.5%NaCl solution // Hydrogen Energ. – 2017 – Vol.42 – P.22175-22184.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ НА СТРУКТУРНО-
ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ
ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

В.А. Москвина¹, Е.А. Загибалова²

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

**THE EFFECT OF GRAIN ON STRUCTURAL AND PHASE CHARACTERISTICS
OF COMPOSITION LAYERS PRODUCED BY ION-PLASMA TREATMENT
IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL**

V.A. Moskvina¹, E.A. Zagibalova²

Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. E.G. Astafurova¹

¹Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskyy pr. 2/4, 634055

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

***Abstract.** In this work, the effect of grain size refinement in austenitic stainless steel on the structure, phase composition, and thickness of composition layers formed by ion-plasma surface treatment at temperature of 540°C for 12 hours in a mixture of Ar+N₂+C₂H₂ gases was investigated.*

Введение. Ионно-плазменная обработка (ИПО) поверхности имеет значительный потенциал для практического использования в качестве финишной технологической обработки Fe-Cr-Ni сплавов с ГЦК-структурой (аустенитные нержавеющие стали 300-ой серии, АНС). Ионно-плазменная модификация поверхности АНС приводит к формированию упрочненного слоя, что в свою очередь способствует повышению поверхностной твердости и износостойкости стали без потери коррозионной стойкости. Структура и свойства получаемых в процессе ИПО упрочненных слоев существенным образом зависят от параметров обработки, таких как температура, длительность, давление, состав насыщающих газов и т.д. Ионно-плазменная обработка АНС в интервале температур 350–450°C приводит к образованию пересыщенного твердого раствора азота и/или углерода в ГЦК-решетке аустенита ($\gamma_{N,C}$ или S-фаза). S-фаза является метастабильной и представляет собой ГЦК-структуру с твердым раствором и сильно искаженной кристаллической решеткой, в которой азот и/или углерод находится в межузельных положениях. Повышение температуры ИПО >450 °C приводит к распаду метастабильной пересыщенной $\gamma_{N,C}$ -фазы с выделением фаз γ' -Fe₄(N,C), α -Fe и Cr(N,C), а также ϵ -Fe₂₋₃(N,C) в зависимости от температуры обработки. На структурно-фазовые превращения, происходящие при ИПО, немаловажное влияние может оказывать исходное состояние и микроструктурные характеристики сплава (размер зерна, плотность границ зерен, плотность дефектов, фазовый состав и т. д.). Таким образом, представляет

интерес изучение влияния размера зерна (плотности межзеренных границ) в аустенитной нержавеющей стали на структурно-фазовые характеристики композиционных слоев, сформированных при ИПО.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования была выбрана стабильная АНС Fe-17Cr-13Ni-2,7Mo-1,7Mn-0,6Si-0,01C, мас. %. С целью формирования разного размера зерна три партии исходных гомогенизированных заготовок АНС термомеханически обрабатывали по разным схемам, включающим прокатку при комнатной температуре до степени обжатия $\varepsilon=40-80$ % и последующие отжиги в интервале температур 900–1050°C с охлаждением в воду. После термомеханических обработок (ТМО) из каждой партии заготовок вырезали образцы для микроструктурных исследований. Далее часть образцов была подвергнута ИПО (ЭЛУ-5) в смеси газов Ar (70 %)+N₂ (25 %)+C₂H₂ (5 %), при давлении 300 Па и температуре 540 °С в течение 12 ч. Для определения размера зерна в образцах после ТМО использовали карты зеренной структуры (без учета двойниковых границ), полученные методом дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ, Quanta 200 3D). Толщину и морфологию упрочненного слоя оценивали по изображениям, полученным методом световой (оптической) микроскопии (ОМ, Altamі MET 1С) с поверхностей протравленных металлографических шлифов в поперечном сечении образцов. Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-7 в СоК- α излучении.

Экспериментальные результаты. ТМО стальных образцов приводит к формированию аустенитной структуры, средний размер зерна которой увеличивался по мере роста продолжительности и температуры пост-деформационного отжига. Прокатка и отжиги способствовали формированию аустенитной мелкокристаллической структуры со средним размером зерна $d=3,7\pm 2,4$ мкм (МС-1) и $d=5,9\pm 3,9$ мкм (МС-2) и крупнокристаллической структуры с $d=54,7\pm 31,2$ мкм (КС-3). Анализ ДОЭ-карт структуры МС-1 и МС-2, КС-3 образцов свидетельствовал о том, что подавляющее большинство зерен в структуре имеют большеугловые разориентировки (рис. 1). Доля большеугловых разориентировок в образцах велика 0,90–0,96, из них доля двойниковых границ составляет 0,34–0,39 в МС-образцах (рис. 1 а, б) и 0,43 в КС-образцах (рис. 1 в). На рентгенограммах после ТМО наблюдали отражения, соответствующие только аустенитной фазе. Параметр решетки аустенита в образцах, независимо от предшествующей ТМО, составил $3,597\pm 0,001$ Å.

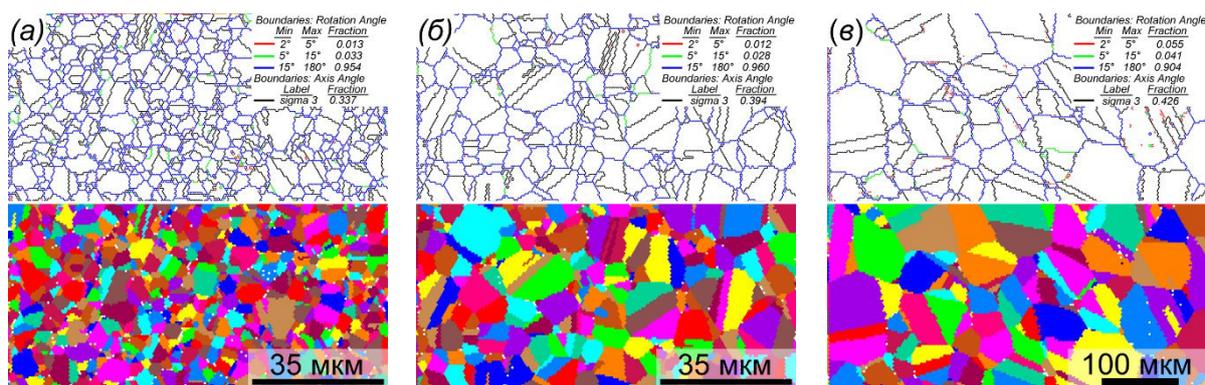


Рис. 1. ДОЭ-карты зеренной структуры, совмещенные с соответствующими картами границ зерен в МС-1 (а), МС-2 (б), КС-3 (в) образцах АНС

ИПО приводит к образованию поверхностных композиционных слоев независимо от размера зерна в стальных образцах. Анализ результатов ОМ выявил двухслойную микроструктуру, состоящую из

внешнего и внутреннего слоя в ИПО-образцах с разным размером зерна. Во внешнем слое МС-1 и МС-2 образцов наблюдали повышенную травимость по границам зерен. По-видимому, это происходит из-за присутствия нитридов и карбонитридов вдоль границ, а внутри протравленных зерен отчетливо виден рисунок травления, морфологически схожий со следами деформации в аустенитных зернах. Внешний слой в КС-3 образцах, обладает более слабой травимостью границ зерен, но внутри зерен также видны следы травления, которые простираются через аустенитные зерна от внешней до внутренней границы этого слоя. Внутренний слой, соответствующий, как правильно, диффузионной зоне, однородный независимо от размера зерна в ИПО-образцах. С увеличением размера зерна толщина композиционного слоя и диффузионной зоны увеличиваются. Толщина внешнего слоя составляет $\approx 12-16$ мкм для МС-1,2 образцов и $\approx 25-27$ мкм для КС-3 образцов. Ширина диффузионной зоны в крупнокристаллических образцах составляет ≈ 50 мкм и уменьшается до $\approx 30-35$ мкм в мелкокристаллических.

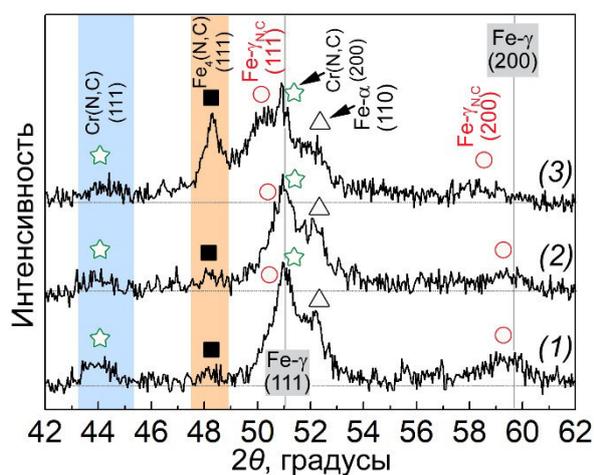


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм, полученных на образцах исследуемой АНС после ИПО:
(1)–МС-1, (2)–МС-2, (3)–КС-3

Несмотря на то, что поверхностные слои образцов с разным размером зерна имеют одинаковый набор фаз, содержание $\text{Cr}(\text{N,C})$ и $\text{Fe}_4(\text{N,C})$ в них различное. Учитывая тот факт, что границы зерен являются предпочтительными местами для зарождения вторичных фаз, в МС-1 образцах наблюдали наибольшую интегральную интенсивность отражений от $\text{Cr}(\text{N,C})$. По мере увеличения среднего размера зерна в МС-1→МС-2→КС-3 образцах интенсивность отражений от $\text{Cr}(\text{N,C})$ уменьшается, при этом возрастает интенсивность отражений от $\text{Fe}_4(\text{N,C})$ фазы, образование которой обычно происходит из пересыщенного азотом и/или углеродом аустенита при продолжительном нагреве или длительной выдержке при ИПО.

Заключение. При ИПО стали с разным размером зерен, в поверхностных слоях происходило образование пересыщенного азотом и углеродом аустенита и феррита, нитридных и карбонитридных фаз. Для образцов с крупнокристаллической структурой характерно сильное твердорастворное упрочнение аустенита и выделение преимущественно фазы $\text{Fe}_4(\text{N,C})$, в то время как в образцах с мелкокристаллическими структурами наряду с твердорастворным упрочнением аустенита более выражено зернограничное выделение фазы $\text{Cr}(\text{N,C})$.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ (СП-14.2019.1).

Анализ рентгенограмм образцов, подвергнутых ИПО, свидетельствовал о фазовых превращениях, происходящих в поверхностном слое – образовании гетерофазного композиционного слоя, состоящего из легированного азотом и углеродом аустенита, небольшой доли феррита с твердорастворным упрочнением, нитридов и карбонитридов различного состава $\text{Cr}(\text{N,C})$, $\text{Fe}_4(\text{N,C})$ (рис. 2).

ИПО стали вызывает уменьшение интенсивности, уширение и смещение пиков легированного азотом и углеродом аустенита относительно положения исходных пиков. Последнее происходит из-за неоднородного изменения параметра решетки аустенитной фазы.

**СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В АМОРФНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ TI-TA-SI СПЛАВЕ,
СИНТЕЗИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ НА TiNi ПОДЛОЖКЕ**

Р.Р. Мухамедова, В.О. Семин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м. н., Л.Л. Мейснер

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: reginagforce@gmail.com

**THE STRUCTURE OF SHORT-RANGE ORDER IN AN AMORPHOUS SURFACE TI-TA-SI ALLOY
FORMED ON A TiNi SUBSTRATE THROUGH ELECTRON-BEAM SURFACE TREATMENT**

R.R. Mukhamedova, V.O. Semin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: reginagforce@gmail.com

Abstract. *The structure of short-range order in an amorphous surface Ti-Ta-Si alloy formed on a TiNi substrate was studied by TEM. In accordance with results of TEM-analysis the surface alloy comprises three sub-layers: amorphous, amorphous-nanocrystalline and eutectic sublayers. To analyze the structure of short- and medium-range order in the amorphous phase a pair distribution function (PDF) was obtained by nano-beam diffraction method. The PDF's maxima of the 1st coordination shell were found near $r = 2,85 \text{ \AA}$ and $r = 2,80 \text{ \AA}$ depending on chemical composition of the analyzed area. It was suggested that a Ti_2Ni -type structural motif, characterized by icosahedra-based coordination polyhedra were chosen as the basic clusters for the amorphous phase.*

Введение. Известно, что функциональные свойства TiNi (эффекты сверхэластичности и памяти формы) деградируют при многоцикловых усталостных испытаниях и в коррозионных средах [1]. Для поддержания высоких характеристик TiNi изделий применяются методы нанесения защитных покрытий, например, играющих роль демпфирующего слоя и, следовательно, повышающих усталостную долговечность сплава. Широко используемые способы модификации поверхности TiNi такие, как магнетронное осаждение, ионная имплантация, имеют недостатки, главными из которых представляются низкая адгезия и высокий уровень упругих напряжений, индуцируемых в каскадах столкновений. Поэтому, на наш взгляд, перспективным способом улучшения поверхностных характеристик TiNi является способ синтеза поверхностных сплавов с аморфной и нанокристаллической структурами. Как отмечено в работе [2], сформированные поверхностные Ti-Ta-Ni сплавы характеризуются градиентной аморфной и нанокомпозитной структурой с высокими значениями физико-механических свойств и диффузионной границей раздела с подложкой. В случае, когда в поверхностных сплавах на TiNi формируется метастабильная аморфная структура, встает вопрос о её механической и термической стабильности. Поэтому целью работы являлось изучение структуры ближнего порядка в аморфной фазе в поверхностном Ti-Ta-Si сплаве, синтезированном электронно-пучковым способом.

Материалы и методы исследования. Исследования проводили на образцах TiNi марки ТН1 (МАТЭК-СПФ, Москва). Перед синтезом поверхностного сплава подложки обрабатывались низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) на установке «РИТМ-СП» в режимах, близких к использованным в работах [2, 3]. Синтез поверхностного Ti-Ta-Si сплава на TiNi подложке осуществлялся в едином вакуумном

цикле путем чередования операций осаждения $Ti_{60}Ta_{30}Si_{10}$ (ат. %) пленки и импульсного электронно-пучкового плавления системы «Ti-Ta-Si пленка/подложка TiNi». Количество операций осаждения и плавления выбиралось таким, чтобы ожидаемая толщина «наплавленных» Ti-Ta-Si пленок была ~ 1 мкм. Исследования проводили на оборудовании ЦКП «Нанотех» (ИФПМ СО РАН) и ЦКП "Наноматериалы и нанотехнологии" (НИ ТПУ). Структурные исследования осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JEM 2100 и JEM 2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги были приготовлены в геометрии «cross-section» методами ионного травления. На тонких фольгах с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС), установленного на ПЭМ, были получены профили распределения элементов сплава по глубине от поверхности. Для характеристики ближнего атомного порядка снимались серии нанодифракционных картин при размере зондового пучка 0,5 нм, 2,4 нм и 10 нм. Для построения аналитического вида функции радиального распределения атомов (ФРРА) по данным электронных нанодифракций был использован математический пакет SUEPDF [4].

Результаты и выводы. ПЭМ-анализ структуры поверхностного Ti-Ta-Si сплава, синтезированного на TiNi подложке электронно-пучковым способом, приведен на рис. 1. Поверхностный сплав характеризуется градиентной структурой по глубине от поверхности и состоит из трех подслоев. Наружный поверхностный подслои имеет толщину 1500 нм и характеризуется аморфной структурой. Внутри аморфных полей обнаруживаются нанопоры размером до 100 нм, как хорошо заметно на темнопольном СПЭМ-изображении (рис. 1 б). Подслои на глубине 1500–1800 нм от поверхности обладает аморфно-нанокристаллической структурой. По данным нанодифракционного анализа (рис. 1 в) основной фазой в этом подслое является фаза Ti_2Ni . Под аморфно-нанокристаллическим подслоем обнаруживаются подслои с эвтектикой на основе $B2+Ti_3Ni_4$, а также ламели R-мартенсита. Структура на глубине более 2,5 мкм от поверхности соответствует подложке TiNi.

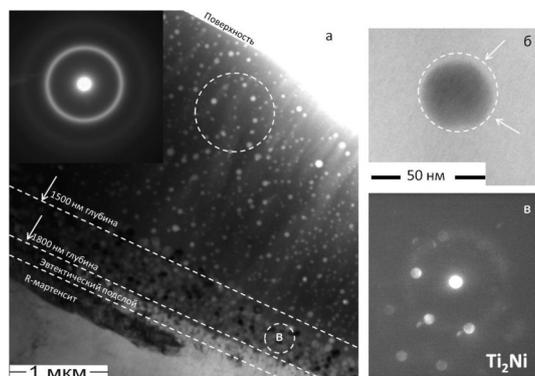


Рис. 1. ПЭМ-изображение структуры поверхностного Ti-Ta-Si сплава, сформированного путем аддитивного электронно-пучкового синтеза на TiNi подложке: а – светлопольное изображение, на котором отмечены подслои и их глубина (на вставке изображена микродифракция от выделенного участка с аморфной структурой). б – темнопольное СПЭМ-изображение поры, в – нанодифракция от аморфно-нанокристаллического подслоя, как отмечено на (а)

ФРРА, полученные с помощью серий нанодифракционных картин от поверхностного Ti-Ta-Si сплава с аморфной структурой на глубине 170 нм и 1300 нм, приведены на рисунке 2. Можно заметить, что основные максимумы на ФРРА, отвечающие первой координационной сфере, были обнаружены вблизи межатомных расстояний $r = 2,85 \text{ \AA}$ на глубине 170 нм и $r = 2,8 \text{ \AA}$ на глубине 1300 нм. Помимо отличий в межатомных расстояниях и элементном составе сформированная аморфная фаза характеризуется разным набором координационных чисел: количество атомов на первой координационной сфере уменьшается с 19 до 17,5 при

удалении от поверхности. Аморфное состояние характеризуется структурой со средним атомным порядком, имеющим характерный радиус корреляции в расположении атомов до 11 Å. Положения максимумов, соответствующих второй и третьей координационным сферам вблизи $r = 5$ Å и $r = 6$ Å, соответственно, заметно отличаются друг от друга и хорошо аппроксимируются набором из 6–8 функций Гаусса.

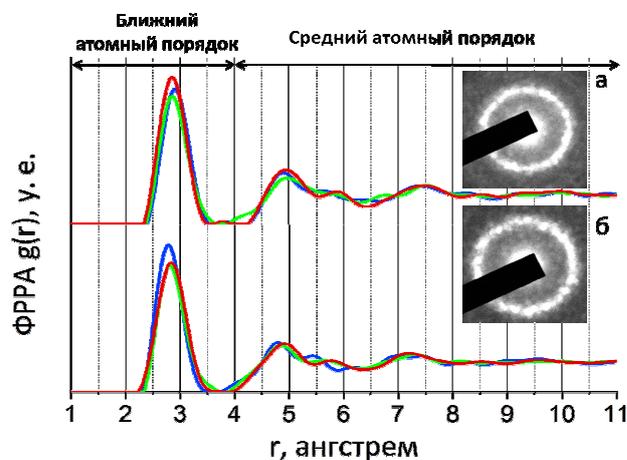


Рис. 2. Функции радиального распределения атомов $g(r)$ в поверхностном Ti-Ta-Si сплаве: а – на глубине 170 нм, элементный состав по данным ПЭМ/ЭДС $Ti_{0,46}Ta_{0,17}Ni_{0,20}Si_{0,17}$, б – на глубине 1300 нм, элементный состав по данным ПЭМ/ЭДС $Ti_{0,51}Ta_{0,07}Ni_{0,35}Si_{0,07}$

Это свидетельствует о том, что в каждой локальной области образца размером менее 2,5 нм средний атомный порядок описывается структурными мотивами из кластеров первой координационной сферы с отличными друг от друга вариантами их упаковки. Было предположено, что мотив структуры по типу Ti_2Ni , характеризующийся тремя координационными многогранниками (КМ) с радиусами первой координационной сферы $r = 2,80–2,85$ Å, является базовым для кластеров в аморфной фазе. Был рассмотрен эффект подобия структур с топологическим ближним порядком, описываемым икосаэдрическими кластерами $\langle 0\ 0\ 12\ 0 \rangle$ – типичными кластерами для аморфной фазы и КМ фазы Ti_2Ni .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-19-00198 от 24.04.2018. Авторы выражают большую признательность и благодарность Е. В. Яковлеву за проведение экспериментов по синтезу поверхностных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoneyama T., Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications // M. F. Maitz. – Cambridge, 2009. – P. 327.
2. Meisner L. L. [et al]. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system // Applied surface science. – 2018. – Т. 437. – P. 217-226.
3. Meisner L.L. [et al]. Effect of inclusions on cratering behavior in TiNi shape memory alloys irradiated with a low-energy, high-current electron beam // Surface and coating technology. – 2016. – Vol. 302. – P. 495-506.
4. Tran D.T., Svensson G., Tai C.-W. SUEPDF: a program to obtain quantitative pair distribution functions from electron diffraction data // J. Appl. Crystall. – 2017. – Vol. 50. – P. 304-312.

**МОРФОЛОГИЯ РАЗРУШЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ПРИ
ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В РЕЖИМЕ ФИЛАМЕНТАЦИИ
И САМОФОКУСИРОВКИ**

В.В. Нгуен, В.И. Олешко

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., В.И. Олешко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nguyenvutpu@gmail.com

**THE MORPHOLOGY OF DAMAGE IN POLYMETHYL METHACRYLATE WHEN IRRADIATED
WITH A HIGH-CURRENT ELECTRON BEAM IN THE FILAMENTATED AND SELF-FOCUSED
MODE**

V.V. Nguyen, V.I. Oleshko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Oleshko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nguyenvutpu@gmail.com

***Abstract.** The morphology of the damage formed in PMMA upon irradiation with a high-current electron beam ($E_{ave} \sim 250$ keV, $\tau_{1/2} = (2 - 12)$ ns) in the filamented and self-focused mode was studied. In the localization zones of the filament in the near-surface region of the samples at a depth of 40 - 80 μ m, micro-fractures of a circular and more complex shape were found, the diameters of which vary from 1 to 50 μ m. The destruction is interconnected by electric breakdown channels. It is assumed that this type of destruction is formed as a result of irradiation of the polymer with high density electron microbeams, which are formed in the vacuum diode of a pulsed high-current electron accelerator.*

Введение. Исследование физико-химических процессов, развивающихся в конденсированных средах при облучении мощными электронными пучками, представляет интерес для различных научных и прикладных направлений – радиационной физики твердого тела, космического материаловедения, физики высоких плотностей энергии и физики взрыва [1-5]. Известно, что при облучении полиметилметакрилата (ПММА) сильноточным электронным пучком (СЭП) с плотностью энергии $H \approx (1-5) H^*$ (где H^* - пороговая плотность энергии СЭП для инициирования электрического пробоя в зоне торможения пучка, равная ~ 5 Дж/см³) основным видом разрушений являются каналы электрического пробоя (КЭП). Пространственная структура, спектральные и кинетические характеристики свечения электрических разрядов, инициируемых в зоне торможения электронного пучка в ПММА, и в других диэлектриках хорошо изучены. Что касается воздействия самосфокусированного сильноточного электронного пучка с плотностью энергии $H \approx (10^3 - 10^4)$ Дж/см³ на ПММА, то такие исследования ранее не проводились. Стимулом для проведения таких исследований является общенаучный интерес к двум проблемам – необходимостью изучения поведения твердых тел при высоких плотностях энергии и получением новых данных о физической природе таких явлений как филаментация и самофокусировка СЭП в вакуумных диодах со взрывоэмиссионным катодом.

Цель настоящей работы – исследование морфологии разрушений, образующихся в ПММА при облучении СЭП в режиме его филаментации и самофокусировки в вакуумном диоде импульсного сильноточного ускорителя электронов с генератором ГИН-600.

Экспериментальная часть. Эксперименты были проведены на импульсном ускорителе электронов с генератором ГИН-600, к которому подключался вакуумный диод. Максимальная энергия электронов в спектре пучка достигала 400 кэВ, длительность импульса тока СЭП на полувысоте $\tau_{1/2}$ изменялась от 2 до 12 нс. Вакуумный диод (рис. 1) был образован трубчатым катодом и плоским анодом, роль которого выполняла алюминиевая фольга, толщиной 10 мкм. В экспериментах использовались трубчатые цилиндрические катоды с диаметрами 3 - 8 мм. Аспектное отношение $g = R/d$ (где R – радиус катода, d – межэлектродный зазор) варьировалось в диапазоне 0,7 - 1. Явления филаментации и самофокусировки СЭП исследовались по морфологии объемных разрушений в ПММА («автографам» электронного пучка) с помощью оптической микроскопии с пространственным разрешением ~ 1 мкм. На облучаемую поверхность ПММА наносилась алюминиевая фольга, толщиной 10 мкм. Толщина образцов составляла 2 мм. Плотность тока филаментированного СЭП, а, следовательно, и интенсивность разрушений, образующихся в области взаимодействия филаментированного СЭП с ПММА, изменялась путем варьирования геометрии вакуумного диода (R и d) и длительности импульса тока СЭП.

Результаты. Фигура разрушения, образующаяся в ПММА после однократного импульса облучения при $d = 2,5$ мм и $R = 4$ мм, $\tau_{1/2} = 2$ нс филаментированным СЭП приведена на рис. 2. Видно, что в результате однократного импульса облучения на поверхности исследуемой мишени образуется разрушение в виде многолучевой звезды с центральным пятном самофокусировки, подобно «автографам», образующимся на поверхности металлов [4].

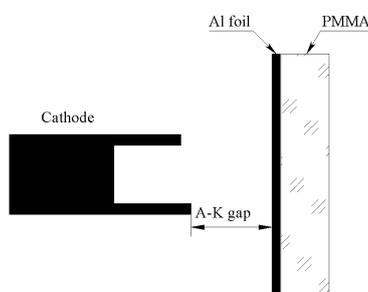


Рис. 1. Конфигурация вакуумного диода импульсного сильноточного ускорителя электронов с генератором ГИН-600

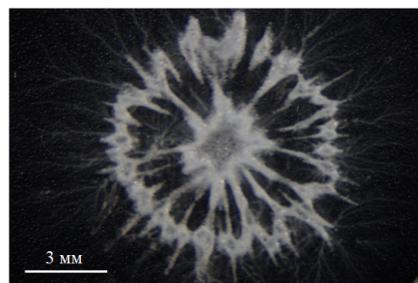


Рис. 2. Фигура разрушения в ПММА, образующаяся после облучения одиночным импульсом в режиме филаментации и самофокусировки СЭП

Если в металлах «автограф» филаментированного СЭП регистрируются только при плотности тока, достаточной для испарения облучаемой мишени, то для ПММА можно подобрать такие условия облучения, при которых испарение поверхности мишени отсутствует, а объемные остаточные разрушения («лучи») и центральное пятно самофокусировки регистрируются. Микроскопические исследования показали, что и в этих условиях нитевидные разрушения («лучи») в ПММА непрозрачны при их наблюдении в проходящем свете. Варьируя условия облучения (R , d и $\tau_{1/2}$) впервые удалось зарегистрировать тонкую структуру объемных микроразрушений, формирующих «луч», определить их форму, размеры и глубину залегания от облучаемой поверхности.

На рис. 3 а - в, приведены фотографии микроразрушений, образующихся в ПММА на различных расстояниях от облучаемой поверхности.

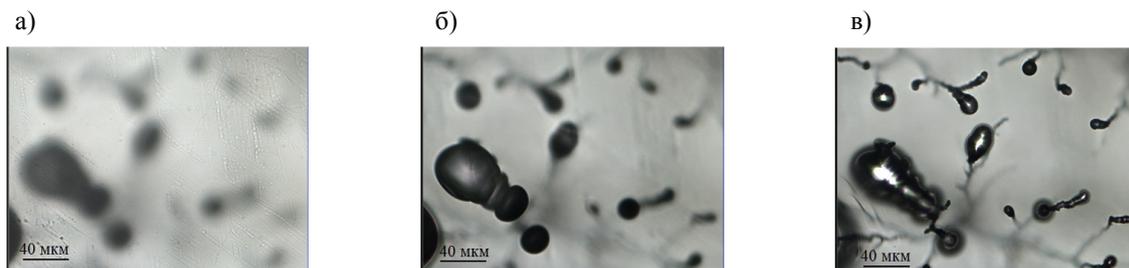


Рис. 3. Микрофотографии разрушений, образующихся в зоне взаимодействия филаментированного СЭП с ПММА: а – облучаемая поверхность; б, в) разрушения, регистрируемые на различной глубине от облучаемой поверхности: б – 40 мкм; в – 75 мкм

Анализ многочисленных фотографий микроразрушений, формируемых филаментированным СЭП в ПММА позволил сделать предположение о том, что они образуются в результате действия двух механизмов - термоудара и электрического пробоя.

Заключение. При облучении ПММА электронным пучком в режиме филаментации и самофокусировки в области взаимодействия филаментированного электронного пучка с облучаемой мишенью на глубине 40 - 80 мкм обнаружены микроразрушения круглой и более сложной формы, диаметры которых изменяются от 1 до 50 мкм. Фигуры объединены каналами электрического пробоя. Предполагается, что данный вид разрушений образуется в результате облучения полимера электронными микропучками высокой плотности, которые формируются в вакуумном диоде импульсного сильноточного ускорителя электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высокоэнергетическая электроника твердого тела / под ред. Д.И. Вайсбурда. – Новосибирск: Наука, 1982. – 227 с.
2. Акишин А.И. Космическое материаловедение. Методическое и учебное пособие. – М: НИИЯФ МГУ, 2007. – 209 с.
3. Тарумов Э.Э. Получение и фокусировка сильноточных релятивистских электронных пучков в диодах // Генерация и фокусировка сильноточных релятивистских электронных пучков / под ред. Л.И. Рудакова. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 122–181.
4. Олешко В.И., Тарасенко В.Ф., Бураченко А.Г., Nguyen V.V. Филаментация и самофокусировка электронных пучков в вакуумных и газовых диодах // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45., № 7. – С. 3–7.
5. Олешко В.И., Зарко В.Е., Лысык В.В. и др. Инициирование взрыва фуразанотетразиндиоксида сильноточным электронным пучком // Письма в ЖТФ. – 2015. Т. 41, №. 11. – С. 10–15.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

А.В. Николаева

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Н.С. Пушилина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: philip371g@gmail.com

**RESEARCH SAMPLES OF A TITANIUM ALLOY Ti-6Al-4V FABRICATED BY ELECTRON
BEAM ADDITIVE MANUFACTURING**

A.V. Nikolaeva

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD N.S. Pushilina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: philip371g@gmail.com

***Abstract.** In the present paper, were studied samples of a titanium alloy Ti-6Al-4V fabricated by electron beam melting (EBM) using scanning electron microscopy and microhardness measurement. For this study, samples were prepared in the form of Ti-6Al-4V titanium alloy paddles. Mean powder particle sizes range ~ 53 μm. In addition, the thickness of the α-phase plates was estimated and the average microhardness of the sample was established.*

Введение. Перспективным методом аддитивного изготовления трехмерных металлических деталей является электронно-лучевое сплавление (ЭЛС) [1], которое представляет собой образование последовательных слоев путем сплавления металлического порошка в вакуумной камере. Данная технология использует мощный электронный пучок, который обеспечивает энергию, необходимую для высокой производительности и высокой плавильной способности. Возможности технологии электронно-лучевого сплавления в настоящее время ограничены размером пятна электронного пучка в зоне плавления диаметром 0,25–1 мм [2].

Преимущество ЭЛС состоит в том, что процесс в вакууме позволяет получать высококачественные изделия из титанового сплава Ti-6Al-4V, которые широко применяются в аэрокосмической сфере и мелкосерийном производстве. Также для изделий важна высокая эффективность и производительность при умеренных рабочих температурах, хорошая усталость и длительная прочность. Поэтому для технологий аддитивного производства важно получить материал приемлемого качества. Для этого необходимо понять влияние обработки на микроструктуру и свойства получаемого аддитивного материала.

Целью данной работы является исследование микроструктуры и микротвердости образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом электронно-лучевого сплавления.

Экспериментальная часть. Изготовление образцов проводилось на установке электронно-лучевого сплавления, спроектированной и собранной в ТПУ. Образцы изготавливались из порошка Ti-6Al-4V производства НОРМИН (Россия).

На первом этапе изготовления образцов, осуществлялся прогрев подложки расфокусированным электронным лучом. В качестве подложки использовалась сталь. Диаметр луча при прогреве составил – 4 мм, скорость перемещения электронного луча – 16000 мм/с. После процедуры прогрева на подложку насыпали порошок, толщина слоя составляла порядка 70 мкм. Перед расплавлением каждого слоя порошок предварительно нагревали и спекали при высоких скоростях сканирования электронного луча. Вначале проводилось плавление по контуру изготавливаемых образцов, в этом случае ток составлял 15 мА, количество контурных проходов 3. После проводилось заполнение центральной области образцов. Траектория электронного луча представляла собой линии пилообразного типа, расстояние между параллельными дорожками при сплавлении 150 мкм.

Подготовка образцов для исследований осуществлялась сначала при помощи механической шлифовки, а затем полировки образцов (рисунок 1).

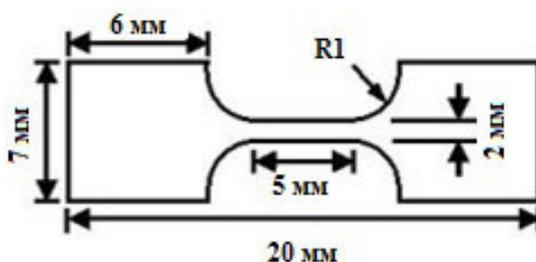


Рис. 1. Типичный образец, изготовленный методом ЭЛС

Результаты. В ходе исследования было установлено, что микроструктура образца представляет двухфазный ($\alpha + \beta$) – сплав с пластинчатой структурой. Внутренний объем β – зерен разделен α – пластинами, собранными в α – колонии. В каждой колонии α – пластины разделены прослойками β – фазы [3]. Толщина пластин α – фазы равна $0,53 \pm 0,09$ мкм (рисунок 2).

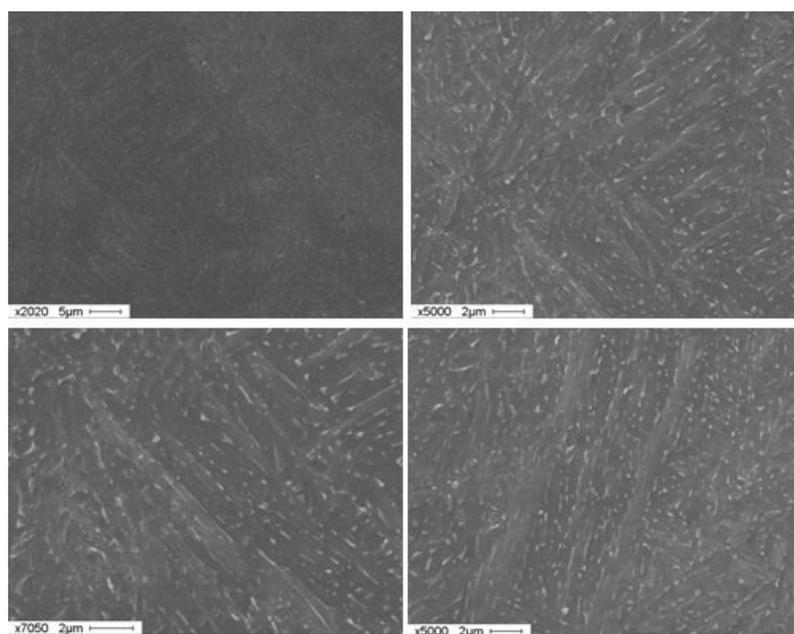


Рис. 2. СЭМ – изображения поверхности образца, изготовленного методом ЭЛС

Определение величины микротвердости проводилось по длине образца при испытательной нагрузке 0,5 кг. Количество индентаций равно 50. На основании измерений твердости по методу Виккерса был построен график зависимости микротвердости от координаты для образца Ti-6Al-4V, изготовленного методом ЭЛС (рисунок 3) [4]. Среднее значение твердости составляет $\langle HV \rangle = 372 \pm 15$.

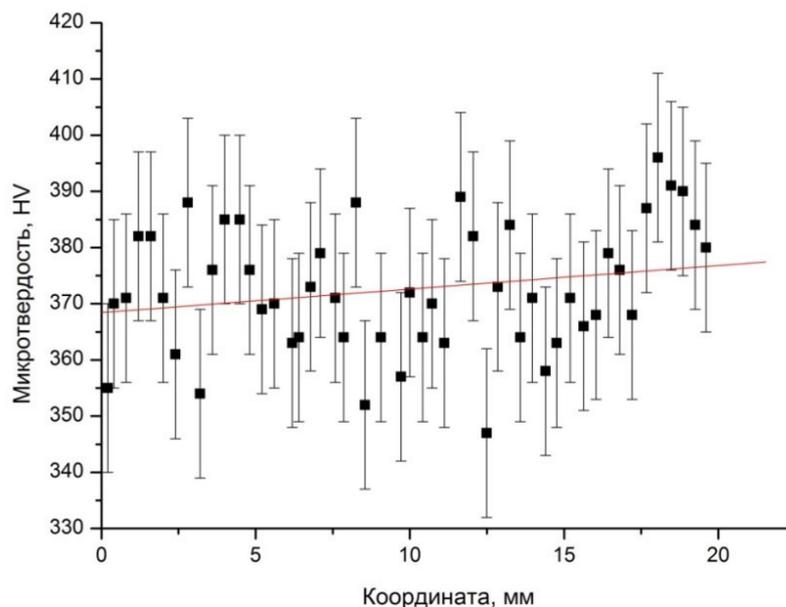


Рис. 3. Микротвердость образца титанового сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методом ЭЛС

Заключение. В результате исследования методом сканирующей электронной микроскопии была изучена микроструктура образцов Ti-6Al-4V, изготовленного методом ЭЛС. Толщина пластин α -фазы равна $0,53 \pm 0,09$ мкм. Измерение твердости показало, что среднее значение микротвердости образца составляет $\langle HV \rangle = 372 \pm 15$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssoulouris G. Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2016. – V. 83., №. 1–4. – P. 389-405.
2. Seifi M. et al. Evaluation of orientation dependence of fracture toughness and fatigue crack propagation behavior of as-deposited Arcam EBM Ti-6Al-4V // Jom. – 2015. – V. 67., №. 3. – P. 597-607.
3. Савченко Н.Л. и др. Особенности структурно-фазового состояния сплава Ti-6Al-4V при формировании изделий с использованием электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20., №. 4. – С. 60-71.
4. Утяганова В.Р. и др. Модификация структурно-фазового состояния титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного электронно-лучевым аддитивным методом // Известия высших учебных заведений. – 2019. – Т. 62., №. 8. – С. 7-18.

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ СПЛАВА НА ОСНОВЕ NI - AL - CR,
ЛЕГИРОВАННОГО РЕНИЕМ И ЛАНТАНОМ**

А.В. Никоненко¹, Н.А. Попова², Е.Л. Никоненко²

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Н.А. Конева²

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, Томск, пр. Ленина, 40, 634050,

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, Томск, пл.Соляная, 2, 634003

vilatomsk@mail.ru

**THE EFFECT OF ANNEALING ON THE EVOLUTION OF THE ALLOY STRUCTURE BASED
ON NI - AL - CR DOPED WITH RHENIUM AND LANTHANUM**

¹A.V. Nikonenko, ²N.A. Popova, ²E.L. Nikonenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.A. Koneva²

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050,

²Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str. 2, 634003

E-mail: vilatomsk@mail.ru

Abstract. *The structure-phase state of Ni-Al-Cr, doped Re and La superalloy is investigated by the methods of transmission electron diffraction and raster microscopy. The alloy was radiated by directed crystallization (DIC). The study of the alloy structure was conducted in two states: 1) initial state - after NK; and 2) after two-stage annealing: at 1150°C temperature for 1 hour and at 1100°C temperature for 480 hours. The studied alloy had a single crystal structure (orientation [001]). It is known that the structure of superalloys, as a rule, is primarily expressed by a mixture of ($\gamma+\gamma'$)-phases. Annealing and active phase-forming metals in the alloy cause the appearance of areas with broken γ/γ' -structure. In the studied alloy, the phase-forming metals are mainly Re and La. The presence of Re requires the formation of part of the β -phase and the formation of phases σ and χ - completely. The formation of these phases causes a serious disturbance in the structure of quasicuboids γ/γ' . Studies have shown that only part of the volume of quasicuboids was disturbed in the alloy γ/γ' .*

Введение. Одним из перспективных направлений в создании и применении металлических материалов, обладающих необходимыми служебными свойствами, является создание сплавов, содержащих интерметаллидные фазы. Примером являются суперсплавы на основе смеси γ' - и γ -фаз, в которых γ -фаза представляет собой неупорядоченный ГЦК-твердый раствор на основе, в частности, никеля и алюминия, а γ' -фаза (в этом случае фаза Ni_3Al) – упорядоченную фазу со сверхструктурой L1_2 . В настоящее время суперсплавы создаются на основе сплава никеля и алюминия, легированного различными тугоплавкими элементами. В реальных суперсплавах на никелевой основе, состав которых является многокомпонентным, наряду с Ni и Al, имеются атомы других элементов, таких как Ti, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Hf. В последние годы для легирования суперсплавов используются еще Re, Ru, La. Фазовый состав таких суперсплавов и локализация фаз, образующихся этими элементами, изучены мало. Исследованию этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Материал и методы исследования. Целью работы являлось качественные и количественные исследования структуры, фазового состава, морфологии фаз сложнолегированного высокорениевого сплава, дополнительно легированного La. Основные элементы сплава: Ni – ~70 ат.%, Al – ~17 ат.% и Cr – ~5 ат.%. Легирующими элементами были Mo, W, Ta, Ti, Co, Co с суммарным количеством ~7 ат.%, Re – 0,4 ат.% и La – 0,006 ат.%. В работе был использован метод просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ). Сплав был получен методом направленной кристаллизации (НК). Исследование структуры сплава проводилось в двух состояниях: 1) исходное состояние – после НК; и 2) после двухступенчатого отжига: при температуре 1150°C в течение 1 часа и при температуре 1100°C в течение 480 часов. Исследуемый сплав обладал монокристаллической структурой (ориентация [001]).

Результаты и их обсуждение. Наблюдаемые методом ПЭМ в суперсплаве фазы можно классифицировать на основные и вторичные. Эта классификация основывается на объемной доле фаз, их роли в сплаве. Как видно из табл.1, основными фазами являются γ' - и γ -фазы. Как правило, они формируют основную структуру сплава практически во всех суперсплавах. В исследуемом сплаве они присутствуют в виде кубоидов γ' -фазы, разделенных прослойками γ -фазы. Остальные фазы являются вторичными. Объемные доли всех присутствующих фаз в сплаве также приведены в табл.1.

Таблица 1

Фазовый состав сплава и количественные характеристики фаз

Фазы	Пространственная группа	Параметр кристаллической решетки, нм	Объемная доля фаз, %	
			Исходный	Отожженный
γ'	Pm3m (куб)	$a = 0.3568-0.3575$	85.6	90.0
γ	Fm3m (куб)	$a = 0.3569$	8	9
β	Pm3m (куб)	$a = 0.288$	5	0
χ	I43m (куб)	$a = 0.957-0.960$	1.4	0
σ	P4 ₂ /mmn (тетр.)	$a = 0.910-0.960$ $c = 0.475-0.499$	0	1

Из таблицы хорошо видно, что объемная доля γ' -фазы высокая. Следующая по величине – объемная доля γ -фазы. Присутствию Re обязано формирование части β -фазы. Эта фаза, как и χ -фаза, наблюдается только в исходном состоянии. И наконец, σ -фаза (табл.1) относится к топологически плотноупакованным фазам, или по-другому, к фазам Франка-Каспера. Ее появление также обусловлено присутствием в сплаве Re. Действительно, взаимодействие Re с Mo и W приводит к появлению σ -фазы: она образуется в результате затвердевания при высоких температурах. Кроме этого, σ -фаза возникает в результате взаимодействия Re с Co, Cr, Ni, Al.

Известно, что структура суперсплавов, прежде всего, выражена смесью ($\gamma+\gamma'$)-фаз. Эта смесь имеет морфологически правильную кристаллографическую ориентацию и формирует квазимонокристаллическую структуру. Присутствие в сплаве активных фазообразующих металлов осложняет структуру суперсплава и вызывает появление в нем участков с нарушенной ($\gamma+\gamma'$)-структурой. В сплаве к фазообразующим металлам относятся, прежде всего, Re и La. Присутствию этих элементов обязано формирование σ -фазы и β -фазы. Образование этих фаз вносит серьезное нарушение в структуру кубоидов ($\gamma+\gamma'$). Поскольку Re и La не заполняют однородно весь объем сплава, а присутствуют лишь в локальных участках, то в сплаве нарушенным оказалась лишь часть объема квазикаубоидов ($\gamma+\gamma'$).

Изображения структуры исследуемого сплава в исходном состоянии, полученные методом ПЭМ представлены на рис.1.

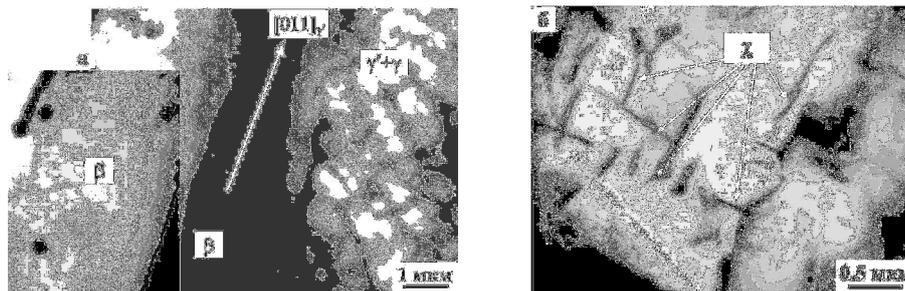


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры в сплаве после НК: а – стык двух структурно-фазовых состояний ($\gamma'+\gamma$) и (β); б - светлопольное изображение кубоидов ($\gamma'+\gamma$), содержащих прослойки χ -фазы

Типичные примеры тонкой структуры сплава после двухступенчатого отжига: при температуре 1150°C в течение 1 часа и при температуре 1100°C в течение 480 часов представлены на рисунке 2.

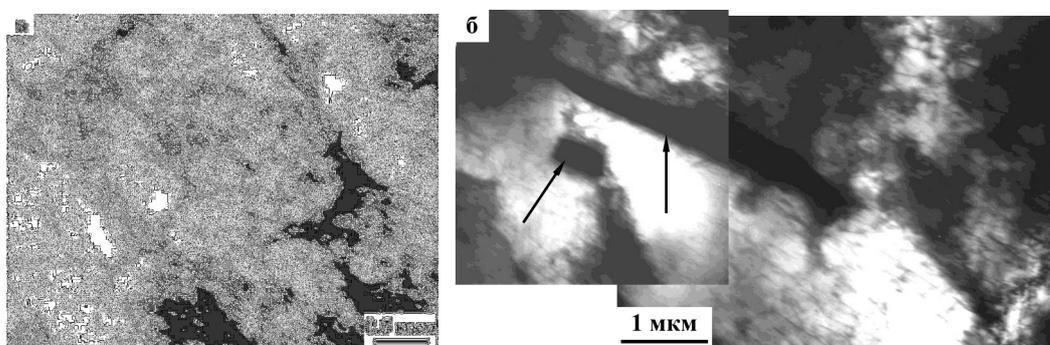


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры в сплаве после отжигов: а – кубоидная структура ($\gamma'+\gamma$); б – кубоиды ($\gamma'+\gamma$), содержащие σ -фазу (указана стрелками).

Светлопольные изображения

Рассмотрим превращения исходного состояния сплава после высокотемпературных отжигов. Сравним фазовый состав и объемную долю фаз этих двух состояний (табл.1). Превращение происходит в прослойках γ -фазы несовершенной части структуры, внутри γ' -кубоидов той же части структуры и в свободном пространстве между участками с квазикубоидами. Часть зоны нарушенных кубоидов и β -фаза превращаются в идеальную зону кубоидов. Происходит превращение $[(\gamma'+\gamma) \text{ частично} + (\beta+\gamma) \text{ полностью}] \rightarrow (\gamma+\gamma'+\sigma)$. Объемная доля γ -фазы в основном сохраняется, а γ' -фазы – даже несколько увеличивается. По-видимому, это происходит за счет распада β -фазы. Часть атомов Al при этом переходит в σ -фазу. Атомы Re из β -фазы также переходят в σ -фазу. Из χ -фазы атомы Re, Co, Mo, W и Al уходят на формирование σ -фазы. Туда же добавляются атомы Cr. Диаграммы равновесия Re с Mo, W и другими элементами показывают, что при близкой объемной доле σ - и χ -фаз реакция носит квазиравновесный характер, а часть элементов из β -фазы также оказываются в σ -фазе.

Заключение. Установлено, что отжиг при введении лантана и рения изменяет фазовый состав сплава. Частицы вторичных фаз локализованы в отдельных участках сплава и расположены с определенной периодичностью. Образование вторичных тугоплавких фаз и их периодическое распределение в структуре способствуют упрочнению суперсплава.

**ЗАВИСИМОСТЬ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЗЕРНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ
СПЛАВА VT1-0**

А.В. Никоненко¹, Н.А. Попова², Е.Л. Никоненко²

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина³

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: aliska-nik@mail.ru

**DEPENDENCE OF AVERAGE GRAIN SIZE ON THE PROCESSING TEMPERATURE
OF ALLOY VT1-0**

A.V. Nikonenko¹, N.A. Popova², E.L. Nikonenko²

Scientific Supervisor: доцент, д.ф.-м.н. I.A. Kurzina³

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str. 2, 634003

³Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aliska-nik@mail.ru

Abstract. *By the method of transmission diffraction electron microscopy on thin foils the grain structure of VT1-0 alloy prepared by three different annealing schemes was investigated. One of the annealing schemes in the temperature range 573-823 K, which allows to obtain an alloy in ultrafine grained and nanocrystalline state, was considered in more detail.*

Введение. Титан как конструкционный материал в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии обладает такими свойствами как высокая механическая прочность, коррозионная стойкость, малая плотность и жаропрочность. Титан, полученный методом интенсивной пластической деформации, занимает среди УМЗ-материалов лидирующее место. Известно, что для получения УМЗ-титана используются три схемы приготовления образцов в ультрамелкозернистом состоянии.

Целью данной работы является сравнительный анализ влияния температуры дополнительного отжига при получении образцов нанокристаллического титана, приготовленного *по одной из трех схем.*

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись образцы титана марки VT1-0, полученные методом *abc*-прессования в сочетании с прокаткой в ручьевых валках и подвергнутые дополнительному отжигу в интервале температур 573 – 823 К в течение 1 часа и 723 К – 2 часов.

Изучение зеренной структуры проведено на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К при ускоряющем напряжении 125 кВ. По полученным электронно-микроскопическим изображениям методом секущей измерялись продольный и поперечный размеры зерен.

Результаты и их обсуждение. Известно, что для приготовления образцов титана марки ВТ1-0 с определенным размером зерна используется три схемы. Образцы, приготовленные *по первой схеме*, отжигаются в интервале температур 473 – 523 К. Однако, как было установлено ранее, такой отжиг практически не приводит к заметному изменению размера зерна. Образцы, приготовленные *по второй и третьей схемам*, получают методом *abc*-прессования в сочетании с прокаткой в ручьевых валках и подвергают дополнительному отжигу. Количество прессований (осадок) образцов, приготовленных согласно *схемы два*, составляет три, а согласно *схемы три* – девять. Температура прессования при каждом цикле остается постоянной, но при переходе от предыдущего прессования к следующему уменьшается ступенчато в интервале 500–400 К. При каждом последующем прессовании образец поворачивается на 90°. Величина накопленной деформации при обработке по *схеме два* составляет $e = 2.12$, а по *схеме три* – $e = 6.12$. Скорость деформации при прессовании – 10^{-2} – 10^{-1} с⁻¹. После этапа прессования заготовки титана деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре. После прокатки образцы титана имели форму прутков квадратного сечения 6×6 мм и длиной 500 мм. Зеренная структура после такой обработки представляла собой вытянутые элементы (зерна), обладающие поперечным (d) продольным (L) размерами ($d \ll L$) с хорошо выраженной текстурой. Для повышения пластичности прокатанные прутки сплава ВТ1-0 отжигали при температуре 573 К. Затем для получения заданного размера зерна проводились дополнительные отжиги. Основное внимание в работе было уделено среднему поперечному размеру зерна \bar{d} .

Было установлено, что для образцов, приготовленных *по второй схеме*, дополнительные отжиги в интервале температур 773 – 1023 К приводят к существенному изменению зеренной структуры сплава. Появляются достаточно четкие границы зерен, имеющие равноосную форму. Так, при температуре отжига 773 К средний размер зерен составил 1.4 мкм. Значительный рост размера зерна наблюдался при температурах отжига в интервале 873 – 1023 К. В частности, после отжига при 1023 К материал имел равноосную зеренную структуру со средним размером до 15 мкм.

Отжиг образцов, приготовленных *по третьей схеме*, также существенно изменяет размер зерна. Однако образцы отжигались только при температурах в интервале 730 – 1200 К. Средние поперечные размеры зерен при таких отжигах соответствовали 0.3 – 17 мкм. Результаты для более мелких размеров зерен в литературе отсутствуют. Проведенные отжиги при температурах 573 – 723 К позволили получить сплав ВТ1-0 со средним поперечным размером зерен в интервале 0.13 – 5 мкм. На рисунке 1 приведена зависимость среднего поперечного размера зерна от температуры отжига с учетом ранее полученных данных, т.е. по трем схемам.

Все данные, полученные независимо от использованных схем, ложатся с достаточной точностью на одну кривую. Видно, что с ростом температуры отжига увеличивается средний поперечный размер зерна. Субмикроструктурное состояние титана (до среднего размера 200 нм) сохраняется до температур отжига, включая 723 К.

В таблице 1 приведены структурные характеристики изучаемых образцов титана, полученных по третьей схеме, после отжига в интервале температур 573 – 823 К.

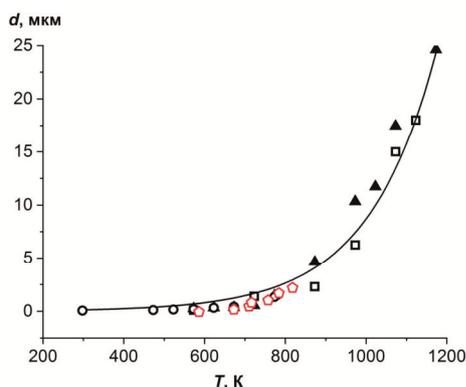


Рис. 1. Зависимость среднего размера зерна образцов исходного сплава ВТ1-0 от температуры отжига. Схемы отжига: 1(●), 2(■), 3(▲, ◆).

Таблица 1

Характеристики образцов титана, приготовленных по третьей схеме
в интервале температур 573 – 823 К

Обозначения	Параметры отжига		Поперечный размер зерна \bar{d} , мкм	Продольный размер зерна L, мкм
	Температура (Т, К)	Продолжительность (часы)		
$T_{исх}$	исходный	1	0.13	0.79
$T_{i_{0.13}}$	573	1	0.13	0.53
$T_{i_{0.16}}$	673	1	0.16	0.17
$T_{i_{0.2}}$	723	1	0.21	0.36
$T_{i_{0.3}}$	723	2	0.30	0.35
$T_{i_{0.6}}$	743	1	0.60	0.66
$T_{i_{1.3}}$	773	1	1.34	2.27
$T_{i_{2.3}}$	823	1	2.27	3.15
сплав ВТ1-0			38	

Обнаруженная зависимость среднего размера зерна сплава ВТ1-0 от температуры отжига является экспоненциальной ($\bar{d} = 0.0021 \exp(0.0082 \cdot T)$). На кривой можно выделить 4 линейных участка: 1) в интервале размера зерна 0.06 – 0.2 мкм – нано- и субмикроструктурное состояние; 2) 0.2 – 1 мкм – ультрамелкозернистое; 3) 1 – 10 мкм – мелкозернистое (МЗ) и 4) 10 – 25 мкм – (мезо)поликристаллическое (МПК).

Также можно отметить то, что для всех образцов, приготовленных по трем схемам, наблюдается одна и та же зависимость роста поперечного размера зерен, что можно наблюдать на рисунке 1. Тем не менее, отжиг образцов, приготовленных по третьей схеме, позволяет получить при тех же температурах меньший средний размер зерна.

Заключение. В результате проведенных исследований был проведен сравнительный анализ титановых образцов, приготовленных по разным схемам. Установлено, что для исследованного сплава ВТ1-0 наблюдается значительное изменение поперечного размера зерна в области до 2 мкм. Существенная доля поверхностей раздела отвечает размеру зерен $d < 1$ мкм, а при $d < 100$ нм доля поверхностей раздела составляет уже несколько десятков процентов. Установлено, что кривые для всех схем отжига накладываются друг на друга, т.е. наблюдается одинаковая схема роста поперечных размеров зерен в образцах, приготовленных по всем трем схемам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-08-01041.

**ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА
С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ Zr/Nb**

С.О. Огнев

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: sool@tpu.ru

**INFLUENCE OF THE SECTION BORDER ON THE INTERACTION OF HYDROGEN
WITH METAL LAYERS Zr / Nb**

S.O. Ognev

Scientific Supervisor: PhD, L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sool@tpu.ru

***Abstract.** We present the results of a first-principle study of the position and binding energy of hydrogen atoms in the atomic layers of a Zr/Nb layered structure using the electron density functional theory. They are located near the interface between the layers of various metals of the structure. An increase in the hydrogen binding energy in zirconium and niobium of the layered structure is established compared with the hydrogen binding energy in zirconium and niobium metals. An increase in the number of Zr/Nb layers from 4 to 7 for zirconium and from 9 to 10 for niobium leads to an increase in the hydrogen binding energy.*

Введение. Сплавы на основе циркония широко используют для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов в водо-водяных ядерных реакторах на тепловых нейтронах. В процессе эксплуатации эти сплавы подвергаются интенсивному воздействию со стороны водорода, накопление которого в материалах приводит к их водородному охрупчиванию и, как следствие, снижению срока службы изделий. Для увеличения срока эксплуатации материалов на поверхность изделий наносят различные защитные покрытия. Одними из перспективных среди таких покрытий являются многослойные структуры из чередующихся слоев циркония и ниобия. Такая структура, в первую очередь, интересна способностью к саморегенерации, проявляющейся в миграции дефектов в область границы раздела между слоями. Целью данной работы является выявление влияния границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb на энергию связи водорода в ниобии и цирконии.

Метод и детали расчета. В настоящей работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [1] с обменно-корреляционный потенциалом GGA – PBE [2], выполненные в пакете программ ABINIT [3]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы цирконий-ниобий-водород. Релаксация считалась завершённой при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек 3×3×1 всей зоны

Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 410 эВ.

Результаты и выводы. На рис. 1. представлены две расчетные ячейки с различным количеством слоев Nb и Zr. В работе были рассчитаны энергии связи водорода в междуузлиях решеток циркония и ниобия (рис. 2), близких к границе раздела по формулам

$$E_{\text{связи}} = 36E(\text{Zr}) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Zr}_{36}\text{H}) \quad (1)$$

$$E_{\text{связи}} = 36E(\text{Nb}) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Nb}_{36}\text{H}) \quad (2)$$

$$E_{\text{связи}} = E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{H}) \quad (3)$$

где $E(\text{Zr})$ и $E(\text{Nb})$ – полная энергия, приходящаяся на один атом чистого циркония и ниобия, соответственно; $E(\text{H}_2)$ – полная энергия молекулы водорода; $E(\text{Zr}_{36}\text{H})$ – полная энергия решетки циркония при нахождении в ней атома водорода; $E(\text{Nb}_{36}\text{H})$ – полная энергия решетки ниобия при нахождении в ней атома водорода; $E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y)$ – полная энергия многослойной структуры; $E(\text{Zr}_x\text{Nb}_y\text{H})$ – полная энергия многослойной структуры при нахождении в ней атома водорода; x – количество атомов циркония; y – количество атомов ниобия.

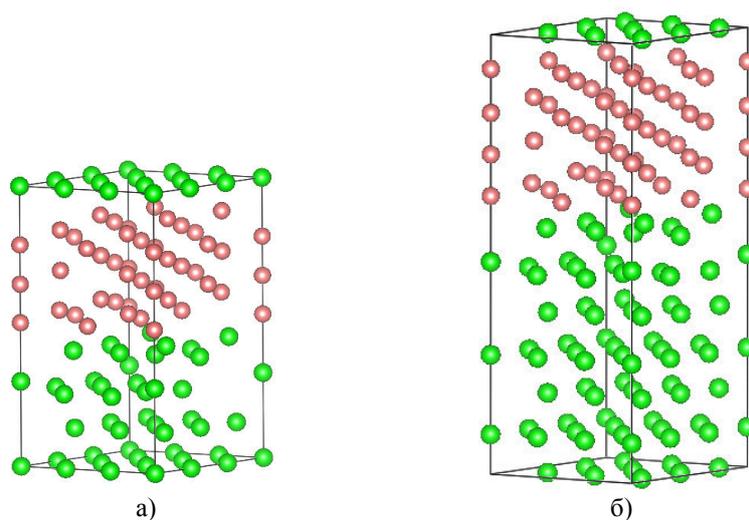


Рис. 1. Расчетные ячейки слоистых структур $\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}$ (а) и $\text{Zr}_{63}\text{Nb}_{40}$ (б).

Зелёные шарики – атомы циркония, розовые шарики – атомы ниобия

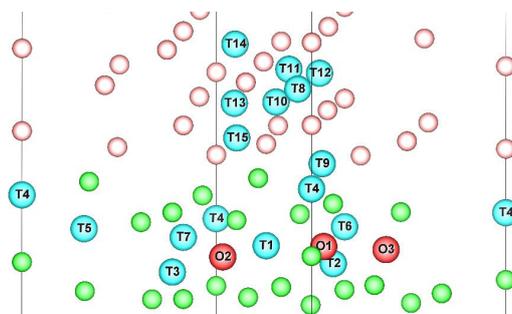


Рис. 2. Положения атома водорода в слоистой структуре Zr_xNb_y

Зелёные шарики – атомы циркония, розовые шарики – атомы ниобия, красные и голубые шарики – занимаемые атомом водорода октаэдрические и тетраэдрические междуузлия, соответственно

В работе вычислена энергия связи водорода в соединениях $Zr_{36}H$ и $Nb_{36}H$: в тетраэдрическом междоузлии в цирконии ее величина составляет 0,459 эВ, в октаэдрическом – 0,409 эВ, в тетра- и отквэдрических междоузлиях решетки ниобия – 0,380 и 0,160 эВ, соответственно. Рассчитанные значения хорошо согласуются с результатами работ [4, 5]. Установлено, что октаэдрическая координация водорода в ниобии является метастабильной, то есть даже небольшие смещения из центра междоузлия приводят к возникновению сил, сдвигающих атом водорода в ближайшее тетраэдрическое междоузлие. В связи с этим октаэдрическая координация водорода в ниобии в дальнейшем не рассматривалась в рамках данной работы.

Таблица 1

Энергия связи водорода слоистых структурах Zr_xNb_yH

Междоузлие в цирконии	Энергия связи в цирконии $Zr_{36}Nb_{36}$, эВ	Энергия связи в цирконии $Zr_{63}Nb_{40}$, эВ	Междоузлие в ниобии	Энергия связи в ниобии $Zr_{63}Nb_{40}$, эВ
O1	0,661	0,970	T8	0,349
O2	0,483	0,758	T9	0,768
O3	0,563	0,800	T10	0,498
T1	0,770	1,007	T11	0,477
T2	0,550	0,822	T12	0,517
T3	0,355	0,656	T13	0,554
T4	0,530	0,816	T14	0,488
T5	0,463	0,788	T15	0,713
T6	0,803	1,035		
T7	0,306	0,653		

В таблице 1 представлены данные об энергии связи водорода с металлами в каждом из междоузлий, представленных на рис. 2. Максимальные значения энергии связи водорода составляют 1,035 эВ в T6 и 0,970 эВ в O1 междоузлиях циркония и 0,768 эВ в T9 междоузлии ниобия. Минимальные значения $E_{связи}$ для циркония – 0,653 эВ в T7 и 0,758 эВ в O2 междоузлиях, для ниобия – 0,349 эВ в T8 междоузлии. Установлено, что вблизи границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb наблюдается повышение энергии связи водорода $E_{связи}$ с металлами по сравнению с положениями вдали от нее. Так для октаэдрических междоузлий в цирконии оно составляет от 0,349 эВ до 0,561 эВ, для тетраэдрических – от 0,194 до 0,576 эВ; для тетраэдрических междоузлий в ниобии – от 0,097 эВ до 0,388 эВ. Уменьшение $E_{связи}$ на 0,031 эВ наблюдается только в T8 междоузлии ниобия. Увеличении количества слоев с 4 до 7 для циркония и с 9 до 10 для ниобия приводит к увеличению $E_{связи}$ на 0,233 – 0,347 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88. – № 8. – P. 085117(1-10).
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
3. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 27.01.20.
4. Domain C. Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties / C. Domain, R. Besson, A. Legris. // Acta Materialia. – 2002. – V. 50 – P. 3513-3526.
5. Wang F. First principles study of various Zr-H phases with low H concentrations / F. Wang, H.R. Gong. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 12393-12401.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА РЕЛАКСАЦИИ
В МИКРОСТРУКТУРЕ ОБРАЗЦОВ Ni₃Al, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Д.А. Осипов

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Дитенберг
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: osipov_ff_tsu@mail.ru

**EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE RELAXATION START TEMPERATURE
IN THE MICROSTRUCTURE OF Ni₃Al SAMPLES SYNTHESIZED BY SPARK PLASMA SINTERING**

D.A. Osipov

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr. I.A. Ditenberg
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: osipov_ff_tsu@mail.ru

***Abstract.** The influence of the duration of preliminary mechanical activation in energy-stressed planetary ball mills on the electrical resistivity of Ni₃Al samples synthesized by spark plasma sintering is studied.*

Введение. Применение механической активации, способствует повышению плотности дефектов в консолидированных материалах, что позволяет снижать температуру начала протекания синтеза и измельчению зёрненной структуры [1]. Использование механической активации в совокупности с искровым плазменным спеканием (ИПС) [2] существенным образом влияет на параметры микроструктуры и уровень механических свойств консолидированных материалов.

Целью настоящей работы является изучение влияния продолжительности предварительной механической активации на температуру активизации релаксационных процессов в микроструктуре и удельное электросопротивление образцов интерметаллида Ni₃Al, синтезированных методом искрового плазменного спекания.

Экспериментальная часть. Исследование проведено на смеси порошков из трех частей Ni (99.85 %, марки ПНК 1Л5) и одной части Al (98 %, марки ПА-4), которая была подвергнута механической активации в энергонапряженных планетарных шаровых мельницах АГО-2 с водяным охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы – 160 см³. Диаметр шаров – 8 мм, масса шаров в каждом барабане – 200 г, масса образца – 10 г. Центробежное ускорение шаров – 400 м/с² (40 g). Для предотвращения окисления обработку и выгрузку образцов осуществляли в атмосфере аргона. Продолжительность механической активации составляла 1, 3.5, 5.5 и 10.5 минут, при этом на заключительном этапе (0.5 минуты) перед выгрузкой смеси обработка производилась с добавлением спирта для предотвращения слипания порошковой смеси. Искровое плазменное спекание выполнено на установке SPS Labox-1575. Синтез проведен в условиях давления 40 МПа при температуре 1100–1150 °С с выдержкой не менее 5 минут.

Карты дифракции обратно рассеянных электронов (Electron BackScatter Diffraction – EBSD [3]) получены с использованием сканирующего электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D с приставкой Pegasus при ускоряющем напряжении 30 кВ. Кикучи-картины, формируемые обратно рассеянными электронами, автоматически индцировались программой «TSL OIM data collection». Дальнейшая обработка полученного массива данных проведена с использованием программного обеспечения «TSL OIM analysis». Для определения температурной зависимости удельного электросопротивления (ρ) использован стандартный четырехконтактный потенциометрический метод [4, 5] с чувствительностью 0,001 мкОм см. Измерения проведены на образцах с площадью поперечного сечения $S = 1 \text{ мм}^2$ при силе тока в цепи $J = 800 \text{ мА}$. Температурные зависимости электросопротивления были получены при нагреве образцов со скоростью $400 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ в интервале температур от 20 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты. На рисунке 1 представлены карты ориентации зёрен синтезированных образцов Ni_3Al с предварительной механической активации разной продолжительности. Установлено, что увеличение времени механоактивации способствует уменьшению средних размеров зёрен консолидированных образцов (1 минута – 3.5 мкм; 3.5 минуты – 1.8 мкм; 5.5 минут – 1.2 мкм; 10.5 минут – 1.6 мкм). При этом на фоне мелкозернистой структуры, редко, но встречаются крупные зерна размерами до нескольких микрометров.

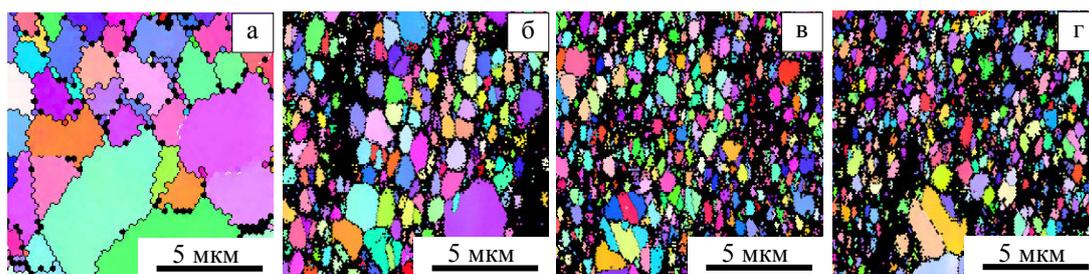


Рис. 1. Карты ориентации зёренной структуры в синтезированных образцах Ni_3Al с предварительной механической активации продолжительностью: а – 1 мин; б – 3.5 мин; в – 5.5 мин; г – 10.5 мин.

Сканирующая электронная микроскопия. Дифракция обратно рассеянных электронов

Трансформация зеренной структуры сопровождается изменением удельного электросопротивления (рисунок 2). На рисунке 2 а представлены кривые изменения удельного электросопротивления консолидированных образцов интерметаллида Ni_3Al в зависимости от температуры нагрева. Как видно, увеличение продолжительности механической активации способствует повышению начальных значений электросопротивления (1 минута – 53 мкОм с; 3.5 минуты – 61 мкОм с; 5.5 минут – 63 мкОм с; 10.5 минут – 65 мкОм с). По нашему мнению, рост начальных значений электросопротивления с увеличением продолжительности предварительной механической активации, связан с уменьшением размеров зерен и повышением дефектности материала. В свою очередь линейный вид полученных кривых свидетельствует об увеличении степени дальнего порядка.

На рисунке 2 б представлены кривые изменение температурного градиента удельного электросопротивления для консолидированных методом ИПС образцов Ni_3Al с разной продолжительностью предварительной МА. Данные кривые были получены путём аппроксимации представленные на рисунке 2 а кривых температурной зависимости удельного электросопротивления полиномиальными функциями с последующим дифференцированием по температуре нагрева. Как видно

из рисунка 2 б, с увеличением времени предварительной механической активации происходит смещение минимума производной в область низких температур как следствие снижения температуры начала релаксационных процессов в дислокационной структуре интерметаллида.

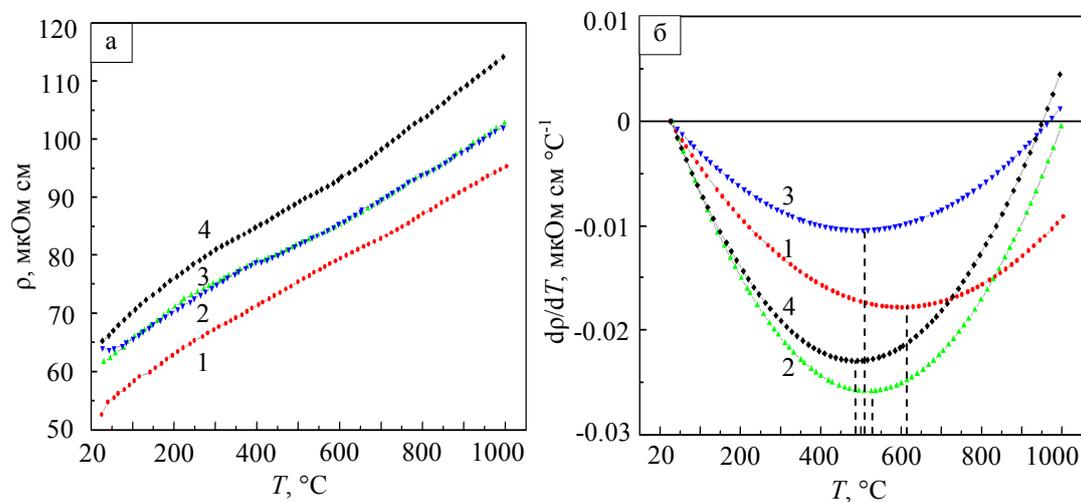


Рис. 2. Температурная зависимость (а) и температурный градиент (б) удельного электросопротивления синтезированных образцов Ni_3Al с предварительной механической активацией продолжительностью 1 мин (кривая 1), 3.5 мин (кривая 2), 5.5 мин (кривая 3) и 10.5 мин (кривая 4)

Заключение. Увеличение продолжительности механической активации от 1 минуты до 10.5 минут сопровождается повышением начальных значений электросопротивления (от 53 до 65 мкОм см), но при этом наблюдается плавное снижение температуры активизации процессов релаксации в дислокационной структуре полученного интерметаллида более чем на сто градусов (от 602 °С до 490 °С).

Предварительная механическая активация в энергонапряженных условиях оказывает существенное влияние на дефектную структуру консолидированных образцов. Таким образом, механическая активация не только способствует снижению температуры начала синтеза Ni_3Al , но также приводит к снижению температуры активизации процессов релаксации в объёмных образцах, синтезированных методом искрового плазменного спекания.

Автор выражает благодарность И.В. Смирнову, К.В. Гриняеву и д.т.н. М.А. Корчагину за плодотворное сотрудничество при получении и интерпретации научных результатов.

Исследование проведено с использованием оборудования ТМЦКП НИ ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antolak-Dudka A., Krasnowski M., Kulik T. // *Intermetallics*. – 2013. – V. 42. – P. 41-44.
2. *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications* / Cavaliere P. – Springer, 2019. – 781p.
3. *Electron backscatter diffraction in materials science*. Ed. by A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000. – 403 p.
4. Smits F.M. // *Bell System Technical Journal*. – 1958. – V. 37. – No. 3. – P. 711-718.
5. Deen M., Pascal F. // *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. – 2007. – P. 409-438.

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ TiC НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ Ni₃Al,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Д.А. Осипов

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Дитенберг
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: osipov_ff_tsu@mail.ru

**EFFECT OF TiC PARTICLES ON THE MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF Ni₃Al
OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING**

D.A. Osipov

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr. I.A. Ditenberg
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: osipov_ff_tsu@mail.ru

***Abstract.** The effect of large TiC particles on the structure and microhardness of consolidated Ni₃Al samples obtained by preliminary mechanical activation of a powder mixture with subsequent plasma sintering was studied.*

Введение. Один из эффективных способов повышения физико-механических свойств, и термической стабильности металлов и сплавов разного класса является введение или выделение частиц вторых фаз. При этом изучение взаимодействия таких частиц с матрицей, а также их влияние на структуру и свойства в условиях искрового плазменного спекания [1, 2] и последующего термосилового воздействия является необходимым этапом при разработке материалов с требуемым комплексом физико-механических свойств.

В настоящей работе проведено исследование влияния крупных частиц TiC на структуру и микротвердость консолидированных образцов Ni₃Al, полученных путем предварительной механической активации порошковой смеси с последующим искровым плазменным спеканием.

Экспериментальная часть. Смесь порошков из трех частей Ni (99.85 %, марки ПНК 1Л5) и одной части Al (98 %, марки ПА-4) была подвергнута механической активации продолжительностью 3.5 минут в энергонапряженных планетарных шаровых мельницах АГО – 2 с водяным охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 грамм, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров составляло 400 м/с² (40g). Для предотвращения окисления обработку и выгрузку образцов осуществляли в атмосфере аргона. В полученный прекурсор добавляли 1 об. % порошка TiC после чего смесь перемешивали в ступке в течение 5 минут. Искровое плазменное спекание выполнено на установке SPS Labox-1575. Синтез проведен в условиях давления 40 МПа при температуре 1100–1150 °С с выдержкой не менее 5 мин. После синтеза Ni₃Al выполнены часовые отжиги в вакуумной печи типа СШВЛ при температурах 1100, 1200 и 1300 °С. Микротвердость (H_v) определяли методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0.5 Н с выдержкой не менее 10 с. После консолидации методом искрового плазменного спекания и последующего отжига, микротвердость на металлографических шлифах измеряли также при

нагрузке 0.5 Н с выдержкой не менее 10 с. Картины дифракции обратно рассеянных электронов (Electron BackScatter Diffraction – EBSD [3]) получены с использованием сканирующего электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D с приставкой Pegasus при ускоряющем напряжении 30 кВ. Кичукартины, формируемые обратно рассеянными электронами, автоматически индицировались программой «TSL OIM data collection». Дальнейшая обработка полученного массива данных проведена с использованием программного обеспечения «TSL OIM analysis».

Результаты. После искрового плазменного спекания структура полученного интерметаллида Ni_3Al характеризуется сильной неоднородностью (рисунок 1 а). Основной объем представлен зернами почти равноосной формы, размеры которых находятся в интервале от 0.5 до 3.9 мкм, а их средний размер составляет 1.3 мкм. На их фоне встречаются крупные зерна размерами от 3 до 5 мкм.

Консолидированный образец $Ni_3Al + TiC$ характеризуется структурно-фазовой неоднородностью (рисунок 1 б). Зеренная структура интерметаллидной матрицы идентична структуре чистого Ni_3Al . Несмотря на другой интервал распределения зерен по размерам (от 0.5 до 2 мкм), их средний размер также составляет 1.3 мкм. Установлено, что фаза TiC в основном локализована в участках размерами от нескольких мкм до 10 мкм (рисунок 1 в). При этом образующие эти участки зёрна TiC характеризуется почти равноосной формой, а их размеры находятся в интервале от 1.1 до 2.3 мкм, средний размер составляет 1.7 мкм. Из анализа карты распределения по фазовому составу следует, что фрагменты TiC в виде мелких (не более 100 нм) частичек также встречаются в матричной фазе Ni_3Al . В свою очередь внутри скоплений зерен TiC наблюдаются мелкие (субмикронные) частички Ni_3Al .

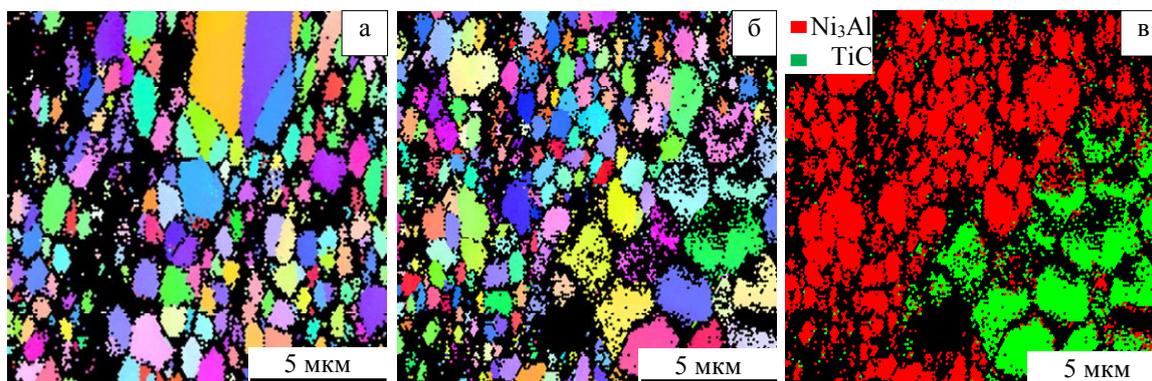


Рис. 1. Карты ориентации зёрненной структуры консолидированных образцов. а – Ni_3Al ; б – $Ni_3Al + TiC$; в – изображение $Ni_3Al + TiC$ с разделением по фазовому составу.

Сканирующая электронная микроскопия. Дифракция обратно рассеянных электронов

Микротвердость порошковой смеси $3Ni-Al$ после механической активации составляет 5.60 ± 0.87 ГПа [4]. Консолидированные образцы Ni_3Al и $Ni_3Al+TiC$ характеризуются повышением микротвердости до 7,58 ГПа и 7.10 ГПа соответственно (таблица 1). Часовой отжиг консолидированных образцов при 1100 °С способствует снижению микротвердости на 13.5 % и 7 % соответственно для Ni_3Al и $Ni_3Al+TiC$. Последующий отжиг при 1200 °С сопровождается снижением H_u Ni_3Al на 20.3 %, а $Ni_3Al+TiC$ и 7.5 %. После отжига при 1300 °С микротвердость Ni_3Al почти не меняется, в то время как у образцов $Ni_3Al+TiC$ H_u резко снижается на 23 %.

Таблица 1

Микротвердость (ГПа) Ni_3Al после искрового плазменного спекания и последующих отжига

Система	ИПС	Отжиг		
		1100 °C	1200 °C	1300 °C
Ni_3Al	7.58 ± 0.37	6.56 ± 0.41	5.23 ± 0.46	5.2 ± 0.23
$Ni_3Al + TiC$	7.10 ± 0.25	6.62 ± 0.32	6.12 ± 0.30	4.7 ± 0.40

Из рисунка 2 видно, что профили рентгенограмм консолидированных образцов Ni_3Al и $Ni_3Al + TiC$ различаются только наличием пика от TiC. Размеры ОКР и уровень микроискажений ($\Delta d/d$) интерметаллидной фазы Ni_3Al в обоих случаях практически совпадают.

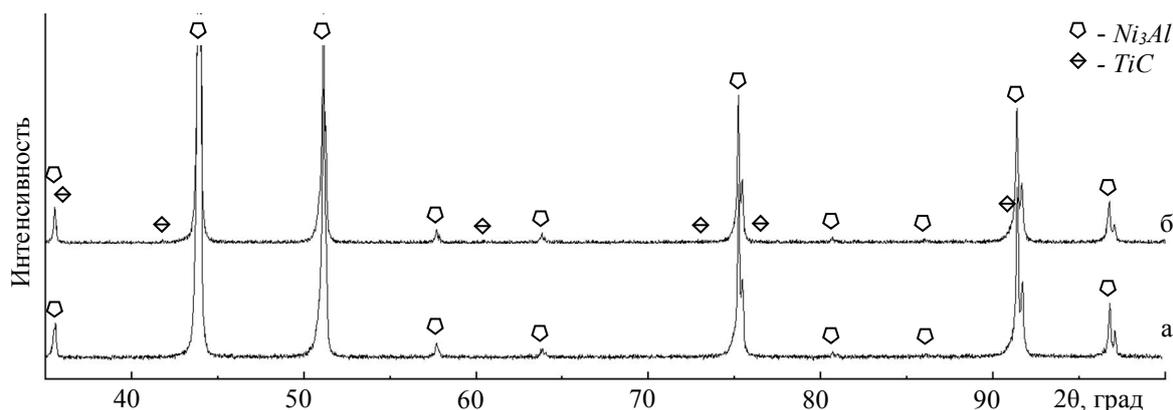


Рис. 2. Рентгенограммы консолидированных образцов Ni_3Al (а) и $Ni_3Al + TiC$ (б)

Заключение. Введенные в порошковую систему 3Ni–Al после механической активации крупные частицы TiC не оказывают влияние на параметры зеренной и дефектной структуры, синтезируемой в процессе ИПС интерметаллидной матрицы. Установлено, что как в условиях синтеза, так и при последующих высокотемпературных отжигах в интервале 1100 – 1300 °C не происходит взаимодействия TiC с интерметаллидной матрицей. Кроме того, добавление крупных частиц TiC не оказывают влияния на микротвердость консолидированных образцов Ni_3Al .

Автор выражает благодарность И.В. Смирнову, К.В. Гриняеву и д.т.н. М.А. Корчагину за плодотворное сотрудничество при получении и интерпретации научных результатов.

Исследование проведено с использованием оборудования ТМЦКП НИ ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fragea N., Kalabukhov S., Wagner A., Zaretsky E.B. // Intermetallics. – 2018. – V. 102. – P. 26-33.
2. Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications / Cavaliere P. – Springer, 2019. – 781p.
3. Electron backscatter diffraction in materials science. Ed. by A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000. – 403 p.
4. Дитенберг И.А., Корчагин М.А., Мельников В.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 9. – С. 108–113.

**НЕОДНОРОДНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ АДДИТИВНО ПОЛУЧЕННОЙ АУСТЕНИТНОЙ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н9Т**

А.О. Панфилов¹, Е.О. Княжев¹, Т.А. Калашникова¹

Научный руководитель: к.т.н. А.В. Чумаевский²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: panf-o@mail.ru

**INHOMOGENEOUS DEFORMATION ADDITIVE OBTAINED AUSTENITIC STAINLESS STEEL
12X18H9T**

O.A. Panfilov¹, E.O. Knyazev¹, T.A. Kalashnikova¹

Scientific Supervisor: Dr. A.V. Chumaevskii²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave. 2/4, 634055

E-mail: panf-o@mail.ru

Abstract. *The results of additive manufacturing of 12x18n9t steel samples using EBAM technology and their subsequent tensile tests are presented. Data obtained during tensile tests of steel samples with orientations along and across the printing direction are analyzed. Traces the manifestation of inhomogeneous deformation, presented in the form of journals.*

Введение. Известно, что процесс пластической деформации в нагруженных металлах и сплавах, полученных традиционной кристаллизацией из расплава, протекает неоднородно, сопровождаясь появлением локализованной пластической деформацией, образованием шеек, полос Черова-Людерса, поворотом отдельных фрагментов кристалла и т.д. [1, 2]. Сегодня активно развиваются методы аддитивного производства металлических изделий методами 3D печати, на что указывают работы по получению готовых изделий методом селективного лазерного сплавления порошкового материала (SLM) [3, 4], и методом электронно-лучевого аддитивного производства (EBAM) [5] и другие. Помимо методов, основанных на сплавлении или спекании порошковых частиц, происходит активное развитие технологий проволоочной аддитивной технологии с использованием лазерного, электродугового или электронно-лучевого источников тепла для плавления филамента. Так как 3D печать металлами имеет шансы частично заменить традиционные методы получения готовых изделий, то встает вопрос о влиянии новых методов производства изделий как на прочностные свойства металлов и сплавов в условиях различных схем напряженно-деформируемого состояния. Целью настоящей работы является исследование влияния ориентации оси деформации относительно направления выращивания образцов в виде вертикальной «стенки» на процесс пластической деформации при растяжении.

Материал и методика эксперимента. Для изготовления образцов на экспериментальной установке 3D печати по технологии EBAM (Electron-Beam Additive Manufacturing) [6] были получены заготовки в виде стенок (рис. 1, а, б) из нержавеющей стали марки 12Х18Н9Т. Для проведения

статических испытаний на растяжение из заготовок были вырезаны лопатки заданного размера на электроискровом станке. Подготовка рабочей части образцов включала абразивное шлифование с последующей полировкой на алмазных пастах. Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машине «УТС 110М-100». Для оценки влияния направления печати на прочностные и пластические свойства, «лопатки» вырезались в двух взаимно перпендикулярных направлениях: вдоль и поперек направления выращивания образцов.



Рис. 1. Схема процесса печати стенки методом EBAM (a); фотография напечатанной стенки (b)

Результаты и обсуждение. На рис. 2 представлены изображения образцов стали 12Х18Н9Т полученных после испытаний на растяжение. Образец, вырезанный вдоль направления выращивания, обладает меньшими пластическими свойствами, чем образец, вырезанный поперек. Для деформации образцов характерно ярко выраженное образование «шейки» на последней стадии процесса испытания, после чего происходит разрыв и разрушение образца. Такое положение характерно для образцов, вырезанных как в направлении вдоль выращивания (а на рис. 2), так и поперек выращивания (b на рис. 2).

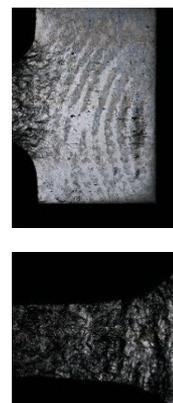


Рис. 2. Изображения образцов из стали 12Х18Н9Т, разрушенных при статических испытаниях на растяжении: а – образец, вырезанный в продольном направлении; b – образец, вырезанный в поперечном направлении

Процесс деформации при растяжении (рисунок 3) развивается в 3 основные стадии - стадия упругой деформации, стадия пластического течения с параболически изменяющимися значениями напряжений и стадия с высокими, незначительно изменяющимися значениями напряжений, предшествующая образованию шейки и разрушению образцов. Такое положение справедливо для обоих

типов образцов. При этом, на стадии упругой деформации и параболической стадии различия являются небольшими или отсутствуют полностью. Наибольшие различия характерны на последней стадии деформации, длительность которой и напряжения выше для образцов, вырезанных поперек направления выращивания материала (см. рисунок 3).

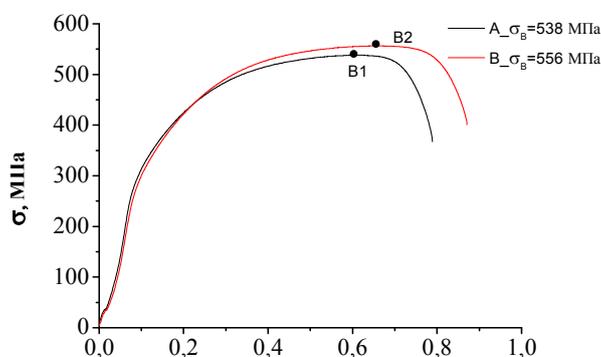


Рис. 3. Кривые растяжения образцов стали 12X18H9T: А – образец, выполненный в продольном направлении; В – образец, выполненный в поперечном направлении

Заключение. По представленным результатам можно сделать предположение, что направление печати при использовании технологии ЕВАМ, оказывает небольшое влияние на механические свойства в частности, предел прочности и относительное удлинение. Полученные по методу ЕВАМ образцы обладают низкой неоднородностью в процессе пластической деформации, что подтверждается кривыми диаграммы растяжения и съемкой поверхности образцов после разрушения. В дальнейшей работе планируется исследование свойств образцов полученного материала в испытаниях на малоцикловую усталость.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект III.23.2.11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбатенко В.В. Неустойчивость пластического течения: полосы Чернова–Людерса и эффект Портевена-Ле Шателье // Журнал технической физики. – 2017. Т. 87., № 3. – С. 372–377.
2. Зуев Л.Б. Физика макролокализации пластического течения. –Новосибирск: Наука, 2008. – 328 с.
3. Shahriar A. Fatigue characteristics of steels manufactured by selective laser melting // International Journal of Fatigue. – 2019. – Vol. 122. – P. 72–83.
4. Sagar S. Effects of different surface modifications on the fatigue life of selective laser melted 15–5 PH stainless steel // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 762. – P. 13819.
5. Xiaoqing W. EBSD study of beam speed effects on Ti-6Al-4V alloy by powder bed electron beam additive manufacturing // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 748. – P. 236–244.
6. Utyaganova V. Structure and Phase Composition of Ti-6Al-4V Alloy Obtained by Electron-Beam Additive Manufacturing // Russian Physics Journal. – 2019. – С. 1461–1468
7. Shahriar A. Fatigue characteristics of steels manufactured by selective laser melting // International Journal of Fatigue. – 2019. – Vol. 122. – P. 72–83.
8. Jawade S.W. Comparative study of mechanical properties of additively manufactured aluminum alloy // Materialstoday: PROCEEDINGS. – 2020.

ПЛАНАРНЫЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗОЛЯТОРЫ

Е.К. Петров

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Т.В. Меньщикова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, д. 1, 198504
E-mail: evg.konst.petrov@gmail.com

PLANAR ANTIFERROMAGNETIC TOPOLOGICAL INSULATORS

E.K. Petrov

Scientific Supervisor: Associate Prof., Ph.D T.V. Menshchikova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avn. 36, 634050
Saint-Petersburg State University, Russia, Saint-Petersburg, Petergof, Ulianovskaya str. 1, 198504
E-mail: evg.konst.petrov@gmail.com

Abstract. *A flat band in fermionic system is a dispersionless single-particle state with a diverging effective mass and nearly zero group velocity. These flat bands are expected to support exotic properties in the ground state, which might be important for a wide range of promising physical phenomena. For many applications it is highly desirable to have such states in Dirac materials, but so far they have been reported only in non-magnetic Dirac systems. In this work we propose a realization of topologically protected spin-polarized flat bands generated by domain walls in planar magnetic topological insulators. Using first-principles material design we suggest a family of intrinsic antiferromagnetic topological insulators with an in-plane sublattice magnetization and a high Néel temperature. Such systems can host domain walls in a natural manner. For these materials, we demonstrate the existence of spin-polarized flat bands in the vicinity of the Fermi level and discuss their properties and potential applications.*

Введение. Сегодня развитие технологий и создание новых устройств невозможно без учета квантовых эффектов. Чрезвычайно важной является реализация различных эффектов Холла [1] и сверхпроводимости [2]. Во многих случаях, эти эффекты наблюдаются в присутствии специфических электронных состояний - плоских зон, которые могут возникать за счет сильных электронных корреляций или структурных деформаций. Плоские зоны это одночастинные состояния, характеризующиеся стремящейся к бесконечности эффективной массой и практически нулевой групповой скоростью. Такие состояния были обнаружены в ряде систем при деформации, а также в повернутом бислое графена (twisted bilayer graphene) [3, 4]. Однако о наличии подобных состояний в магнитных материалах еще не сообщалось.

В данной [5] работе предлагается новый способ создания таких состояний на поверхностях магнитных топологических изоляторов (ТИ). Дираковские поверхностные состояния, характерные для ТИ, могут служить платформой для создания спин-поляризованных плоских зон на доменных стенках. Однако большая часть известных магнитных ТИ не подходят для этого по причине крайне низкой

температуры Кюри либо значительного разупорядочения. Поэтому наиболее подходящей платформой для наблюдения плоских зон на доменных стенках являются ван-дер-ваальсовские антиферромагнитные ТИ (АФМ ТИ) [6, 7].

Методы. Исследование проведено в рамках первопринципных методов расчета электронной структуры твердого тела: метода проекционных плоских волн (PAW), реализованного в программном пакете VASP, а также метода гриновских функций Корринги-Кона-Ростокера, реализованного в программном пакете HUTSEPOT. Для учета многочастичных эффектов было использовано обобщенное градиентное приближение для обменно-корреляционного функционала в форме PBE. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации.

Результаты. В настоящей работе предложены системы, обладающие свойствами АФМ ТИ, в семействе соединений MPn_2Ch_4 ($M=Mn, V$; $Pn=Bi, Sb$; $Ch=Se, Te$): $MnBi_2Te_2Se_2$, $VBi_2Te_2Se_2$, VBi_2Te_4 , VSb_2Te_4 . Исследованы их кристаллическая, магнитная и электронная структура, а также рассчитаны температуры Нееля. Обнаружено, что данные АФМ ТИ являются планарными антиферромагнетиками (намагниченность каждого слоя переходного металла лежит в атомной плоскости). Об этом свидетельствуют как сравнение полных энергий в различных магнитных конфигурациях, так и расчеты параметров обменного взаимодействия и магнитных спектров.

Стоит отметить, что температуры Кюри ванадий-содержащих соединений примерно в 4 раза выше температур марганец-содержащих, что объясняется особенностями их электронной структуры. Как видно из графиков плотности состояний (рис. 1), d -состояния марганца расположены вдали от уровня Ферми и крайне слабо гибридизуются в s - и p -состояниями Bi и Se/Te . Напротив, в ванадий-содержащих соединениях d -состояния ванадия сильно гибридизованы с s - и p -состояниями Bi и Se/Te .

По характеру зонной структуры эти соединения являются узкозонными полупроводниками. Энергетическая щель инвертирована, что приводит к возникновению характерных для ТИ спин-поляризованных бесщелевых состояний на поверхности. В отличие от обычных ТИ, в энергетическом спектре которых точка Дирака находится в центре двумерной зоны Бриллюэна, точка Дирака в АФМ ТИ смещена из центра. Направление смещения определяется направлением магнитных моментов, а величина смещения определяется величиной магнитного момента и группой скоростью вблизи точки Дирака. Другие представители данного семейства (VBi_2Se_4 и $VSb_2Te_2Se_2$) являются топологически тривиальными планарными антиферромагнетиками, поэтому не демонстрируют наличия подобных поверхностных состояний.

Также была рассмотрена модель антифазной доменной стенки на поверхности АФМ ТИ. Показано, что на стенке возникает топологически защищенное связанное состояние (плоская зона) без дисперсии, с бесконечно большой эффективной массой и плотностью состояний, а также out-of-plane спиновой поляризацией. Также показано, что путем приложения внешнего магнитного поля можно изменять свойства этого состояния, а именно изменять его положение по энергии или изменять форму зоны.

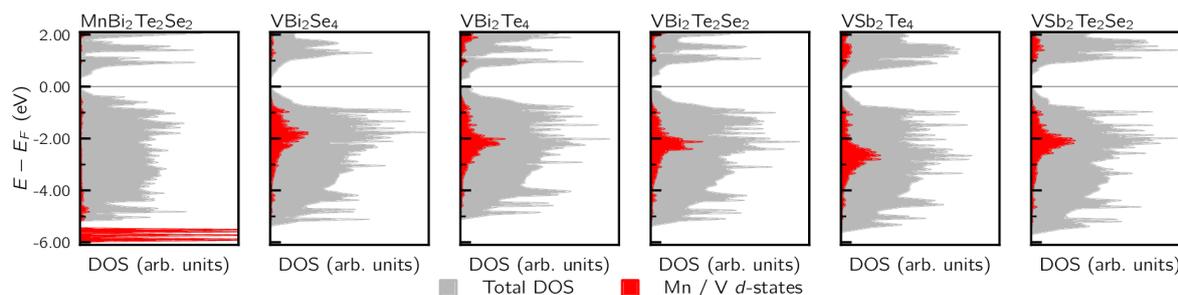


Рис. 1. Плотности состояний $MnBi_2Te_2Se_2$, VBi_2Se_4 , VBi_2Te_4 , $VBi_2Te_2Se_2$, VSb_2Te_4 , $VSb_2Te_2Se_2$. Серым цветом показана полная плотность состояний, красным - вклад $3d$ -состояний марганца или ванадия. Уровень Ферми смещен в потолок валентной зоны

Заключение. В данной работе предложены новые АФМ ТИ. Исследованы их кристаллическая, магнитная и электронная структура, объяснены особенности электронной структуры поверхности. Показано, что эти соединения обладают зонной структурой, характерной для узкозонных полупроводников. Также рассчитаны критических температуры и объяснена причина их высоких значения для ванадий-содержащих соединений. Обнаружено, что на антифазных доменных стенках на поверхности данных АФМ ТИ образуются плоские зоны. Такие плоские зоны могут приводить к ряду крайне интересных эффектов, в частности на изолированной доменной стенке может наблюдаться аномальный эффект Холла, а между соседними доменными стенками - сверхпроводимость.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проектов № 18-32-00728 (изучение электронной структуры VBi_2Ch_4 ($Ch = Se, Te$)) и № 19-32-90250 (расчет критических температур VBi_2Ch_4 ($Ch = Se, Te$)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weng H. et al. Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states // *Advances in Physics*. – 2015. – V. 64., № 3. – P. 227-282.
2. Lian B., Wang Z., Bernevig B. A. Twisted bilayer graphene: A phonon-driven superconductor // *Physical review letters*. – 2019. – V. 122., №. 25. – P. 257002.
3. Cao Y. et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices // *Nature*. – 2018. – V. 556., № 7699. – P. 80.
4. Fogel N. Y. et al. Direct evidence for interfacial superconductivity in two-layer semiconducting heterostructures // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73., № 16. – P. 161306.
5. Petrov E. K. et al. Domain wall induced spin-polarized flat bands in antiferromagnetic topological insulators – arXiv, 2020. – 12 pp. – (Preprint / arXiv:2001.06433)
6. Mong R. S. K., Essin A. M., Moore J. E. Antiferromagnetic topological insulators // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81., №. 24. – P. 245209.
7. Otrokov M. M. et al. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator // *Nature*. – 2019. – V. 576., № 7787. – P. 416-422.

**ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖЕК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК,
ОСАЖДЕННЫХ В ПЛАЗМЕ МЕТАНА И ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМООБРАБОТКЕ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 650 ° ДО 800 °C**

А.Р. Прокопьев

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Е.П. Неустроев
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, 677000
e-mail: aisenprokopiev@mail.ru

**INFLUENCE OF SUBSTRATES ON THE CONDUCTIVITY OF THIN CARBON FILMS DEPOSITED
BY METHANE PLASMA AND ANNEALED FROM 650⁰ TO 800⁰ °C**

A.R. Prokopyev

Scientific supervisor: assistance prof., candidate of Ph. and Math. Sc., E.P. Neustroev
North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Russia, Yakutsk, Belinskogo st., 58, 677000
e-mail: aisenprokopiev@mail.ru

***Abstract.** The properties of thin carbon films obtained by the deposition of carbon in CH₄ - plasma on the surface of various substrates and subjected to heat treatment from 650⁰ to 800⁰°C were studied via atomic force microscopy, Raman spectrometry, and temperature dependences of the electrical conductivity values. It was found that at low temperatures (from 250⁰K), a change in electrical conductivity is nonlinear and the difference is more than two orders of magnitude depending on the substrate material. At the same time, a heat treatment conditions strongly affect the conductivity values. The report will discuss a results.*

Введение. Тонкие углеродные пленки нанометровых толщин привлекают к себе внимание как перспективные материалы для микро- и нанoeлектроники, оптоэлектронных и сенсорных устройств. Одним из наиболее популярных способов получения подобных графеновых материалов являются методы плазмохимического осаждения из паровой фазы. Данные методы позволяют снизить температуру процесса до 450⁰°C без использования катализаторов и повышают скорости осаждения [1]. В работе исследуются электропроводности углеродных пленок, сформированных осаждением в плазме метана и термообработкой при температурах от 650 до 800⁰°C длительностью до 45 мин.

Экспериментальная часть. В работе углеродные пленки были синтезированы осаждением в плазме метана (CH₄) на поверхность различных подложек и последующей термообработкой от 650⁰ до 800⁰°C длительностью до 45 мин [2-3]. Мощность радиочастотного (13.56 МГц) индуктивного источника плазмы составляла 200 Вт. Для исследований привлечены методы Раман спектроскопии (NTegra Spectra), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и температурных зависимостей вольт-амперных характеристик (ВАХ), измеренных в интервале от 80⁰К до 300⁰К двухзондовым методом (ASEC-03).

Результаты. Толщины углеродных пленок были измерены методом АСМ. На рисунке 1а показана толщина пленки на поверхности кварцевой подложки, обработанной в плазме (6 мин, 750⁰°C). На рисунке 1б показаны рамановские спектры образца (на кварцевой подложке), обработанного в плазме в течение 6

мин и после термообработки (750°C , 30 мин). Наблюдаются D -, G - пики в окрестностях частот, соответствующих типовым откликам графеновых структур [4].

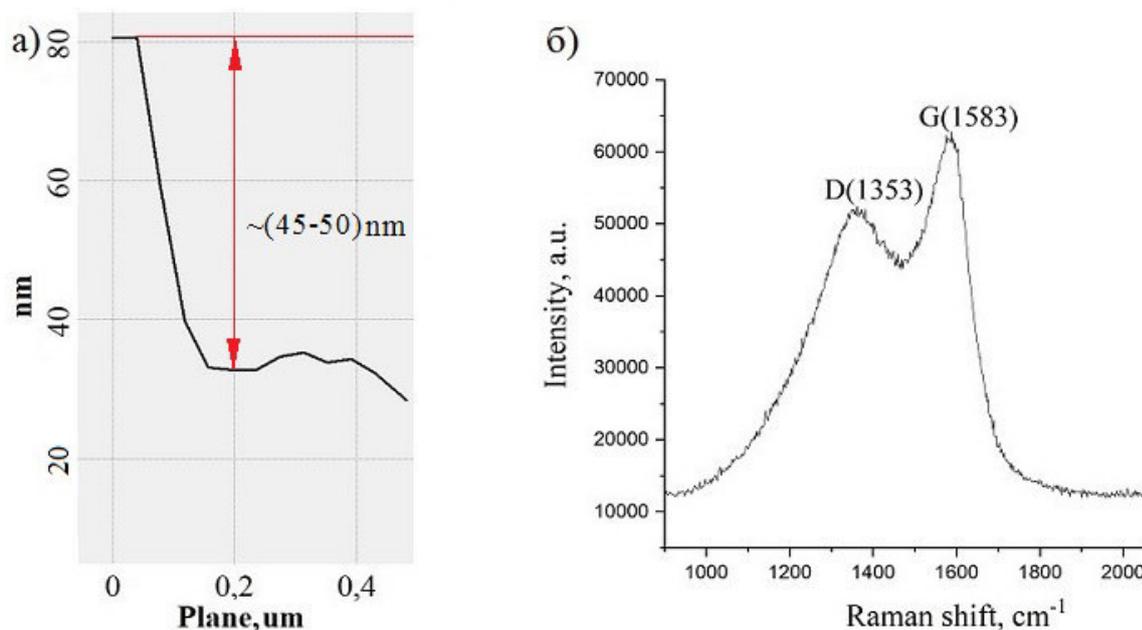


Рис. 1. а) Толщина образовавшейся пленки по отношению к поверхности кварцевой подложки после отжига 750°C в течение 30 минут в атмосфере аргона; б) Рамановские спектры образца на кварцевой подложке (200 Вт, 6 мин), после термообработки в 750°C длительностью 30 минут в атмосфере аргона

На основе полученных вольт-амперных характеристик были вычислены нормированные значения электропроводности образцов. На рисунке 2а показаны зависимости электропроводности от обратной температуры $\sigma(T^{-1})$ для углеродных плёнок, нанесённых на различных подложках после термообработки 750°C . Значения были нормированы относительно электропроводности при $T = 300^{\circ}\text{K}$. Как видно из рисунка, при низких температурах (начиная с 250°K), изменение $\sigma(T^{-1})$ носит нелинейный характер. Для кварцевой и SiO_2 подложек разница составляет более чем на 2 порядка при понижении температуры до 80°K . В то же время, как можно видеть на рисунке, изменение электропроводности на подложке Si составляет всего в 12 раз.

На рисунке 2б показаны зависимости $\sigma(T^{-1})$ для образцов на подложке SiO_2 после отжига (30 мин) при различных T . Как видно из рисунка, электропроводность плёнок сильно зависит от условий термообработки. Для 650°C изменение значений электропроводности превышает 3 порядка, в то же время при 800°C разница составляет ~ 6 раз. Как было показано в предыдущих работах авторов [1, 2], такие результаты соответствуют прыжковому механизму Эфроса-Шкловского.

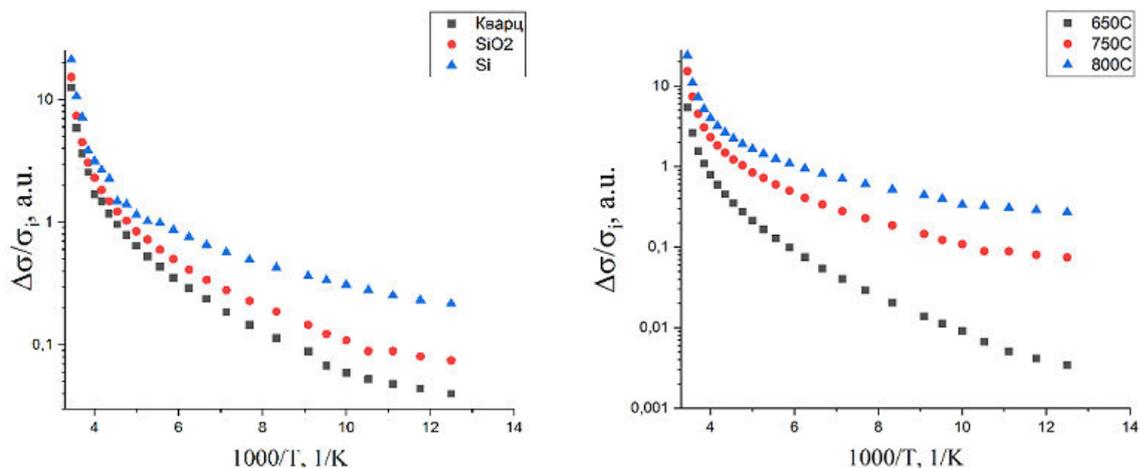


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводностей углеродных пленок: а) на различных подложках (SiO_2 , Si, кварцевая подложка) после термообработки 750°C ; б) на подложке SiO_2 при различных температурах ($t=30$ мин)

Заключение. Исследованы свойства тонких углеродных пленок, синтезированных методом осаждения углерода в плазме метана и подвергнутых последующей термообработке при температурах от 650° до 800°C . Анализ рамановских спектров показал, что для полученных образцов наблюдаются пики, характерные соответствующие типовым откликам графеновых структур. Было обнаружено, что при низких температурах (начиная с 250°K), изменение электропроводности носит нелинейный характер и разница составляет более чем на два порядка в зависимости от материала подложки. Также, условия термообработки сильно влияют на значения электропроводности. В докладе будут обсуждены полученные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azam M.A. Critical considerations of high quality graphene synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition for electronic and energy storage devices. / M.A. Azam, N.N. Zulkapli, N. Dorah, et al. // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – V. 6. – I. 6. – P. M3035-M3048.
2. Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р. Свойства нанографита, образованного плазменным осаждением и последующей термообработкой / Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – С. 629-635
3. Neustroev E. P., Popov V. I., Prokopiev A. R., Davydova Z. Y., Semenov S. O. Formation of nanographite on SiO_2 substrate by plasma deposition of carbon and subsequent annealing. // AIP Conference Proceedings – 2019. – Vol. 2179. – P. 020019(1-8)
4. Ferrari A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. / A. C. Ferrari, J. Robertson // Physical review B. – 2000. – V. 61. – I. 20. – P. 14095-14107.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАРБОАЛЮМИНИДА ТИТАНА

М.П. Рагулина, М.Г. Криницын

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Б.С. Зенин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Alisa.barton112@gmail.com

**THE EFFECT OF LASER PROCESSING ON THE PHASE COMPOSITION
OF TITANIUM CARBOALUMINIDE**

M.P. Ragulina, M.G. Krinitcyn

Scientific Supervisor: Docent, PhD, B.S. Zenin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: Alisa.barton112@gmail.com

***Abstract.** In the present study, we performed the selective laser sintering of the Ti_3AlC_2 powder and investigated the phase composition of the powder after processing at different power. A comprehensive structural-phase study was carried out using optical and electron microscopy techniques, as well as XRD and EDX analysis. This study allowed to describe the elemental and phase composition, the morphologies of both the initial powders and bulk samples. Modes of laser processing are established at which the maximum presence of the MAX phase in the samples after sintering is observed.*

Введение. Тройные карбиды и нитриды, именуемые МАХ-фазами, формируют новый класс материалов, который обладает весьма специфическими свойствами, сочетая в себе свойства, как металлических сплавов, так и керамических материалов [1, 2]. Подобно металлам, эти соединения показывают высокую тепловую и электрическую проводимость, а также достаточно высокую стойкость к тепловым ударам. При этом подобно керамике они обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. Сопротивление МАХ-фаз циклическим нагрузкам при температурах выше 1000 °С не уступает, а зачастую превосходит сопротивление циклическим нагрузкам большинства известных жаропрочных и жаростойких материалов, в том числе никелевых сплавов и сплавов на основе интерметаллидов. В совокупности с низким удельным весом эти свойства МАХ-фаз открывают широкие перспективы для их применения в различных отраслях промышленности [3].

Одни из наиболее перспективных МАХ-фаз формируются в системе Ti-Al-C. Материалы этой системы могут быть использованы как материалы с высокой прочностью и деформационной устойчивостью, в том числе при циклической нагрузке [4], а при химическом вытравливании алюминия формируются так называемые максены (MXenes), которые, благодаря своей наноламинатной структуре, могут быть использованы, в том числе для запасаания электрической энергии или водорода [5, 6]. Кроме того, МАХ-фазы системы Ti-Al-C имеют стойкость к высокотемпературному окислению и сохраняют высокие значения механических свойств даже при высоких температурах [7].

Существующие на сегодняшний день методы работы с МАХ-фазами либо не подразумевают формирования изделий (СВС [8]), либо предусматривают формирование высокоплотных изделий из МАХ-фаз простой геометрии (ИПС [9], ГИП [10]). При этом процессы ИПС и ГИП являются очень дорогостоящими в связи с технической сложностью оборудования, что при промышленной реализации приводит к сильному удорожанию изделий из МАХ-фаз. Альтернативой указанным методам может стать аддитивная технология селективного лазерного спекания, позволяющая получать изделия свободной формы без существенных экономических затрат, однако, требуется исследование влияния лазерной обработки на порошок МАХ-фаз.

Целью данной работы являлось исследование влияния тепловложения при лазерной обработке порошка Ti_3AlC_2 на изменение фазового состава порошка.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала использовался порошок Ti_3AlC_2 (Wuhan Golden Wing, Китай; чистота не менее 98%, $d_{50} = 10$ мкм). Образцы для исследований были получены аддитивным методом на установке селективного лазерного спекания/сплавания ЛУЧ-500. Данная установка разработана и создана в Томском политехническом университете и приспособлена для создания лабораторных и малогабаритных образцов по технологии СЛС. В качестве исходного материала в установке ЛУЧ-500 используется порошок, при этом бункер установки приспособлен для работы с порошками низкой текучести. Исследования полученных образцов проводились с привлечением растровой электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

Результаты. Методом СЛС были получены объемные образцы из порошка. Образцы состоят из 5 слоев толщиной 100 мкм. На поверхности образцов видны треки – следы от прохода лазера. В ходе экспериментов варьировали мощность и скорость сканирования лазера, расстояние между треками было установлено на уровне 400 мкм для всех экспериментов.

Исследование образца с применением растровой электронной микроскопии показало, что треки от лазера видны в связи с разной структурой в разных участках образца. Области порошка, находящиеся в центре лазерного пучка в ходе СЛС, переплавляются, о чем свидетельствует существенно измененная структура порошка в данной области, представляющая собой кристаллизованные капли расплавленного материала. Судя по всему, данные капли – это карбид титана, образовавшийся в ходе разложения МАХ-фазы. Это частично подтверждается наличием только титана и углерода в данных областях при микроанализе.

Структура спеченного порошка в области, удаленной от центра прохода лазера, в целом соответствует структуре исходного порошка, что позволяет предположить о сохранении МАХ-фазы в данных областях.

Исследование полученного образца методом рентгеноструктурного анализа показало, что фаза Ti_3AlC_2 частично сохранилась в образце, также в образце присутствует фаза карбида титана, что подтверждает теорию о формировании карбида в центральной части треков. Также в образце после обработки лазером обнаруживается фаза олова, которая в исходном порошке была зарегистрирована только с применением элементного анализа. После нагрева порошка лазером олово расплавляется, «выпотевает» из порошка МАХ-фазы и кристаллизуется на его поверхности. Также после обработки на большой мощности были обнаружены сферические частицы, состоящие целиком из олова и алюминия,

что также является подтверждением «выпотевания» олова в процессе обработки лазером, а также свидетельствует о выделении алюминия из МАХ-фазы в результате её разложения.

Сохранение МАХ-фазы после СЛС возможно при относительно невысокой мощности. Так, при обработке на мощности 80 Вт порошок практически полностью состоит из кристаллизованных капель карбида титана, тогда как при мощности 60 Вт областей расплава практически не наблюдается. В данном случае использование мощности 60 Вт оптимально как с точки зрения максимизации выхода МАХ-фазы после СЛС, так и получения наиболее плотной структуры.

Заключение. Объемные образцы из порошка МАХ-фазы Ti_3AlC_2 были получены методом селективного лазерного спекания. Проведено комплексное структурно-фазовое исследование, которое позволило описать элементный и фазовый состав, а также морфологию как исходных порошков, так и объемных СЛС-образцов. Установлено, что при мощности лазера 60 Вт наблюдается максимальный выход МАХ-фазы в образцах после СЛС. Кроме этого было установлено, что в центре лазерного пучка наблюдается максимальное разрушение МАХ-фазы с формированием карбида титана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-48-703011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weglowski M.St., Błacha S., Phillips A. // *Vacuum*. – 2016. – V.130. – P.72-92.
2. Wang X. H., Zhou Y. C. Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2010. – Т. 26., №. 5. – С. 385-416.
3. Barsoum, M.W. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials / M.W. Barsoum, T. El-Raghy // *Am. Sci.* – 2000. – V. 89. – P. 336-345
4. Barsoum M. W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases // *Annual review of materials research*. – 2011. – V. 41. – P. 195-227.
5. Tang Q., Zhou Z., Shen P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ (X= F, OH) monolayer // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134., №. 40. – P. 16909-16916.
6. Shein I. R., Ivanovskii A. L. Graphene-like titanium carbides and nitrides $Ti_{n+1}C_n$, $Ti_{n+1}N_n$ (n= 1, 2, and 3) from de-intercalated MAX phases: First-principles probing of their structural, electronic properties and relative stability // *Computational Materials Science*. – 2012. – V. 65. – P. 104-114.
7. Wang X. H., Zhou Y. C. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000–1400 C in air // *Corrosion Science*. – 2003. – V. 45., №. 5. – P. 891-907.
8. Akhlaghi M. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture // *Ceramics International*. – 2018.
9. Zhou W. et al. Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering (SPS) technique // *Journal of materials science*. – 2005. – V. 40., №. 8. – P. 2099-2100.
10. Wang X. H., Zhou Y. C. Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – №. 12. – P. 3143-3151.

**ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА FEMNCRNICO**

К.А. Реунова, Е.В. Мельников

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: reunova.ksenya@mail.ru

**THE EFFECT OF NITROGEN ON THE REGULARITIES OF PLASTIC DEFORMATION OF A
FEMNCRNICO HIGH ENTROPY ALLOY**

K.A. Reunova, E.V. Melnikov

Scientific Supervisor: assistant professor, Doctor of Sciences (Phys & Math) E.G. Astafurova

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskyy pr. 2/4, 634055

E-mail: reunova.ksenya@mail.ru

***Abstract.** An effect of a nitrogen-alloying (1 and 3 at. %) on a microstructure, a phase composition and tensile properties of an equiatomic FeMnCrNiCo high entropy alloy in the cast state and after solid-solution treatment at a temperature 1200°C for 1 h was investigated.*

Введение. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс многокомпонентных материалов, привлекающих в последние годы пристальное внимание исследователей. Такие сплавы состоят из пяти и более элементов, находящихся в эквиатомном соотношении или в диапазоне концентрации от 5 до 35 ат. % [1, 2]. ВЭСы способны формировать твердые растворы на основе гранцентрированной кубической решетки (ГЦК), объемноцентрированной кубической решетки (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) [3]. ВЭСы с ГЦК кристаллической структурой обладают высокой коррозионной стойкостью, сильным деформационным упрочнением, хорошей пластичностью, вязким характером разрушения даже при криогенных температурах [4, 5]. К настоящему времени уже изучено большое количество таких многокомпонентных сплавов разного химического состава, одним из которых является эквиатомный сплав FeMnCrNiCo, впервые детально исследованный Б. Кантором в 2004 году [1]. Легирование неметаллическими элементами улучшает механические характеристики низкопрочных ГЦК сплавов, но в области ВЭСов этот вопрос изучен слабо и лишь для малых концентраций атомов внедрения. При постановке исследования предполагали, что формирование твердых растворов внедрения и вызванная твердорастворным упрочнением модификация микроструктуры позволит получить сплавы со значительным увеличением прочности без существенной потери пластичности.

Экспериментальная часть. Сплавы состава 20Fe-20Mn-20Cr-20Ni-20Co (ат. %), 20Fe-20Mn-20Cr-20Ni-19Co-1Ni и 20Fe-20Mn-20Cr-20Ni-17Co-3N были выплавлены в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона. Из литых заготовок были вырезаны образцы в форме двойных лопаток с размером рабочей части: 12×2,6×1,4 мм. Часть образцов была выдержана при температуре 1200°C в течение 1 часа и закалена в воду. Микроструктура сплавов была исследована методом оптической микроскопии (Altamí

МЕТ 1С). Фазовый состав сплавов был исследован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-7 в Co-K α -излучении. Механические свойства были изучены на микротвердомере (Duramin 5) и на испытательной электромеханической машине LFM-125 при комнатной температуре и скорости деформации $\sim 10^{-4}$ с $^{-1}$.

Результаты. На рисунке 1 приведены данные по исследованию рентгенофазового анализа образцов, находящихся в литом состоянии и после закалки от температуры 1200°C. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что исследуемые сплавы имеют однофазную структуру с ГЦК кристаллической решеткой. Легирование азотом приводит к увеличению параметра решетки аустенитной фазы от 0,3593 нм до 0,3608 нм в литом состоянии, и от 0,3594 нм до 0,3613 нм в сплавах после закалки. Увеличение параметра решетки свидетельствует о формировании твердого раствора азота в аустените, и коррелирует с данными микроструктурного анализа, которые не указывают на формирование дисперсных фаз в зернах аустенита (были отмечены незначительные зернограницные выделения).

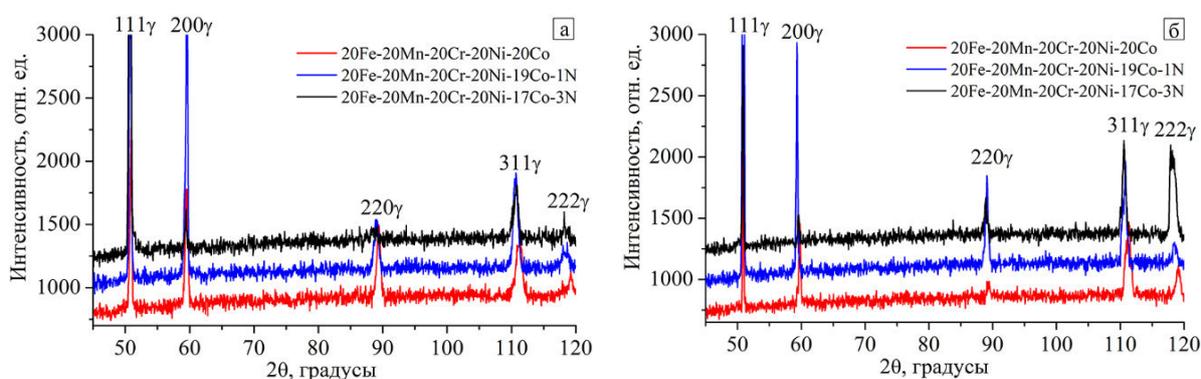


Рис. 1. Рентгенограммы для высокоэнтропийного сплава FeMnCrNiCo, легированного азотом до концентрации 1 и 3 ат. %: (а) – литое состояние, (б) – закалка 1200°C 1 ч

На рисунке 2 представлены результаты по исследованию механических свойств ВЭС FeMnCrNiCo, легированного азотом. Механические испытания на растяжение были проведены для всех исследуемых сплавов при комнатной температуре. Как видно из рис. 2 (в, г) легирование азотом приводит к увеличению предела текучести $\sigma_{0,2}$ литого сплава FeMnCrNiCo в два раза: для сплава FeMnCrNiCo предел текучести $\sigma_{0,2}$ составляет 150 МПа, а после легирования азотом до концентраций 1 и 3 ат. % предел текучести составляет 300 и 330 МПа соответственно. Так же из анализа механических свойств можно сделать вывод о том, что легирование азотом повышает прочность ВЭС: для сплава FeMnCrNiCo предел прочности σ_B составляет 710 МПа, а после легирования атомами азота с концентрацией 1 и 3 ат. % предел прочности составляет 1070 и 1100 МПа соответственно. Закалка от температуры 1200°C не оказывает значительного влияния на механические свойства исследуемых сплавов. Независимо от концентрации атомов азота и термической обработки, образцы обладают высокой пластичностью. То есть легирование ВЭС азотом до 3 ат. % способствует росту прочностных свойств при сохранении высокой пластичности.

Микротвердость литого сплава FeMnCrNiCo составляет 1784 МПа, в то время как легирование азотом с концентрацией 1 и 3 ат. % приводит к увеличению значений микротвердости до 2484 МПа и

2603 МПа соответственно. Закалка не оказала существенного влияния на величину микротвердости всех исследуемых сплавов.

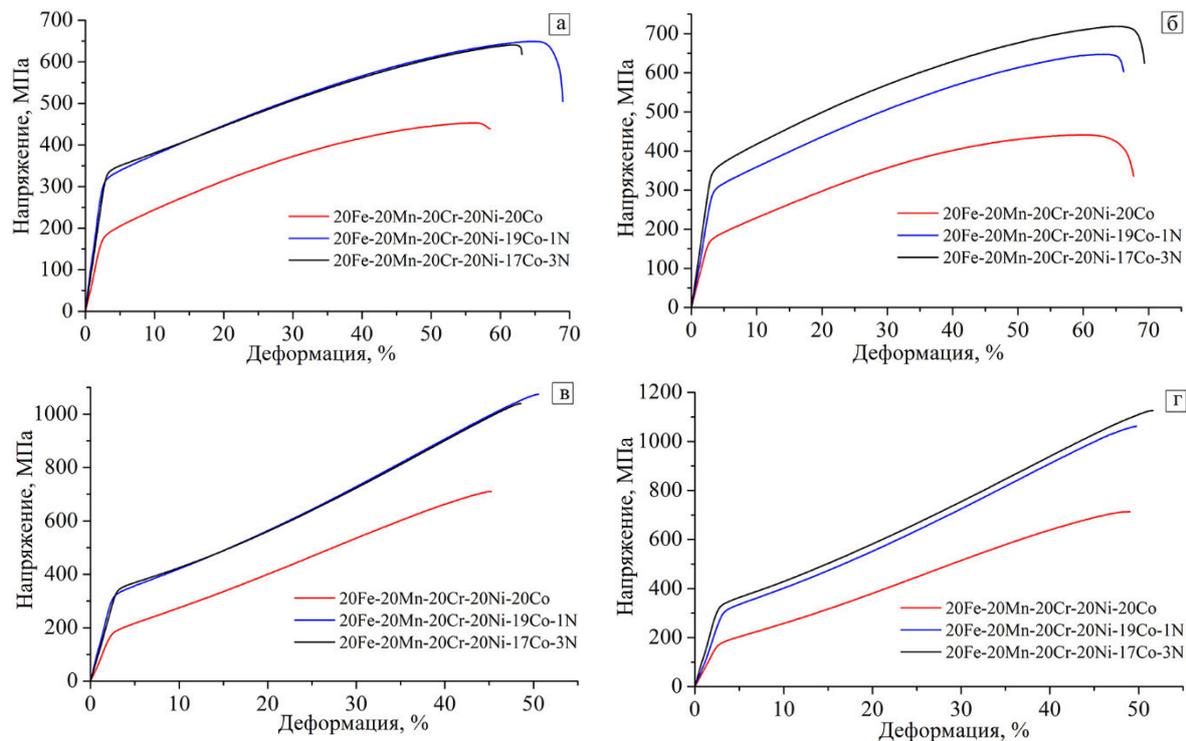


Рис. 2. Кривые «напряжение – деформация» в инженерных (а, б) и истинных координатах (в, г) для высокоэнтропийного сплава FeMnCrNiCo, легированного азотом: (а, в) – литое состояние, (б, г) – закалка 1200°C 1 ч

Заключение. Легирование высокоэнтропийного сплава FeMnCrNiCo атомами азота с концентрациями 1 и 3 ат. % вызывает сильные эффекты твердорастворного упрочнения, улучшает прочностные характеристики сплава при сохранении высокой пластичности. Закалка от температуры 1200°C (с выдержкой 1 час) не оказала значительного влияния на механические характеристики исследуемых сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B., Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng., 2004. – Vol. 375–377. – P. 213–218.
2. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., et. al., Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater., 2004. – Vol. 6(5). – P. 299–303.
3. Chen Y.L., Hu Y.H., Hsieh C.A., et. al., Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system // J. Alloys Compd., 2009. – Vol. 481. – P. 768–775.
4. Miracle D.B., Senkov O.N., A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater., 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
5. Shang X., Wang X., He F., et. al., The intrinsic mechanism of corrosion resistance for FCC high entropy alloys // Sci. China Technol. Sci., 2017. – Vol. 61(2). – P. 189–196.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ПАЛЛАДИЕМ

Е.Д. Северюхина

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eds9@tpu.ru

**INFLUENCE OF SILVER CONCENTRATION ON THE INTERACTION OF HYDROGEN
PALLADIUM**

E.D. Severyuhina

Scientific Supervisor: PhD, L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eds9@tpu.ru

***Abstract.** In the present study our attention is paid to the atomic structure of palladium-silver alloy with hydrogen in its octahedral and tetrahedral sites. The investigation of such alloy is of great interest because diffusion membranes for hydrogen purification are made of this material. It was found that with increasing silver concentration in palladium, the hydrogen binding energy in the compound of palladium with silver decreases. In $Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25}$ and $Pd_{0,5}Ag_{0,5}H_{0,25}$ compounds hydrogen binding energies exhibit both positive and negative values in dependence on the location of hydrogen atoms relative to silver atoms.*

Введение. Палладий и сплавы на его основе широко используются при изготовлении диффузионных мембран для очистки водорода от других газов. Палладий легко поглощает водород и хранит его в своей решетке с высокой объёмной плотностью, при этом водород обладает высоким коэффициентом диффузии в палладии. Однако, в зависимости от концентрации водорода x существуют две фазы соединения PdH_x : α -фаза (при $x < 0,1$) и β -фаза (при $x > 0,6$). В процессе эксплуатации палладиевых мембран в них возникает включения в виде β -фазы соединения PdH . Увеличение размеров и количества таких включений в решетке палладия приводит к возникновению упругих напряжения, способствующих образованию и росту дислокаций, а впоследствии и трещин. В результате, при насыщении водородом в палладиевых сплавах приводит к заметному снижению пластических и других эксплуатационных свойств материалов, то есть к их водородному охрупчиванию. В связи с этим, особый научный интерес представляет исследование поведения водорода в сплавах палладия с серебром, в которых отсутствуют фазовые переходы при насыщении водородом, а, следовательно, снижается риск охрупчивания материала [1]. На данный момент имеется мало информации о том, что на самом деле представляет собой сплав палладия с серебром, и как серебро влияет на взаимодействие водорода с палладием. Целью данной работы является выявление влияния концентрации серебра на взаимодействие водорода с палладием.

Материалы и методы исследования. В настоящей работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта [2] с обменно-корреляционный потенциалом GGA – PBE [3],

выполненные в пакете программ ABINIT [4]. В работе была исследована атомная структура систем $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,25}$, $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{H}_{0,25}$, $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}_{0,25}$, а также $\text{PdH}_{0,25}$ и $\text{AgH}_{0,25}$. Все рассмотренные системы имеют ГЦК структуру. Для релаксации систем использовались расчетные ячейки, состоящие из 4 атомов палладия или серебра (рис. 1). В каждой системе, водород размещался либо в октаэдрических, либо в тетраэдрических междоузлиях, при этом были рассмотрены все возможные координации атома водорода в расчетной ячейке относительно атомов серебра и палладия. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы палладий-серебро-водород. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетке k -точек $10 \times 10 \times 10$ всей первой зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 816 эВ.

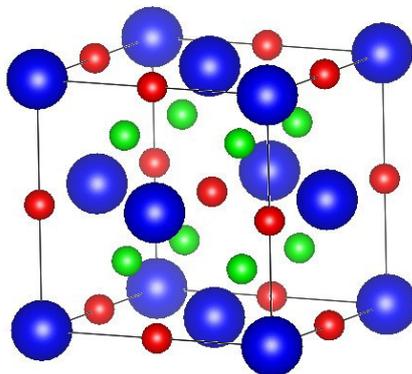


Рис. 1. Положение водорода в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях. Синие шарики – атомы Pd или Ag, красные и зелёные шарики – октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно

Результаты и выводы. В настоящей работе вычислена удельная энергия связи серебра с палладием:

$$E_{cb}(\text{Ag}) = \frac{(1-x)E(\text{Pd}) + xE(\text{Ag}) - E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)}{x} \quad (1)$$

где $E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)$ – полная энергия соединения палладия с серебром, x характеризует концентрацию серебра в палладии и принимает значения 0,25, 0,50 или 0,75; $E(\text{Pd})$ – полная энергия, приходящаяся на один атом чистого палладия; $E(\text{Ag})$ – полная энергия, приходящаяся на один атом чистого серебра. Получено, что удельная энергия связи серебра с палладием составляет 103 мэВ в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$, 79 мэВ в $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$ и 71 мэВ в $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}$. Так как энергия связи серебра является положительной величиной, то все исследуемые соединения являются энергетически устойчивыми. Отметим, что наибольшая удельная энергия связи серебра с палладием наблюдается в соединении $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$, а наименьшая – в $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}$.

Для изучения влияния концентрации серебра на взаимодействие водорода с палладием были проведены расчёты энергии связи водорода с металлом при различном соотношении атомов серебра и палладия:

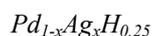
$$E_{cb}(\text{H}) = E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}), \quad (2)$$

где $E(\text{H}_2)$ – полная энергия молекулы водорода, $E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H})$ – полная энергия соединения палладия с серебром и водородом, x характеризует концентрацию серебра в палладии и принимает значения 0,0,

0,25, 0,50, 0,75 или 1,0. Результаты расчётов для энергетически наиболее устойчивых положений водорода из всех рассмотренных в настоящей работе представлены в таблице 1. Результаты наших расчётов находятся в хорошем согласии с расчётами, представленными в работе [1] для палладия и соединения $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,25}$.

Таблица 1

Энергия связи водорода $E_{св}$ (H) в октаэдрических и тетраэдрических междуузлиях решетки соединения



x	$E_{св}$ (H), эВ	
	октаэдрические междуузлия	тетраэдрические междуузлия
0	0,140	0,411
0,25	0,261	0,547
0,5	0,108	0,265
0,75	-0,188	-0,016
1,0	-0,778	-0,403

Известно, что чем больше энергия связи водорода с металлом, тем устойчивее химическая связь металл-водород и, следовательно, энергетически стабильнее соединение. Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что при рассмотренной концентрации водорода ему энергетически наиболее выгодно находится в соединении $Pd_{0,75}Ag_{0,25}$. Обращает на себя внимание, что с ростом концентрации серебра в палладии энергия связи водорода в соединении палладия с серебром уменьшается. Важно отметить, что при концентрации серебра x равной 0,25 и 0,5 при различных расположениях атома водорода относительно атома серебра наблюдаются как положительные, так и отрицательные значения энергии связи водорода с металлами. В соединении $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$ и в серебре значения энергии связи водорода принимают только отрицательные значения, то есть водород в серебре и в соединении $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$ не растворяется. Таким образом, по результатам расчётов можно сделать вывод о том, что для создания диффузионных мембран для очистки водорода наиболее выгодным вариантом будет использование соединения $Pd_{1-x}Ag_x$ с x близким по значению к 0,5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ke X., Kramer G. J. Absorption and diffusion of hydrogen in palladium-silver alloys by density functional theory // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66., № 18. – P. 184304-1 (1-11).
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
4. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 02.02.20.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ
СОСТАВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2 ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ***

Е.П. Седанова, Е.Б. Кашкаров, М.С. Сыртанов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eps4@tpu.ru

**INFLUENCE OF PRECERAMIC PAPER COMPOSITION ON MICROSTRUCTURE AND PHASE
COMPOSITION OF Ti_3SiC_2 -BASED MAX-PHASE COMPOSITES OBTAINED BY SPARK PLASMA
SINTERING***

E.P. Sedanova, E.B. Kashkarov, M.S. Syrtanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.M. Lider

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eps4@tpu.ru

***Abstract.** This paper is devoted to synthesis of Ti_3SiC_2 -based composites using a preceramic paper as a feedstock. The preceramic paper with Ti_3SiC_2 -powder filler and different organic binder (cellulose) content was obtained by spark plasma sintering (SPS) method at 50 MPa pressure for 10 min holding time. The temperature of sintering was 1473 K. The influence of organic content on microstructure and phase composition of the sintered materials was analyzed.*

Введение. МАХ-фаза Ti_3SiC_2 , относящаяся к классу тугоплавких материалов, в общем виде описываемому формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл, А – элемент IIIA-IVA подгруппы периодической системы, X – углерод или азот, является хорошо изученным соединением и представляет высокий интерес для современной промышленности с практической точки зрения. Особенности строения данного соединения обуславливают уникальное сочетание в нём свойств металла и керамики, таких как высокая температура плавления, жаропрочность, стойкость к термическим ударам, высокий модуль упругости, стойкость к окислению и коррозии, теплопроводность и механическая обрабатываемость [1].

В рамках настоящего исследования рассматривается возможность получения композитов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом искрового плазменного спекания (ИПС) с использованием прекерамических бумаг с неорганическим порошковым наполнителем Ti_3SiC_2 в качестве исходного сырья [2]. Предполагается, что использование прекерамических бумаг при высокотемпературном спекании позволит получать керамические материалы заданной формы и геометрии, а их физико-химические свойства возможно регулировать до значений, соответствующим требованиям к готовым изделиям, изменением концентрации органического связующего в бумаге или параметров режима спекания. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о влиянии состава прекерамических бумаг на синтез композитов методом искрового плазменного спекания. Таким образом, в рамках

исследования было изучено влияние концентрации органического связующего в бумаге на микроструктуру и фазовый состав синтезированных композитов.

Материалы и методы исследования. Синтез керамических материалов осуществлялся на установке искрового плазменного спекания Advanced Technology SPS 10-4. Преформа, состоящая из нескольких слоёв прекерамической бумаги помещалась между двумя пуансонами в графитовую оснастку. Спекание осуществлялось в среде вакуума при температуре 1200 °С, давлении 50 МПа в течение 10 минут. Варьировалось содержание органического связующего – волокон целлюлозы – в прекерамических бумагах от 10 до 40 масс.%. Спеченные при указанном режиме образцы, представляющие собой плотные монолитные диски диаметром 20 мм, подвергались механической обработке поверхности путем шлифовки и полировки для дальнейших исследований.

Анализ структуры образцов осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK α излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Микроструктура и элементный состав поверхностей материалов анализировались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO 50 XVP.

Результаты и обсуждение. Анализ дифракционных данных выявил строгую закономерность изменения содержания фаз в зависимости от доли органического связующего в прекерамической бумаге (рисунок 1). Установлено, что изменение доли органического связующего в диапазоне от 10 до 40 масс.% приводит к снижению содержания фазы Ti₃SiC₂ с 69,4 до 49 об.%. Наряду со снижением содержания МАХ-фазы наблюдается повышение объемного содержания фазы TiC и TiSi₂. Увеличение доли карбидной фазы TiC в композитах с ростом содержания органического связующего обусловлено повышением концентрации свободного углерода, образующегося в результате разложения органических волокон. Таким образом, было установлено, что образующийся углерод, вступая в реакцию с МАХ-фазой Ti₃SiC₂, приводит к её частичному разложению и формированию фаз карбида титана TiC и дисилицида титана TiSi₂.

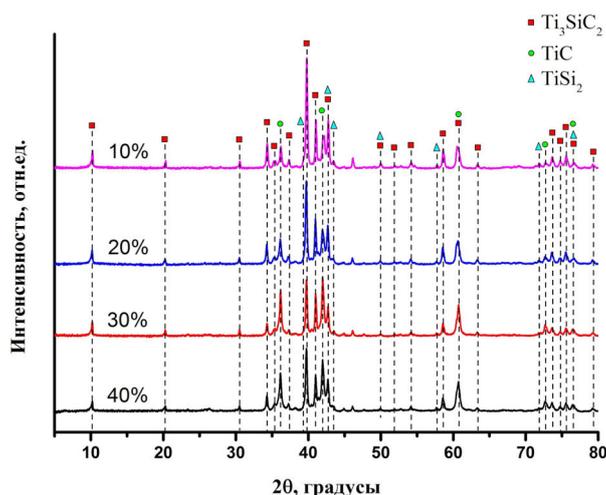


Рис. 1. Дифрактограммы керамических композитов на основе Ti₃SiC₂ полученные методом ИПС при 1200 °С и давлении 50 МПа с различным содержанием органического связующего

Анализ изображений поверхности (рисунок 2), полученных на сканирующем электронном микроскопе, показал значительную разницу в микроструктуре материалов в зависимости от концентрации органического связующего в исходном сырье. Уменьшение доли органического

связующего в спекаемых бумагах приводит к уплотнению материала и, соответственно, снижению его пористости (темные области) при температуре спекания 1200 °С. В структуре композитов с долей органики 30 и 40 % наблюдаются продолговатые поры, образующиеся в результате разложения целлюлозных волокон. Такие поры начинают разрушаться при повышении давления спекания и практически не наблюдаются при повышении давления до 50 МПа и выше для прекерамических бумаг с долей органических связующих 10 %, что показано в работе [3].

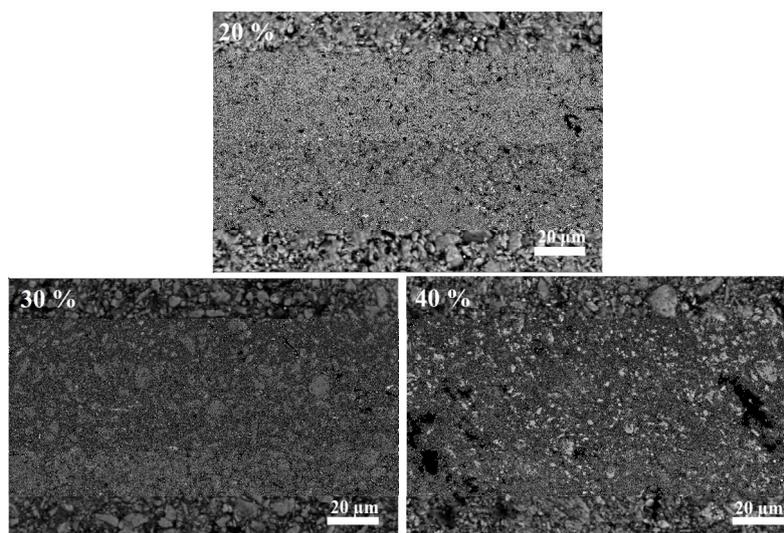


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных методом ИПС при 1200 °С и давлении 50 МПа с различным содержанием органического связующего

Заключение. Было изучено влияние состава прекерамических бумаг на микроструктуру и фазовый состав композитов на основе Ti_3SiC_2 полученных путем искрового плазменного спекания. Установлено, что повышение доли органического связующего в исходных прекерамических бумагах приводит к перераспределению фаз в полученных композитах: снижению доли МАХ-фазы и повышению содержания карбидной и силицидной фаз. Для синтеза композитов с высоким содержанием МАХ-фазы предпочтительно использовать прекерамические бумаги с меньшей долей органического связующего (не более 10 %). Изменение состава прекерамических бумаг позволяет получать композиты с различной микроструктурой, что может быть использовано для получения композитов с градиентом по пористости.

*Выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-19-00192).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham T. Powder market update: nanoceramic applications emerge // American Ceramic Society Bulletin. – 2004. – V. 83., №. 8. – P. 23-25.
2. Travitzky N. et al. Pre ceramic Paper Derived Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91., №. 11. – P. 3477-3492.
3. Sedanov E. P. et al. SiC-and Ti_3SiC_2 -Based Ceramics Synthesis by Spark Plasma Sintering of Pre ceramic Paper // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – V. 1443., №. 1. – P. 012007.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СУБСТРУКТУР МОНОКРИСТАЛЛОВ
Ni И Ni₃Ge, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ**

А.Н. Соловьёв, С.В. Старенченко, Ю.В. Соловьёва

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Старенченко

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, Соляная, 2, 634003

E-mail: tsk_san@mail.ru

**COMPARATIVE STUDY OF DISLOCATION SUBSTRUCTURES IN PURE Ni AND Ni₃Ge
DEFORMED SINGLE CRYSTALS**

A.N. Solov'ev, S.V. Starenchenko, Yu.V. Solov'eva,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Starenchenko

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, pl. Solyanaya., 2, 634003

E-mail: tsk_san@mail.ru

***Abstract.** The dislocation substructures in pure Ni and Ni₃Ge single crystals oriented for [100] compression axis and deformed at temperature of 293 K were studied using transmission electron microscopy. The evolution of dislocation substructure of pure Ni is accompanied by a sequence of substructural transformations. The evolution of the Ni₃Ge substructure occurs under the condition that a homogeneous network dislocation structure is kept up to failure.*

Введение. Никель, обладающий жаропрочными, коррозионностойкими свойствами, широко используется в качестве конструкционного материала для создания изделий, работающих при различных условиях: при повышенных температурах, подвергающиеся механическому воздействию при высоких температурах, в агрессивных средах. Этот металл является основой для создания сплавов, обладающих подобными свойствами, но более эффективными, чем у чистого никеля. Перспективным в этом отношении оказывается сплав Ni₃Ge. Сопоставление характеристик чистого никеля и Ni₃Ge представляет интерес. В работах [1, 2] изучено влияние деформации на состояние монокристаллов Ni с осью сжатия [100]. Подобные исследования проведены для монокристаллов Ni₃Ge [3].

Целью данной работы является исследование дислокационной структуры на разных стадиях деформации при комнатной температуре (T = 293 K) монокристаллов Ni и Ni₃Ge с осью сжатия [100], сопоставление их особенностей.

Экспериментальная часть. Материал для исследования представляет собой монокристаллы Ni и интерметаллида Ni₃Ge, выращенные методом Бриджмена. Образцы изготовлены электроискровой резкой. Они были вырезаны размером 6×6×12 мм и 3×3×6 мм³ вдоль оси [100] соответственно. Пластическую деформацию проводили при температуре T=293 K на испытательной машине типа «Инстрон» одноосным сжатием со скоростью 3×10⁻⁴сек⁻¹. Для изучения дислокационной структуры на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100АК из деформированных монокристаллов Ni и Ni₃Ge изготовлены тонкие фольги.

Результаты. Чистый никель. Ni имеет гранцентрированную кубическую решетку с периодом $a = 0,35238$ нм. Измеренная при комнатной температуре кривая деформации монокристаллов Ni с осью сжатия [100] (рис.1, кривая 1) демонстрирует высокую пластичность. На ней проявляются разные стадии деформации, связанные с особенностями дефектов, формируемых на разных стадиях деформации.

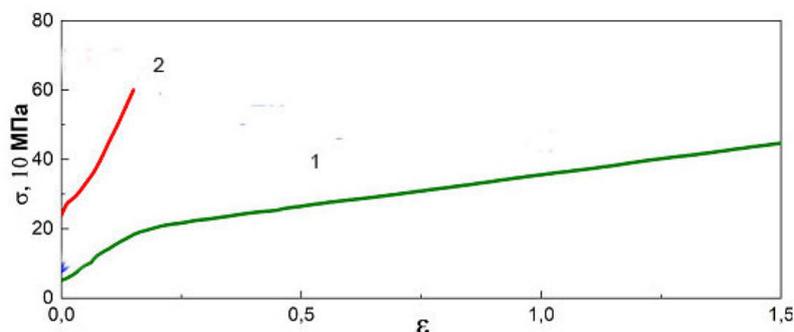


Рис. 1. Кривая деформационного упрочнения: 1 Ni; 2 - Ni₃Ge (T=293 K)

Изучение дислокационной структуры, полученной в процессе деформации при температуре 293 K в монокристаллах Ni, выявило присутствие в них неразориентированной ячеистой структуры (рис. 2. а). Впоследствии она последовательно переформируется в ячеистую структуру с разориентациями между группами ячеек, периодическую полосовую структуру, а затем и в фрагментированную с непрерывными и дискретными разориентациями [1, 2].

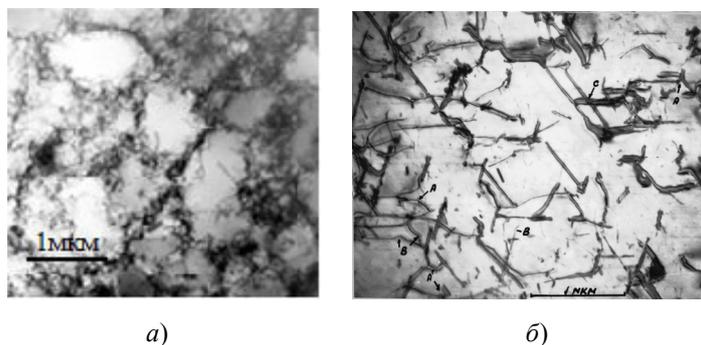


Рис. 2. Дислокационная структура в плоскостях скольжения (111) монокристаллов ориентации [0 0 1] (T= 293 K): а – Ni; б - Ni₃Ge (ε≈5%)

Сплав Ni₃Ge. Сплавление никеля с германием (Ge), имеющим структуру типа алмаза, приводит к существенному изменению механических свойств материала. Сплав Ni₃Ge является интерметаллидом, который обладает упорядоченной структурой L1₂ и сохраняет её вплоть до плавления.

Полученная для этого материала при температуре 293 K кривая деформации показывает, что сплавление с германием приводит к повышению прочностных характеристик, также к существенному снижению пластичности по сравнению с чистым никелем (рис.1, кривая 2). В случае Ni₃Ge разрушение образцов при комнатной температуре происходит ранее, чем достигается деформация 20%, а именно при $\epsilon \approx 15\%$.

Дислокационная структура, формирующаяся на разных стадиях деформации, так и сформировавшаяся к моменту разрушения кристалла при 293 K, оказывается однородной сетчатой с развитыми двумя-тремя системами прямолинейных дислокаций (рис. 2. б). Наблюдаются следующие элементы структуры: 1- длинные прямолинейные дислокации, залегающие вдоль плотноупакованных

направлений $\{111\}$, $\{110\}$, образующие две-три системы; 2 - дипольные и мультипольные конфигурации групп дислокаций; 3 - стопоры (пороги, перегибы, нереагирующие пересечения с дислокациями леса) вдоль линии дислокаций; 4 - междислокационные реакции. Увеличение степени деформации приводит к повышению плотности дислокаций. Следует отметить, что хотя в момент разрушения кристалла ($\varepsilon \approx 15\%$) наблюдается высокая плотность дислокаций, однако в структуре отсутствуют характерные для таких деформаций локальные скопления дислокаций [3].

Заключение. Сопоставление процессов деформации чистого никеля и интерметаллида Ni_3Ge , а также их дислокационных структур при комнатной температуре показало, что германий существенно изменил свойства чистого никеля. Прежде всего, повысились прочностные, жаростойкие характеристики, изменилась дислокационная структура. Наблюдающиеся различия связаны с разными механизмами формирования таких структур. В монокристаллах чистых металлов происходят динамические перестроения сдвигообразующих дислокаций в границы разориентации. Это связывается с тем, что каждая последующая дислокация в зоне сдвига продвигается в дислокационной среде насыщенной точечными дефектами в большей степени, чем предыдущая, что приводит к выстраиванию дислокаций в наклонную дислокационную стенку, и формированию из этой наклонной стенки границы разориентировки. Иные механизмы скольжения дислокаций в интерметаллидах со сверхструктурой $L1_2$. В этих материалах отсутствует стадия динамического зарождения структур разориентации, поскольку всякое взаимодействие краевых дислокаций с точечными дефектами приводит к потере общей плоскости скольжения сверхдислокаций, препятствуя ее дальнейшему скольжению. Вместо зародышей стенок из дислокаций наблюдаются случайно распределенные по зоне сдвига дислокации, остановившиеся при взаимодействии с точечными дефектами, при этом формируется структура со случайно распределенными дислокациями в зоне сдвига. В отсутствие зародышей границ разориентации дальнейшее подрастание дислокационных стенок вследствие поглощения зародышами дислокаций из случайно сформированных субструктур оказывается невозможным. В этом случае в качестве зародышей границ разориентации могут служить малоугловые границы, возникшие в кристаллах в процессе их выращивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев, А.Н., Старенченко В.А., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В. Эволюция дислокационной структуры в монокристаллах никеля и механизмы деформации // Перспективные материалы в технике и строительстве. Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием (ПМТС-2015). Сборник научн. трудов. – Томск, 2015. – С. 27-31.
2. Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В. Эволюция дислокационной субструктуры в монокристаллах никеля и механизмы деформации // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т. 60., № 4. – С. 73-78.
3. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Абзаев Ю.А. и др. Эволюция дислокационной структуры при деформации монокристаллов сплава Ni_3Ge разной ориентации // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40., № 4. – С. 672-680.

АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, БОРА И МАГНИЯ

И.В. Сорокин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Г. Коротких
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

E-mail: ivs9@tpu.ru

ACTIVITY OF METAL POWDERS BASED ON ALUMINUM, BORON AND MAGNESIUM

I.V. Sorokin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Korotkikh

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin prosp., 30, 634050

E-mail: ivs9@tpu.ru

***Abstract.** This study investigates the metal powders activity based on aluminum, boron and magnesium, used in composite solid propellant as fuel additives. The paper presents data of metal powders activity: the onset temperature of oxidation and the intense oxidation temperature, the weight gain in the temperature range of 400 – 1200 °C and the maximum oxidation rate of the metal powders.*

Введение. Бор и его компоненты являются одним из наиболее перспективных металлических горючих для применения в твердом ракетном топливе, высвобождаемая при его окислении удельная энергия является одной из наибольших в пересчете на единицу массы и максимальной из возможных при пересчете на единицу объема [1]. Для улучшения параметров горения смесевых топлив используются добавки металлических порошков и их оксидов: магний, алюминий, титан, цирконий, церий, железо, медь [1-3].

В представленной работе приведены результаты исследования активности порошков металлов на основе алюминия, бора и магния, которые могут быть использованы в смесевых высокоэнергетических материалах в качестве добавок.

Исследуемые образцы. В исследовании основных параметров активности порошков использовались: ультрадисперсный порошок (УДП) алюминия марки Alex, полученный методом электрического взрыва проводников (ЭВП), порошок аморфного бора В, диборид алюминия AlB_2 , сплав Al-Mg, механосмесь на основе Al и В. Массовое соотношение компонентов в смеси варьировалось.

Результаты и обсуждение. Проведены серии ТГ-ДСК измерений при нагреве исследуемых порошков металлов. Исследование процесса термического окисления порошков осуществлялось с использованием совмещенного анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter в аргоне при скорости нагрева 10 °C/мин. Для ТГ-ДСК анализа использовались образцы массой ~10 мг, которые помещались в тигель и затем устанавливались в нагревательную печь. Для исследуемых образцов, содержащие различные металлические горючие, получены данные ТГ и ДСК, линии которых представлены на рис. 1.

Окисление УДП Alex начинается при температуре ~570 °C с максимальным выделением тепла при 600 °C (рис. 1, а). При температуре ~660 °C происходит эндотермическое плавление алюминия с резким увеличением массы образца Alex за счет образования оксида алюминия Al_2O_3 . При температуре ~720 °C наблюдается вторая стадия окисления образца Alex с менее резким увеличением массы и максимальным

значением тепловыделения при температуре ~ 800 °С. Дальнейшее окисление образца до температуры 1200 °С происходит с плавным увеличением массы образца Alex ($\sim 13\%$).

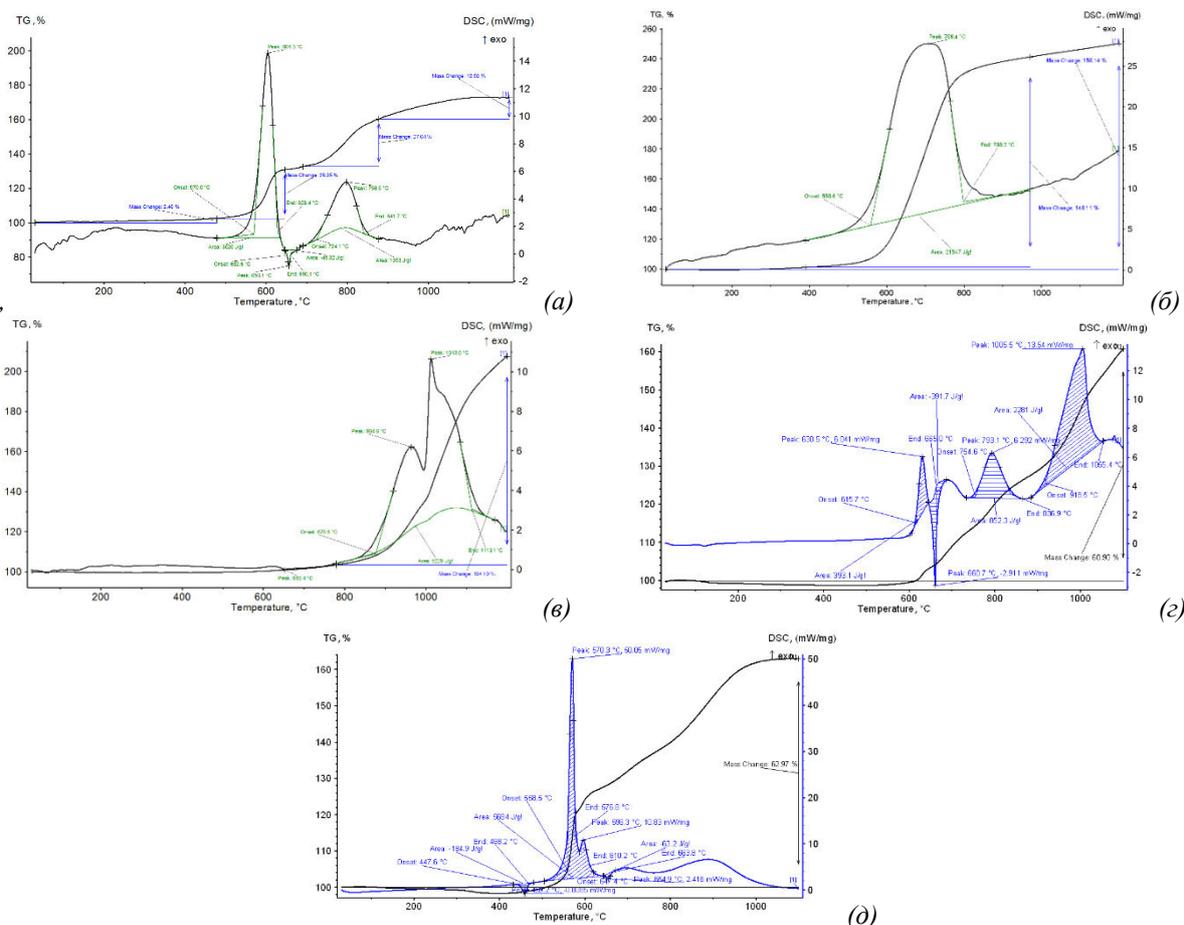


Рис. 1. Данные ТГ-ДСК анализа порошков (а) Alex, (б) бор, (в) AlB_2 , (з) Al/B и (д) Al/Mg

Для порошка аморфного бора окисление начинается при температуре ~ 560 °С и сопровождается интенсивным тепловыделением при температуре 710 °С. При нагреве до 800 °С наблюдается увеличение массы образца. Окисление диборида алюминия AlB_2 начинается при температуре ~ 880 °С, происходит с увеличением массы образца и интенсивными тепловыделениями при температурах 960 и 1010 °С (рис. 1, в).

Окисление механосмеси Al/B начинается при температуре ~ 616 °С и протекает с резким увеличением массы образца. Окисление сопровождается несколькими экзотермическими пиками с максимальным выделением тепла при температурах 630, 793 и 1006 °С. Анализируя данные термограмм видно, что пики тепловыделения при 630 и 793 °С соответствуют окислению порошка алюминия (рис. 1, а и з), а пики тепловыделения при 1006 °С (рис. 1, з) соответствует окислению порошка диборида алюминия (рис. 1, в). Для Al/Mg -сплава окисление начинается при температуре ~ 560 °С. Максимальное выделение тепла происходит при температуре 570 °С, которое сопровождается резким увеличением массы образца ($\sim 20\%$). Дальнейшее окисление смеси Al/Mg с 600 до 1100 °С протекает с менее резким увеличением массы образца. Следует отметить, что для образцов AlB_2 и смесях Al/B и Al/Mg (см. рис. 1, в, з, д) при температуре ~ 640 – 660 °С наблюдаются экзотермические пики, переходящий в

эндотермический, который соответствует температура плавления алюминия. Наличие эндотермического пика для диборида алюминия может свидетельствовать о наличии свободных частиц алюминия [3].

Параметры активности используемых порошков представлены в табл. 1. По данным табл. 1 видно, что наибольшие скорости окисления наблюдаются у порошков аморфного бора ($v_{\text{ок}} = 0,00958$ мг/с) и Al/Mg-сплава ($v_{\text{ок}} = 0,0101$ мг/с), наименьшее значение скорости окисления ($v_{\text{ок}} = 0.00159$ мг/с) наблюдается у УДП Alex.

Таблица 1

Температуры начала и интенсивного окисления, изменение массы и скорость окисления металлов

Образец	$T_{\text{он}},$ °C	$T_{\text{инт}},$ °C	Увеличение массы Δm , %			Максимальная скорость окисления $v_{\text{ок}}$, мг/с (диапазон температур, °C)
			400 – 660°C	660 – 1200°C	400 – 1200°C	
Alex	570	604	29.5	41.5	71.0	0.00159 (590 – 610)
	724	799				
B	559	708	47.8	101.0	148.7	0.00958 (655 – 735)
AlB ₂	877	965	1.3	106.6	107.9	0.00544 (1010 – 1060)
Al/B	616	970	5.5	56.9	62.4	0.00454 (965 – 1010)
Al/Mg	559	570	32.0	33.0	65.0	0.0101 (559 – 578)

Заключение. В работе проведено исследование химической активности порошков алюминия, бора, диборида алюминия, Al/Mg и Al/B. Получены данные процесса термического окисления исследуемых порошков металлов при нагреве в печи с использованием совмещенного анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Установлены значения температуры начала окисления и интенсивного окисления, изменения массы исследуемых образцов в диапазоне температур 400 – 1200 °C. Определена максимальная скорость окисления исследуемых порошков: наибольшим значением обладает Al/Mg-сплав (0.0101 мг/с), наименьшим – УДП алюминия Alex (0.00159 мг/с).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-90015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gany A., Timnat Y. M. Advantages and drawbacks of boron-fueled propulsion // Acta Astronautica. – 1993. – V. 29., № 3. – P. 181-187.
2. Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E.L. Boron doped with iron: Preparation and combustion in air // Combustion and Flame. – 2019. – V. 200. – P. 286–295.
3. Гусейнов Ш.Л., Федоров С.Г., Тузов А.Ю., Малашин С.И., Драчев А.И., Киселев М.Р., Певченко Б.В., Воронько О.В. Нанодисперсные бориды алюминия, полученные плазменной перекомденсацией микронных порошков алюминия и бора // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10., № 5-6. – С. 79–85.

**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК**

А.В. Степанов, А.П. Попов, А.В. Коваленко

Научный руководитель: к.в.н. А.И. Димитриева

Чувашская государственная сельскохозяйственная академия,

Россия, г. Чебоксары, ул. К. Маркса, 29, 428003

E-mail: for.antonstep@gmail.com

DEFECT FORMATION UNDER ION IRRADIATION OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES

A.V. Stepanov, A.P. Popov, A.V. Kovalenko

Scientific supervisor: PhD A.I. Dimitrieva

Chuvash State Agricultural Academy, Russia, Cheboksary, st. K. Marx, 29, 428003

E-mail: for.antonstep@gmail.com

***Abstract.** In this study, the method of computer simulation calculated the defects that occur in multiwalled carbon nanotubes under ion irradiation. Ion irradiation produced amorphization of carbon nanotubes shells due to thermo-amorphization mechanism. This mechanism is differ from amorphization mechanism in bulk matter. Current simulation results explain earlier experimental results.*

Введение. Управляемая ионная модификация углеродных нанотрубок приводит к созданию материалов с уникальными физико-химическими свойствами.

Экспериментальная часть. Основным методом текущей работы является моделирование методом молекулярной динамики. Классическое молекулярно-динамическое моделирование выполняется с использованием кода LAMMPS [1]. Используются периодические граничные условия для ячейки моделирования. Межатомный потенциал AIREBO [2] используется для описания взаимодействия С-С в многостенной углеродной нанотрубке. Многостенная углеродная нанотрубка состоит из 14 слоев. Внутренний слой представляет собой (10,10) одностенную углеродную нанотрубку диаметром 1,4 нм. Наружная (75,75) трубка имеет диаметр 10 нм. Длина MWCNT составляет 29,2 нм с общим количеством атомов углерода 285600. Имитационная ячейка имеет размеры 12×12×30 нм. Слои повернуты сдвигом друг за другом, чтобы образовалась стопка АВАВ-графена. Моделирование MWCNT начинается при температуре 300 К.

Облучение ионами Ag⁺ выбрано для сокращения времени вычислений. Взаимодействие Ag⁺ -С описывается потенциалом Циглера-Биерсак-Литтмарка [3]. Исходное положение иона Ag⁺ находится на расстоянии 5,5 нм от оси трубки, угол падения рандомизирован в диапазоне 3-5°, начальная энергия составляет 80 кэВ (рис. 1). Мощность электронного торможения не учитывалась, но для иона Ag⁺ с энергией 80 ± 0,3 кэВ мощность ядерного торможения все еще превышает мощность электронного торможения [4].

Начальные условия и геометрия задачи ионного облучения многостенной нанотрубки представлены на рисунке 1.

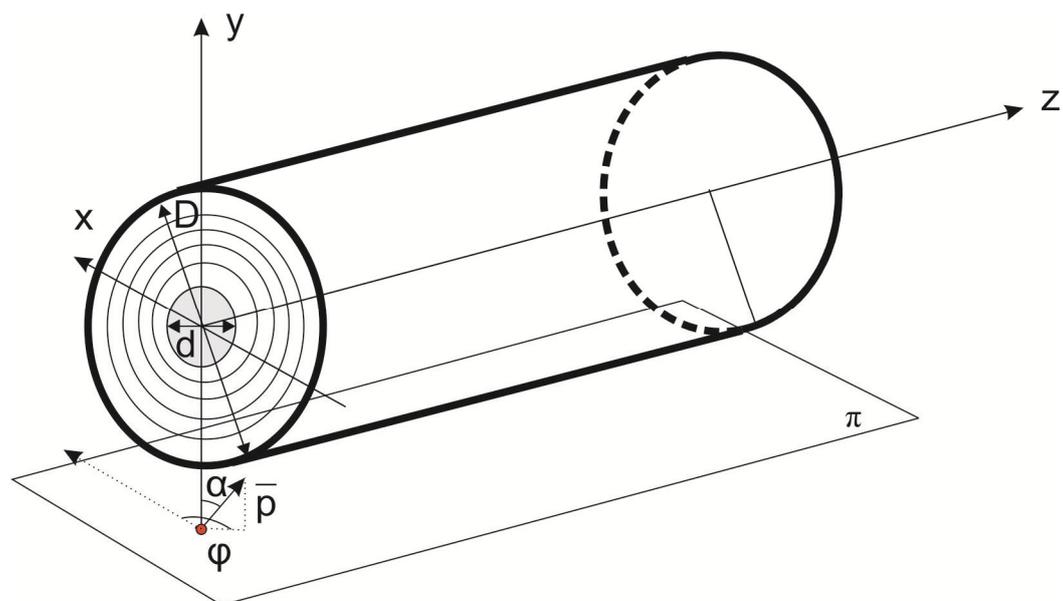


Рис. 1. Начальные условия и геометрия задачи ионного облучения многостенной нанотрубки

Далее было выполнено моделирование образования дефектов. На рисунке 2 показаны дефекты в нанотрубке.

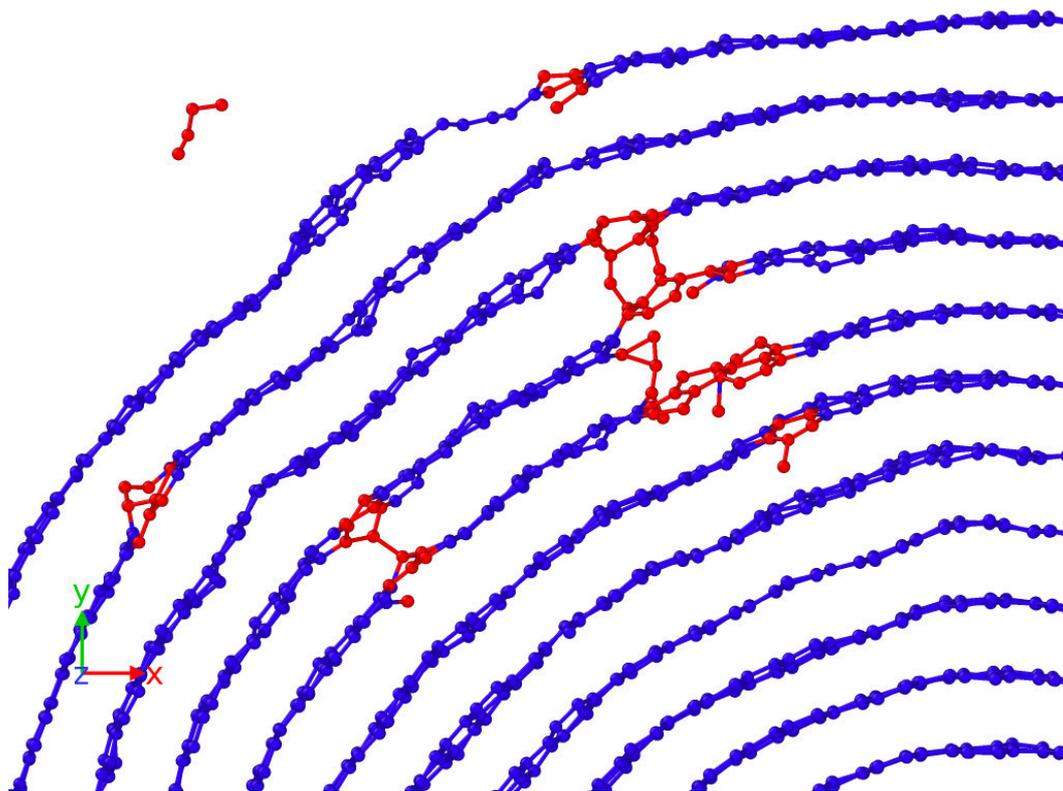


Рис. 2. Образование дефектов в многослойных углеродных нанотрубках при ионном облучении голубыми шариками представляет собой атомы нанотрубки в sp^2 -гибридизации, красные шарiki дефектные области

Для сравнения было проведено моделирование нагрева многостенной нанотрубки на 1200К, 2000К, 4000К, радиальная функция распределения показана на рисунке 3.

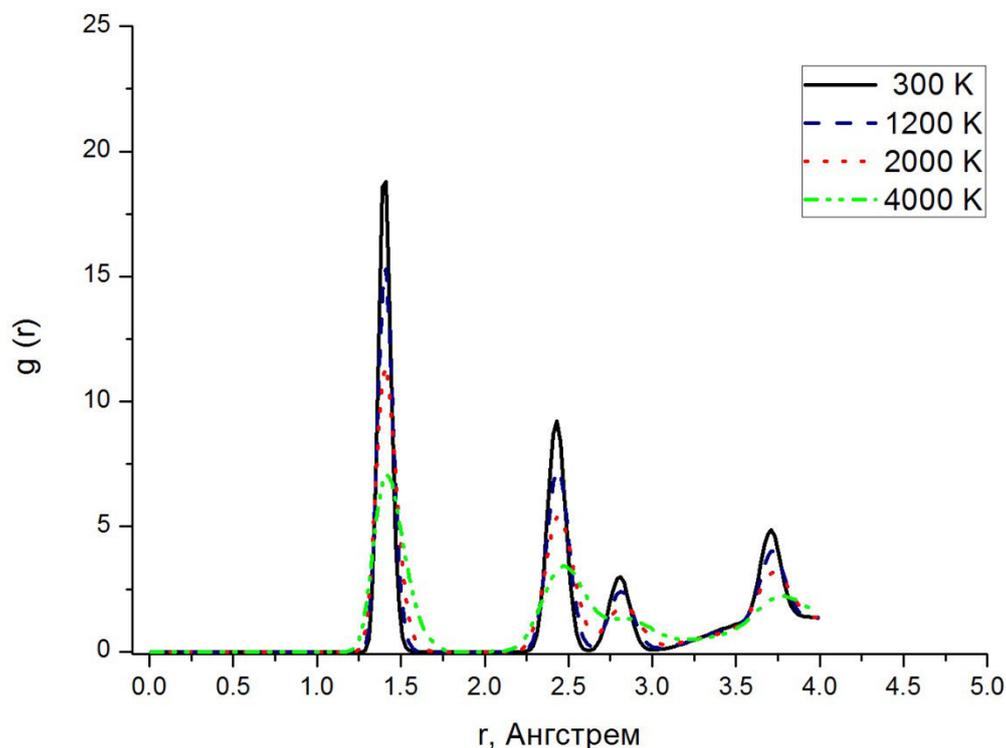


Рис. 3. Радиальная функция распределения атомов углерода при различных температурах многостенной углеродной нанотрубки.

Закключение. Одним из возможных механизмов аморфизации углеродных нанотрубок при ионной бомбардировке Ag^+ является термический нагрев. В существующей модели такой нагрев приводит к значительному дефектообразованию в углеродной нанотрубке даже при низких дозах облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. – 1995. – V. 117., No. 1. – P. 1-19.
2. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 112, No. 14. – P. 6472-6486.
3. Ziegler J., Biersack J. The Stopping and Range of Ions in Matter // Treatise on Heavy-Ion Science / Bromley D. A. – Springer US, 1985. – P. 93-129.
4. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. / Eckstein W. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, –1991. – 235 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭДС ЦИРКОНИЯ Э110 ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ

Ш. Сюй, В.В. Ларионов

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: isxusp@gmail.com

**RESEARCH FOR THERMAL ELECTROMOTIVE FORCE OF ZIRCONIUM E110 AT
HYDROGENERATION**

Xu Shupeng, V.V. Larionov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Lenin str., 30, 634050

E-mail: isxusp@gmail.com

***Abstract.** In this work, the measurement of zirconium alloys with different hydrogen concentrations under dynamic temperature by the Thermal Electromotive Force Method are provided. The absolute thermal electromotive force (emf) of various materials is a parameter that must be taken into account. This article compared the absolute thermal emf of several different materials (Cu, Pt, Ag, Au). In the end, Au was chosen as the material for measuring the relative thermal emf. Due to the widespread use of zirconium alloys in the field of nuclear energy, we decided to study this material by the Thermal Electromotive Force Method. The different hydrogen concentrations in zirconium alloys were obtained by the Sieverts method. To make the hydrogenation more uniform, a zirconium alloy with a thickness of 0.5 mm was selected. When studying the processes of its dynamic heating and cooling, we observed the appearance of temperature hysteresis loops. It can be seen from the change in the temperature hysteresis loop at different hydrogen concentrations that this change also represents the properties of zirconium. A change in the relative thermal emf of zirconium alloys with different hydrogen concentrations indicated that the penetration of hydrogen atoms into zirconium alloys has a great influence on the migration of electrons in zirconium alloys. It can be concluded that the concentration of hydrogen in the zirconium alloy can be well characterized by the Thermal Electromotive Force Method.*

Введение. Циркониевые сплавы используются в высокотехнологичных узлах и устройствах атомных электростанций как элементы конструкции активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах – оболочки тепловыделяющих элементов, кассет, каналов, дистанционных решёток и др. [Ошибка! Источник ссылки не найден., 2]. В условиях эксплуатации необходимо осуществлять дистанционный контроль отмеченных элементов конструкций. Этой целью можно использовать процесс измерения термоэдс. Этот метод является наиболее эффективным, т.к. позволяет, при прочих равных условиях, следить за химическим изменением материала конструкций. Отметим также, что на свойства циркониевого сплава оказывает влияние наличие других элементов. Это свойство также может быть зафиксировано с помощью измерения термоэдс [2, 3]. Диффузионная термоэдс реального металла определяется несколькими механизмами рассеяния носителей тока на фононах, дефектах решетки, примесных атомах, магнонах (в магнитоупорядоченных металлах), границах зерен (в чистых металлах

при низких температурах) и т. д., а также электронным спектром, в частности геометрией поверхности Ферми и температурой. В нашей работе проведен расчет времени релаксации на основе анализа закона сохранения заряда и зависимости электросопротивления циркониевого сплава от концентрации водорода. Анализ времени релаксации для различных концентраций водорода в циркониевом сплаве при различных температурах позволяет использовать этот параметр для оценки содержания водорода, так как с увеличением концентрации водорода в цирконии происходит уменьшение времени релаксации [4]. Целью работы является исследование процесса миграции водорода в циркониевом сплаве методом измерения термоэдс.

Материалы и методика эксперимента. В исследовании плоские образцы были получены из циркониевого сплава Zr1Nb и имели размеры $20 \times 20 \times 0,5$ мм. Образцы вырезали из листа циркония. Поверхность образцов была механически очищена для удаления поверхностных загрязнений. Поверхностные напряжения удалены, дефекты устранены отжигом в вакууме при температуре 580°C в течение 180 минут. Насыщение из газовой среды осуществлялось при температуре 600°C при давлении водорода в камере 0,66 атм. в течение 60 минут на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB [4]. После насыщения были проведены измерения концентрации водорода при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Измерения термоэдс были выполнены на установке с золотым электродом. Образцы подвергались равномерному нагреву и охлаждению. Для калибрования электрода использовались данные по меди. Площадь зонда составляла 1 мм^2 . Величина термоэдс измерялась с точностью до 1 мкВ, погрешность измерения из-за нестабильности температуры не превышала 5%.

Результаты и обсуждение. Изменение термоэдс материала тесно связано со скоростью изменения температуры материала. Скорость изменения температуры в этом процессе может быть описана следующей формулой:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{cm} (I^2 R - K_t AT)$$

где m - масса материала и c - удельная теплоемкость материала, K_t - комплексный коэффициент тепловыделения, который объединяет тепловую конвекцию, тепловое излучение и теплопроводность, A - площадь поверхности резистивного материала, T - текущая температура материала, dt - изменение времени рассеяния тепла. Поскольку изменение температуры представляет собой процесс динамического равновесия, с учетом объема материала, повышение и понижение температуры не могут быть достигнуты мгновенно. Следовательно, в процессе нагревания, измеренное мгновенное значение термоэдс выше, чем при постоянной температуре, и, наоборот, ниже при понижении температуры (рис. 1а). Это приводит к появлению петли гистерезиса температурной зависимости термоэдс. Площадь температурной петли гистерезиса существенно зависит от концентрации водорода в циркониевом сплаве. Чем выше концентрация водорода в циркониевом сплаве, тем больше площадь петли гистерезиса. Это возможно связано с перераспределением зарядов в области концентрации протонов около вакансий и других неоднородностей. Это свидетельствует об изменении концентрации водорода по толщине образца. Совместно с другими методами, дополняющими метод термоэдс, как наиболее просто реализуемый, предлагаемый подход технически эффективен [4].

Как следует из рисунка площадь петли гистерезиса зависит от концентрации водорода в цирконии. С изменением содержания водорода (0-1000 ppm) величина термоэдс циркония уменьшается (рис. 1b). Этот результат согласуется с изменением проводимости циркониевых сплавов [4].

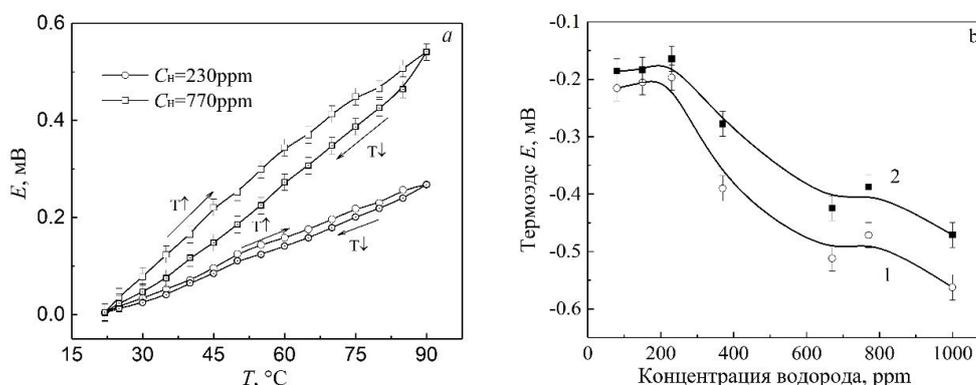


Рис. 1. Результаты термоэдс: а – температурный гистерезис циркония с различным содержанием водорода, б – изотермы величин различным содержанием водорода, (1 – $T=70$ °C, 2 – $T=62$ °C)

Из рентгеноструктурного анализа [5] следует, что с увеличением концентрации водорода наводороживания происходит увеличение объемного содержания гидридной фазы в циркониевом сплаве при одинаковой температуре, что хорошо коррелирует с результатами металлографического анализа. Увеличение концентрации водорода при одной температуре наводороживания приводит к росту толщины гидридного слоя. Поскольку измерение термоэдс - это измерение локальных точек. В то же время из изменения термоэдс при более низкой концентрации водорода (0-300ppm) видно, что при этой концентрации водород не равномерно распределяется в цирконии.

Заключение. На кривой зависимости термоэдс от температуры выявлено явление температурного гистерезиса. Величина площади петли гистерезиса в зависимости от концентрации водорода может служить характеристикой контроля наводороженности материала в широком диапазоне температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУЛЫ

1. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O. V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 255., N 2–3. – P. 105 – 115.
2. Lider A.M., Larionov V.V., Syrtanov M. S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF // Key Engineering Materials. – 2016. – V.683. – P. 199–202.
3. Lider A.M., Larionov V.V., Kroening M, Kudiiarov V.N. Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V.132., № 1. – P. 012004.
4. Чжу Ибо, Сюй Шупэн, Ларионов В.В. Исследование диффузии водорода в титане VT1-0 вихревыми токами // В сборнике: ПРФН. Сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 томах. – 2016. – С. 271–273.
5. Лидер А.М., Ларионов В.В., Сюй Шупэн, Лаптев Р.С. Контроль изменения дефектной структуры титана при его наводороживании // Дефектоскопия. – 2019. – № 12. – С. 36–41. DOI: 10.1134/S0130308219120042

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗАКАЛКИ НА МОРФОЛОГИЮ МАТРИЦЫ И ФАЗОВЫЙ
СОСТАВ СТАЛИ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА**

Е.Е. Табиева¹, Н.А. Попова², Е.Л. Никоненко^{2,3},

Научный руководитель: доктор философии Г.К. Уазырханова¹

¹Восточно-Казахстанский Государственный технический университет им. Д.Серикбаева,

Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19, 070010

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: natalya-popova-44@mail.ru

**SURFACE HARDENING EFFECT ON MATRIX MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF
FERRITE PERLITE CLASS STEEL**

Y.Y. Tabiyeva¹, N.A. Popova², E.L. Nikonenko^{2,3}

Scientific Supervisor: Prof. Dr. G.K. Uazyrkhanova¹

¹D. Serikbayev East-Kazakhstan State Technical University, Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk, Serikbayev str., 19, 070010

²Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Square, 2, 634003

³Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 3, 0634050

E-mail: natalya-popova-44@mail.ru

Abstract. *By the method of transmission diffraction electron microscopy on thin foils the study of changes in the morphology of the matrix and phase composition arising in ferrite-perlite steel of St2 grade at electrolyte-plasma surface hardening was conducted. It has been established that surface hardening leads to martensite transformation, "self-removal" and diffusion transformation with the extraction of $M_{23}C_6$ carbide particles.*

Введение. Известно, что для долговечности работы детали трущихся сочленений, которые зачастую испытывают большие ударные нагрузки, должны обладать высокой прочностью и твердостью поверхностного слоя в сочетании с достаточной пластичностью сердцевины. Достичь этого можно применением различных способов поверхностного упрочнения. Одним из таких способов является электролитно-плазменная поверхностная закалка [1]. Этот способ основан на пропускании электрического тока через электрическую цепь с анодом (закалочная ванна) и катодом (закаливаемая деталь) в растворе электролита. Целью настоящей работы является исследование закономерностей изменения структуры и фазового состава стали марки ст2 под действием электролитно-плазменной поверхностной закалки.

Материал и методы исследования. Объектом исследования явилась сталь феррито-перлитного класса марки ст2. Согласно ГОСТ 398-96 химический состав стали: (0.57-0.65)% C; (0.50-0.90)% Mn; (0.22-0.45)% Si; – не более 0.10% V; не более 0.030% S; не более 0.035% P.

Исследования выполнено методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ.

Рабочее увеличение в колонне микроскопа выбиралось равным 25000 крат. Изучение ст2 проводилось в двух состояниях: 1) до закалки (исходное состояние) и 2) после закалки в приповерхностной зоне образца. Электролитно-плазменная поверхностная закалка проводилась в электролите: 10% карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 20% карбонат натрия Na_2CO_3 + 70% вода. Режим закалки: $T_{\text{max}} = 850\text{-}900^\circ\text{C}$; $U = 320\text{ V}$; $I = 40\text{ A}$, время обработки 4сек.

Полученные результаты. Установлено, что в исходном состоянии матрица всех сталей представляет α -фазу с ОЦК кристаллической решеткой. Морфологически α -фаза присутствует в виде пластинчатого перлита, объемная доля которого в матрице материала составляет 35%, и феррита (нефрагментированного – 10% и фрагментированного – 55%). Примеры электронно-микроскопических изображений морфологических составляющих α -фазы представлены на рис.1.

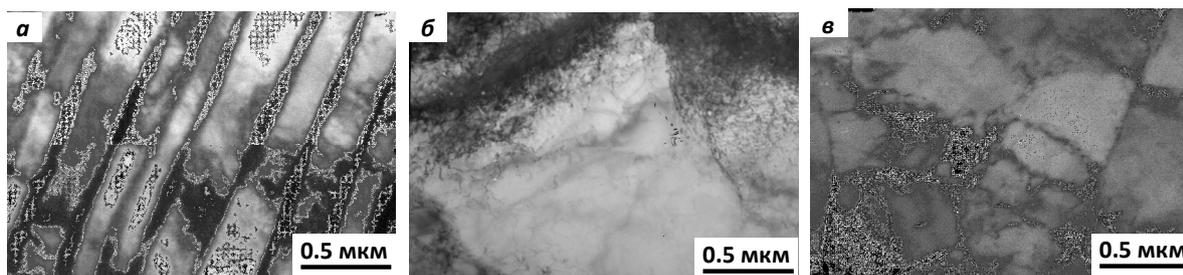


Рис.1. Типы морфологических составляющих в стали марки ст2 в исходном состоянии: а – пластинчатый перлит; б – нефрагментированный феррит; в – фрагментированный феррит

Поверхностная закалка стали привела к образованию пакетно-пластинчатого мартенсита. Пакетный (или речный) мартенсит (рис.2а) – это структурное образование, состоящее из набора практически параллельных кристаллов (реек), образующих пакет. Средний поперечный размер отдельной рейки в пакетах составляет 0.15 – 0.50 мкм. Объемная доля пакетного мартенсита составляет 60%, т.е. практически столько, сколько в исходном состоянии было фрагментированного феррита. По-видимому, формирование пакетного мартенсита происходило из фрагментированного феррита.

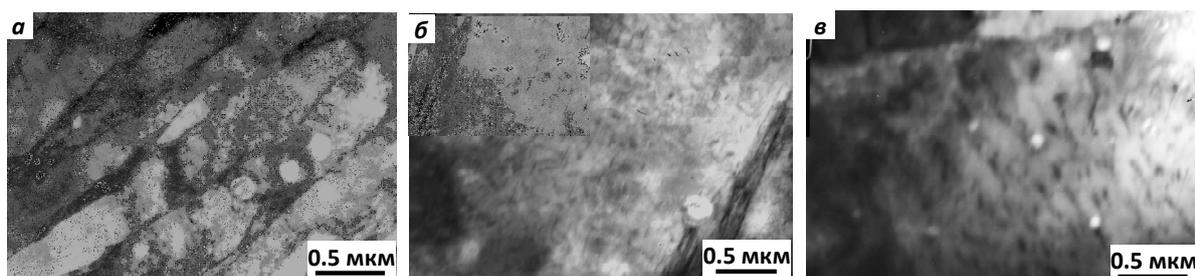


Рис.2. Типы морфологических составляющих в стали марки ст2 после поверхностной закалки: а – пакетный (речный) мартенсит; б – пластинчатый низкотемпературный мартенсит; в – пластинчатый высокотемпературный мартенсит

Пластинчатый низкотемпературный мартенсит (рис.1б) представляет собой достаточно крупные, либо отдельно расположенные, кристаллы мартенсита (пластины) с дислокационной структурой, либо параллельно расположенные две-три пластины. Объемная доля пластинчатого низкотемпературного мартенсита составляет 10%. Сравнение с исходным состоянием стали показывает, что пластинчатый

низкотемпературный мартенсит, вероятнее всего, сформировался из нефрагментированного феррита, объемная доля которого также составляла 10%.

Пластинчатый высокотемпературный мартенсит (рис.2в) – это крупные, отдельно расположенные кристаллы мартенсита (пластины), простирающиеся через все зерно, а также кристаллы произвольной формы, которые не имеют четкой огранки и у которых отсутствуют собственные границы раздела.

Проведенные исследования показали, что в ст2 после поверхностной закалки во всех кристаллах мартенсита присутствует остаточный аустенит (γ -фаза). В пакетном мартенсите γ -фаза присутствует на границах мартенситных реек в виде длинных тонких прослоек, в пластинчатом низкотемпературном мартенсите – в виде длинных тонких прослоек на границах пластин и внутри пластин в виде «игл», в пластинчатом высокотемпературном мартенсите – только внутри пластин в виде «игл», объединенных в колонии. Объемная доля γ -фазы в пакетном мартенсите составляет 6.5%, в пластинчатом низкотемпературном – 7.7%, в пластинчатом высокотемпературном – 8.5%. В процессе поверхностной закалки во всех кристаллах мартенсита образуются частицы цементита Fe_3C (мартенсит «самоотпуска») – это тонкие пластинки вытянутой формы, расположенные в двух и трех направлениях относительно оси мартенситного кристалла. Самые мелкие частицы цементита образуются в пакетном «самоотпущенном» мартенсите, самые крупные – в пластинчатом высокотемпературном. Объемная доля цементита в пакетном мартенсите составляет 0.27%, в пластинчатом низкотемпературном – 0.95%, в пластинчатом высокотемпературном – 2%. Таким образом, поверхностная закалка ст2 привела не только к мартенситному превращению, но и к «самоотпуску» стали. Проведенные исследования показали, что кроме цементита в структуре стали присутствуют также частицы карбидов специального типа $M_{23}C_6$. Эти карбиды обнаружены на границах мартенситных реек, а также внутри пластин низкотемпературного и высокотемпературного мартенсита. На основании проведенных исследований можно утверждать, что частицы карбида $M_{23}C_6$ выделяются из γ -фазы и поэтому присутствуют на границах мартенситных кристаллов и внутри пластинчатого мартенсита в тех участках, где присутствует γ -фаза в виде колоний. После поверхностной закалки обнаружены также частицы карбидов $M_{23}C_6$, не связанные с γ -фазой. Это частицы, обладающие округлой формой. Обнаружены они в пластинах высокотемпературного мартенсита на дислокациях α -фазы. Таким образом, можно утверждать, что выделение специальных карбидов фазы $M_{23}C_6$ обусловлено, во-первых, распадом остаточного аустенита и мартенсита, во-вторых, частичным растворением цементита и, в-третьих, уходом углерода с дислокаций и границ кристаллов α -фазы. То есть во всех случаях углерод из остаточного аустенита, α -твердого раствора, частиц цементита и дефектов кристаллической решетки идет на образование специальных карбидов.

Заключение. Проведенная поверхностная закалка ст2 в приповерхностной зоне образца привела: 1) к мартенситному превращению, 2) к «самоотпуску» стали и 3) к диффузионному $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению с выделением частиц карбидов специального типа $M_{23}C_6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гречнева М.В. Краткий анализ результатов работ в области плазменного поверхностного упрочнения сталей и сплавов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21, № 5. С. – 10 – 23.

**ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛИЙ-ВАКАНСИОННОГО
КОМПЛЕКСА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ ZR/NB**Д.В. Терентьева

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dvt17@tpu.ru**INFLUENCE OF THE INTERFACE ON THE INTERACTION OF HELIUM-VACANCY COMPLEX
WITH METAL LAYERS OF ZR/NB**D.V. Terentyeva

Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dvt17@tpu.ru

***Abstract.** The first-principle calculations have been performed to investigate the influence of helium-vacancy complex on the interaction energy with zirconium and niobium. The results of calculations of vacancy formation energy and helium-vacancy complex formation energy for HCP-Zr and BCC-Nb were presented. It is established that vacancies and helium atoms occupy positions in first two Nb and Zr layers which are close to interface. It is shown that the greater number of metal layers in system has, the greater value of formation energy is.*

Введение. Сплавы на основе циркония широко применяются в атомной энергетике в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов. В ходе эксплуатации, в этих сплавах накапливаются различные дефекты, в том числе вакансии и атомы гелия. В результате чего происходит деградация свойств конструкционных материалов и уменьшение срока их эксплуатации. Накопление дефектов происходит в приповерхностном слое металлов в результате (n, α) ядерных реакций, что приводит к гелиевому охрупчиванию и газовому распуханию материалов. Поэтому особый интерес представляет разработка многослойных самовосстанавливающихся покрытий, заметно замедляющих процесс накопления гелия в конструкционных материалах. Одним из таких многослойных покрытий является покрытие из чередующихся слоев циркония и ниобия, которые благодаря структурному несоответствию решеток имеют определенную область скопления дефектов. В работе [1] было проведено теоретическое исследование и показано, что дефекты скапливаются вблизи границы раздела многослойных покрытий Zr/Nb. Целью настоящего исследования явилось изучение из первых принципов особенностей влияния границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb на энергию образования гелий-вакансионного комплекса.

Метод и детали расчета. В работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [2] с обменно-корреляционный потенциалом GGA – PBE [3], выполненные в пакете программ ABINIT [4]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы цирконий-ниобий-гелий. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мЭВ/Å. На каждой итерации самосогласования

собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетке k-точек $3 \times 3 \times 1$ по всей зоне Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн составила 410 эВ. На рис. 1. Представлены расчетные ячейки слоистой структуры Zr/Nb с различным количеством слоев: а) 4 слоя циркония и 9 слоев ниобия, б) 7 слоев циркония и 10 слоев ниобия. Для удобства анализа и обсуждения результатов атомы, вместо которых размещались вакансии или гелий-вакансионный комплекс, пронумерованы.

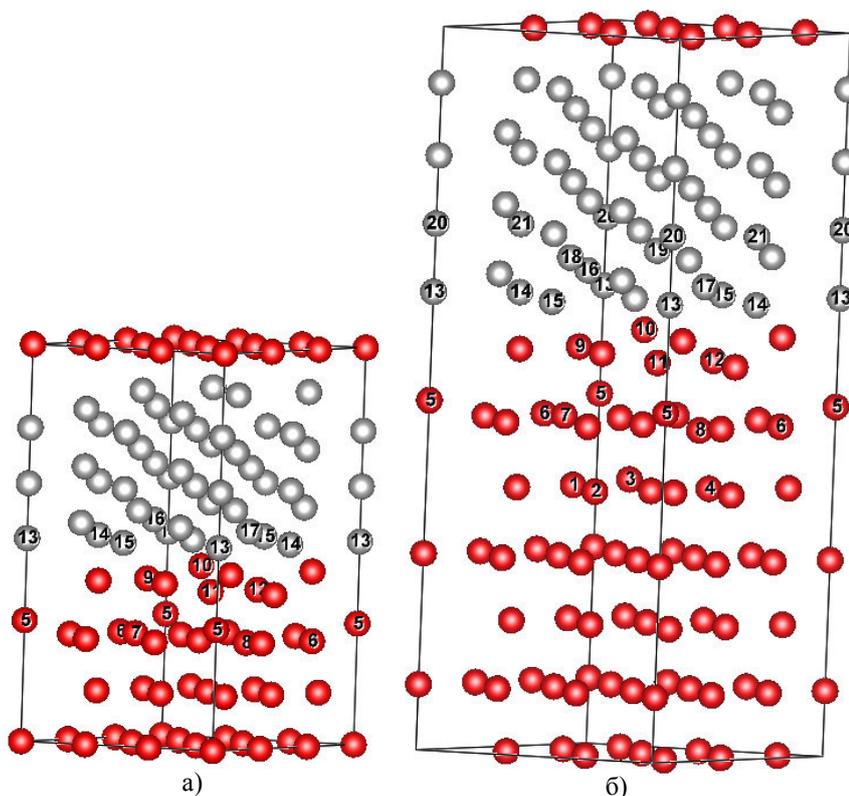


Рис. 1. Расчетные ячейки металлических слоев Zr/Nb: а) $Zr_{36}Nb_{36}$, б) $Zr_{63}Nb_{40}$. Серым цветом показаны атомы ниобия, красным – атомы циркония

Результаты и выводы. В настоящей работе были рассчитаны энергии образования вакансии E_{vac} и гелий-вакансионного комплекса E_{He-vac} в металлах по формулам

$$E_{vac} = E_{Zr_{m-x}-Nb_{n-y}} + xE_{Zr} + yE_{Nb} - E_{Zr_m-Nb_n}, \quad (1)$$

$$E_{He-vac} = E_{Zr_{m-x}-Nb_{n-y}-He} + xE_{Zr} + yE_{Nb} - E_{He} - E_{Zr_m-Nb_n}, \quad (2)$$

где E_{He} – полная энергия изолированного атома гелия, $E_{Zr_m-Nb_n}$ – полная энергия m атомов циркония и n атомов ниобия в многослойной структуре, E_{Zr} и E_{Nb} – полная энергия, приходящаяся на один атом циркония и ниобия, соответственно, в решетке чистого металла, $E_{Zr_{m-x}-Nb_{n-y}}$ – полная энергия системы цирконий-ниобий с вакансией, x и y – количество вакансий в расчетной ячейке в цирконии и ниобии, соответственно, $E_{Zr_{m-x}-Nb_{n-y}-He}$ – полная энергия гелий-вакансионного комплекса системы цирконий-ниобий.

В таблице 1 представлены рассчитанные в настоящей работе значения энергии образования вакансии и гелий-вакансионного комплекса для энергетически наиболее устойчивых их положений из всех рассмотренных в пленочных структурах. Полученные в работе значения энергии образования

вакансии в чистом цирконии (2,106 эВ) и ниобии (2,670 эВ) находятся в хорошем согласии с данными работы [1] (в цирконии – 2,010 эВ, в ниобии – 2,880 эВ).

Таблица 1

Энергия образования вакансии и энергия образования гелий-вакансионного комплекса в слоистых структурах $Zr_{36}Nb_{36}$ и $Zr_{63}Nb_{40}$. Номер слоя отсчитывается от границы раздела. В скобочках указаны номера атомов в расчетной ячейке, соответствующие энергетически наиболее выгодному положению вакансии и гелий-вакансионного комплекса по слоям

Слой	Энергия образования вакансии, эВ				Энергия образования гелий-вакансионного комплекса, эВ			
	$Zr_{36-m}Nb_{36-n}$		$Zr_{63-m}Nb_{40-n}$		$Zr_{36-m}Nb_{36-n}He$		$Zr_{63-m}Nb_{40-n}He$	
	в Zr	в Nb	в Zr	в Nb	в Zr	в Nb	в Zr	в Nb
1	0,995 (10)	1,613 (12)	1,074 (10)	0,532 (12)	2,676	3,405	2,796	2,434
2	1,085 (6)	1,531 (17)	0,980 (7)	1,317 (14)	2,672	4,801	2,627	2,794
3	-	-	1,705 (4)	2,883 (17)	-	-	2,911	4,177

Анализ результатов, представленных в таблице 1, показал, что значение энергии образования вакансии преимущественно увеличивается по мере удаления от границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb. Из таблицы 1 видно, что увеличение толщины металлических слоев Zr/Nb приводит к заметному уменьшению энергии образования вакансии в первом слое в ниобии (на ~ 1,1 эВ). Во всех остальных рассмотренных в работе случаях изменение энергии образования вакансии с увеличением количества слоев Zr/Nb составляет ~ 0,1 – 0,2 эВ. Из таблицы 1 также видно, что энергия образования гелий-вакансионного комплекса при увеличении количества слоев Zr/Nb изменяется в первом и втором слоях циркония на величину менее 0,12 эВ и уменьшается в ниобии на величину ~ 1 эВ в первом слое и на величину ~ 2 эВ во втором слое. Установлено, что значение энергии образования гелий-вакансионного комплекса в третьем слое ниобия по сравнению с первым ниже на величину ~ 1,8 эВ. В цирконии наименьшее значение энергии образования комплекса наблюдается во втором слое. Таким образом, вблизи границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb вакансии и гелий-вакансионному комплексу энергетически наиболее выгодно образовываться в первом слое ниобия и первых двух слоях циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sen H., Polcar T. Vacancy-interface-helium interaction in Zr-Nb multi-layer system: A first-principles study // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Vol. 518. – pp. 11–20.
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88. – № 8. – P. 085117(1-10).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
4. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 27.01.20.

**ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ
Ti-Ni-Ta-Si СПЛАВОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА Ti-Ni ПОДЛОЖКЕ ЭЛЕКТРОННО-
ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ**

С.Ю. Тимошевская, Е.Ю. Гудимова

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. Л.Л. Мейснер

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: feringere@mail.ru

**TOPOGRAPHICAL CHARACTERISTICS AND ELEMENT COMPOSITION OF SURFACE Ti-Ni-Ta-
Si ALLOYS FORMED ON A Ti-Ni SUBSTRATE ELECTRON BEAM METHOD**

S.Yu. Timoshevskaya, E.Yu. Gudimova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 34, 634050

E-mail: feringere@mail.ru

***Abstract.** In the present study, we performed studies of Ti-Ni-Ta-Si surface alloy on TiNi substrate formed by alternating operations of deposition of $Ti_{60}Ta_{30}Si_{10}$ film (thickness ~ 100 nm) and subsequent liquid-phase mixing of «film/substrate» system with low-energy high-current pulse electron beam (LEHCPЕВ). Analysis of surface morphology change, roughness parameters and elemental composition as a result of treatment was carried out using optical metallography, profilometry and scanning electron microscopy methods. It has been found that the electron beam method of forming surface alloys does not make significant changes in surface relief, compared to the original sample, and allows controlling the composition of the surface layer.*

Введение. Сплавы на основе никелида титана известны своими уникальными механическими свойствами – эффектами памяти формы и сверхэластичности. Благодаря этому они используются для изготовления миниатюрных изделий медицинского назначения [1]. Несмотря на достоинства TiNi сплава, при длительной эксплуатации изделия в агрессивной среде живого организма сохраняется риск выхода ионов никеля с поверхности имплантата [2]. Использование в комплексе методов магнетронного осаждения покрытий и электронно-пучковой обработки приводит к формированию поверхностных слоев (сплавов), отличающихся составом и свойствами от материала подложки, без ярко выраженной границы раздела с ней.

Цель данной работы – исследование морфологии и элементного состава поверхностных Ti-Ni-Ta-Si сплавов, сформированных на TiNi подложке электронно-пучковым способом.

Экспериментальная часть. Материал-подложки – промышленный TiNi сплав марки ТН1 (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»), сертификат качества №08-02/210308. Химический состав сплава (вес.%): 55 % Ni, 0,05 % С, 0,045 % О, 0,001 % N, баланс Ti. Подготовка исходной поверхности

образцов TiNi сплава включала в себя химическое травление в растворе кислот (3 ч. HNO_3 + 1 ч. HF); механическую шлифовку до «зеркального блеска»; электролитическую полировку в охлажденном до $T = 273$ К растворе кислот (3 ч. CH_3COOH + 1 ч. HClO_4); трехкратную очистку в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне. Далее образцы сплава, обработанные выше отмеченным способом, обозначены, как TiNi. Для очистки поверхности от примесных элементов проводили обработку низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в режиме плавления. Формирование поверхностного Ti-Ni-Ta-Si сплава на TiNi подложке осуществлялось электронно-пучковым способом путем 10-кратного повторения цикла: магнетронное осаждение $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{30}\text{Si}_{10}$ (ат.%) пленки толщиной 100 нм и импульсное плавление НСЭП системы «пленка-подложка» (далее – TiNi-Ta₃₀Si₁₀). Синтез поверхностного сплава проводили на автоматизированной установке «РИТМ-СП» (ИСЭ СО РАН, г. Томск).

Исследования морфологии поверхности образца проводили на оптическом микроскопе Axiovert 200 MAT (Zeiss, Германия) и трёхмерном оптическом интерферометре-профилометре New View 6200 (Zygo, США). Исследование элементного состава образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) «LEO EVO 50» (Zeiss, Германия) методом волнодисперсионной спектроскопии (ВДС) с использованием системы «Inca Wave 500» (Oxford Instruments, Англия) при ускоряющем напряжении $U = 10$ кВ. Используемое в работе экспериментальное оборудование располагается на базе ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН, г. Томск.

Результаты. Согласно данным оптической микроскопии и профилометрии (рис.1), механическая шлифовка до «зеркального блеска» поверхности исходных образцов TiNi не привела к полному удалению частиц вторых фаз. Можно выделить 2 типа частиц: Ti_2Ni размером ~ 10 мкм и TiC размером ~ 5 мкм. Высота частиц не превышает 200 нм (рис. 1 в). Как было показано в работе [3], применение предварительной НСЭП обработки приводит к очистке поверхности от примесных элементов (C, O) и расплавлению частиц интерметаллида Ti_2Ni . Однако в результате обработки НСЭП, выполненной в данной работе, в области расположения частиц на поверхности образцов формируются микрократеры. Механизм образования таких микрократеров подробно описан в работе [4]. Как видно из рис. 1 г-д, на поверхности образцов TiNi-Ta₃₀Si₁₀ также наблюдается небольшое количество микрократеров, размер которых не превышает 50 мкм в диаметре, и 0,65 мкм в глубину, и единичные кратеры диаметром 60 мкм и глубиной 0,45 мкм (рис. 1 е). Их наличие обусловлено предварительной электронно-пучковой обработкой и не вносит значительного вклада в изменение рельефа поверхности образца в целом, что подтверждается незначительным изменением параметров шероховатости поверхности. Для исходной поверхности TiNi и образцов с поверхностным сплавом значения средней шероховатости составляют $Ra(\text{TiNi}) = 0,089$ мкм и $Ra(\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}) = 0,093$ мкм, соответственно.

Анализ элементного состава методом ВДС/РЭМ при ускоряющем напряжении $U = 10$ кВ (толщина анализируемого слоя $\sim 0,5$ мкм) показал, что соотношение Ti и Ni в исходных образцах TiNi, без учета примесных элементов, близко к эквиатомному составу (табл. 1). Небольшое количество кислорода и углерода в поверхностном слое обусловлено наличием оксикаридных частиц типа TiC_xO_y . Установлено, что в образцах TiNi-Ta₃₀Si₁₀ элементный состав в анализируемой области, которая характеризует в среднем состав поверхностного сплава и не захватывает материал подложки, отличается от состава $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{30}\text{Si}_{10}$ плёнки, осажденной магнетронным способом. Наличие небольшого количества никеля (10 ат.%) в поверхностном слое связано с процессом диффузии в результате электронно-пучкового

плавления системы «пленка-подложка». Следует отметить, что наличия кислорода и углерода в данном слое не обнаружено.

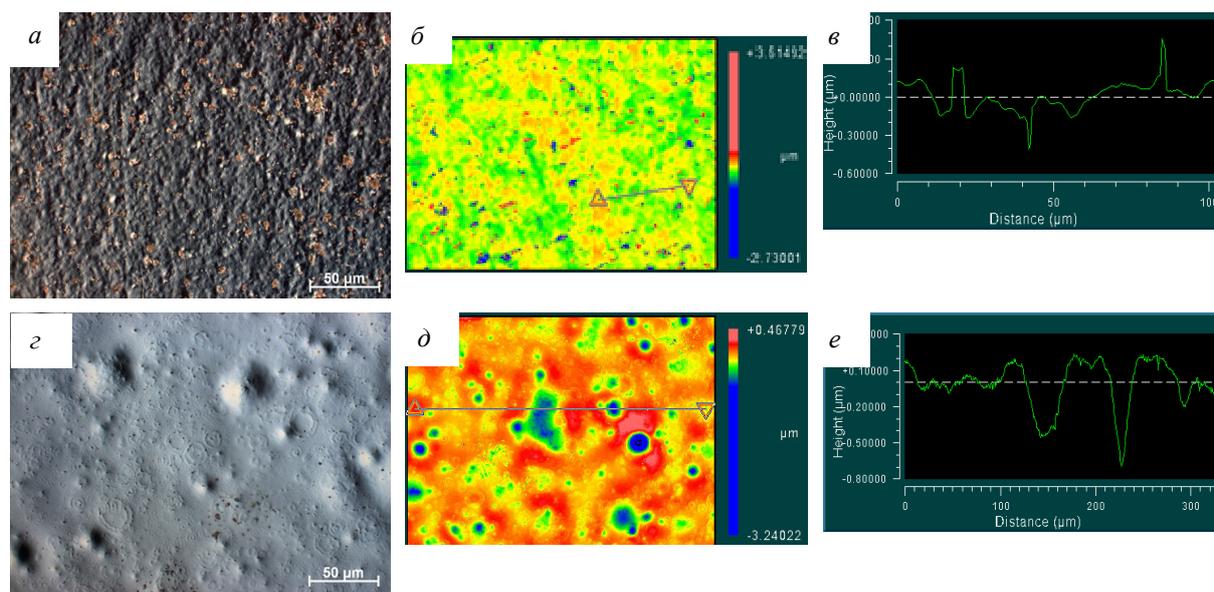


Рис. 1. Оптические (а, с) и цифровые 2D –(б, д) изображения поверхности и профиль поверхности вдоль выбранного направления (в, е): (а-в) TiNi, (с-е) TiNi-Ta₃₀Si₁₀

Таблица 1

Элементный состав образцов, полученный методом ВДС/РЭМ при ускоряющем напряжении $U = 10$ кВ

Образец	Концентрация, ат. %					
	Ti	Ni	Ta	Si	O	C
TiNi	44,4	44,6	–	–	3,5	7,5
TiNi-Ta ₃₀ Si ₁₀	57,2	10,5	19	13,3	-	-

Заключение. На основании проведенных исследований можно говорить о перспективности использования аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового способа для формирования поверхностных сплавов с контролируемым составом и топографией поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №18-19-00198 (от 26.04.2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. – Техносфера, 2006.
2. Надеждин С. В. и др. Оценка токсичности заготовок для имплантатов из никелида титана в опытах *in vitro* //Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2011. – Т. 14. – №. 3 (98).
3. Мейснер Л. Л. и др. Многослойная структура поверхностной области и влияние остаточного кислорода на ее формирование при обработке сплава TiNi низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62., №. 8. – С. 112-120.
4. Meisner L. L. et al. Effect of inclusions on cratering behavior in TiNi shape memory alloys irradiated with a low-energy, high-current electron beam //Surface and Coatings Technology. – 2016. – V. 302. – P. 495-506.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСТОЧНИКОВ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СГУСТКОВ

М.М. Токтаганова, А.А. Дышеков

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mmt8@tpu.ru

SPECTRAL CHARACTERISTICS SIMULATION OF TERAHERTZ RADIATION SOURCES BASED ON ELECTRON BUNCH TRAINS

M.M. Toktaganova, A.A. Dyshekov

Scientific Supervisor: PhD D.A. Shkitov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mmt8@tpu.ru

Abstract. *In the present work, we simulated the spectral characteristics of real terahertz radiation sources based on the transition radiation mechanism using the application we developed. The analysis of the parameters affecting the spectrum is carried out and recommendations are given for creating a source of high-intensity monochromatic radiation of the terahertz spectral range.*

Введение. В мире в настоящий момент особый интерес представляют разработки источников электромагнитного излучения в терагерцовом (ТГц) частотном диапазоне, применяемые, например, в биологии и медицине для диагностики различных заболеваний. Перспективным вариантом видятся источники на основе, так называемого переходного излучения. Переходное излучение (ПИ) это один из видов поляризационного излучения, возникающее при пересечении заряженной частицей границы раздела двух сред с различными диэлектрическими проницаемостями. В работе смоделированы спектральные характеристики ПИ реальных последовательностей электронных сгустков (ПЭС), проведён анализ данных характеристик, предложены параметры ПЭС для генерации монохроматического излучения ТГц диапазона высокой интенсивности.

Методы исследования. Полное спектрально-угловое распределение интенсивности (СУРИ) ПИ определяется через выражение: $\frac{d^2W}{d\omega d\Omega} = [N + N(N-1) \cdot F] \cdot \frac{d^2W_0}{d\omega d\Omega}$, где $\frac{d^2W_0}{d\omega d\Omega}$ – СУРИ ПИ от одного электрона, N – число электронов в пучке, F – форм фактор (ФФ) сгустка. ФФ это коэффициент, характеризующий долю частиц, излучающих когерентно. Для моделирования СУРИ ПИ был произведён расчёт ФФ ПЭС и СУРИ ПИ от одного электрона для шести реальных ПЭС, найденных в статьях [1-6], описывающих новые методы генерации ТГц излучения на основе ПИ. СУРИ ПИ от одного электрона рассчитывалось в максимуме углового распределения, и было нормировано на максимальную интенсивность среди полученных спектров. Итоговый вид СУРИ ПИ (см. рис. 1) получен, как произведение ФФ ПЭС и СУРИ ПИ от одного электрона, в приближении $N(N-1) \gg N$. В приведенной модели (см. рис. 2а) ПЭС движется в вакууме ($\epsilon_1 = 1$) вдоль оси Z , пересекая плоскую металлическую мишень ($\epsilon_2 = \infty$), повернутую вокруг оси Y на угол $\theta_0 = 45^\circ$ (правая система координат). Точечный

детектор удален от центра мишени на фиксированное расстояние (дальняя зона) вдоль оси X и повернут вокруг оси Y на угол θ_y , определяемый средней энергией электронов E в ПЭС. Таким образом, детектор расположен в максимуме углового распределения ПИ. Распределение электронов в сгустках описывается трёхмерным гауссовым распределением. Заряд между сгустками в ПЭС распределен равномерно.

Результаты и обсуждения. На рис. 1 можно видеть результаты моделирования спектров в зависимости от частоты излучения для реальных ПЭС. Здесь m – количество сгустков в ПЭС, σ_{\perp} и σ_z – средние поперечные и продольные размеры сгустков, l – среднее расстояние между сгустками. Также во вставках на рис. 1а-е изображены схематические виды каждой исследованной ПЭС. Наша задача проанализировать спектры на возможность применения в качестве источника терагерцового излучения.

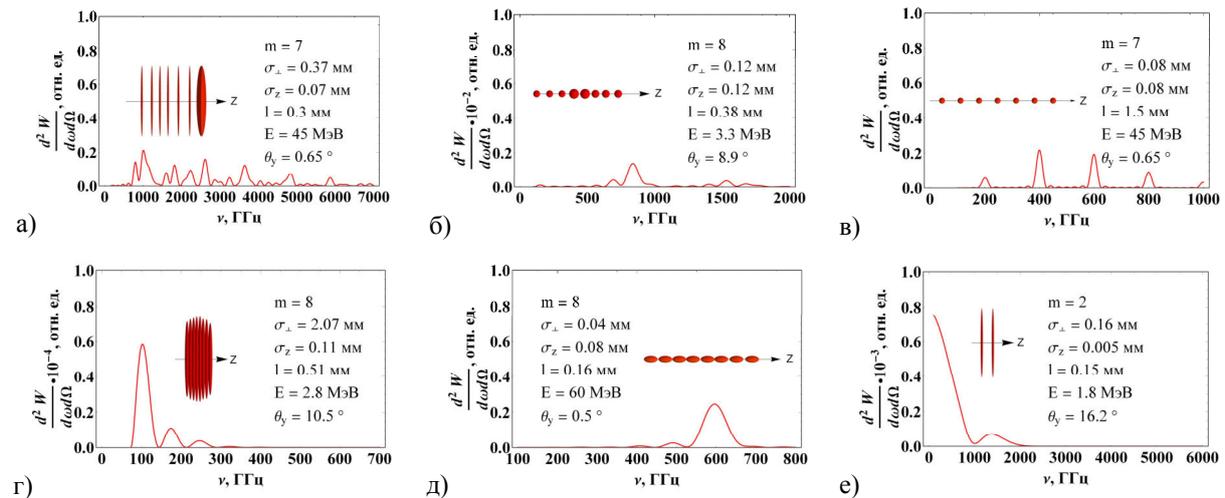


Рис. 1. Спектры излучения для различных последовательностей сгустков (а – е)

Для поставленной задачи спектр «а» не является приемлемыми, т.к. содержит множество шумов и не имеет чёткой структуры. Спектр от ПЭС «б» даёт широкий пик около 0,8 ТГц, степень когерентности которого мала. Наиболее перспективным представляется использование источника «в», т.к. пики спектра достаточно узкие, высокие и практически лишены шумов на боковых частотах. Спектр «г» имеет спадающие по интенсивности пики в пределах 0,1-0,3 ТГц с высоким первым пиком, однако, это относительно низкие частоты. Спектр «д» имеет единственный широкий пик в районе 0,6 ТГц с небольшой амплитудой, но в принципе может быть использован на практике. Спектр «е» дает хороший результат на единицах ТГц диапазона, с потенциалом к модификации. Дальнейшие исследования ФФ позволяют выделить некоторые рекомендации к пространственным параметрам ПЭС для получения излучения с желаемыми характеристиками. Необходимо увеличить количество сгустков в пучке, чем их больше – тем более монохроматическое излучение мы получаем. Энергию электронов можно довести до 10 МэВ для незначительного сдвига пиков в более высокочастотный диапазон без потери их интенсивности, увеличение энергии практически не приводит к дальнейшему смещению, также это повлияет на вид СУРИ ПИ от одного электрона и позволит быстро выйти на плато с максимальной интенсивностью. Необходимо стараться, чтобы сгустки в последовательности распределялись равномерно, так можно избежать появления паразитных боковых пиков. Высота пиков (степень когерентности излучения) в ТГц диапазоне тем больше, чем меньше продольные и поперечные размеры сгустков. Также для регулировки положения пиков по частотной шкале можно варьировать расстояние между сгустками, однако, при

смещении в высокие частоты высота пиков будет уменьшаться (из-за когерентного порога излучения), а их плотность на шкале увеличиваться, хотя это не представляется проблемой в случае использования фильтров излучения. Распределение заряда в ПЭС оптимально задавать равномерным, поскольку остальные (например, гауссово, треугольное) распределения приводят к уширению пиков. На рис. 2б, представлен вид спектра от ПЭС из рис. 1в, модифицированный с учетом вышеописанных рекомендаций для тех же условий моделирования. Видно, что уже существующие ПЭС можно модифицировать так, чтобы получить желаемый спектр излучения в ТГц диапазоне частот.

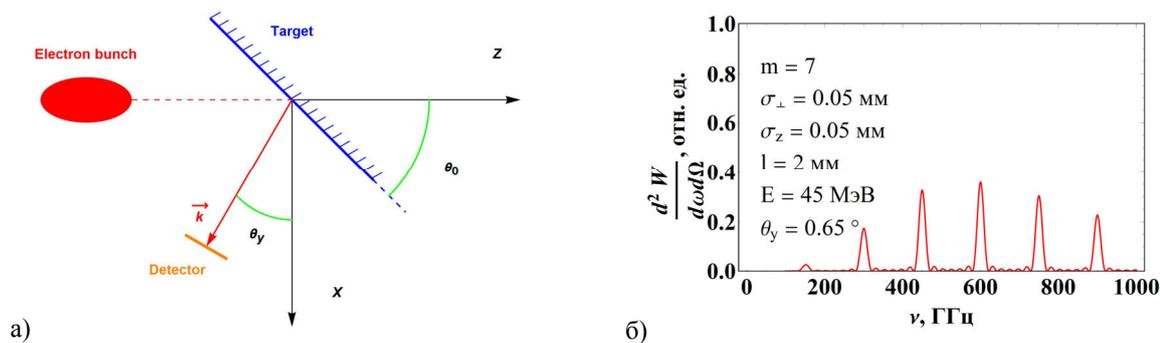


Рис. 2. Схема взаимодействия (а), модельный спектр излучения (б)

Заключение. В работе произведено моделирование спектров существующих источников ТГц излучения на основе ПИ. Выделены основные параметры, влияющие на их вид, а также предложены способы модификации ПЭС, посредством которых можно получить монохроматическое излучение высокой интенсивности в ТГц диапазоне. Дальнейшая работа будет направлена на исследование влияния более сложных характеристик ПЭС на спектр излучения, таких как пространственный наклон и смещения сгустков в последовательности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Z. Zhang et al. Tunable High-Intensity Electron Bunch Train Production Based on Nonlinear Longitudinal Space Charge Oscillation // Phys. Rev. Lett. – 2016. – Vol. 116. – P. 184801.
2. Z. Ma et al. Generating quasi-single-cycle THz pulse from frequency-chirped electron bunch train and a tapered undulator // High Power Laser Science and Engineering. – 2016. – Vol. 4. – P. E1.
3. L. Yan et al. UV pulse trains by α -BBO crystal stacking for the production of THz-rap-rate electron bunches // J. Plasma Physics. – 2012. – Vol. 78. – P. 429-431.
4. Christopher M. S. Sears et al. Production and characterization of attosecond electron bunch trains // Phys. Rev. ST Accel. Beams. – 2008. – Vol. 11. – P. 061301.
5. L. Yan et al. Ultrashort Electron Bunch Train Production by UV Laser Pulse Stacking // Particle Accelerator Conf. (IPAC'10). – Kyoto, Japan, 2010. – P. 3210-3212.
6. Kimura W.D. et al. Subpicosecond Double Electron Bunch Generation // AIP Conference Proceedings. – 2006. – Vol. 877. – P. 527-533.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ CR-MN-N СТАЛИ ПРИ
СТАРЕНИИ**

И.А. Тумбусова¹, А.С. Михно¹

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова², к.ф.-м.н. Г.Г. Майер²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050,

²Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: tumbusova031098@mail.ru

**STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN A HIGH-NITROGEN CR-MN-N STEEL
DURING AGING**

I.A. Tumbusova¹, A.S. Mikhno¹

Scientific Supervisors: Dr. Sc. E.G. Astafurova², Ph.D. G.G. Maier²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky ave., 2/4, 634055

E-mail: tumbusova031098@mail.ru

Abstract. *In the present work, the structure and phase composition of a high nitrogen austenitic steel were studied in dependence on the aging temperature from 600°C to 800°C. Age-hardening in the regimes 600°C, 5 h., 700°C, 0,5 h., u 800°C, 10 min. is accompanied with a decomposition of a δ -ferrite into a σ -phase and an austenite, and simulteneous discontinuous decomposition of austenite with the formation of Cr_2N -cells along grain boundaries and cells of austenite depleted by interstitials. The decomposition of δ -ferrite and austenitic grains occurs faster with increase in age-hardening temperature. Along with discontinuous decomposition of austenitic grains, there is a homogeneous (continuous) nucleation of Cr_2N nitrides in those austenitic grains, which have not underwent discontinuous decomposition at the initial stages of aging.*

Введение. Высокоазотистые стали (ВАС) типа Fe-Cr-Mn-N используются в разных областях промышленности и в медицине, благодаря своим высоким механическим свойствам и устойчивости к коррозии. Принято считать, что высокоазотистые стали содержат в своем химическом составе более 0,3 % азота. Аустенитную структуру у таких сталей получают путем легирования хромом и марганцем, которые увеличивают растворимость азота в кристаллической решетке железа. Система легирования Cr-Mn-N позволяет полностью заменить дорогостоящий и дефицитный никель в коррозионностойких сталях, что является одним из преимуществ данных сталей. В настоящее время существует несколько основных способов обработки высокоазотистых сталей, повышающих их прочностные свойства, одним из которых является старение. В зависимости от состава ВАС и режима старения эти материалы обладают большим многообразием структурно-фазовых состояний и свойств, поэтому достижение оптимальных свойств данных сталей требует детального исследования их микроструктуры в зависимости от режима термической и термомеханической обработки [1, 2].

Целью работы является исследование структуры и фазового состава высокоазотистой аустенитной стали Fe-23Cr-17Mn-0,3C-0,8N в зависимости от режима старения.

Экспериментальная часть. Исходную структуру получали путем нагрева стальных образцов Fe-23Cr-17Mn-0,3C-0,8N, мас. % до температуры 1200°C с последующей закалкой в воду после 30 минутной выдержки. После закалки проводили старение образцов при температурах 600°C, 700°C и 800°C с продолжительностью от 10 минут до 50 ч в среде гелия с последующей закалкой в воду комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения в интервале углов $2\theta = 35\text{--}100^\circ$. Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований утоняли струйной полировкой в приборе TinnuPol-5.

Результаты. На рисунке 1 представлены рентгенограммы стали до и после старения при температурах 600°C, 700°C и 800°C с выдержкой 10 мин. – 50 ч. Исходная структура закаленной стали состояла из азотистого аустенита и небольшого количества (18%) высокотемпературного δ -феррита. Старение при температуре 600°C до 5 часов не приводит к изменению фазового состава стали. После 5-ти часовой выдержки на рентгенограмме идентифицируются отражения от исходной аустенитной фазы $\gamma_{\text{N1}}\text{-Fe}$, аустенитной фазы, обедненной по атомам азота и углерода $\gamma_{\text{N2}}\text{-Fe}$, нитридов хрома $\text{Cr}_2(\text{N,C})$, интерметаллидной σ -фазы и высокоазотистого аустенита $\gamma'_{\text{N1}}\text{-Fe}$ (рис. 1а). Одновременно с этим, наблюдали уменьшение интенсивности рентгеновской линии, соответствующей δ -ферриту. Обнаружено, что появление в фазовом составе интерметаллидной σ -фазы и высокоазотистого аустенита $\gamma'_{\text{N1}}\text{-Fe}$ связано с распадом δ -феррита при старении. С увеличением времени выдержки до 50-ти часов при температуре 600°C δ -феррит полностью не распадается.

С увеличением температуры старения фазовые превращения происходят быстрее. Так, распад зерен δ -феррита и азотистого аустенита $\gamma_{\text{N1}}\text{-Fe}$ реализуется при температурах 700°C и 800°C, после 30-ти минутной и 10-ти минутной выдержки, соответственно (рис. 1б, в). Независимо от продолжительности старения при обеих температурах, в структуре стали присутствовала небольшая доля ферритной фазы, но ее объемное содержание составляло менее 5 %. Наличие ферритной фазы после старения может быть связано как с распадом аустенита и образованием феррита в обедненных по азоту областях аустенитной структуры, так и с присутствием остаточного δ -феррита, не претерпевшего фазовый распад при старении.

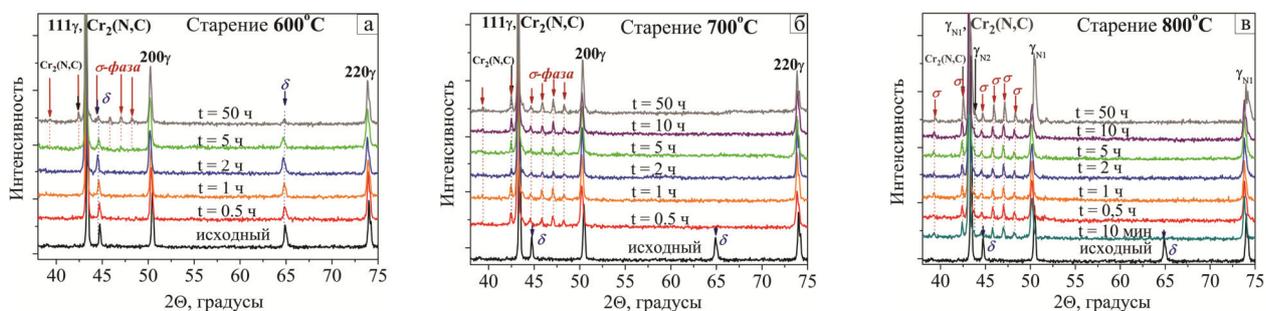


Рис. 1. Рентгенограммы стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N до и после старения при температурах 600°C (а), 700°C (б), 800°C (в)

На изображениях, полученных с помощью ПЭМ, видно, что мелкозернистая интерметаллидная σ -фаза и высокоазотистый аустенит ($\gamma'_{\text{N1-Fe}}$) сформировались в бывших зернах δ -феррита (рис. 2 а). Также

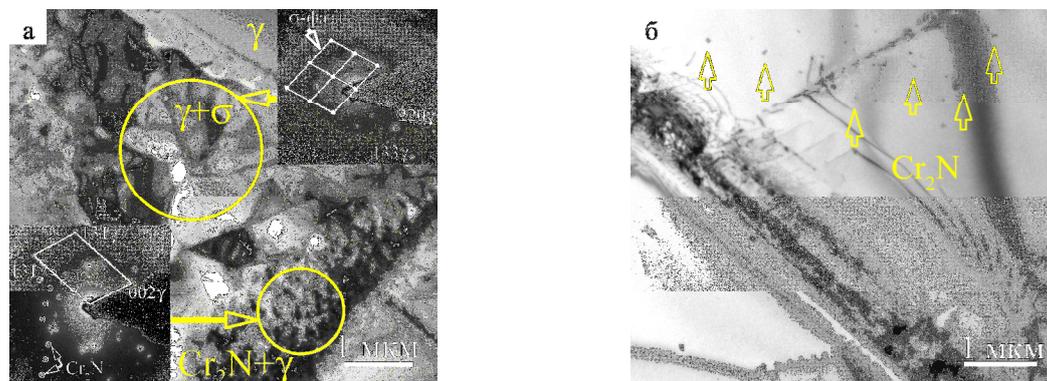


Рис. 2. Светлопольные электронно-микроскопические изображения микроструктуры стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N: а – 700°C, 1ч б – 700°C, 10ч

на ПЭМ изображениях наблюдали образование ячеек распада на границах аустенитных зерен, появившиеся в результате выделения Cr_2N по прерывистому механизму. Фронт прерывистого распада зарождается на границе аустенитного зерна и постепенно распространяется по зерну до тех пор, пока оно не станет заполнено пластинами нитрида хрома. Кроме этого, в аустенитных зернах, не претерпевших фазовый распад, после 10 часов старения при температурах 700°C и 800°C, наблюдали выделение наноразмерных частиц Cr_2N по непрерывному механизму (рис. 2 б).

Заключение. Старение стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N при температурах 600°C, 5 ч., 700°C, 0,5 ч., и 800°C, 10 мин приводит к изменению ее фазового состава: происходит распад высокотемпературного δ -феррита, в результате чего образуются интерметаллидная σ -фаза и аустенит $\gamma'_{\text{N1-Fe}}$. Одновременно с этим процессом происходит формирование ячеек прерывистого распада по границам аустенитных зерен $\gamma_{\text{N1-Fe}}$ – частиц на основе нитрида хрома Cr_2N и аустенита $\gamma_{\text{N2-Fe}}$, обедненного по атомам внедрения. С увеличением температуры старения скорость распада δ -феррита и аустенита возрастала, но даже после 50-ти часовой выдержки при температурах 600°C, 700°C и 800°C полного распада не наблюдали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-19-01197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qin F., Li Y., He W., Zhao X., Chen H. Aging precipitation behavior and its influence on mechanical properties of Mn18Cr18N austenitic stainless steel // Metals and Material International. – 2017. – Vol. 23, No. 6. – 1087-1096 P.
2. Банных О.А., Банных И.О. Металловедческие особенности и перспективы применения высокоазотистых аустенитных сталей // ИМЕТ РАН. – 2018. – С. 240-253.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КФ ПОКРЫТИЙ,
СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЧМР В АТМОСФЕРЕ РАЗЛИЧНЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

Р.Б. Турсунханова, А.Ю. Федоткин

Научный руководитель: к.ф.-м.н., н.с. А.И. Козельская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: iriska_23.97@mail.ru

**INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF CaP COATINGS
FORMED BY THE RFMS METHOD IN THE ATMOSPHERE OF VARIOUS INERT GASES**

R.B. Tursunhanova, A.F. Fedotkin

Scientific Supervisor: PhD, Research Fellow, A.I. Kozelskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: iriska_23.97@mail.ru

***Abstract.** The paper presents the results of studies of the physicochemical and biological properties of calcium phosphate coatings formed by the RF magnetron sputtering of a target from hydroxyapatite in an atmosphere of various inert gases: Ne, Ar, Kr, and Xe. It is shown that the working gas affects the elemental composition of the coatings and their structure. The most appropriate concerning biological properties are samples with thin amorphous coatings formed by Xe.*

Введение. С целью повышения биосовместимости металлических имплантатов на их поверхность наносят различные кальций-фосфатные (КФ) покрытия. В литературе большое количество статей посвящено изучению состава и свойств таких покрытий, однако, отсутствуют данные о распылении КФ материалов в атмосфере различных инертных газов. Целью данной работы является исследование физико-химических и биологических свойств КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР в атмосфере различных инертных газов.

Экспериментальная часть. Покрытия осаждались на полированные титановые подложки при помощи установки «Катод-1М» методом ВЧ-магнетронного распыления прессованной мишени из гидроксипатита (ГАП) в атмосфере различных инертных газов: Ne, Ar, Kr и Xe. Параметры распыления: предварительное давление в камере – 5×10^{-3} Па; рабочее давление для Ar, Kr и Xe – 0,3 Па, для Ne – 0,1 Па; расстояние между распыляемой мишенью и подложками – 38 мм; удельная мощность разряда ~ 5,2 Вт/см²; время формирования покрытий – 7 часов. Разница в рабочем давлении при напылении покрытий в Ne с другими газами обусловлена техническими особенностями вакуумной системы.

Результаты. Исследования толщины покрытий с помощью контактной профилометрии выявили, что толщина КФ покрытий, сформированных в атмосфере Xe, составляет 1180 ± 130 нм. Толщины покрытий, сформированных в Ar и Kr примерно сопоставимы и составляют 2010 ± 80 нм и 1920 ± 30 нм, соответственно. В свою очередь, толщина покрытий, полученных в Ne, составляет 1420 ± 150 нм, что больше, чем для покрытий, сформированных в Xe, несмотря на более низкое рабочее давление, но меньше по сравнению с покрытиями, сформированными в Ar и Kr. Отсутствие однозначной зависимости скорости осаждения покрытий объясняется тем, что распыление и осаждение КФ материалов являются сложными процессами, и на скорость осаждения

покрытий оказывают влияние множество факторов, такие как параметры распыления, теплопроводность рабочего газа, сечение ионизации атомов рабочего газа, состав и структура распыляемой мишени и т.д. [1].

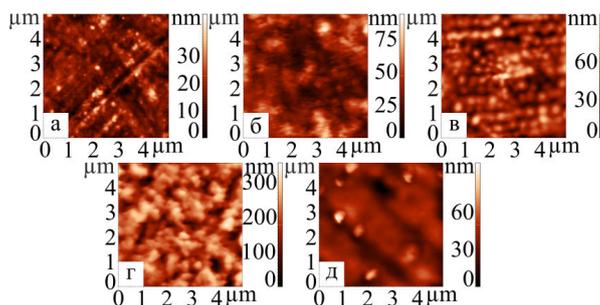


Рис. 1. АСМ-изображения титановой подложки (а) и КФ-покрытий, сформированных распылением ГАП-мишени в атмосфере Ne (б), Ar (в), Kr (г) и Xe (д)

На поверхности исходной титановой подложки наблюдаются следы от шлифовки и полировки (рис. 1а). Морфология покрытий, сформированных распылением мишени ГАП в Ne, Ag и Kг характеризуется квазиравновесными зёрнами со средней площадью $0,02 \text{ мкм}^2$, которые образуют агломераты площадью $0,19 \text{ мкм}^2$, $0,09 \text{ мкм}^2$ и $0,43 \text{ мкм}^2$, соответственно (рис 1б-г). Однородный гладкий рельеф без каких-либо зёрен характерен для покрытий, сформированных при распылении ГАП-мишени (рис. 1д), что может свидетельствовать об их полностью аморфном состоянии. Последнее было подтверждено рентгенофазовым анализом – на рентгенограммах данных образцов отсутствовали пики кристаллической фазы. В свою очередь, на рентгенограммах покрытий, сформированных в Ne, Ag и Kг наблюдались несколько пиков соответствующих пикам кристаллической фазы ГАП. При этом следует отметить, что преимущественной ориентацией кристаллитов, по данным рентгенофазового анализа, являлась ориентация кристаллитов с плоскостью (002), параллельной поверхности подложки. В случае покрытий, сформированных в Ag, также наблюдались кристаллиты с плоскостью ориентации (102), что указывает на смешанную структуру данных покрытий. Присутствие кристаллической фазы в покрытиях, сформированных в Ne, Ag и Kг объясняется более высокой температурой в камере в процессе распыления вследствие различной теплопроводности газов.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что при увеличении атомной массы рабочего газа наблюдается увеличение содержания кальция и снижение содержания кислорода в исследуемых покрытиях (табл. 1). Наличие различий между группами обусловлено разницей в массе между распыляемой и распыляющей частицей [2]. Следует также отметить, что покрытия, сформированные в Ag и Kг имеют наиболее близкое к стехиометрическому ГАП соотношение Ca/P.

Таблица 1

Элементный состав исследуемых покрытий (ат.%)

Покрытие	Ca	P	O	Ti	Ca/P
ГАП(Ne)	41.42±0.24*	21.95±0.16*	35.45±0.3*	1.19±0.20*	1.89±0.02*
ГАП(Ar)	41.09±0.22	23.18±0.16	34.95±0.34	0.77±0.22	1.77±0.01
ГАП(Kr)	42.56±0.32*	23.95±0.25*	32.55±0.50*	0.93±0.14	1.78±0.01
ГАП(Xe)	44.70±1.41*	23.17±0.34	30.09±1.13*	2.13±0.68*	1.93±0.05*

* – $p < 0,05$ относительно образцов с КФ-покрытиями, сформированными в Ag.

Исследования выживаемости мезенхимальных мультипотентных стволовых клеток (ММСК) при культивировании их с образцами с КФ-покрытиями, выявили, что наибольший процент живых клеток сохранялся на образцах с КФ-покрытиями, сформированными в Ar и Xe (табл. 2). Во всех исследуемых группах образцов, кроме КФ-покрытий, сформированных в Ne, наблюдается увеличение клеточности по сравнению с культурой до эксперимента. При этом, в случае культивирования ММСК с образцами с КФ-покрытиями, сформированными в Xe наблюдается двукратное увеличение клеточности по сравнению с культурой до эксперимента. Наибольший процент живых клеток и двукратное увеличение клеточности при культивировании с образцами с КФ покрытиями, сформированными в Xe, по-видимому, связано с аморфной структурой покрытия и его наименьшей толщиной, что обуславливает наиболее приемлемую скорость растворения покрытий (выход питательных элементов в среду) при контакте с клетками.

Таблица 2

Результаты исследования жизнеспособности ММС клеток, Me(Q1-Q3)

Варианты культивирования	Процентное соотношение клеток, %			Общее содержание клеток ×10 ⁶ кл/мл
	Живые, %	Апоптотические, %	Мертвые, %	
ММСК (культура до эксперимента)	95,15(94,765-95,81)	0,84(0,8-0,88)	4,01(3,77-4,815)	0,2(0,2-0,2)
контроль ММСК	92,71(92,158-93,18)*	4,025(3,325-4,965)*	2,71(2,355-3,343)*	0,34(0,333-0,348)*
Ti-контроль	55,74(53,978-58,118)* ⁺	7,21(6,475-8,26)* ⁺	36,125(34,873-37,723)* ⁺	0,38(0,373-0,388)* ⁺
ГАП(Ne)	58,15(56,683-59,355)* ⁺	6,565(5,973-6,76)* ⁺	35,42(33,863-37,833)* ⁺	0,2(0,193-0,208)* ⁺
ГАП(Ar)	71,255(69,488-73,128)* ⁺ [°]	4,985(3,823-5,368)* [°]	23,32(22,758-24,865)* ⁺ [°]	0,3(0,3-0,308)* ⁺ [°]
ГАП(Kr)	64,485(64,3-65,18)* ⁺ [°]	5,815(4,608-6,355)*	29,36(28,835-30,898)* ⁺ [°]	0,325(0,313-0,33)* ⁺ [°]
ГАП(Xe)	71,69(70,48-72,99)* ⁺ [°]	7,57(5,928-9,063)* ⁺	21,375(18,175-22,228)* ⁺ [°]	0,415(0,41-0,428)* ⁺ [°]

* – достоверные отличия от культуры ММСК ($p < 0,05$); ⁺ – достоверные отличия от контроля ММСК ($p < 0,05$); [°] – достоверные отличия от Ti-контроля ($p < 0,05$).

Заключение. В работе исследованы физико-химические и биологические свойства КФ-покрытий, сформированных ВЧ-магнетронным распылением ГАП мишени в различных инертных газах. Наилучшие показатели из исследуемых групп образцов, по жизнеспособности ММСК, показали образцы с тонкими аморфными покрытиями, сформированными Xe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrov I. и др. Comparison of magnetron sputter deposition conditions in neon, argon, krypton, and xenon discharges // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. – 1993. – V. 11., № 5. – P. 2733-41.
2. Fedotkin A.Y. и др. Calcium phosphate coating deposition by radio frequency magnetron sputtering in the various inert gases: The pilot study // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 235. – P. 121735.

**ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЛОЖЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВА 5356, НАПЕЧАТАННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО
АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

В.Р. Утяганова, Н.Н. Шамарин

Научный руководитель: д.т.н. Н.Л. Савченко

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: filaret_2012@mail.ru

**DEPENDENCE OF HEAT INPUT ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL
PROPERTIES OF 5356 ALLOY PRINTED BY ELECTRON-BEAM ADDITIVE TECHNOLOGY**

V.R. Utyaganova, N.N. Shamarin,

Scientific Supervisor: N.L. Savchenko

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, 2/4, pr. Akademicheskii, 634055

E-mail: filaret_2012@mail.ru

***Abstract.** In this study, electron beam additive technology was used to produce samples from the 5356 alloy. To change the structural state and mechanical properties of printed 5356 alloy parts, the heat input parameter was selected. In the rational mode of heat input, the values of the yield strength-121 MPa, the strength limit of 253 MPa and the elongation of 33% are obtained and are acceptable for the 5356 alloy.*

Введение. Технология электронно-лучевого аддитивного производства на сегодняшний день является передовой благодаря высокой скорости печати высококачественных изделий. Изготовление деталей методом электронно-лучевого аддитивного производства проводится в вакууме и делает этот метод перспективным поскольку позволяет устранить окисление используемых алюминиевые сплавы, предотвращает попадание различных примесей и широко применяется для различных классов материалов, таких как, нержавеющие стали [1-3], титановые [4], а также алюминиевые сплавы [5, 6]. На сегодняшний день уже изучено большое количество алюминиевых сплавов, полученных методом EBAM, например, 2024 [6], 7075 [6], 2219 [5-7].

Алюминиево-магниевые сплавы обладают средней прочностью и применяются в средненагруженных конструкциях [8]. Также сплавы системы Al-Mg в сочетании с Mn, Cr и Ti представляют собой сплав с высоким показателем коррозионной стойкости и используется в военно-морском строительстве в ракетной и автомобильной промышленности. Режимы получения изделий из алюминиевого сплава 5356, детально изучены в работах с технологией дуговой проволоочной аддитивной технологией [9]. На сегодняшний день алюминиево-магниевый сплав 5356, полученный методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии не исследован.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование микроструктурных характеристик и механических свойств, напечатанных образцов из алюминиевого сплава 5356 при различных режимах печати тонкостенных изделий.

Экспериментальная часть. Было изготовлено 3 тонкостенных образца из алюминий-магниевого сплава 5356 с использованием экспериментальной установки электронно-лучевой проволочного аддитивного производства. Каждый образец представлял собой стенку высотой ~ 30 мм и толщиной ~ 0,8 мм. В качестве подложки использовался алюминий-магниевый сплав 5356. Изменение тепловложения осуществлялось путём варьирования величины силы тока.

Результаты. На рисунке 1 представлена микроструктура напечатанных образцов сплава 5356 методом электронно-лучевой аддитивной технологии при различных режимах тепловложения. На основе данных оптической микроскопии видно, что большое количество частиц сегрегировано преимущественно по границам зерен. Также важно отметить, что количество частиц и их размер зависит от режима печати образцов.

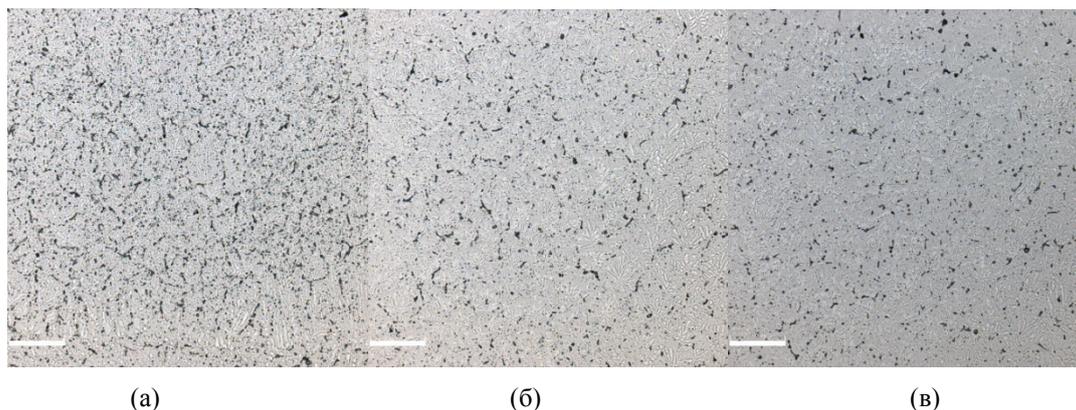


Рис 1. Металлографические изображения микроструктуры образцов 5356 в планарной плоскости первого (а), второго (б) и третьего (в) режима получения

В таблице 1 приведены усредненные данные механических свойств при статическом растяжении напечатанных образцов из сплава 5356. Полученные значения показывают наличие разницы в прочности и пластичности напечатанных образцов. Более высокие механические свойства получены у образцов в направлении вдоль напечатанных слоев, чем в поперечном направлении. В то время как у образцов в направлении поперечном, относительно напечатанных слоев, наблюдается пониженная прочность и более низкая пластичность. Наиболее прочным и одновременно пластичными получились образцы, напечатанные по второму режиму. Предел прочности таких образцов составляет 253 МПа, а относительное удлинение достигает 33%. Полученные значения соответствуют типовым для алюминий-магниевого сплава 5356. Напечатанные по первому режиму образцы являются одновременно наименее прочными и наименее пластичными. Средние значения прочности и пластичности получены в ходе испытания образцы выращенных по третьему режиму печати.

Таблица 1

Результаты механических испытаний на растяжение напечатанных образцов сплава 5356

Режим печати	Направление растяжения	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
1	Поперечное	102±5	200±20	14±5
	Продольное	101±1	226±20	13±5
2	Поперечное	106±2	242±7	24±3

Режим печати	Направление растяжения	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
	Продольное	121±7	253±5	33±3.5
3	Поперечное	106±1	235±5	22.5±1
	Продольное	110±10	210±10	18±7

Заключение. Параметр тепловложения является ключевым при контроле структурного состояния и механических свойств при печати деталей электронно-лучевой аддитивной технологией из алюминиево-магниевого сплава 5356. При рациональном режиме тепловложения получены следующие значения предела текучести 121 МПа, предела прочности 253 МПа и относительного удлинения 33% которые являются приемлемыми для сплава 5356.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhong Y., Rännar L.E., Liu L., Koptyug A., Wikman S., Olsen J., Cui D., Shen Z. Additive manufacturing of 316L stainless steel by electron beam melting for nuclear fusion applications // J. Nucl. Mater. – 2017. – V.486. – P. 234–245.
- Tarasov S.Y., Filippov A.V., Savchenko N.L., Fortuna S.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A., Psakhie S.G. Effect of heat input on phase content, crystalline lattice parameter, and residual strain in wire-feed electron beam additive manufactured 304 stainless steel // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2018. – V. 99., № 9-12. – P. 2353–2363.
- Tarasov S.Y., Filippov A.V., Shamarin N.N., Fortuna S.V., Maier G.G., Kolubaev E.A. Microstructural evolution and chemical corrosion of electron beam wire-feed additively manufactured AISI 304 stainless steel // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 803. – P. 364–370.
- Grell W.A., Solis-Ramos E., Clark E., Lucon E., Garboczi E.J., Predecki P.K., Loftus Z., Kumosa M. Effect of powder oxidation on the impact toughness of electron beam melting Ti-6Al-4V // Addit. Manuf. – 2017. V. 17. – P. 123–134.
- Taminger K.M., Hafley R.A. Electron Beam Freeform Fabrication for Cost Effective Near-Net Shape Manufacturing [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20080013538.pdf>
- Mahale, T. & Cormier, Denis & Harrysson, Ola & Ervin, K. Advances in electron beam melting of aluminum alloys 18th Solid Freeform Fabrication Symposium. – Austin, TX, 2007. – P. 312-323.
- Domack M.S., Taminger K.M., Begley M. Metallurgical Mechanisms Controlling Mechanical Properties of Aluminium Alloy 2219 Produced by Electron Beam Freeform Fabrication, Mater. Sci. Forum. (2009) / C.1291–1296.
- Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals / Editor I.J. Polmear, – M.: Butterworth Heinemann Books, 2017. – 544 с.
- Oyama K., Diplas S., M'hamdi M., Gunnæs A.E., Azar A.S. Heat source management in wire-arc additive manufacturing process for Al-Mg and Al-Si alloys // Addit. Manuf. – 2019. – V.26. – P. 180–192.

НАВЕДЕНИЕ ДВУСТОРОННЕГО ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

СПЛАВА $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$ И.Д. Фаткуллин, А.И. Тагильцев

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: fatkullin_92@mail.ru

TWO-WAY SHAPE MEMORY EFFECT GENERATION IN $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$ POLYCRYSTALSI.D. Fatkullin, A.I. Tagiltsev

Scientific Supervisor: Docent, Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: fatkullin_92@mail.ru

Abstract. *In the present study, the effect of stress-induced martensite ageing on the two-way shape memory effect in aged at 773 K for 3 hours $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$ polycrystals was investigated. It was found that stress-induced martensite aging in NiTiHf polycrystals results in generation of uniaxial tensile two-way shape memory effect of 2.3%. The mechanism of two-way shape memory effect was discussed and associated with both the martensite stabilization and the presence of internal elastic stress-fields.*

Введение. Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) являются перспективными кандидатами для использования в качестве актуаторов, поскольку обладают наибольшей плотностью энергии среди всех известных материалов и систем. А наличие в материале двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ), который даёт возможность получать обратимые деформации в циклах охлаждения/нагрев в свободном состоянии, значительно улучшает свойства актуаторов и позволяет не использовать внешние напряжения для возвращения рабочего элемента в исходное положение, что необходимо при использовании ЭПФ. В то же время, проявление высокотемпературного (>373 К) ДЭПФ открывает новые возможности для использования материала.

Также было обнаружено, что выдержка в мартенситном состоянии под нагрузкой (ВМН) может в значительной степени влиять на закономерности проявления функциональных и механических свойств в материалах за счет химической стабилизации мартенсита: изменения ближнего порядка в расположении точечных дефектов и атомов разного сорта в соответствии с симметрией мартенситной фазы при выдержке в мартенситном состоянии [1, 2].

Однако, на текущий момент отсутствуют работы о ДЭПФ в поликристаллах NiTiHf с крупным размером зерна после ВМН, поэтому целью настоящей работы является исследование влияния ВМН на закономерности развития термоупругих мартенситных превращений в состаренных при 773К, 3ч поликристаллах сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$ (ат. %) при растяжении.

Материалы и методы исследования. Поликристаллы сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$ (ат. %) получены путем электродуговой плавки из компонентов высокой чистоты (99.99 %). Средний размер зерна в

поликристаллах составлял ~ 36 мкм и не наблюдалось его значительного изменения после проведения дополнительных термических обработок.

Механические испытания проводились на специально сконструированной установке для измерения ЭПФ в циклах охлаждение/нагрев под постоянной растягивающей нагрузкой. Ошибка измерения составляет $\sim 0.3\%$ для деформации и 3К для температуры.

Температуры термоупругого В2-В19'мартенситного превращения (МП) в состаренных при 773К , 3ч поликристаллах сплава NiTiHf исследовались посредством дифференциальной сканирующей калориметрии DSC с использованием прибора NETZSCH DSC 404F1 DSC со скоростью охлаждения/нагрева 10К/мин и составляли: $M_s = 421\text{ К}$, $M_f = 407\text{ К}$, $A_s = 439\text{ К}$, $A_f = 453\text{ К}$.

Результаты. Обнаружено, что в состаренных поликристаллах сплава NiTiHf присутствуют частицы Н-фазы, размерами $10\text{-}15$ нм, которые имеют гранецентрированную орторомбическую решетку с параметрами $a = 4a_0$, $b = 2\sqrt{2}a_0$, $c = 6\sqrt{2}a_0$ [3]. Варианты В19'-мартенсита содержат высокую плотность составных (001) нанодвойников и частицы Н-фазы полностью включены в мартенсит, что подтверждается другими работами [4].

Экспериментально показано, что ВМН приводит к изменению закономерностей развития термоупругих МП в состаренных поликристаллах сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$. При охлаждении/нагреве в свободном состоянии в исходных образцах развитие В2-В19' МП проходит с образованием самоаккомодирующей структуры В19'-мартенсита и не сопровождается изменением размеров и формы образца. Тогда как ВМН генерирует в материале высокотемпературный ДЭПФс величиной обратимой деформации 2.3% при $T > 373\text{ К}$ без наблюдения необратимости на кривой $\epsilon(T)$ (рис. 1). Величина ДЭПФ 2.3% превышает полученные ранее значения в поликристаллах NiTiHf за счет тренировок. В работе [5, 6] на поликристаллах сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ после экструзии и последующей тренировки (100 циклов под действием нагрузки 150 МПа) при деформации растяжением максимальная полученная величина обратимого ДЭПФ составляет 1.5% (после 10 циклов), а после старения при 823К , 3ч наблюдаемая величина ДЭПФ равна 1.3% (после тренировки 100 циклов при приложенных 200 МПа). Только на прутках после экструзии, состаренных при 823К , 3ч , после длительных тренировок (600 и 1600 циклов под действием нагрузки 145 МПа) смогли получить величину ДЭПФ до 3% при деформации кручением. Таким образом, ВМН является эффективным инструментом для генерации ДЭПФ в сплавах NiTiHf.

Реализация ДЭПФ после ВМН связана с ориентированным ростом мартенсита при охлаждении в свободном состоянии за счет его стабилизации и наличия ориентированных упругих полей напряжений. Как следует из работы [1], стабилизация мартенсита подразделяется на химическую и механическую, при этом наблюдается либо сдвиг характеристических температур, либо уширение температурного интервала развития обратного МП, соответственно. Поскольку в работе после ВМН не наблюдалось ни увеличения термического гистерезиса, ни уширения температурного интервала обратного МП, то предполагается, что в текущей работе на поликристаллах сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$ при ВМН происходит химическая стабилизация мартенсита, заключающаяся в перераспределении атомов ближнего порядка в соответствие с симметрией мартенсита, которая приводит к уменьшению свободной энергии ориентированного варианта мартенсита при его стабилизации под нагрузкой [1]. Перераспределение атомов и дефектов при выдержке в мартенситном состоянии под нагрузкой приводит к стабилизации ориентированного В19'-мартенсита напряжений и способствует появлению ДЭПФ, что подтверждается исследованиями моно- и поликристаллов различного состава, испытывающих термоупругие МП [2].

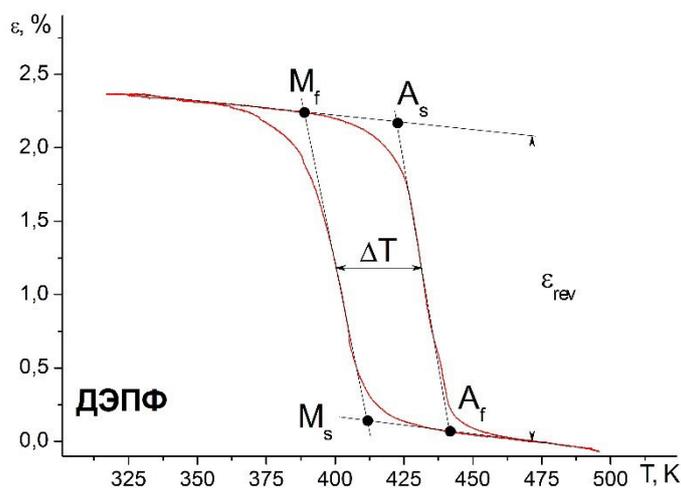


Рис. 1. ДЭПФ в состаренных при 773К, 3ч поликристаллах сплава $Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5}$ после дополнительной выдержки в мартенситном состоянии

Заключение. В результате проведенных исследований получено, что в поликристаллах сплава $Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5}$, отожженных при 773К, 3ч с размером зерна ~ 36 мкм, возможно индуцировать высокотемпературный ДЭПФ с величиной обратимой деформации до 2,3% посредством выдержки в мартенситном состоянии в течение 12 часов при температуре 428К под постоянной нагрузкой 300 МПа. Данная величина высокотемпературного ДЭПФ является одной из наиболее больших в литературе, а способ получения – наиболее простой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kustov S., Pons J., Cesari E., Van Humbeeck J. Chemical and mechanical stabilization of martensite // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – P. 4547–4559.
2. Otsuka K., Ren X. Mechanism of martensite aging effects and new aspects // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – V. 312. – P. 207–218.
3. Yang F., Coughlin D.R., Phillips P.J., Yang L., Devaraj A., Kovarik L., Noebe R.D., Mills M.J. Structure analysis of a precipitate phase in an Ni-rich high-temperature NiTiHf shape memory alloy // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – P. 3335–3346.
4. Santamarta R., Arro'yave R., Pons J., Evirgen A., Karaman I., Karaca H.E., Noebe R.D. TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni–Ti–Hf and Ni–Ti–Zr shapememory alloys // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – P. 6191–6206.
5. Atli K.C., Karaman I., Noebe R.D., Bigelow G., Gaydos D. Work production using the two-way shape memory effect in NiTi and a Ni-rich NiTiHf high-temperature shape memory alloy // *Smart materials and structures*. – 2015. – V. 24. – P. 125023.
6. Hayrettin C., Karakoc O., Karaman I., Mabe J.H., Santamarta R., Pons J. Two way shape memory effect in NiTiHf high temperature shapememory alloy tubes // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 163. – P. 1–13.

**КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ВТОРИЧНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КАПЕЛЬ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТОПЛИВ**

Р.М. Федоренко, Д.В. Антонов, Н.Е. Шлегель

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vfedrm@gmail.com

COMBINED SCHEMES OF SECONDARY ATOMIZATION OF MULTI-COMPONENT FUEL DROPLETS

R.M. Fedorenko, D.V. Antonov, N.E. Shlegel

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: vfedrm@gmail.com

***Abstract.** In this paper, we describe the results of experimental research into secondary droplet atomization for multi-component fuel droplets. The group of schemes is studied. Comparative analysis of the effectiveness of different secondary atomization schemes relative to the consumed energy is conducted. Recommendations on the combined use of several secondary atomization schemes are given.*

Введение. В большинстве технологий распыление капель жидких топлив направлено на увеличение площади поверхности теплообмена и химического реагирования. Особенно важно увеличить данный параметр для технологий испарения или сжигания примесей, а также в системах пожаротушения и тепломассообменных установках. Однако, как показывают эксперименты [1] впрыск мелкодисперсных потоков жидкости непосредственно в камеру сгорания может негативно влиять на эффективность технологического процесса. Одним из путей решения проблемы повышения эффективности испарения жидкостей в капельном состоянии может являться так называемое вторичное измельчение капель непосредственно в зоне теплообмена [1]. В настоящий момент можно выделить несколько схем вторичного измельчения капель жидкостей: столкновения капель с твердой поверхностью [2], столкновения капель между собой при движении в газовой среде [3], измельчение капель с неоднородным составом за счет микро-взрывной фрагментации [4], дробление капель потоком воздуха [5]. Комбинирование различных подходов вторичного измельчения может значительно повысить эффективность многих существующих газопарокапельных технологий.

Целью настоящей работы является сравнение характеристик вторичного измельчения капель многокомпонентных топлив за счет применения четырех наиболее распространенных схем вторичного измельчения, а также разработка рекомендаций для их комбинированного применения.

Экспериментальная часть. В ходе проведения экспериментов использовалось несколько экспериментальных стендов. Во всех экспериментах исследовались одиночные капли. Для изучения процессов столкновения капель между собой использовался стенд, снабженный системой подачи жидкости и генерации капель, данная система позволяла варьировать скорости движения капель, их размеры, а также угол атаки. Экспериментальная методика аналогична использованной в опытах [3]. При

изучении столкновений капель с твердой поверхностью использовался стенд, позволяющий варьировать углы падения капель на твердую поверхность за счет изменения ее положения на держателе (от 0° до 90°). Держатель позволял крепить к нему подложки с различными характеристиками (шероховатость, теплофизические характеристики, гидрофильность и гидрофобность, температура и др.). Методика регистрации параметров аналогична использованной в опытах [2]. Для изучения процессов микровзрыва капля жидкости при высокотемпературном прогреве использовалась вертикально расположенная трубчатая муфельная печь (диапазон температур $20\text{--}1200^\circ\text{C}$), в которую сбрасывалась капля. Капли генерировались специальными дозаторами (размеры капель составляли от 0.62 до 1.34 мм). Методика аналогична использованной в опытах [4]. При изучении процессов дробления капель воздушной струей использовался стенд, позволяющий генерировать капли заданного объема, а также варьировать скорость воздушного потока. Методика регистрации параметров аналогична использованной в опытах [5].

Результаты. На рис. 1 приведено изменение отношений площади поверхности образующихся фрагментов жидкости к исходной при измельчении капель с ростом затраченной энергии.

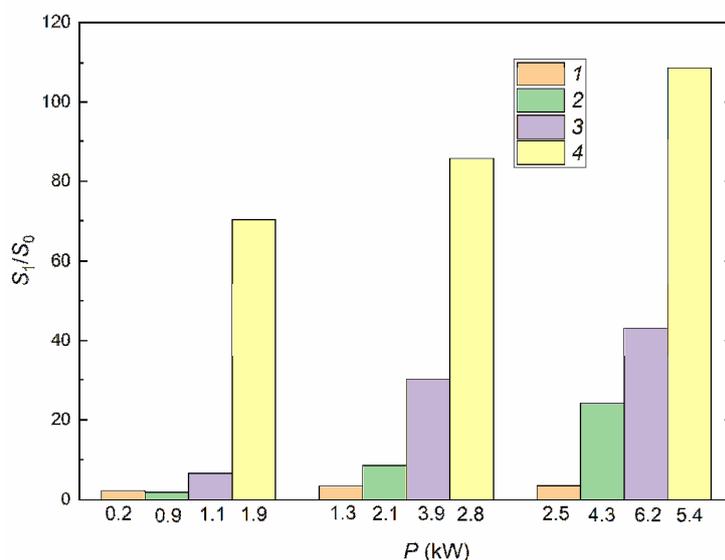


Рис. 1. Изменение отношения площади поверхности образующихся фрагментов жидкости к исходной при измельчении капель с ростом затраченной энергии: 1 – взаимодействие между собой; 2 – соударение со стенкой; 3 – воздействие на каплю воздушный поток; 4 – микро-взрывное измельчение при нагреве

Для расчета израсходованного количества энергии на измельчение капель при разных схемах принималась энергия, необходимая для поддержания работоспособности соответствующих установок (нагревательных камер, компрессорного оборудования и др.) в течение часа. Рассчитанные отношения площадей характеризуют усредненное значение результатов при использовании установки в течение времени работы.

Из рис. 1 хорошо видно, что система с вторичным измельчением за счет интенсивного перегрева капель требует наибольшего количества энергии, как и следовало ожидать. Однако, важно учесть несколько моментов. Во-первых, результаты расчета на рис. 1 приведены без учета фактора количества одновременно измельчаемых капель. Очевидно, что в случае механических схем, т.е. соударений капель между собой, со стенкой или потоком воздуха важное значение будет иметь их концентрация в аэрозоле.

В случае высокотемпературного нагрева капле они интенсивно диспергируют и измельчаются без существенного влияния соседних капель [4]. Поэтому с учетом количества одновременно измельчаемых капель схема микро-взрывного распада будет не такой затратной, как в случае одной капли. Во-вторых, при сравнении контактных схем измельчения капель можно отметить достаточно близкое необходимое количество энергии. С точки зрения конструктивных особенностей, схемы с взаимодействием капель между собой, а также со стенкой (в том числе нагретой) можно считать более простыми. Поэтому их применение выглядит рациональным по сравнению со схемой воздействия на капли потока воздуха. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что с использованием рис. 1 можно прогнозировать значения S_1/S_0 при варьировании скоростей движения и размеров капель, температур нагрева в широких диапазонах для четырех исследованных схем вторичного измельчения.

Заключение. Проведенные эксперименты позволили определить интегральные характеристики изменения суммарной площади поверхности капель после дробления. Сравнительный анализ показал, что по этим параметрам в несколько раз имеет преимущества схема с организацией микро-взрывного измельчения нагреваемых капель, при этом площадь поверхности испарения увеличивается в 60–100 раз. Наиболее перспективным представляется развитие данной работы в направлении организации комбинированных подходов вторичного измельчения капель жидкостей за счет последовательного использования двух или трех рассмотренных схем, основанных на разных механизмах и физических принципах разрушения капли. Для неоднородных по составу капель основной интерес представляет на первом этапе измельчение за счет соударения между собой или со стенкой, а затем нагрев образующихся жидкостных фрагментов до состояния вскипания и последующего микро-взрывного разрушения. При такой комбинации можно обеспечить рост отношения S_1/S_0 более чем в 100 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vysokomornaya O. V., Piskunov M. V., Strizhak P. A. Breakup of heterogeneous water drop immersed in high-temperature air // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V. 127. – P. 1340-1345.
2. Negeed E. S. R. et al. Experimental study on the effect of surface conditions on evaporation of sprayed liquid droplet // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2010. – V. 49., №. 12. – P. 2250-2271.
3. Solomatin Y., Shlegel N. E., Strizhak P. A. Atomization of promising multicomponent fuel droplets by their collisions // *Fuel*. – 2019. – V. 255. – №. 115751.
4. Antonov D. V., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Comparison of the characteristics of micro-explosion and ignition of two-fluid water-based droplets, emulsions and suspensions, moving in the high-temperature oxidizer medium // *Acta Astronautica*. – 2019. – V. 160. – P. 258-269.
5. Ithnin A. M. et al. An overview of utilizing water-in-diesel emulsion fuel in diesel engine and its potential research study // *Journal of the Energy Institute*. – 2014. – V. 87., №. 4. – P. 273-288.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ ПРИ ПЕЧАТИ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

А.В. Филиппов, Е.С. Хорошко, Н.Н. Шамарин

Научный руководитель: д.т.н. Е.А. Колубаев

Институт Физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: avf@ispms.ru

**FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF ALUMINUM BRONZE PRINTED BY ELECTRON
BEAM ADDITIVE MANUFACTURING**

A.V. Filippov, E.S. Khoroshko, N.N. Shamarin

Scientific Supervisor: Dr. E.A. Kolubaev

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii.,2/4, 634055

E-mail: avf@ispms.ru

***Abstract.** In this paper, we consider the features of the formation of a single-phase aluminum bronze structure in printing conditions by the method of electron beam additive production. For structural studies, printed samples in the form of flat walls. The structure of the samples was studied in two sections. It is established that as a result of bronze printing, a structure is formed in the form of columnar dendritic grains.*

Введение. Алюминиевые бронзы востребованы для применения в трубопроводах и деталях (таких как пропеллеры, клапаны и многослойные пластины) в судостроительной промышленности, благодаря своей исключительной износостойкости и коррозионной стойкости в высоко агрессивных средах [1], а также относительно низкой стоимости материала [2]. Благодаря своим свойствам алюминиевая бронза широко используется в общетехнических сферах, связанных с морской водой, водоснабжением, нефтяной и нефтехимической промышленности, в качестве антикоррозионных и износостойких наплавов [3]. В настоящее время сплавы Cu-Al производятся в основном с использованием процессов порошковой металлургии, таких как плавление лазерным лучом [4], плавка в дуговой печи [5] и измельчение в шаровых мельницах [6]. Хотя порошковая технология позволяет изготавливать компоненты небольшого размера с хорошей точностью [7], металлический порошок следует плавить или смешивать в герметичной камере с защитным газом или даже в вакууме, что требует дорогостоящего оборудования. Кроме того, этим процессам не хватает гибкости при создании изделий со сложной геометрией и, как правило, в следствие особенностей процесса кристаллизации в изделия возникают структурные дефекты, такие как нерасплавленные частицы и микротрещины, ухудшающие его качество.

Для повышения эффективности производства деталей из алюминиевых бронз требуется разработка новых технологических методов таких как селективное лазерное спекание, проволочная электро-дуговая печать, электронно-лучевая печать. Наиболее перспективным и эффективным методом 3D-печати изделий из меди и медных сплавов является проволочная электронно-лучевая технология аддитивного производства. При использовании в качестве филамента проволоки снижается риск образования оксидов в структуре напечатанного изделия. А применение вакуумной камеры сводит этот

риск к нулю. Кроме того, комбинация проволочной технологии и вакуумной камеры с электронно-лучевой печатью существенно снижает затраты на печать, повышает производительность процесса, позволяет достичь высоких физико-механических свойств и снизить вероятность формирования дефектов в напечатанных изделиях.

В работе [8] приводятся результаты исследования 3D-печати макроячейных структур из сплава Cu – 21.5%Al методом селективного электронного-лучевого аддитивного спекания порошков. По данным микроструктурного и энергодисперсионного анализа в образцах обнаружены различные фазы: крупные кристаллы твердого раствора меди, метастабильная бэтта фаза и области эвтектоидов состоящих из гамма фазы и медных ламелей. Установлено, что твердый раствор меди окружен непрерывной или прерывистой бэтта фазой. Это явление тесно связано с так называемым полным и неполным смачиванием границ зерен жидкой или вторичной твердой фазой при повышенных температурах, вызванных процессом плавления. Показано, что модуль Юнга и предел прочности при растяжении существенно зависят от направления выращивания изделия, в то время как предел текучести и деформация до разрушения не показывают такой зависимости.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы является исследование особенностей формирования структуры однофазной алюминиевой бронзы с применением проволочной электронно-лучевой технологии аддитивного производства.

Экспериментальная часть. Образцы получены на лабораторной установке электронно-лучевого аддитивного производства, разработанной в ИФПМ СО РАН. В данной установке реализована проволочная технология 3D-печати. Печать осуществлялась с использованием проволоки Cu-7.5%Al. В качестве подложек использовалась коррозионно-стойкая сталь 12X18H10T. Для проведения структурных исследований были напечатаны плоские стенки длиной ~80 мм, высотой ~30 мм и толщиной ~4,5 мм. Металлографические исследования выполнены в продольном и поперечном сечениях, относительно направления 3D-печати.

Результаты. На рисунке 1 представлены металлографические изображения структуры напечатанной алюминиевой бронзы в двух сечениях.

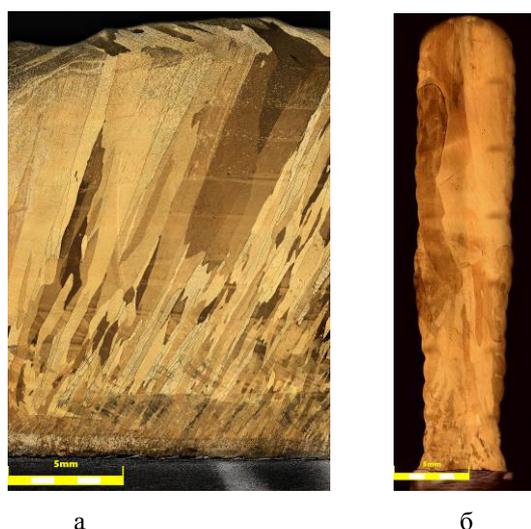


Рис. 1. Структура напечатанной алюминиевой бронзы в продольном (а) и поперечном (б) сечениях

По приведенным изображениям видно, что в результате печати формируются вытянутые столбчатые дендритные зерна. Размер этих зерен не постоянен по высоте. В слое прилегающем к подложке содержится большое количество интерметаллидов Ni_3Al и Fe_3Al . Затем следует ряд слоев с мелкими вытянутыми зернами шириной ~ 10 мкм и длиной до 100 мкм. На высоте ~ 5 мм от подложки начинается формирование и направленный рост столбчатых дендритных зерен. В этой области толщина зерен небольшая (~ 50 мкм). Затем по мере увеличения высоты толщина этих зерен увеличивается, а количество пропорционально уменьшается, что является особенностью направленной кристаллизации материала в процессе печати. Верхний слой кристаллизуется с более высокой скоростью и не подвергается повторному нагреву/переплавлению в результате чего наблюдается смена направления роста кристаллов.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что в процессе электронно-лучевой печати однофазной алюминиевой бронзы с применением проволоочной технологии формируется структура, преимущественно состоящая из вытянутых столбчатых дендритных зерен. Дальнейшим направлением работы является разработка комплекса технологических мероприятий для управления структурным состоянием с целью формирования в напечатанном изделии равноосной зеренной структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90130.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimaté Castellanos L.M., Olaya Flórez J.J., Orjuela A., Edgar J. Corrosion resistance of Cu-Al coatings produced by thermal spray // *Ingeniería e Investigación*. – 2012. – Vol. 32. – P. 18-23.
2. Huang H., Nie M., Luan Y., Liu X., Xie J. Fatigue property of single-crystal and columnar-grained polycrystalline Cu-12wt.% Al Alloys // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 27. – P. 1686-1693.
3. Wang Y., Huang H.-Y., Xie J.-X. Enhanced room-temperature tensile ductility of columnar-grained polycrystalline Cu-12wt.% Al alloy through texture control by Ohno continuous casting process // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65. – P. 1123-1126.
4. Ahuja B., Kang L.M., Nagulin K. Y., Schmidt M. Fabrication and characterization of high strength Al-Cu alloys processed using laser beam melting in metal powder bed. // *Physics Procedia*. – 2014. – Vol. 56. – P.135-146.
5. Liu X., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu–Al binary system // *Journal of alloys and compounds*. – 1998. – Vol. 264. – P. 201-208.
6. Dudina D.V., Lomovsky O. I., Valeev K. R., Tikhov S. F., Boldyreva N. N., Salanov A. N. Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu–13wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 629. – P. 343-350.
7. Shen C., Pan Z., Ma Y., Cuiuri D., Li H. Fabrication of iron-rich Fe–Al intermetallics using the wire-arc additive manufacturing process // *Additive Manufacturing*. – 2015. – Vol. 7. – P. 20-26.
8. Wolf T, Fu Z, Körner C. Selective electron beam melting of an aluminum bronze: Microstructure and mechanical properties. // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 238. – P. 241–244.

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В
ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT16**

А.О. Хованова

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Г.П. Грабовецкая

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: anastasia_khovanova@mail.ru

**INFLUENCE OF HYDROGEN ON FORMATION OF THE ULTRA-GRAIN STRUCTURE IN THE
TITANIUM ALLOY VT16**

A.O. Khovanova

Scientific Supervisor: Dr. G.P. Grabovetskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: anastasia_khovanova@mail.ru

***Abstract.** The electron microscopic methods were used to study the formation of an ultrafine-grained structure in VT16 titanium alloy by pressing using reversible doping with hydrogen. It is shown that the presence in the solid solution of 0.15 wt. % of hydrogen makes it possible to form an ultrafine-grained structure in VT16 alloy with a greater dispersion of elements and increased strength characteristics compared to an unalloyed hydrogen alloy.*

Введение. В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами являются титановые сплавы. Вследствие высокой коррозионной стойкости, биосовместимости и низкой плотности широко эти сплавы используются в морском судостроении, аэрокосмической промышленности, а также в медицине. Однако титановые сплавы имеют недостаточную прочность, поэтому вопрос об улучшении прочностных характеристик особенно важен. Одним из методов повышения механических свойств поликристаллов является измельчение зерен до нано – и/или субмикронного размера. Эффективным способом получения материала с такой структурой является интенсивная пластическая деформация. Титановые сплавы являются труднодеформируемыми материалами, поэтому для измельчения их структуры используют метод, сочетающий обратимое легирование водородом и горячую пластическую деформацию, что позволяет снизить энергетические затраты. Целью работы является изучение влияния водорода на формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры и механических свойств в сплаве системы Ti-Al-V-Mo.

Экспериментальная часть. Для исследования был выбран двухфазный ($\alpha+\beta$) титановой сплав системы Ti-Al-V-Mo (далее сплав VT16). Сплав содержит значительное количество β – стабилизаторов (Mo-4,9 и V-4,5 мас.%), поэтому объемная доля β -фазы в этом сплаве достигает 22%. Для формирования УМЗ состояния в исследуемом сплаве использовали два метода: метод прессования со сменой оси деформации и постепенным понижением температуры и комбинированный метод, сочетающий предварительное наводороживание и горячее прессование. Наводороживание цилиндрических заготовок сплава VT16 диаметром 20 мм и высотой 35 мм до 0,15 мас.% проводили в аппарате типа Сиверста при температуре 873 К и давлении 1 атм (далее сплав VT16-0,15H). Длительность насыщения в зависимости

от требуемой концентрации водорода составляла от 6 до 30 часов. Прессование заготовок осуществляли на воздухе в изотермических условиях при температурах 923 и 823К. Прессование состояло из 2 циклов, каждый из которых состоял из трех сжатий в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Деформация заготовки за одно сжатие составляла 50%.

Для металлографических исследований исследуемых сплавов в исходном состоянии применялся оптический микроскоп OlympusGX71, оснащенный высокоразрешающей цифровой камерой. Для исследования УМЗ структуры сплава был использован просвечивающий электронный микроскоп марки JEM-2100. Для исследования структуры были приготовлены фольги методом механического шлифования и последующей электролитической полировки в охлажденном электролите (состав: 80% ледяной уксусной кислоты и 20% хлорной кислоты). Размеры структурных элементов определяли стандартным методом секущей по соответствующим изображениям микроструктуры.

Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре в установке ПВ-3012М с автоматической записью кривой растяжения в координатах нагрузка-время. Для исследования механических свойств были использованы образцы в виде двойной лопатки. Поверхность образцов перед проведением испытаний подвергали механической шлифовке и последующей электролитической полировки. Начальной скоростью растяжения составляла $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты. Металлографические исследования микроструктуры образца показали, что в исходном состоянии сплав ВТ16 имеет крупнозернистую (КЗ) структуру, содержащую области α и β фаз с размером ~ 500 мкм. Наводораживание до 0,15 мас.% не изменяет структуру сплава.

После прессования со сменой оси деформации при температурах 823 К и 923 К в сплавах ВТ16 и ВТ16-0,15Н формируется двухфазная ($\alpha+\beta$) УМЗ зеренно-субзеренная структура. Типичное электронно-микроскопическое изображение структуры УМЗ сплавов ВТ16 и ВТ16-0,15Н представлено на рис. 1. На светлопольном изображении УМЗ структуры (рис. 1, а) виден сложный деформационный контраст, не позволяющий различить элементы структуры. На электроннограммах такой структуры (рис. 1, а) наблюдаются дифракционные кольца, образованные рефлексами от отдельных зерен. На темнопольном изображении (рис.1, б) достаточно хорошо видны отдельные элементы структуры. Средний размер элементов структуры сплава ВТ16 составляет $\sim 0,45$ мкм, сплава ВТ16-0,15Н ~ 026 мкм.

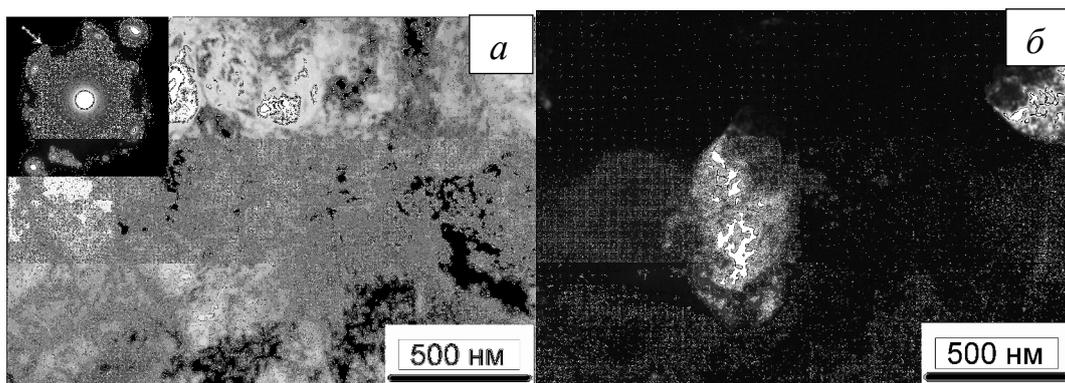


Рис. 1. Типичное электронно-микроскопическое изображение микроструктуры сплава ВТ16,
а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Водород является примесью, приводящей к охрупчиванию титановых сплавов. Поэтому после прессования водород был удален из сплава путем отжига при температуре 873К в течение 1 часа. После такого отжига содержание водорода в образцах снизилось до концентрации, соответствующей техническому регламенту (~0,004 мас.%, далее сплав VT16-0,004H). При этом УМЗ структура в сплаве сохранилась (рис. 2).

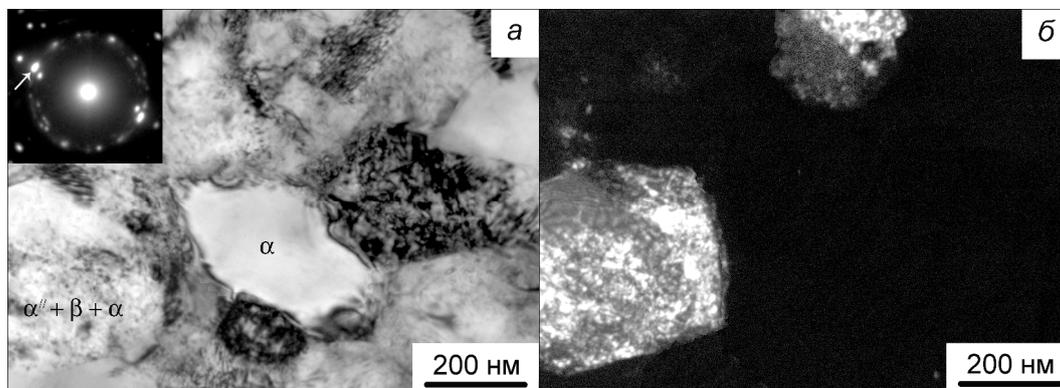


Рис. 2. Типичное электронно-микроскопическое изображение микроструктуры сплава VT16-0,15H, а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры УМЗ сплава VT16-0,004H, определенный по темнопольному изображению (рис. 2, б), составил $0,25 \pm 0,16$ мкм. В УМЗ структуре сплава VT16-0,004H имеются два типа зерен: зерна, имеющие пластинчатую морфологию, с поперечным размером пластин 5-10 нм, и зерна, свободные от выделений с низкой плотностью дислокаций. При этом доля зерен с пластинчатой структурой составляет ~70%. Зерна свободные от выделений являются зернами α -фазы титана. Зерна с пластинчатой морфологией содержат α , α'' и β фазы титана.

В таблице 1 представлены данные о механических свойствах сплава VT16 в КЗ и УМЗ состоянии с различной концентрацией водорода. Из данных таблицы видно, что формирование УМЗ структуры в сплавах VT16 и VT16-H после 2 циклов прессования приводит к повышению прочностных характеристик. При этом наиболее высокие прочностные характеристики имеет УМЗ сплав VT16-0,004H, полученный с использованием обратимого легирования водородом.

Таблица 1
 Механические свойства титановых сплавов VT16 и VT16-H в КЗ и УМЗ состояниях при комнатной температуре

Материал	d, мкм	$\sigma_{0.2} \pm 50$, МПа	$\sigma_B \pm 50$, МПа	$\delta \pm 1$, %
КЗ VT16-0,002H	27	905	987	18
УМЗ VT16-0,002H	0,45	1139	1209	11
УМЗ VT16-0,15H	0,26	1131	1234	14
УМЗ VT16-0,004H	0,25	1197	1286	11

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показывают, что предварительное легирование водородом позволяет формировать в сплаве VT16 методом прессования со сменой оси деформации ультрамелкозернистую структуру с большей дисперсностью элементов и повышенными прочностными характеристиками по сравнению с нелегированным водородом сплавом.

**МИКРОДВОЙНИКОВАНИЕ И КРИВИЗНА-КРУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CU-AL**

Н.В. Черкасов, Л.И. Тришкина, Т.В. Черкасова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Н.А. Конева

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: cherkasov_2000@list.ru

**MICROTWINNING AND CURVATURE-TORSION OF CRYSTAL LATTICE OF
POLYCRYSTALLINE CU-AL SOLID SOLUTIONS**

N.V. Cherkasov, L.I. Trishkina, T.V. Cherkasova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.A. Koneva

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: cherkasov_2000@list.ru

***Abstract.** The study of microtwinning structure in polycrystalline Cu-Al alloys at different deformation degrees are carried out by TEM methods. Curvature-torsion (χ) of crystal lattice are measured near by microtwins. It was established that χ values near by microtwins more than in dislocation substructure.*

Введение. При развитой пластической деформации происходит формирование и эволюция различных деформационных границ [1]. Деформационные границы являются источником кривизны-кручения кристаллической решетки (χ) и, следовательно, внутренних напряжений. В поликристаллических металлах и сплавах основными источниками χ являются границы зерен (ГЗ) и их стыки. Важно знать, какую роль играют деформационные границы в формировании и эволюции χ с деформацией. В ГЦК сплавах обычно к деформационным границам относят границы дислокационных ячеек, границы фрагментов, границы микрополос [1]. Между тем, в некоторых сплавах при пластической деформации происходит двойникование. Границы деформационных микродвойников также могут быть источником градиента деформации в этих локальных областях и, следовательно, источником χ . Вопрос этот практически не изучен.

Целью настоящей работы было изучение роли деформационных микродвойников в формировании и эволюции кривизны-кручения кристаллической решетки в поликристаллических ГЦК сплавах Cu-Al.

Экспериментальная часть. Исследования проводились на поликристаллических твердых растворах Cu-Al при концентрации алюминия 10 и 14 ат.%. Изучались поликристаллы в интервале размеров зерен: 10...240 мкм. Образцы сплавов деформировались растяжением при комнатной температуре со скоростью $2 \cdot 10^{-2}$ сек⁻¹. Дефектная структура изучалась методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) в интервале деформации $\epsilon_{ист} = 0.40 \dots 0.90$. Использовались электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 125 кВ, снабженные гониометром. Увеличение в колонне микроскопа было, как правило, X30000. Методом секущей измерялась плотность дислокаций ρ . Кривизна-кручение кристаллической решетки (χ) определялась из градиента непрерывной разориентировки [2]: $\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial l}$, где φ – угол наклона кристаллографической

плоскости по отношению к электронному пучку, ℓ – расстояние на плоскости. Изгибный экстинкционный контур, свидетельствующий о возникновении χ , локализован на участке с одинаковой ориентировкой отражающих плоскостей [1, 2]. Таким образом, величину χ можно определить, измерив ширину экстинкционного контура $\Delta\ell$ в локальных участках при фиксированном угле поворота гониометра.

Результаты. В сплавах Cu+10ат.% Al и Cu+14ат.% Al при степени деформации $\epsilon_{ист} = 0.60$ наблюдаются следующие субструктуры: разориентированная ячеисто-сетчатая, микрополосовая и микродвойниковая. Изображения микродвойников, формирующихся в сплавах при разных степенях деформации, приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что при небольших степенях деформации формируются одиночные микродвойники. Развитие микродвойникового процесса происходит по-разному в разных зернах: есть зерна, где микродвойники отсутствуют, зерна, в которых действует лишь одна система микродвойников и, наконец, зерна, в которых реализуется две и более системы из микродвойников. Микродвойники могут формироваться как от границ зерен, так и внутри зерен (рис. 1г). Как правило, вблизи микродвойников формируются экстинкционные деформационные контуры, которые располагаются в основном перпендикулярно к плоскости залегания микродвойников.

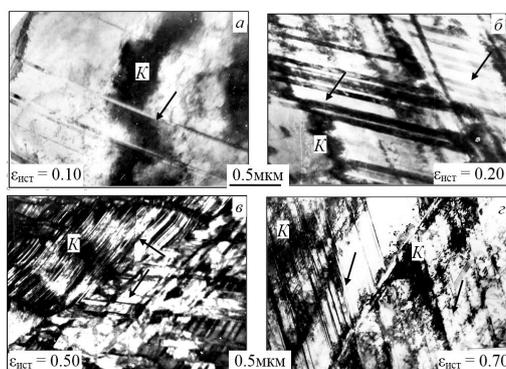


Рис. 1. Микродвойники в сплаве Cu+10ат.%Al при разных $\epsilon_{ист}$: а – одиночные микродвойники и одна система скольжения; б – группы из микродвойников и одна система скольжения; в – пачки из микродвойников и две системы скольжения; г - микродвойники у ГЗ; К – деформационный контур

На рис. 2 представлены зависимости плотности микродвойников от степени деформации при разных размерах зерен. Из рисунка видно, что при увеличении $\epsilon_{ист}$ плотность микродвойников увеличивается.

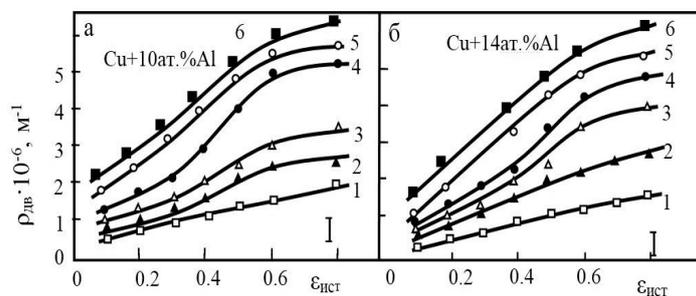


Рис. 2. Зависимости плотности микродвойников $\rho_{ов}$ от степени деформации $\epsilon_{ист}$ при разных размерах зерен d , мкм: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 120; 6 – 240

При этом, чем больше размер зерен, тем выше плотность двойников. На рис. 3 приведены зависимости плотности микродвойников и плотности дислокаций от размера зерен. Из рисунка видно, что плотность

дислокаций с увеличением размера зерна уменьшается, а плотность микродвойников при этом увеличивается. В сплавах с размером зерен > 100 мкм большую роль в деформацию вносят микродвойники.

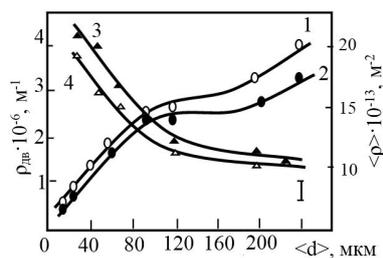


Рис. 3. Зависимости плотности микродвойников $\rho_{\text{дв}}$ (1,2) и плотности дислокаций $\langle \rho \rangle$ (3,4) от размера зерен $\langle d \rangle$ в сплавах Cu-Al: 1,3 – Cu+10ат.%Al; 2,4 – Cu+14ат.%Al

На рис. 4 представлены зависимости величины кривизны-кручения кристаллической решетки от степени деформации в разориентированной ячеисто-сетчатой ДСС и вблизи микродвойников. Величина χ возрастает с увеличением степени деформации как в субструктуре, так и вблизи микродвойников. Из рисунка следует, что значение χ больше в местах вблизи микродвойников, чем в ячеисто-сетчатой субструктуре.

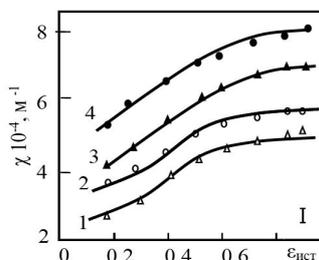


Рис. 4. Зависимости кривизны-кручения кристаллической решетки χ от степени деформации $\epsilon_{\text{ист}}$ в ячеисто-сетчатой субструктуре (1,2) и вблизи микродвойников (3,4) в сплавах Cu+10ат.% Al (1,3) и Cu+14ат.% Al (2,4)

Заключение. На основании проведенных исследований можно отметить следующее. В высоколегированных сплавах Cu-Al происходит формирование микродвойников при достижении степени деформации $\epsilon_{\text{ист}} = 0.20$. Микродвойники являются источником кривизны-кручения кристаллической решетки. Максимальное значение кривизны-кручения кристаллической решетки наблюдается непосредственно вблизи микродвойников, а затем убывает по мере удаления от них. Величина χ , связанная с микродвойниками, превышает значения χ , обусловленной дислокационной ячеисто-сетчатой субструктурой, характерной для этих сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Потекаев А.И., Козлов Э.В. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях металлических систем при термосиловом воздействии. /Под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2015. – 344 с.
2. Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Лычагин Д.В. Дальнедействующие поля напряжений, кривизна-кручение кристаллической решетки и стадии пластической деформации. Методы измерений и результаты //Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. /Под ред. акад. В.Е. Панина. – Томск. – 1990. – С. 83-93.

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМО-СТИМУЛИРОВАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd**

Чжан Хунжу

Научный руководитель: профессор Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zhanghongru1993@gmail.com

STUDY AND MODELING OF THERMO-STIMULATED HYDROGEN RELEASE FROM Ti, Zr, Pd

Zhang Hongru

Scientific Supervisor: Prof. Y.I. Tyurin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050

E-mail: zhanghongru1993@gmail.com

***Abstract.** Thermo-stimulated hydrogen release (TSHR) at linear heating ($1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) from plane-parallel plates of Ti, Zr, Pd metals and alloys with various thicknesses (0.05-1 mm) preliminarily saturated with hydrogen by electrolytically method were studied. The diffusion and desorption hydrogen release models from flat metal samples in vacuum under linear heating are developed. At the same time, diffusion and thermo-desorption processes were taken into account in order to select optimal conditions and experimental methods. Modeling of TSHR spectra was performed using the MATLAB application package. By simulation with using both developed models and experimental TSHR spectra, the activation energies of desorption, diffusion, and hydrides decomposition as well as the pre-exponential factors in the equations are determined.*

Введение. Поведение водорода в металлах становится все более многоплановой междисциплинарной проблемой на стыке физики и химии твердого тела. То важно изучить кинетические процессы в системах металл-водород, включая решение диффузионных задач. В наших исследованиях основное внимание уделяется процессу термостимулированного газовой выделения (ТСГВ) водорода из металлов и сплавов Ti, Zr, Pd, мы провели экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом нагреве, и сопоставление результатов численного и аналитического моделирования с экспериментом [1-3].

Экспериментальная часть. В рамках серии экспериментов использовался сплав Ti, Zr, Pd. Электролитическое насыщение проводилось в 0,1-1,0 М растворе H_2SO_4 в течение 0,5-72 часов при плотности тока 0,02- 0,2 А/см² и нормальных условиях.

Для изучения процесса диффузии водорода в образце были выполнены эксперименты по термостимулированному газовой выделению (ТСГВ) водорода из образцов в вакуум. Регистрация выхода водорода при ТСГВ и РСГВ осуществлялась квадрупольными масс-спектрометрами.

На рис. 1 представлены результаты по ТСГВ водорода из пластинки титана и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. При длительном (>24 часа) катодном

насыщении пластинки Ti в спектре ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик связанный с образованием в титане гидридной фазы.

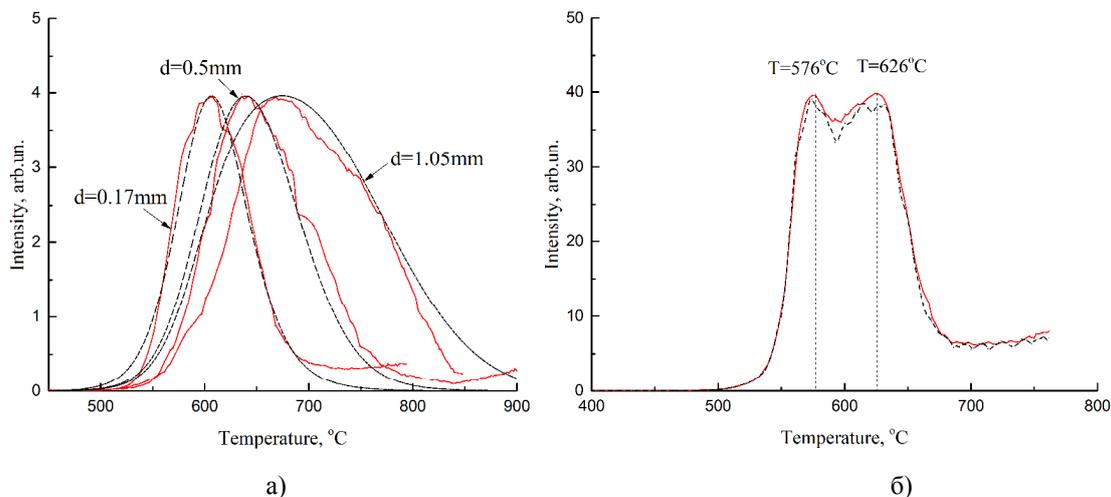


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Ti различной толщины. Катодное насыщение в $H_2O + H_2SO_4$ (1M): а) $d = 0,17-1,05$ мм, $t = 6$ ч, $I = 0.2$ А; б) $d=0,2$ мм, $t = 24$ ч, $j = 40$ мА/см². Скорость нагрева 1 град/сек

На рис. 2а представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110) и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. Второй, высокотемпературный пик, появляется у Zr при длительном (>20 час) катодном насыщении образцов Zr водородом и также связаны с образованием и накоплением гидридных фаз.

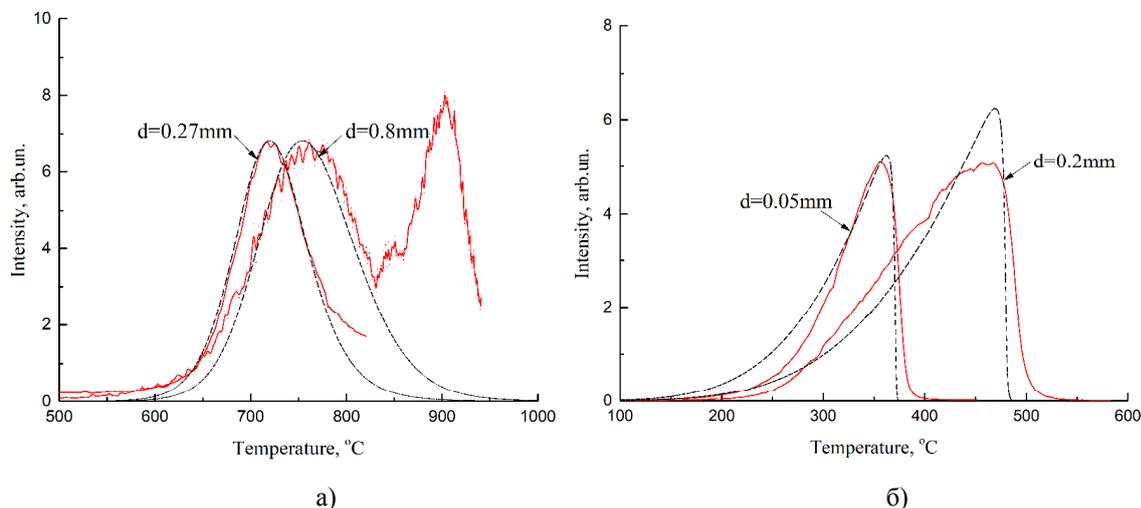


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Zr и Pd различной толщины. Катодное насыщение: а) Zr: $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5M); $d = 0,8$ мм, $t = 21$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (1M); б) Pd: $d = 0,05$ мм, $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5M); $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 19$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,1M). Скорость нагрева 1 град/сек

Графики ТСГВ водорода из Pd представлены на рис. 2б. В данных образцах переходных металлов 4-6 периодов VIIIВ группы водород может накапливаться в значительных количествах в виде твердых

растворов, но второго высокотемпературного пика связанного с разложением гидридных фаз не наблюдается, даже при значительных временах насыщения их водородом.

Моделирование процессов ТСГВ. Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x=0$ в центре пластины:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2}, \quad D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right]$$

Учет процессов рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H_2 позволяет качественно и количественно верно описать кривые ТСГВ для Ti (рис. 1), Zr (рис. 2a) при граничных условиях:

$$\begin{aligned} \text{Ti и Zr: } & \pm D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=\pm \frac{d}{2}} = -K_0 \exp \left(-\frac{E_x}{kT} \right) n^2 \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \\ \text{Pd: } & \begin{cases} \pm D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=\pm \frac{d}{2}} = -v_{diff} n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = -v_{diff} n(t) \sigma_1 N - 2kN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = kN_1^2(t) - v_{des} N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 = N_0 \end{cases} \end{aligned}$$

Используя метод конечных разностей, мы разработали программу на основе MATLAB для имитации этого процесса. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальная (красные) и расчетная (черный) результаты радиационно-десорбции процесса, результат моделирования и эксперимента имеют хорошее согласие.

Заключение. Мы провели экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов при термическом нагреве. С учетом характеристик десорбции различных металлов, результаты расчетов, полученные с использованием различных граничных условий, хорошо соответствуют с экспериментальным данным. Метод программируемого термо-газовыделения водорода в условиях линейного нагрева металлов представляет удобный метод определения энергий активации, предэкспоненциальных множителей диффузионных и десорбционных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyurin, Y.I., Nikitenkov, N.N., Sigfusson, I.T., Hashhash, A., Yaomin, V., Dolgov, A.S., & Semkina, L.I. Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation // Vacuum. – 2016. – Vol. 131. – P. 73-80.
2. Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N., et al. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. P. 20223-20238.
3. Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Y, Yanilkin A.V. Simulation of hydrogen diffusion in TiH_x structures. Physics of Metals and Metallography – 2017. – Vol. 118(1). – P.28–38.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК АЗОТОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДА ТИТАНА ОСАЖДЕННЫХ
МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

Чжилэй Сунь, М.Е. Конищев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 1609547236@qq.com

**INVESTIGATION OF NITROGEN-DOPED TITANIUM OXIDE FILMS DEPOSITED USING
MAGNETRON SPUTTERING**

Zhilei Sun, M.E. Konishchev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 1609547236@qq.com

***Abstract.** In the present paper we investigated nitrogen-doped titanium oxide thin films, deposited using magnetron sputtering with different regimes. The influence of reactive atmosphere and substrate bias on film deposition rate, refractive index, phase structure and topography has been analyzed. Regime with N_2/O_2 ratio of 1-1 was characterized with maximum deposition rate. Addition of argon into reactive atmosphere and substrate bias has led to the amorphous structure and flattened surface of TiO_xN_y films.*

Введение. На сегодняшний день тонкие пленки на основе диоксида титана (TiO_2) широко применяются в разных областях благодаря свойствам: нетоксичность, уникальные физико-механические свойства, высокий показатель преломления, высокая фотокаталитическая активность, биосовместимость, исследованные в различных областях [1, 2]. Известно, что TiO_2 имеет три основных кристаллических фазы: анатаз (А-тетрагональный), брукит (В-орторомбический) и рутил (R-тетрагональный) [3]. Брукит редко наблюдается в изготовленных пленках TiO_2 из-за его низкой стабильности. Анатаз характеризуется высокой фотокаталитической активностью, а рутил обладает более высокой химической стабильностью. Кроме того, было отмечено, что двойная система анатаз-рутил показала многообещающие характеристики в гетерогенном фотокатализе из-за дефектов на границе кристаллитов. Следовательно, можно ожидать что пленка TiO_2 с фазами анатаза и рутила будет иметь лучшие клинические свойства. Фазовый состав и топография пленок прямо влияют на их свойства.

В данной статье представлены результаты структурного анализа тонких пленок TiO_2 , легированных N, нанесенных методом импульсного реактивного магнетронного распыления постоянного тока при разных режимах.

Экспериментальная часть. Пленки были подготовлены на установке импульсного магнетронного распыления "УВН-200МИ". Режим осаждения: материал катода - Ti, материал подложки - сталь 316L и Si (111), расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм, рабочее давление в камере - 10^{-1} Па, мощность 1кВт, ток 3 А, соотношение объемных расходов N_2/O_2 - 0, 1, и 3, рабочие газы $Ar+N_2+O_2$ и N_2+O_2 , отрицательное смещение на подложку 0 В и -200 В.

Результаты. В Таблице 1 показаны значения скорости осаждения и показателя преломления пленок, полученные эллипсометрией. Несмотря на плазму и смещение, с увеличением соотношения N_2/O_2 показатель преломления уменьшается, а скорость осаждения сначала увеличивается, потом уменьшается. Добавка аргона и смещения совместно приводят к увеличению скорости осаждения и уменьшению показателя преломления. Изменение скорости осаждения можно отнести к изменению коэффициента распыления катода в разных реактивных атмосферах и потока частиц, летающих на подложку. Показатель преломления обычно зависит от фазового состава, плотности пленки, пористости, шероховатости и др., и в данном случае, определяется кристаллической структурой и плотностью пленки, соответствующей разной скорости осаждения.

Таблица 1

Скорость осаждения v и показатель преломления n пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения, и с аргоном и смещением.

Соотношение N_2/O_2	v , нм/мин		n	
	без аргона и смещения	с аргоном и смещением	без аргона и смещения	с аргоном и смещением
0	2,84	3,14	2,35	2,25
1-1	3,24	3,67	2,31	2,14
1-3	3,02	3,40	2,28	2,11

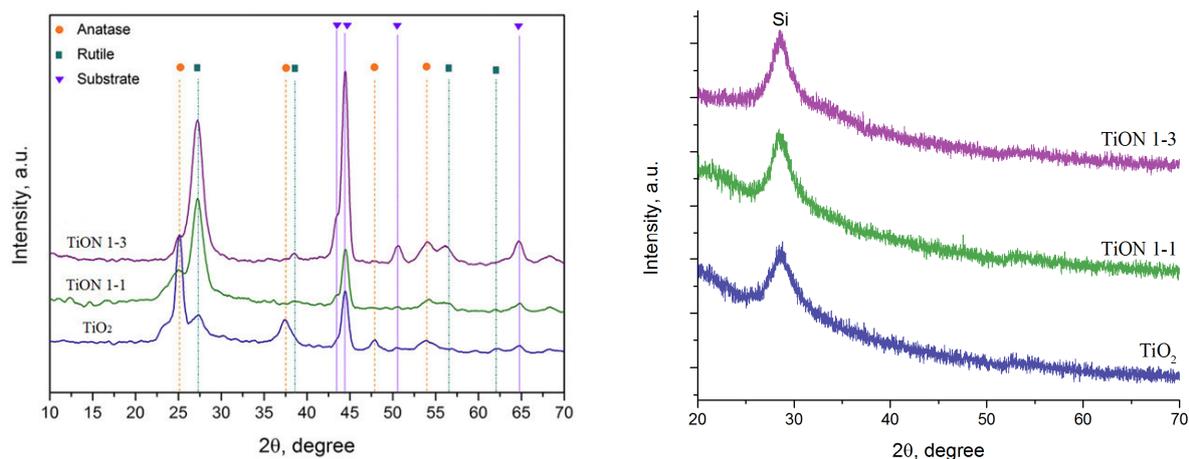


Рис. 1. Дифрактограммы пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (слева) [4], и из плазмы с аргоном и смещением (справа)

На Рис. 1 представлены дифрактограммы пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения, и с аргоном и смещением. Видно, что в случае без аргона и смещения в пленках присутствуют фазы анатаз и рутил с разными долями в зависимости от соотношения N_2/O_2 , но отсутствуют пики нитрида титана. При этом можно полагать, что в пленках существуют кристаллиты TiO_2 в виде анатаза и рутила, которые помещаются в азотосодержащей матрице. В случае напыления с аргоном и смещения были получены аморфные пленки. Совместное влияние аргона и смещения тоже отражается на СЭМ изображениях (Рис. 2). Добавка аргона и смещения приводит к исчезанию типичных сферических зерен и образованию гладкой поверхности без особых характеристик.

Образование аморфной пленки при добавке аргона и смещения по-нашему это из-за увеличения скорости осаждения пленки, при этом нету достаточного времени для диффузии частиц на

энерговыгодные места и укрупнения зерен. Вторая причина это ионная бомбардировка пленки, в плазме с аргоном и высоким смещением на подложку частицы будут распылить и бомбардировать пленку, что приводит к нарушению ядра роста пленки, расщеплению образованных кристаллитов, и образованию аморфной структуры в межзеренном слое

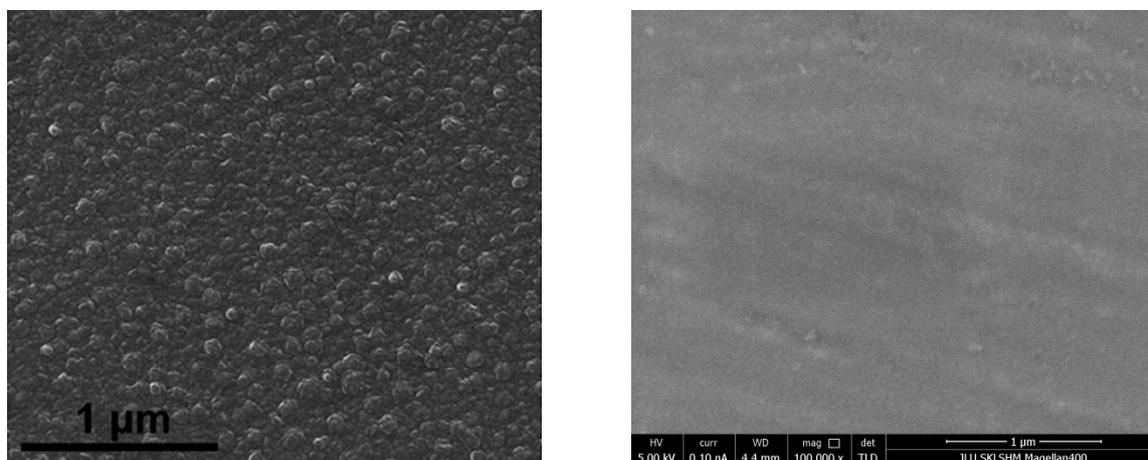


Рис. 2. СЭМ изображения $TiON$ 1-1 пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (слева) [4], и из плазмы с аргоном и смещением (справа)

Заключение. В данной работе исследовано скорости осаждения, показателя преломления, прозрачности и щели запрещенной зоны пленок оксида титана, осажденных с разными соотношениями N_2/O_2 . Изменение показателя преломления осажденных пленок соответствует скорости осаждения. В конце сделан вывод: изготовлены пленки TiO_xN_y , с разными соотношениями N_2/O_2 . Исследовано влияние режимов напыления на структуру покрытий TiO_xN_y . Сформирована модель роста пленки. С помощью метода реактивного магнетронного распыления можно получить пленки с разными структурой и фазовым составом путем изменения N_2/O_2 соотношения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong-Sheng Wang, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima, Hironori Arakawa. Significant influence of TiO_2 photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – V. 248, – P. 1381–1389.
2. Francisco López-Huerta, Blanca Cervantes, Octavio González, Julián Hernández-Torres, Leandro García-González, Rosario Vega. Biocompatibility and Surface Properties of TiO_2 Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering // Materials. – 2014. – V. 7, – P. 4105–4117.
3. Prabitha B.Naira, V.B. Justinivictora, Georgi P. Daniela, K. Joya, V. Ramakrishnanb, P.V. Thomas. Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257, – P. 10869–10875.
4. Alla A. Pustovalova, Vladimir F. Pichugin, Nina M. Ivanova, Michael Bruns. Structural features of N-containing titanium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering // Thin solid films. – 2017. – V. 627, – P. 9–16.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕГИСТРАЦИИ γ -КВАНТОВ С ЭНЕРГИЯМИ ДО 20 МЭВ
СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ В ИНСТРУМЕНТАРИИ GEANT4**

Д.К. Чумаков, В.Ю. Кабак, МуЮйчэнь

Научный руководитель: с.н.с, к.ф.-м.н. Г.Н. Дудкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dkc1@tpu.ru

**SIMULATION OF γ -QUANTA REGISTRATION WITH ENERGIES BELOW 20 MEV IN
SCINTILLATION DETECTORS USING GEANT4 TOOLKIT**

D.K. Chumakov, V.Yu. Kabak, MuYuchen

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Candidate of Physical and Mathematical Sciences G.N. Dudkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dkc1@tpu.ru

***Abstract.** In the nuclear physics experiments in case of study of reactions with low cross-sections it is much more beneficial to create a simulation of experiment to estimate detectors assembly than obtain it experimentally. In this report the simulation of γ -quanta registration by scintillation detectors assembly is presented. As the result of work with the simulation, the simulated instrumental spectra and values of detectors' efficiency are obtained.*

Введение. В настоящее время особый интерес представляет изучение следующих реакций синтеза в астрофизической области энергий (порядка единиц – десятков кэВ в с.ц.и): $p + d \rightarrow {}^3\text{He} + \gamma$ (5.5 МэВ); $p + t \rightarrow {}^4\text{He} + \gamma$ (19.8 МэВ); $t + {}^3\text{He} \rightarrow {}^6\text{Li} + \gamma$ (15.8 МэВ), - в первую очередь для фундаментальной физики – получение и уточнение экспериментальных значений сечений этих реакций (либо S-фактора) в данной области энергий [1, 2] или, в частности, изучение последней реакции, исследование которой может пролить свет на проблему «космологического лития». Однако при энергиях порядка десятков кэВ ожидается, что сечения этих реакций не будут превышать сотен нанобарн. В то же время, присутствие побочных реакций с выходом нейтронов: $t + {}^3\text{He} \rightarrow {}^4\text{He} + n + p$; $t + {}^3\text{He} \rightarrow {}^5\text{Li} + n$; $t + t \rightarrow {}^4\text{He} + nn$; $t + t \rightarrow {}^5\text{He} + n$; $d + d \rightarrow {}^3\text{He} + n$ [2] может значительно осложнить получение достоверных данных о выходе исследуемых реакций из-за появления в спектре продуктов этих реакций линий, возникших при взаимодействии нейтронов с материалами детектора и окружающей аппаратуры. Таким образом, требуется создать такую сборку детекторов, которая максимально эффективно регистрировала бы γ -кванты с приведенными выше энергиями. И хотя для pd – реакции оценку эффективности регистрации можно произвести с помощью изотопного AmBe источника с энергией $E_\gamma = 4.44$ МэВ, для оценки эффективности регистрации продуктов реакций с энергиями γ -квантов свыше 10 МэВ нет изотопных источников с близкими энергиями. Экспериментальная оценка потребовала бы значительных затрат времени и ресурсов из-за низких сечений приведенных реакций. В таком случае, более эффективным способом является применение метода Монте-Карло и создание кода, симулирующего регистрацию γ -квантов в специализированных инструментариях ядерной физики, в частности, Geant4.

Экспериментальная часть. При создании симуляции важной частью экспериментальной установки является вакуумная камера холловского ускорителя ионов ИДМ-40, в которой располагается мишень с подложкой из стали, покрытой дейтеридом либо тритидом титана [Ошибка! Источник ссылки не найден.2, 3]. Ускоренные ионы, попадая в ядра мишени, вызывают протекание приведенных выше реакций и возникновение интересующих нас γ -квантов. Так как основной целью является оценка эффективности регистрации, вместо симуляции попадания ионов на мишень был создан источник γ -квантов с необходимой энергией для получения их аппаратурных спектров из симуляции. Основа симуляции - сборка из 8 NaI(Tl) детекторов (размер кристаллов $10 \times 10 \times 40$ см³), расположенных возле мишенного узла вакуумной камеры тремя возможными вариантами, представленными на рис. 1.

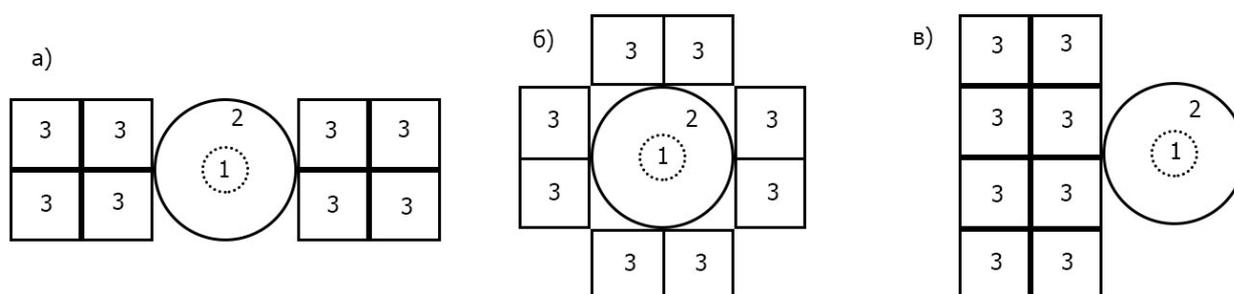


Рис. 1. Варианты расположения детекторов в сборках, вид спереди: 1 – мишень, 2 – крышка вакуумной камеры, 3 – детекторы NaI(Tl)

Планировалось определить полную эффективность сборок из NaI(Tl), а также оценить достаточность одного слоя NaI(Tl) детекторов для регистрации γ -квантов с энергией до 20 МэВ. Симуляция включает в себя следующие составные части: вакуумную камеру; мишень-источник- γ -квантов; сборку из 8 NaI(Tl) детекторов. В симуляцию не включено образование фотонов в сцинтилляторе и работа ФЭУ по причине увеличения времени расчета спектра. Мишень в симуляции представляет собой диск из стали, к которому «привязан» объект Geant4 типа *GeneralParticleSource (GPS)* – изотропный объемный источник γ -квантов с заданной энергией.

Алгоритм работы включает в себя розыгрыш значения энергии, поглощенной в детекторе, в соответствии с нормальным распределением со средним, равным поглощенной энергии и σ , заданным по экспериментальному спектру. ПШПВ как функция энергии была определена экспериментально с помощью AmBe источника по пику полного поглощения γ -квантов с энергией 4.44 МэВ. Так как форма пика соответствует распределению Гаусса, а на 1 МэВ поглощенной в NaI(Tl) энергии приходится 40000 сцинтилляционных фотонов, то пуассоновское распределение числа сцинтилляционных фотонов может быть заменено нормальным распределением энергий в спектре с σ , соответствующим найденной ПШПВ. Изменяя пороговое значение энергии, по которому события из спектра считаются зарегистрированными, можно получать полную эффективность регистрации γ -квантов как отношение числа событий в спектре, превышающих порог, к числу разыгранных первичных частиц.

Результаты. На рис. 2 приведено сравнение экспериментального и смоделированного спектров. Сравнение спектров было необходимо для определения корректности работы симуляции. Затем для каждого варианта расположения детекторов произведен расчет аппаратурных спектров в симуляции путем розыгрыша по 10000 γ -квантов с заданными энергиями.

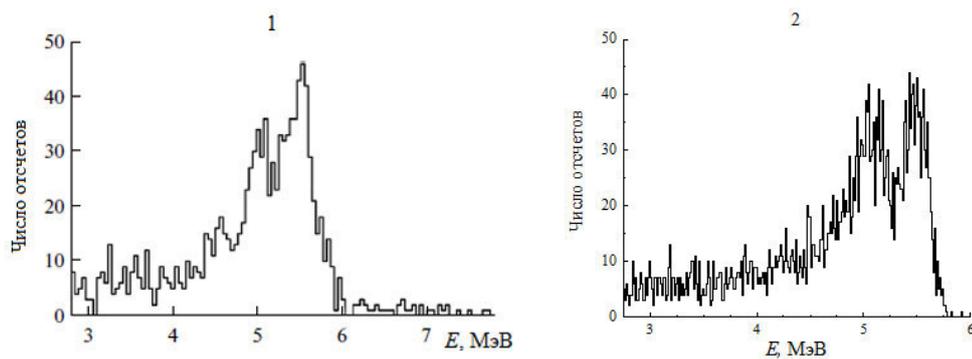


Рис. 2. Спектры γ -квантов с энергией 5.5 МэВ для сборки б): 1 – экспериментальный, 2 – из симуляции

Для заданного порогового значения энергии, равного $(E_\gamma - 2)$ МэВ, полученные значения эффективностей сведены в Таблицу 1. Во всех случаях наиболее эффективной оказалась сборка б), что свидетельствует не только о решающей роли геометрической эффективности в данных случаях, но и о достаточности слоя NaI(Tl) в 10 см для регистрации γ -квантов в диапазоне энергий до 20 МэВ.

Таблица 1

Значения эффективности сборок детекторов

Энергии	Полная эффективность, %		
	5.5 МэВ	15.8 МэВ	19.8 МэВ
Сборка а)	17.04±0.17	13.60±0.14	12.38±0.12
Сборка б)	30.98±0.31	23.38±0.24	19.24±0.19
Сборка в)	12.94±0.13	10.34±0.10	10.20±0.10

Заключение. В результате работы в симуляции, созданной в инструментарии Geant4, была произведена оценка эффективности регистрации γ -квантов с энергиями до 20 МэВ детекторами NaI(Tl) в различных вариантах их расположения путем получения смоделированных аппаратурных спектров. Найдена наиболее эффективная конфигурация расположения детекторов относительно мишенного узла. В дальнейшем эта симуляция может быть использована для оперативной оценки работы детектирующей сборки. Также планируется дополнить симуляцию, включив в нее источник нейтронов, имитирующий протекание побочных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.M. Bystritskii et al. Effect of pd and dd Reactions Enhancement in Deuterids TiD_2 , ZrD_2 and Ta_2D in the Astrophysical Energy Range // Physics of Particles and Nuclei: Scientific Journal. – 2016. – Vol. 13, №. 1. – P. 79-97.
2. Bystritsky V. M. et al. Pulsed ion hall accelerator for investigation of reactions between light nuclei in the astrophysical energy range // Physics of Particles and Nuclei. – 2017. – V. 48., №. 4. – С. 659-679.
3. Ускоритель легких ионов холловского типа ИДМ - 20(40). Научно-лабораторная установка лаборатории № 33 (ИЯР) Инвентарный номер 101040023367/001 ТЕХНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ РОЖДЕНИЯ СКАЛЯРНОГО МЕЗОНА $a_0(980)$
В ЭЛЕКТРОН-ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ

К.А. Шарко, А.Г. Чумаков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Е. Любовицкий

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: konstantin.a.sharko@gmail.com

MONTE-CARLO SIMULATION OF $a_0(980)$ SCALAR MESON PRODUCTION
IN ELECTRON-POSITRON ANNIHILATION

K.A. Sharko, A.G. Chumakov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Lyubovitskij

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: konstantin.a.sharko@gmail.com

Abstract. In this work we develop a Monte-Carlo (MC) simulation framework for analysis of the $a_0(980)$ scalar meson production in electron-positron annihilation. Obtained results reproduce predictions of theoretical and experimental studies. Proposed MC framework can be successfully used in running and future experiments.

Введение. Теоретическое и экспериментальное исследование электрон-позитронной аннигиляции в адроны является актуальной задачей, поскольку позволяет получить дополнительную информацию о структуре адронов и их свойствах. В частности, оно позволяет определить электромагнитные форм-факторы адронов, ширины распадов, пролить свет на механизм нарушения G -чётности в двухпионном распаде ω -мезона, исследовать рождение и распады экзотических состояний, таких как адронные молекулы и тетракварки. Кроме того, сечение электрон-позитронной аннигиляции в адроны дает важный вклад в прецизионное определение аномального момента мюона.

В работе [1] рассмотрен процесс рождения скалярного мезона $e^+e^- \rightarrow \gamma^* \rightarrow \gamma S$ (диаграмма Фейнмана приведена на рисунке 1), где для данного процесса получено дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{dt}(e^+e^- \rightarrow \gamma S) = \frac{4\pi\alpha\Gamma(S \rightarrow \gamma\gamma)|F_{\gamma^*\gamma S}(s)|^2}{M_S^2} \times \left[1 + \frac{2t}{s} - \frac{2M_S^2}{s} + \frac{2t^2}{s^2} - \frac{2M_S^2 t}{s^2} + \frac{M_S^4}{s^2} \right].$$

Здесь $\Gamma(S \rightarrow \gamma\gamma)$ – ширина распада скалярного мезона в два фотона, зависящая от константы взаимодействия g , определённой на его массовой поверхности,

$$\Gamma(S \rightarrow \gamma\gamma) = \frac{\pi}{4} \alpha^2 g_{S\gamma\gamma}^2 M_S^3.$$

Форм-фактор $F_{\gamma^*\gamma S}(s)$, введённый в соответствии с правилами кваркового счёта в КХД, зависит от трёх параметров: масштабного параметра Λ и безразмерных параметров a и b ,

$$F_{\gamma^*\gamma S}(s) = \frac{1 + as}{1 - bs + as^2}, \quad \xi = \frac{s}{\Lambda^2}.$$

Необходимым этапом проведения физического эксперимента является его моделирование. Для моделирования эксперимента в области физики высоких энергий применяется метод Монте-Карло, подразумевающий генерацию случайных событий с заданной функцией плотности вероятности. Целью

данной работы было провести Монте-Карло моделирование процесса рождения скалярного мезона $a_0(980)$ в электрон-позитронной аннигиляции в области энергии от 1000 до 2000 МэВ.

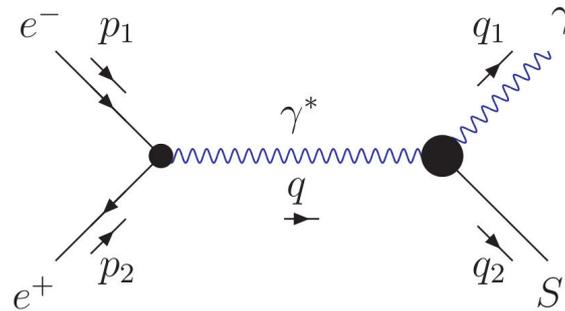


Рис. 1. Диаграмма Фейнмана рождения скалярного мезона

Моделирование. На языке C++ был спроектирован и реализован Монте-Карло фреймворк для процессов $2 \rightarrow 2$. Его назначение состоит в том, чтобы разделить реализации метода генерации псевдослучайных событий и описания физического процесса. Эта возможность обеспечивается двумя программными абстрактными классами, названными соответственно *VGenerator* и *VProcess*. Метод *MakeEvent()* возвращает массив 4-импульсов частиц в конечном состоянии.

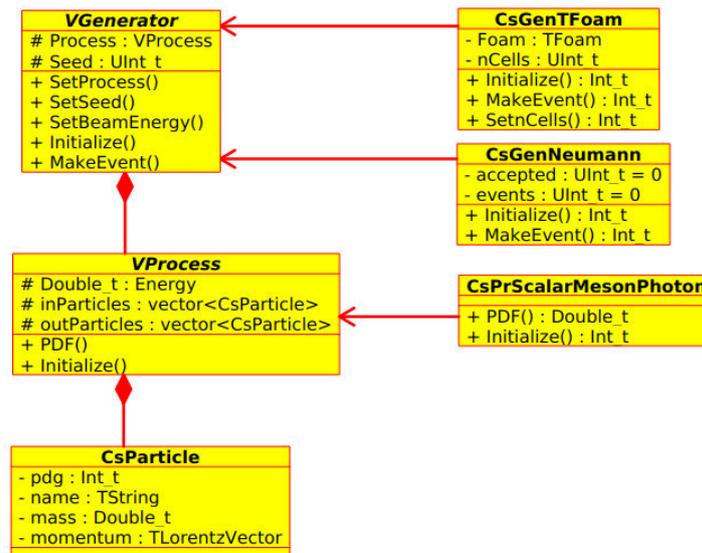


Рис. 2. UML диаграмма Монте-Карло генератора

На базе фреймворка реализован генератор для процесса рождения a_0 мезонов в электрон-позитронной аннигиляции. На рисунке 2 представлена UML диаграмма программного кода генератора. Классы *CsGenTFoam* и *CsGenNeumann* являются наследниками абстрактного класса *VGenerator* и реализуют метод FOAM [3] и метод фон Неймана соответственно. Класс *CsPrScalarMesonPhoton*, наследованный от абстрактного класса *VProcess*, описывает процесс рождения скалярного мезона.

В работе [1], используя экспериментальные данные работы [2], для мезона $a_0(980)$ были получены следующие оценки на параметры a , b и Λ :

$$a_{a_0} = 0,003^{+0,003}_{-0,002}, b_{a_0} = 0,090^{+0,042}_{-0,023}, \Lambda_{a_0} = 250 \pm 50 \text{ МэВ.}$$

Для других констант использовались значения $M_S = 980 \text{ МэВ}, \Gamma = 0,30 \text{ кэВ},$

Результаты. С помощью генератора проведено Монте-Карло моделирование процесса $e^+e^- \rightarrow \gamma^* \rightarrow \gamma a_0$ при энергиях процесса от 1000 МэВ до 2000 МэВ с шагом 25 МэВ. Для расчёта полного сечения использовался метод Неймана. На рисунке 3 представлено сравнение аналитических результатов работы [1], экспериментальных данных [2] и полного сечения, полученного в результате моделирования. Видно, что Монте-Карло моделирование воспроизводит значения функции, полученной аналитически.

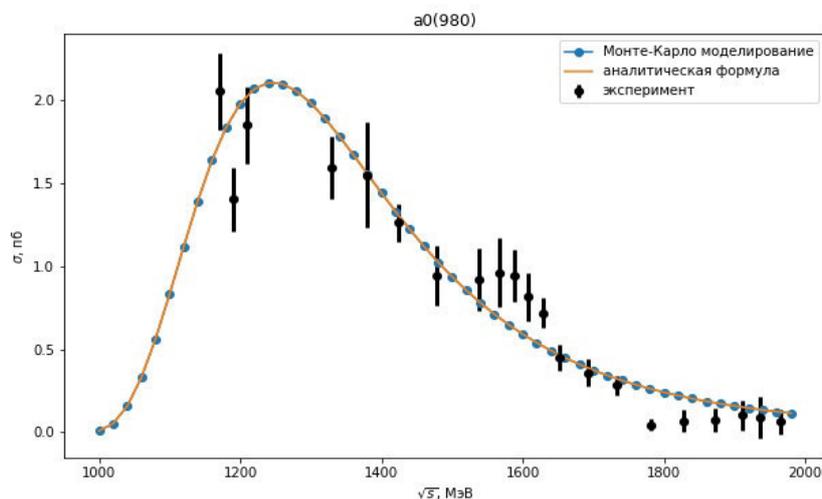


Рис. 3. Зависимость полного сечения рассеяния от энергии

Заключение. Разработан фреймворк для Монте-Карло моделирования процессов $2 \rightarrow 2$. Проведено Монте-Карло моделирование рождения скалярного мезона $a_0(980)$ в электрон-позитронной аннигиляции методом Неймана и методом FOAM. Полученная моделированием зависимость полного сечения рассеяния от энергии воспроизводит аналитическую функцию и экспериментальные значения. Результаты моделирования могут быть использованы в экспериментах на электрон-позитронных коллайдерах. Разработанный фреймворк может быть использован для моделирования других процессов взаимодействия частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chumakov, A.G., Gutsche, T., Lyubovitskij, V.E., & Schmidt, I. Role of QCD compositeness in the production of scalar and tensor mesons through single-photon annihilation $e^+e^- \rightarrow \gamma^* \rightarrow \gamma S$ (T) // Physical Review D. – 2017. – 96(9). – P. 094018.
2. Achasov N.N., Goncharenko A.I., Kiselev A.V., Rogozina E.V. Comparative study of the production of scalar and tensor mesons in e^+e^- collisions // Phys. Rev. D – 2013. – Vol. 88. P. 114001
3. Brun R., Rademakers F. ROOT – An Object Oriented Data Analysis Framework // Proceedings AIHENP'96 Workshop, Lausanne, Sep. 1996, Nucl.Inst. & Meth. in Phys. Res.A. – 1997. – Vol. 389. – P. 81-86.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ ПРИ ПОМОЩИ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА GAS REACTION CONTROLLER

Р.Р. Эльман, О.В. Семёнов

Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rre1@tpu.ru

METHODOLOGY OF APPLICATION OF AUTOMATED COMPLEX GAS REACTION CONTROLLER FOR METAL-ORGANIC FRAMEWORKS INVESTIGATION AS A HYDROGEN STORAGE MATERIAL

R.R. Elman, O.V. Semenov

Scientific Supervisor: Ph.D. in Technical Science V.N. Kudiyarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rre@tpu.ru

***Abstract.** The aim of this work is to develop a research method for one of the most promising hydrogen storage materials – metal-organic frameworks. To achieve this aim, it is necessary to study several types of such materials using a special automated complex Gas Reaction Controller. In this work, we developed a method for determining the amount of hydrogen absorbed by metal-organic framework at a temperature of 77K using that automated complex. Such materials as MOF-5, MIL-101, UIO-66 and UIO-66-NH₂ were chosen as hydrogen-storage materials. For these metal-organic frameworks, the dependence of the concentration of hydrogen in the material on the pressure of hydrogen in the chamber was constructed.*

Введение. В настоящее время водород все чаще стал рассматриваться как альтернативный источник топлива. Водород обладает большей удельной теплотой сгорания, не токсичен и может быть получен из различных источников, в том числе при помощи возобновляемых источников энергии. Было предложено использовать для хранения водорода твердые материалы, обладающие возможностью поглощения большого количества водорода и хорошей цикличностью. Среди всего многообразия материалов-накопителей водорода выделяются металл-органические каркасные структуры (metal-organic frameworks, MOFs), обладающие высокой емкостью для хранения водорода, хорошей стабильностью и, что еще более важно, низкой температурой поглощения водорода. Для исследования количества сорбированного водорода, количества циклов введения и вывода водорода, а так же для сравнения эффективности поглощения водорода различными металл-органическими каркасными структурами может применяться автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC). В настоящей работе приведена методика исследования металл-органических каркасных структур при помощи данного автоматизированного комплекса GRC. При помощи данного комплекса получена зависимость содержания водорода от давления для образцов MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂.

Экспериментальная часть. Схема автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller представлена на рисунке 1.

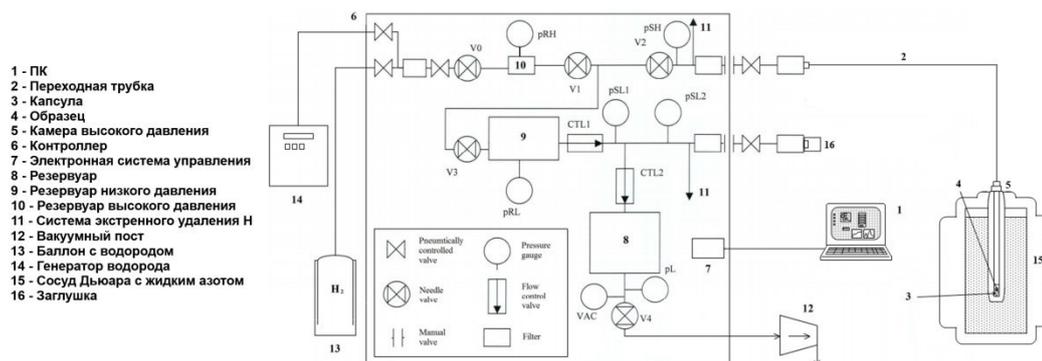
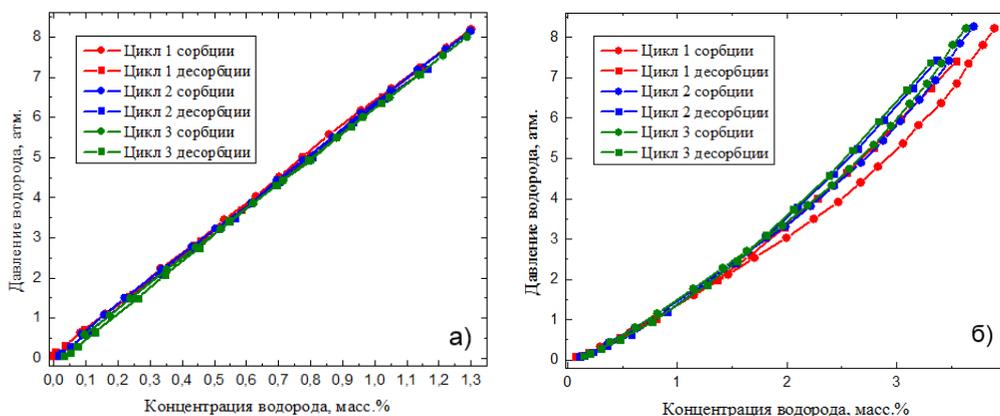


Рис. 1. Схема автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller

Эксперименты по изучению процессов сорбции и десорбции водорода выполняются в следующей последовательности: путем синтеза с использованием терефталевой кислоты получаем необходимый для исследований MOF в виде порошка, затем MOF засыпается в пробирку и взвешивается. Масса и плотность заносятся в программное обеспечение комплекса. Далее образец помещается в тигель для предотвращения попадания в камеру маленьких частиц порошка. Тигель же, в свою очередь, помещается камеру, позволяющую поддерживать высокое давление. Камера подсоединяется к вакуумной системе через специальное переходное устройство, представляющее собой гибкую трубку высокого давления, и вакуумируется. Образцы активировались для сорбции водорода в камере при температуре 80 °С. Для осуществления охлаждения камеры и образца до температуры 77 К используется сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. В процессе охлаждения так же производится непрерывная откачка. Когда на циферблате датчика зафиксирована температура 77К, производится выбор и реализация режима PCI – построение зависимости максимального количества сорбированного/десорбированного водорода от давления в камере при постоянной температуре. Используя данный режим, были получены результаты зависимости абсорбированного/десорбированного водорода от давления для MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂. После завершения эксперимента производилась откачка водорода из камеры и нагрев до комнатной температуры.

Результаты. На рисунке 2 представлены кривые абсорбции/десорбции водорода для различных металл-органических каркасных структур.



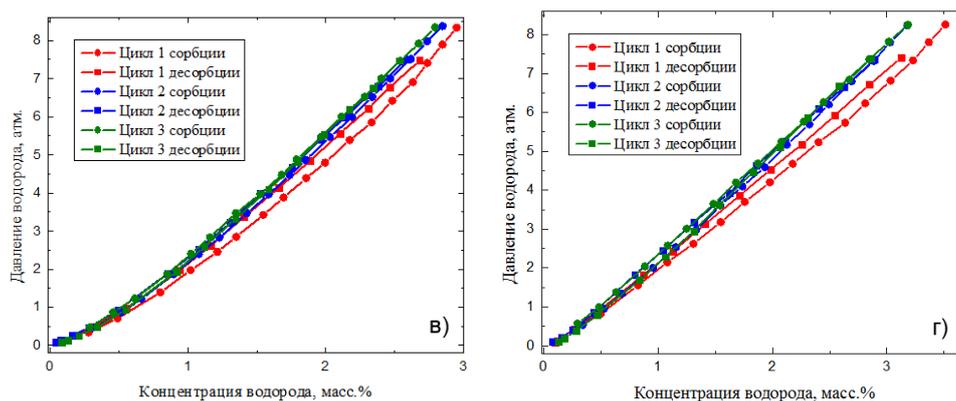


Рис. 2. График зависимости количества сорбированного и десорбированного водорода образцами: а) – MOF-5, б) – MIL-101, в) – UIO-66, г) – UIO-66-NH₂ от давления в камере (скорректированные с помощью температурного коэффициента данные)

По полученным данным была составлена таблица 1 с указанием полученного абсорбированного водорода в материале при определенном давлении. Проведено сравнения результатов исследования с литературными данными по металл-органическим каркасным структурам. Полученные данные хорошо соотносятся с данными, полученными другими авторами.

Таблица 1

Максимальное содержание водорода при данном давлении

Название MOFs	Содержание водорода, масс. %	Давление, атм.	Содержание водорода, масс. %	Давление, атм.	Ссылка
Полученные в работе данные			Литературные данные		
MOF-5	1,30	~ 8,2	1,5	~ 8,2	[1]
MIL-101	3,89		4,6		[2]
UIO-66	2,95		3,1		[3]
UIO-66-NH ₂	3,51		2,2		[4]

Заключение. Была описана схема автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller, разработана методика проведения экспериментов по изучению процессов сорбции и десорбции водорода для металл-органических каркасных структур. Построены изотермы абсорбции/десорбции водорода для MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panella B., Hirscher M. Hydrogen physisorption in metal-organic porous crystals // Advanced Materials. – 2005. – V. 17., №. 5. – P. 538-541.
2. Rallapalli P. B. S. et al. HF-free synthesis of MIL-101 (Cr) and its hydrogen adsorption studies // Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2016. – V. 35., №. 2. – P. 461-468.
3. Zhao Q. et al. Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66 // International journal of hydrogen energy. – 2013. – V. 38., №. 29. – P. 13104-13109.
4. Zlotea C. et al. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs // Dalton Transactions. – 2011. – V. 40., №. 18. – P. 4879-4881.

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА CoNiAl**

Э.И. Янушоните, А.С. Ефтифеева

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: yanushonite98@mail.ru

**HIGH TEMPERATURE SUPERELASTICITY IN DISPERSION-STRENGTHENED IN SINGLE
CRYSTALS OF CoNiAl ALLOY**

E.I. Yanushonite, A.S. Eftifeeva

Scientific Supervisors: Assoc. prof., Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: yanushonite98@mail.ru

***Abstract.** In this work, the effect of the aging at 573 K on the functional properties in CoNiAl single crystals oriented along the $[001]_{B2}$ direction were studied. It was experimentally shown that aging reduces the martensitic transformation temperatures by 52 K and increases the interval of superelasticity up to 325 K due to the dispersed ϵ -Co particles precipitation.*

Введение. В настоящее время для создания датчиков и актюаторов, применяемых в автомобильной и авиакосмической промышленности, используют материалы с памятью формы. Например, широкое практическое применение имеют сплавы на основе TiNi, однако их рабочий интервал температур находится вблизи комнатной температуры и при напряжениях более 600 МПа наблюдается пластическая деформация аустенита и необратимая деформация [1]. Высокотемпературную сверхэластичность (СЭ) в широком интервале температур 270 К и большой уровень критических напряжений пластического течения высокотемпературной фазы до 740 МПа в закаленном состоянии демонстрируют монокристаллы ферромагнитного сплава CoNiAl, испытывающие одностадийное B2-L1₀ мартенситное превращение (МП) [2]. Актуальной задачей является улучшение функциональных свойств данного материала с помощью старения в аустенитном состоянии, позволяющее упрочнить материал, расширить рабочий интервал температур и гарантировать высокую циклическую стабильность функциональных свойств [3]. Поэтому цель данной работы заключается в исследовании влияния старения в аустенитном состоянии на развитие термоупругих МП, эффекта памяти формы (ЭПФ) и циклической стабильности СЭ в монокристаллах CoNiAl, ориентированных вдоль $[001]_{B2}$ -направления.

Экспериментальная часть. Монокристаллы ферромагнитного сплава Co₃₅Ni₃₅Al₃₀ (ат. %) выращены методом Бриджмена. Температуры B2-L1₀ МП определяли по температурной зависимости электросопротивления с использованием образцов на растяжение с площадью поперечного сечения $S = 2,86 \text{ мм}^2$ и длиной рабочей части $L = 12 \text{ мм}$. Для механических испытаний были использованы образцы на сжатие с $S = 9 \text{ мм}^2$ и $L = 6 \text{ мм}$. Ось сжатия/растяжения соответствует длинной стороне образца и имеет кристаллографическую ориентацию $[001]_{B2}$. На образцах проводили гомогенизационный

отжиг при 1623 К, 0,5 ч с последующей закалкой в воду комнатной температуры (закаленное состояние). Далее проводили старение при температуре 573 К, 0,5-2,0 ч.

Результаты. Структура кристаллов после закалки представляет двухфазное состояние: В2-матрица аустенита и частицы γ -фазы. Частицы γ -фазы имеют ГЦК решетку, не испытывают МП и повышают пластичность В2-сплавов [4]. Размер частиц ≥ 100 мкм, объемная доля $\sim 1 \div 2$ %. Как показано в работах [2, 3], после старения помимо γ -фазы в В2-матрице присутствуют наноразмерные частицы ϵ -Со с ГПУ решеткой. Их наличие приводит к уменьшению температур МП, увеличению температурного гистерезиса и интервалов МП в состаренных кристаллах по сравнению с закаленными.

Проведено исследование влияния продолжительности старения при температуре 573 К на температуры МП. На рис. 1 показана зависимость температур начала прямого МП M_s от продолжительности старения t . В закаленных монокристаллах температура $M_s = 271$ К. Видно, что M_s уменьшается с увеличением продолжительности старения t . Изменение температуры M_s после старения при 573 К 0,5 ч составляет $\Delta M_s = 52$ К по сравнению с исходным состоянием. Дальнейшее увеличение продолжительности старения до $t = 2$ ч приводит к уменьшению температуры до $M_s = 184$ К.

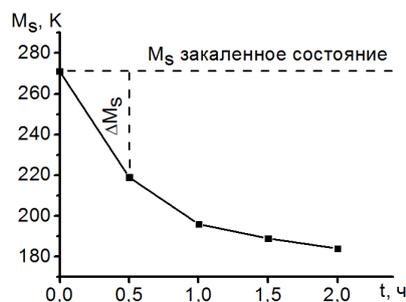


Рис. 1. Зависимость $M_s(t)$ в монокристаллах $CoNiAl$, состаренных при 573 К

Закаленные и состаренные при 573 К 0,5 ч монокристаллы демонстрируют ЭПФ – на рис. 2 (а), (б) показаны соответствующие зависимости $|\epsilon_{ЭПФ}(T)|$ под сжимающей нагрузкой. Выявлено, что для реализации МП при охлаждении/нагреве под нагрузкой в закаленных кристаллах минимальные напряжения составляют 2 МПа, для состаренных кристаллов превышают это значение. Ниже этих минимальных напряжений во всех кристаллах во время охлаждения/нагрева макроскопическая деформация не наблюдается, т.к. образуется самоаккомодирующая структура $L1_0$ -мартенсита. С увеличением $\sigma_{вн}$ растет величина обратимой деформации до максимального значения $|\epsilon_{ЭПФ}| = 3,4$ % при $\sigma_{вн} = 25$ МПа в закаленных кристаллах, а в состаренных максимальное значение достигается уже при $\sigma_{вн} = 10$ МПа и составляет $|\epsilon_{ЭПФ}| = 3,6$ %. Экспериментально полученные значения $|\epsilon_{ЭПФ}|$ для всех исследуемых состояний меньше по сравнению с теоретически рассчитанной деформацией решетки $\sim 4,6$ % при сжатии вдоль $[001]$ -направления во время развития В2- $L1_0$ МП [5]. Такое различие связано с наличием γ -частиц в закаленных кристаллах и в дополнение к ним дисперсных частиц ϵ -Со в состаренных монокристаллах $CoNiAl$. После достижения максимальных значений обратимая деформация уменьшается с ростом $\sigma_{вн}$, т.к. появляется необратимая деформация в циклах охлаждения/нагрев под нагрузкой до $|\epsilon_{необр}| = 0,3$ % в результате релаксации упругих напряжений за счет пластической деформации аустенита и образования дислокаций в В2-фазе. Величина температурного

гистерезиса слабо зависит от $\sigma_{\text{вн}}$ для закаленных монокристаллов и составляет $\Delta T = 48$ К, а для состаренных монокристаллов – $\Delta T = 32$ К. Температура M_s растет с увеличением нагрузки $\sigma_{\text{вн}}$.

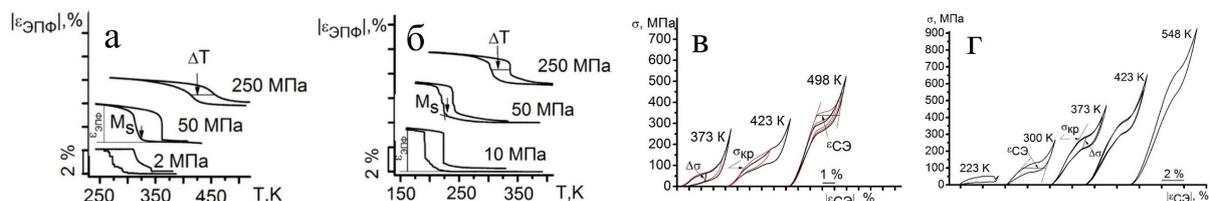


Рис. 2. ЭПФ и СЭ в монокристаллах CoNiAl состояние а, в – исходное; б, г – состаренное состояние

Закаленные и состаренные при 573 К 0,5 ч монокристаллы демонстрируют СЭ в циклах нагрузка/разгрузка при различных температурах (рис. 2 (в), (г)). Для закаленных кристаллов наблюдается высокотемпературная СЭ в интервале температур от 373 К до 473 К ($\Delta T_{\text{СЭ}} = 100$ К). Старение приводит к расширению температурного интервала СЭ практически в 2 раза за счет снижения температуры M_s и упрочнения В2-матрицы дисперсными частицами. Температурный интервал СЭ в состаренных кристаллах наблюдается низко- и высокотемпературная СЭ от 223 К до 548 К ($\Delta T_{\text{СЭ}} = 325$ К). Критические напряжения для развития МП под нагрузкой $\sigma_{\text{кр}}$ в состаренных кристаллах в 2,5 раза выше, чем в закаленных. С увеличением температуры испытаний критических напряжений растут в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса [2] для всех кристаллов с близкими коэффициентами наклона $\alpha = d\sigma_{\text{кр}}/dT = 1,5 - 1,7$ МПа/К. Кристаллы, как в закаленные, так и состаренные демонстрируют обратимую деформацию 2,0-2,3 % и узкий механический гистерезис 40 МПа.

Заключение. Старение при 573 К 0,5 ч приводит к уменьшению температур МП на $\Delta M_s = 52$ К, расширению температурного интервала СЭ в 2 раза, увеличению критических напряжений образования МП под нагрузкой в 2,5 раза по сравнению с закаленным состоянием за счет упрочнения В2-матрицы дисперсными частицами. Материалы, обладающие такими функциональными свойствами можно использовать как на Крайнем Севере, так и при повышенных температурах испытания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.D. Noebe [et al.] Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization and Applications // Taylor & Francis CRC Press, Boca Raton – 2007. – P. 145–186.
2. A. Eftifeeva [et al.] Compressive response of high-strength [001]-oriented single crystals of a $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ shape memory alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – P. 963–971.
3. Е.Ю. Панченко [и др.] Канафьева Особенности развития термоупругих мартенситных превращений в состаренных монокристаллах ферромагнитного сплава CoNiAl // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54., № 6. – С. 96-102.
4. Y. Tanaka [et al.] Martensitic transition and superelasticity of Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloys with $\beta+\gamma$ two-phase structure // Scripta Materialia. – 2006. – V. 438–440. – P. 1054–1060.
5. H.E. Karaca [et al.] Compressive response of a single crystalline CoNiAl shape memory alloy // Scr. Mater. – 2004. – V. 51. – P. 261-266.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ ИЗДЕЛИЙ
ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННЫХ ТРАДИЦИОННЫМИ
И АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ**

А. Яхин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Панин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: albertodebertto@mail.ru

**COMPARATIVE ANALYSIS OF Ti-6Al-4V TITANIUM ALLOY ELECTRON BEAM WELDING
PARTS OBTAINED BY TRADITIONAL MANUFACTURING AND ADDITIVE MANUFACTURING**

A. Iakhin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Panin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: albertodebertto@mail.ru

***Abstract.** The microstructure and microhardness has been investigated in electron-beam welded Ti-6Al-4V alloy parts obtained by traditional manufacturing and additive manufacturing. Electron-beam welding produced three discriminative zones (FZ – the fusion zone, HAZ – the heat affected zone, BM - the base metal) in the welded material obtained by both rolled and EBF³ processes. The results of the research show that a grain size of the FZ and the HAZ depends on a grain size in the BM. Additionally, the FZ was typified by an entirely acicular α' microstructure formed by a displacive transformation within prior β grains on cooling. The microhardness in the FZ reduced towards the HAZ upon increasing distance from the weld centre.*

Введение. В настоящее время широко исследуются аддитивные методы создания металлических изделий. Одним из перспективных направлений является 3D-печать титановыми сплавами [1]. Однако данные методы пока не позволяют получить полностью готовое изделие крупных размеров. Тем самым ставится вопрос соединения полученных аддитивным способом материалов и деталей. Одним из традиционных методов соединения металлов является сварка. Электронно-лучевой метод получения сварных соединений высоко технологичен так как, регулируя мощность и ширину пучка, фокусировку, траекторию движения луча в зоне шва и др. параметры, можно менять глубину и ширину сварочной ванны, тем самым добиваясь требуемых физико-механических свойств соединений в соответствии с условиями эксплуатации конструкций. Применение данного метода для сварки традиционно полученных материалов достаточно хорошо изучено [2], в отличие от сварки 3D-напечатанных изделий. Таким образом, целью данной работы является исследование электронно-лучевой сварки изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных традиционными и аддитивными методами.

Экспериментальная часть. Исследования проводили на образцах сплава Ti-6Al-4V, полученных прокаткой и EBF³ (Electron-beam freeform fabrication – электронно-лучевое изготовление свободной формы). Прокатанные образцы были в состоянии поставки, ГОСТ 22178-76. Образцы EBF³ были изготовлены на установке электронно-лучевой сварки ЭЛУ-9, оборудованной аппаратным и

программным комплексом 6E400, в вакууме $133 \times (10^{-4} - 10^{-5})$ Па [3]. В ходе процесса EBF³ использовалась проволока диаметром 1,6 мм из сплава титана марки Grade 5, её плавление осуществлялось пушкой с плазменным катодом с ускоряющим напряжением – 30 кВ, током пучка - 20 мА и скоростью подачи проволоки 2 м/мин под углом 35° к поверхности подложки. Электронно-лучевая сварка проводилась на установке ЭЛУ-9. Параметры ЭЛС представлены в таблице 1. Перед сваркой поверхности сопряжения тщательно очищались. Образцы подвергались двухсторонней сварке без разделки кромок.

Таблица 1

Параметры электронно-лучевой сварки исходных образцов

Образцы	Толщина свариваемых пластин, мм	Ускоряющее напряжение, кВ	Ток пучка, мА	Скорость сварки, мм/мин
Прокат	2	30	25	900
EBF ³	6	30	50	900

Для исследования макро- и микроструктуры изготавливались продольные полированные металлографические шлифы. Травление шлифов образцов сплава Ti – 6Al – 4V проводили в растворе Кролла. Микроструктуру изучали на оптическом микроскопе ZEISS AXIOVERT 40 MAT. Микротвердость по Виккерсу измерялась на боковой поверхности образцов сплава Ti–6Al–4V с использованием твердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г в течение 10 с.

Результаты. Микрофотографии сварного соединения в образце проката свидетельствуют о наличии трех различных областей: зона плавления (FZ), которая подвергается плавлению и повторному затвердеванию, зона термического влияния (HAZ), которая подвергается тепловому циклу в твердом состоянии, и основной металл (BM), который в значительной степени не зависит от процесса сварки (рис. 1а). Микроструктура проката BM (рис. 1б), представлена в основном равноосными зернами α -Ti размером 5-10 мкм, по границам которых наблюдается β -фаза Ti. Частично встречается мелкодисперсная первичная α -фаза, вытянутая в направлении BM, и показана на рисунке 1б. FZ почти полностью состоит из игольчатой α' -фазы в предшествующих столбчатых β -зернах, что является характеристикой бездиффузионного превращения β -фазы при быстром охлаждении. Зерна вытянутой морфологии размером от 50-150 мкм (рис. 4г). Происходит эпитаксиальный рост β -зерен в шве в направлении теплоотвода. HAZ можно охарактеризовать, как переходную область микроструктуры по отношению к FZ с участками рекристаллизации, где микроструктура зависит от локальной температуры начала мартенситного превращения у основного материала (M_c). На микрофотографии, представленной на рисунке 4г видно, что зона HAZ представлена укрупненной структурой основного металла и редкими игольчатыми α' зернами, похожими на таковые в FZ, но с отличающейся морфологией.

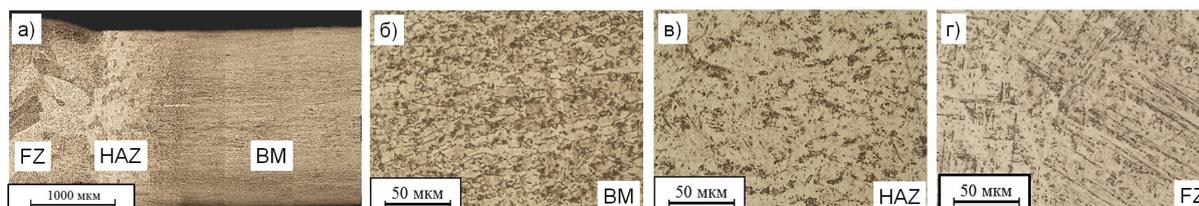


Рис. 1. Микроструктуры образца проката из титанового сплава Ti-6Al-4V. Металлографическое изображение поперечного шлифа – а, микроизображения зон BM, HAZ, FZ – б, в, г

Аналогично происходит образование трех зон в образце EBF³ (FZ, HAZ и BM), что наблюдается на рисунке 2а. Однако микроструктура основного материала BM представлена первичными столбчатыми зернами β -фазы, внутри которых наблюдается структура мартенсита (рис. 2б). FZ сварного шва EBF³ образцов наблюдается формирование первичных столбчатых зерен β -фазы, состоящих из тонкой игольчатой α' -фазы (рис. 2г). Только размер столбчатых зерен заметно больше (рис. 1а и 2а). В ходе плавления в образце EBF³ поперечные размеры столбчатых β -зерен в шве наследуют размеры первичных β -зерен в основном материале, что связано зарождением β -зерен из расплава на β -зернах исходного сплава. HAZ представлена столбчатыми β -зернами основного материала, рис. 2а. Внутри данных зерен структура также состоит из игольчатой α' -фазы промежуточной морфологии (рис. 2 в).

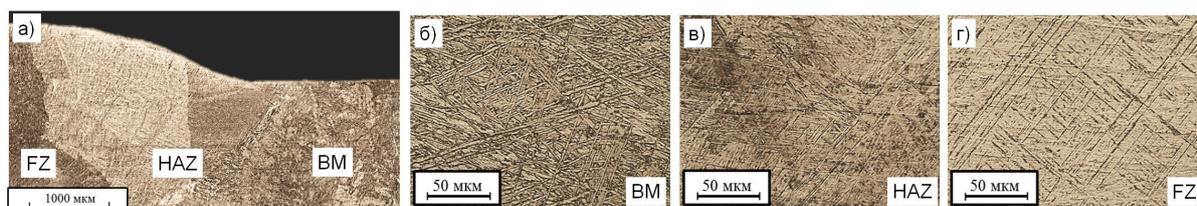


Рис. 2. Микроструктуры образца EBF³ из титанового сплава Ti-6Al-4V. Металлографическое изображение поперечного шлифа – а, микроизображения зон BM, HAZ, FZ – б, в, г

Результаты измерения микротвердости образцов показывают, что в исходном прокате микротвердость составляет около 4,5 ГПа, а в сварном шве – около 5 ГПа. В образцах EBF³ твердость основного металла 4,1 ГПа, а в сварном шве 5 ГПа и 5,75 ГПа. Значения твердостей в зоне термического влияния постепенно снижаются от значений в зоне плавления (FZ) к основному металлу (BM) для всех образцов.

Заключение. В результате проведенных исследований электронно-лучевой сварки было выявлено формирование трех сварных зон (FZ, HAZ, BM) в изделиях из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных как традиционными, так и аддитивными методами. В зоне плавления (FZ) исследованных образцов образуются первичные β -зерна, состоящие из мартенситной структуры. Характер и размеры зерен, образующихся в зоне термического влияния образцов проката и EBF³, различаются, в виду закономерностей наследования структуры основного материала. Показано повышение твердости в зоне плавления, что связано с образованием более тонкой мартенситной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rafi H. K., Karthik N. V., Gong H., Starr T. L., Stucker B. E. Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2013. – V. 22., № 12. – P. 3872–3883.
2. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.
3. Panin A., Kazachenok M., Perevalova O., Martynov S., Panina A., Sklyarova E. Continuous Electron Beam Post-Treatment of EBF³-Fabricated Ti-6Al-4V Parts // Metals. – 2019. – V. 9., № 6. – P. 1-16.

ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

[САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#) Национального исследовательского Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Направление 04.00.00 «Химия», 72 ч.

Модульная структура обучения:

Модуль 1: Новые подходы в получении и исследовании функциональных материалов

Модуль 2: Методы исследования структуры, состава и физико-химических свойств функциональных материалов

Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:

- способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты (ПК-1);
- владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2);
- готовность использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований (ПК-3);
- способность участвовать в научных дискуссиях и представлять полученные в исследованиях результаты в виде отчетов и научных публикаций (стендовые доклады, рефераты и статьи в периодической научной печати) (ПК-4).

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ и зарубежья. Практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Томского регионального центра коллективного пользования и на базе структурных подразделений [САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#).

КОНТАКТЫ

Руководитель программы: Курзина Ирина Александровна, д.ф.-м.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии ХФ, директор [САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#), e-mail kurzina99@mail.ru.

Координатор программы: Анищенко Юлия, менеджер учебного офиса [САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#), e-mail j.anishch@gmail.com.

АДРЕС

Россия, Томская обл., 634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 49 (химический факультет ТГУ). Запись по [ссылке](#).