

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
КОНСТРУКЦИОННОГО И
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

**Сборник научных трудов
Международной научно-технической
молодежной конференции**

**17–21 октября 2022 г.
Томск, Россия**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
КОНСТРУКЦИОННОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

Сборник научных трудов
Международной научно-технической
молодежной конференции

17–21 октября 2022 г.

Томск 2022

УДК 620.22(063)

ББК 30.3л0

П27

Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения : сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции / под ред. С.П. Буяковой ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 391 с.

ISBN 978-5-4387-1111-7

Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» посвящена вопросам разработки передовых материалов, к которым относятся композиционные материалы, умные материалы, покрытия, тонкие пленки и др. Использование таких материалов в современном производстве позволит получать изделия с принципиально новыми эксплуатационными характеристиками. Результаты исследований, представленные в сборнике, охватывают полный жизненный цикл перспективных материалов от подготовки исходных компонентов, условий формирования уникальных свойств характеристик до тестирования в условиях, близких к эксплуатационным. Традиционно на конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» представлены результаты научных изысканий в области материалов медицинского назначения.

Материалы сборника трудов представляют интерес как для студентов, так и для молодых ученых, занимающихся проблемами материаловедения, разработкой технологий получения изделий из новых перспективных материалов.

УДК 620.22(063)

ББК 30.3л0

Редакционная коллегия

С.П. Буякова, доктор технических наук, профессор ТПУ;

Б.С. Зенин, кандидат физико-математических наук, доцент ТПУ;

И.Э. Васильева, старший преподаватель ТПУ;

Е.А. Даренская, кандидат технических наук, доцент ТПУ.

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

ISBN 978-5-4387-1111-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА FeMnCrNiCo, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ АЗОТА Астапов Д.О., Реунова К.А., Гуртова Д.Ю., Астафурова Е.Г.....	16
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT35 ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРОВОЛОКИ Александровский Э.К., Мишин И.П., Найденкин Е.В., Забудченко О.В.....	18
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛАСТИН ПРИ УДАРЕ Батуев С.П., Радченко П.А., Радченко А.В.....	20
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 1570, 1580 И 1590 Бахтегареев И.Д., Рагазин А.А., Арышенский В.Ю., Арышенский Е.В.....	23
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ АНОДНОГО БЛОКА ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА ПРИ НАГРЕВЕ Вик К.В., Радченко П.А., Радченко А.В., Батуев С.П.....	26
ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНСТРУКЦИЯХ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА Галиев А.Р., Есина П.А., Кустов А.В.....	29
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА В ВЫСОКОМОДУЛЬНОЙ МАТРИЦЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ZrC/H- VN Грушковская А.Н., Мировой Ю.А.....	32
УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ТОМОГРАФИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИФРОВОЙ КОГЕРЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ АНТЕННЫХ РЕШЕТОК Долматов Д.О.....	34
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ КОСМОСА НА ЭКСПЛУАТАЦИЮ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА Есина П.А., Галиев А.Р., Корнев В.М.....	37
ГРАДИЕНТЫ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ГОЛОВКИ РЕЛЬСОВ ПО ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОСИ Ефимов М.О., Громов В.Е., Кормышев В.Е., Панченко И.А.....	39
СНИЖЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ Злобина И.В., Кузнецов Д.И., Бекренев Н.В.....	41
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЛИТЬЕ	

Зорин И.А., Дриц А.М., Арышенский Е.В., Коновалов С.В.....	45
АНАЛИЗ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ	
Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А.....	48
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО С.В.АЛЮМИНИЯ	
Баранникова С.А., Колосов, Исхакова П.В.....	51
МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА АМГ5 ПУТЕМ ВНЕДРЕНИЯ ПОРОШКА FE В РАЗНОМ ПРОЦЕНТНОМ СООТНОШЕНИИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ	
Княжев Е.О., Чумаевский А.В., Калашникова Т.А.....	52
РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ ИСКУССТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В УГЛЕПЛАСТИКАХ	
Кононова А.А., Бурков М.В.....	54
ИСПЫТАНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ПРОЧНОСТИ НА СЖАТИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ С УДАРНЫМ ПОВРЕЖДЕНИЕМ: МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТ	
Кононова А.А., Бурков М.В.....	55
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ	
Кулагин Н.Д., Бурлаченко А.Г., Дедова Е.С., Буякова С.П.....	58
ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ti-AL, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ	
Лю Юаньсюнь, Ху Чжэньфэн, Ковалевская Ж.Г.....	60
ПРОБЛЕМА ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	
Нагель А.Е., Табанюхова М.В., Столяров Н.Н.....	63
ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ДУГОВОЙ СВАРКИ ПОКРЫТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ	
Непомнящий А.С.....	66
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ CU НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6	
Николаева А.В., Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Воронцов А.В.....	68
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА КАНТОРА	
Нифонтов А.С., Панченко М.Ю., Загибалова Е.А.....	70
ПОДБОР ТЕРМООБРАБОТКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕБУЕМЫХ СВОЙСТВ ОТЛИВОК СТАЛИ 20ГМЛ	
Овчаренко В.А., Стрелкова И.Л.....	73
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРУЖЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ	
Просолов А.А.....	77
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Ti-6Al-4V, СОЗДАНЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	
Сапогова М.М., Панин А.В.....	79

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА КАЧЕСТВО И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ГИПСОВЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ Северенкова В.В., Харитонов Д.В., Анашкина А.А.....	83
ИЗУЧЕНИЕ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-MG-SI С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И МАЛЫМИ СКАНДИВО-ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ Солопаев М. В., Лапшов М.А., Арышенский Е.В., Коновалов С.В.....	86
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ 50, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ Ткачева С.В., Ваулина О.Ю, Ли Линмо.....	89
ПОВЕДЕНИЕ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОТ ПОТОКА ГОРЯЩИХ ЧАСТИЦ Тохметова М.Б., Касымов Д.П.....	92
МОДЕЛЬ, АНАЛИЗ 3D-СТРУКТУРЫ И МЕТОД РАСЧЕТА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Трофимов Д. А., Шалгунов С.И., Соколов В. И., Симонов-Емельянов И.Д.	95
МЕХАНИЗМЫ ДИСПЕРСИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ХРОМОМАНГАНЦЕВЫХ СТАЛЕЙ Тумбусова И.А.....	98
ОПТИМИЗАЦИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭЭК И УВ-ПРЕПРЕГА Тянь Дэфан, Панин С.В., Бяков А.В., Алексенко В.О.....	100
ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ «ПЭЭК - ПРЕПРЕГ ИЗ УВ-ТКАНИ – ПЭЭК» МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ Тянь Дэфан, Панин С.В., Бяков А.В., Алексенко В.О.....	104
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6СВ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ Хань Цзэли, Чжан Сюй, Даренская Е.А.....	107
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛЬФРАМА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА BrAMц9-2-W, ПОЛУЧЕННОГО МНОГОПРОХОДНОЙ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКОЙ Черемнов А.М., Калашникова Т.А., Чумаевский А.В.....	110
NANOSCALE OPTICAL ABSORPTION AND PHOTOTHERMAL EXPANSION OF THE NOVEL TWO-DIMENSIONAL Zn ₂ In ₂ S ₅ BY NANO-VIS Cheshev D.L., Rodriguez R.D., Tran H.T., Sheremet E.S.....	112
ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ АРМИРОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ Ху Синь, Бурков М.В.....	114
ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 Чжан С., Хань Ц., Даренская Е.А., Чжао Ц.....	116

СЕКЦИЯ 2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАМИНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Nb/Ti3Al(Si)C2-TiC Абдульменова А.В., Мингазова Ю.Р., Кашкаров Е.Б.....	121
БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА/ПОЛИМЕРА С ПЕРСПЕКТИВОЙ ПРИМЕНЕНИЙ IN VIVO Абызова Е.Г., Больбасов Е.Н., Плотников Е.В., Родригес Р.Д.,.....	124
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И МАКРООТКЛИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВИДА (1-x) [(Na _{0,5} K _{0,5})NbO ₃ – Pb(Zr _{0,5} Ti _{0,5})O ₃] – xCdNb ₂ O ₆ Андрюшин К.П., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.....	127
ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ В АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА Аркаченкова В.В., Поваляев П.В., Зеленцов Д.О., Францина Е.В.....	129
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ МУАРОВЫХ ПЛЕНОК Артюх А.А., Чернозатонский Л.А.....	132
СОЕДИНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК В МЕТАМАТЕРИАЛЕ Ахметшин Л.Р., Иохим К.В., Казанцева Е.А.....	133
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА В ОБРАЗЦЕ ИЗ МЕХАНИЧЕСКОГО ТЕТРАХИРАЛЬНОГО МЕТАМАТЕРИАЛА Ахметшин Л.Р., Казанцева Е.А., Иохим К.В.....	135
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ Бадьин А.В., Кулешов Г.Е., Бердюгин А.И., Дорожкин К.В.....	137
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ SRO-AL ₂ O ₃ -SIO ₂ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Лопатин С.И., Тюрнина З.Г.	140
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГЕОМЕТРИЕЙ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ (ТППМЭ) Балабанов С.В., Сычев М.М., Кошечая К.С.....	143
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Al ₂ O ₃ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА Бойко Е.В., Андрющенко В.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В.	146
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СПЛАВАХ Бурцев А.А., Ионин В.В., Михалевский В.А., Елисеев Н.Н.....	149
СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ «Al-C», ПОЛУЧЕННОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ В ПАВ-СОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ Булатников Д.А., Ягудин Л.Д., Попов Д.А.....	151

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ИЗНОС ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ УВЕЛИЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОДИФИКАТОРОВ И ИХ ТИПА Валуженич Л.Г., Кондратюк А.А., Мадаминов Н.З.....	154
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ (Zr, Hf, Nb)C Ван Дакунь., Бурлаченко А.Г., Дедова Е.С., Буякова С.П.....	156
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА Варьян И.А., Попов А.А.....	159
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕТВЕЙ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Bi-Te-Se И Bi-Sb-Te, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОМ CuO Волощук И.А., Терехов Д.Ю.....	161
ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ФОРМУ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАТОВ С РАЗНЫМ РИСУНКОМ ЗАПОЛНЕНИЯ ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ МЕТОДОМ FDM 3D ПЕЧАТИ Воробьев А.О., Гоголев А.С., Бузник В.М., Больбасов Е.Н.....	164
БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПАУНД ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МУЛЬЧИРУЮЩЕЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА Галкина Н.В., Назарова В.Д., Перушкина Е.В., Спиридонова Р.Р.....	167
ИННОВАЦИОННЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФОРМЫ ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ Голик А.Б., Блинов А.В., Гвозденко А.А., Блинова А.А.....	170
ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЕВРОПИЯ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ Деулина Д. Е., Пайгин В. Д.....	172
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ V_4C-CrB_2 , СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА Дик Д.В., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л.....	175
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ БРАМЦ9-2 С ДОБАВЛЕНИЕМ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ20 МЕТОДОМ ДВУХПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОННО- ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА Добровольский А.Р., Чумаевский А.В., Зыкова А.П., Тарасов С.Ю.....	178
MULTIFUNCTIONAL TITANIUM-CALCIUM PHOSPHATE GRAPHENE IMPLANT ELECTRONICS FOR BONE TISSUE ENGINEERING Dogadina E.M., Rodriguez R.D., Tverdohlebov S.I., Sheremet E.S.....	179
СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА НАКОПИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ Ti21.5V40CR38.5, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ АНОМАЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА Жданов А.Е., Курдюмов Н.Е., Мурашкина Т.Л.....	181
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ SUPER C45 И ОКСИДА РУТЕНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ	

Исокжанов Ш.Ш., Лебедев Е.А., Рязанов Р.М., Кицок Е.П.	184
ВЛИЯНИЕ СЕРПЕНТИНА И КАОЛИНИТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	
Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Тарасова П.Н., Охлопкова А.А.....	187
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WС ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА РУДЫ В ОТКРЫТОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ	
Кокорина А. И.....	190
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ	
Колесникова Ю. А., Губарев Ф. А., Абызова Е. Г., Шеремет Е. С.....	192
КОМПОЗИТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ СВЕРХЪЯРКИХ СВЕТОДИОДОВ	
Косьянов Д.Ю., Ворновских А.А., Шичалин О.О., Завьялов А.П.....	194
РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ НОВООБРАЗОВАННОЙ СОСУДИСТОЙ ТКАНИ, СФОРМИРОВАННОЙ НА ОСНОВЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ СОСУДИСТЫХ ПРОТЕЗОВ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В СОННУЮ АРТЕРИЮ ОВЕЦ	
Кривкина Е.О., Антонова Л.В.....	197
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ	
Кузьменко Е.Д., Матренин С.В., Дедова Е.С.....	199
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ AISI 410	
Ли Линмо Ваулина О.Ю., Васильева И.Э., Чжао Цзэюй.....	202
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДОВ ТИТАНА ЦИРКОНИЯ	
Ли Цзе, С.В. Матренин.....	204
ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ MgAl ₂ O ₄ , АКТИВИРОВАННАЯ ИОНАМИ ДИСПРОЗИЯ ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ	
Линь Чаолу, Валиев Д. Т.....	206
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ	
Липеев А.В., Лысова А.В., Николаев И.О., Коростелева Е.Н.....	209
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ NSA И SUPER C45	
Литовченко Н.А., Сорокина Л.И., Рязанов Р.М., Лебедев Е.А.....	212
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ	
Брусенцева Т.А., Лукин С.Э.....	215
ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗВИТОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ	
Лулицкая Ю.А., Захарьевич Д.А., Филоненко Е.М., Ярошенко Ф.А.....	219

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА МАГНИЯ НЕЗАМЕНИМЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Тараванов М.А., Леонтьев П.С.....	220
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СМЕСИ ПОРОШКОВ Fe И Ti НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО МАТЕРИАЛА Мань Дээр, Мячин Ю.В.....	222
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА Мельник Е.Ю., Зиновьев А.Л., Полетыкина Е. Я., Большасов Е.Н.....	225
ТЕКСТИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ЭКГ Мензелинцев В.А., Фаткуллин М.И., Шеремет Е.С., Родригес Р.....	228
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ SiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ НА ОСНОВЕ БИОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Миткина П.И., Писарцева А.И., Арефьева О.Д., Васильева М.С.....	230
ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА НАНОЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ МОНОКЛИННОГО ОКСИДА ИТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ Нашивочников А.А., Костюков А.И.....	232
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО НИТИНОЛА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ Никифоров Г.А., Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В.....	235
DEVELOPMENT OF MULTICOMPONENT HYBRID POWDERS BASED ON TITANIUM AND NIOBIUM CARBIDES Okulov A.V., Bezborodova O.D., Kazantseva N.V., Iusupova O.S.....	237
МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ КОМПОЗИТА 06X18H9T-25%BrAMц9-2, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ АДДИТИВНЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ Панфилов А.О., Чумаевский А.В., Воронцов А.В., Зыкова А.П.....	239
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СПЛАВА UDIMET500 НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BrAMц9-2 ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ Панфилов А.О., Чумаевский А.В., Гурьянов Д.А., Воронцов А.В., Зыкова А.П.....	241
ГИБРИДНЫЕ СКЭФФОЛДЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ) И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА С УЛУЧШЕННЫМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ОТКЛИКОМ Парий И., Чернозем Р.В., Сурменова М.А., Сурменев Р.А.....	243
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ ВО ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТИ Перевалов А.В., Бердюгин А.И., Бадьин А.В.....	245
ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР Поваляев П.В., Пак А.Я., Францина Е.В., Аркаченкова В.В.....	248

ДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Al-SNO ₂ : ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ Подурец А.А., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Вознесенский М.А.....	251
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ 3D-ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ: ОСНОВНОЙ ВЛИЯЮЩИЙ ФАКТОР И ПУТИ ЕГО РЕГУЛИРОВАНИЯ Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М., Вознесенский М.А.....	253
НАНОЧАСТИЦЫ Fe-SNO ₂ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД: ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И БИОТЕСТИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ Подурец А.А., Емельянова М.С., Чистякова Л.В., Осмоловская О.М.....	255
БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МАГНИЯ: РАЗРАБОТКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ Редько Н.А., Дробышев А.Ю., Комиссаров А.А., Гурганцова З.М.	257
ПРИМЕНЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПВА-ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ Румянцева Д.Е., Трифонова И.П., Бурмистров В.А.....	260
ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ Сафонов А.Н., Корниенко П.В.....	262
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Au-Ti, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ Семейкина Д.Д., Клименов В.А., Стрелкова И.Л., Химич М.А.....	264
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО ГИДРОГЕЛЯ С ВЗАИМОПРОНИКАЮЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТЬЮ НА ОСНОВЕ ФИБРИНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ (ПИЛОТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ) Сенокосова Е.А., Резвова М.А., Глушкова Т.В., Матвеева В.Г.....	267
ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ Смирнова П.В., Смирнов И.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С.....	270
СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОКСОРУБИЦИНА И ВОРИНОСТАТА В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ Сокол М.Б., Моллаева М.Р., Гуляев И.А., Никольская Е.Д.....	272
ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ TiO ₂ -CuO _x С УПРАВЛЯЕМОЙ ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ Сорокина Л.И., Лазаренко П.И., Дубков С.В., Громов Д.Г.....	274
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СЕРДЕЧНО СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА Стребкова Е.Н., Мельник Е.Ю., Больбасов Е.Н.....	277

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ДВОЙНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ Сухова М.Р., Шмаков В.В., Буяков А.С., Буякова С.П.....	280
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO ₂ НА НАНОНИТЯХ TiO ₂ Тарасов А.М., Дубков С.В., Громов Д.Г.....	283
КОМПОЗИТНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ, ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА, ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГНОЙНЫХ РАН Твердохлебова Т.С., Антипина Л.С.....	285
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ Тюбаева П.М., Ольхов А.А., Попов А.А.....	288
DEVELOPMENT OF CHITOSAN NANOPARTICLES FOR ANTI-CANCER DRUG DELIVERY SYSTEMS Fatkullina L.A., Shmelev M.E., Silant'ev V.E., Kumeiko V.V.....	290
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТКАНЕВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ТРОФИЧЕСКИХ И ДИАБЕТИЧЕСКИХ ПОРАЖЕНИЙ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Комлев В.С.....	293
БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ СОСУДИСТЫЙ ПРОТЕЗ МАЛОГО ДИАМЕТРА С АТРОМБОГЕННЫМ И ПРОТИВОМИКРОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ: РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТИРОВАНИЯ IN VITRO Ханова М.Ю., Антонова Л.В., Кривкина Е.О., Барбараш Л.С.....	296
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ТРЕЙСЕРОВ НА РЕОЛОГИЮ БУРОВОГО РАСТВОРА НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ Хмельницкий В.В., Алькалтани Х.С., Соловьева В.А.....	299
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД КРУПНОСЕРИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНЫХ НАНОЛЕНТ Чан Туан Хоанг, Мухаммад Авайс Аслам, Шеремет Е., Рауль Д. Родригес.....	302
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВОГО ЛАКА ОТ КОРРОЗИИ СТАЛИ СТ3 Лянси Чэнь, Шевченко И.Н.....	303
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПТФЭ И ВДФ-ТеФЭ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ПОЛОСТИ РТА Чернова У. В., Бельбасов Е. Н.....	306
СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ (Zr,Hf,Nb,Ti)C Ван Д., Шэнь Ю, Дедова Е.С., Буякова С.П.....	307
ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРОШКОВ ПОЛИКАПРОЛАКТОН/ГИДРОКСИАПТИТ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОСТЕОИМПЛАНТАТОВ Юрманов В.А., Дубиненко Г.Е., Твердохлебов С.И.....	308

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМ ZrO ₂ (MEXOY) НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКАНИЯ Ян Сяо, Бурлаченко А. Г., Буякова С.П.....	311
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОСЛОЙНОГО СПЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ Ян Юйси, Зенин. Б.С.....	314
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТОГО МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА Ti/ZrB ₂ - SiC Дегтярева Е.В., Мирова Е.С., Буякова С.П.....	316

СЕКЦИЯ 3. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАБОТКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ВТОРЫХ ФАЗ В НИЗКОЛЕГИРОВАННОМ МЕДНОМ СПЛАВЕ Cu-Cr-Zr Бодякова А.И., Ткачев М.С.....	320
ТЕХНОЛОГИЯ БРОМИРОВАНИЯ ПОРОШКА СВМПЭ Борисова Р.В., Охлопкова А.А., Охлопкова Т.А.....	322
ТРЕХМЕРНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ Бородина Н.Ю., Гальченко Н.К., Колесникова К.А.....	324
НАНЕСЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ СКАФФОЛДЫ ИЗ ПОЛИКАПРОЛАТОНА Бочаров В.С., Дубиненко Г.Е., Твердохлебов С.И.....	327
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТ Будникова Ю.Б., Васильева М.С., Курявый В.Г.....	330
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР НА ОБРАЗЦАХ ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ Васильев М.Д., Суворов А.Р., Рудь Д.А., Синев Д.А.	333
ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ Васильева Е.Д., Иванов А.Н., Лебедев М.П.....	336
ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al-Mg МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКА WC Васильева М.П.....	339
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦИНК СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ Верзунова К.Н., Грязнов А.П., Мотова Г.В., Твердохлебов С.И.....	341
АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ БЕЛКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ ЭНДОТЕЛИАЛЬНЫХ КЛЕТОК Великанова Е.А., Сенокосова Е.А., Матвеева В.Г.....	344

НАНЕСЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ Галлямова Р.Ф., Сафиуллин Р.Л., Докичев В.А., Мусин Ф.Ф.....	347
ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ХОДЕ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА АТМОСФЕРНУЮ КОРРОЗИЮ Герасименко М.С., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М.....	349
ВНЕДРЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПЭО- ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8 Имшинецкий И.М., Кашепа В.В., Надараиа К.В., Машталяр Д.В.....	353
АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiCrN, НАПЫЛЕННЫХ НА АЗОТИРОВАННУЮ СТАЛЬ Х12МФ С НИТРИДНЫМ СЛОЕМ И БЕЗ НЕГО Леонов А.А., Денисова Ю.А., Денисов В.В.....	355
ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ РОЛЬ КОНТЕЙНЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ Лучин А.В.....	358
ЛАЗЕРНОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КИПЕНИИ Малахов И.П., Сердюков В.С, Владыко И.В., Старинский С.В.....	360
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ CH ₄ /N ₂ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК Митулинский А.С., Гайдайчук А.В., Линник, С.А. Зенкин С.П.....	363
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ Новикова А.С., Иванов Ю.Ф.....	364
ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА Пяткова М.А., Плешкова А.И., Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М.....	366
ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ МЕТОДОМ АДДИТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ Розанов К.А., Егорова К.А., Синев Д.А.....	369
УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Fe-Cr-C ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ Раскошный С.Ю., Дампилон Б.В., Гальченко Н.К., Колесникова. К.А.....	372
ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Сапаров Д.С.....	374
ПЛАКИРОВАНИЕ СУДОСТРОИТЕЛЬНОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКОЙ Стилинский Я.С., Чернов И.А., Пимонов А.К.....	378

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг5 ПОСЛЕ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ С ВВЕДЕННЫМ ПОРОШКОМ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ZrW_2O_8 Судариков А.В., Чумаевский А.В., Княжев Е.О., Колубаев Е.А.....	381
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ Тун Лилинь, Зенин Б.С.....	383
ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ZrB_2 ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ Федянин Н.Е., Шмаков В.В., Фотин И.А, Буякова С.П.	384
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТР КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-SI С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ Шлярова Ю.А., Загуляев Д.В., Шляров В.В., Громов В.Е.....	387
PROTECTIVE COATINGS AS ACCIDENT TOLERANCE CONCEPTS AND THEIR IMPACT ON NEUTRONIC PERFORMANCE: A REVIEW Khelifa R.H., Nikitenkov N.N.....	389
CHROMIUM CARBIDE COATINGS FOR INNER-SIDE FUEL CLADDING PROTECTION: A REACTOR PHYSICS - BASED PERFORMANCE ANALYSIS Khelifa R.H., Nikitenkov N.N.....	390

СЕКЦИЯ 1

ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА FeMnCrNiCo,
ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ АЗОТА**

Д.О. АСТАПОВ¹, К.А. РЕУНОВА², Д.Ю. ГУРТОВА¹, Е.Г. АСТАФУРОВА²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: denis.0612@mail.ru

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) относятся к сплавам, состоящим из пяти и более компонентов, находящихся в эквиатомном соотношении или в диапазоне концентраций от 5 до 35 ат. %, и характеризующимся отсутствием одного определенного базового компонента [1]. Высокий интерес ученых к таким сплавам связан с рядом привлекательных свойств, проявляющихся у ВЭСов: жаропрочность, значительная износостойкость, пластичность, а также вязкий характер разрушения вплоть до криогенных температур испытания [2]. Поскольку процессы фазообразования и механизмы формирования физико-механических свойств существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах, ВЭСы выделены в самостоятельную группу материалов. Одним из наиболее изучаемых и перспективных высокоэнтропийных сплавов является сплав FeMnCrNiCo (сплав Кантора), обладающий привлекательными механическими свойствами в области низких температур испытания [1, 2, 3]. Однако сплав Кантора отличается относительно невысокими прочностными характеристиками при высоких температурах испытания: величина предела текучести при $T = 297$ К составляет порядка 200 МПа [2, 3]. Легирование неметаллическими элементами (азот, углерод) является одним из перспективных способов улучшения механических свойств ГЦК-сплавов путем формирования твердых растворов внедрения [2]. Кроме этого, недостаточно изучен вопрос о механизмах разрушения сплава FeMnCrNiCo, легированного атомами азота, при различных температурах испытания. Изучение и подробное описание данных явлений поможет разрабатывать новые конструкционные материалы, отвечающие требованиям современной промышленности.

В настоящем исследовании были выбраны высокоэнтропийные сплавы следующего химического состава: 20Fe-20Mn-20Cr-20Ni-20Co (ат. %) (ВЭС-0N), 19,7Fe-20Mn-20Cr-19,9Ni-19Co-1,4N (ВЭС-1,4N) и 20,4Fe-20,4Mn-20,3Cr-20,3Ni-17,0Co-1,6N (ВЭС-1,6N). Слитки сплавов были выплавлены в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона. Методами оптической (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА) и одноосного статического растяжения при температурах испытания 77 К и 297 К были изучены микроструктура, фазовый состав, механические свойства и механизм разрушения сплава FeMnCrNiCo, легированного азотом с концентрацией 1,4 и 1,6 ат. %.

Методом РСА установлено, что все сплавы имеют однофазную структуру с ГЦК-кристаллической решеткой: никаких иных фаз, кроме аустенитной, обнаружено не было. Экспериментально показано, что легирование азотом способствует увеличению параметра кристаллической решетки сплава Кантора a : от $a = 3,593$ Å в случае сплава ВЭС-0N до $a = 3,608$ Å и $a = 3,609$ Å для сплавов ВЭС-1,4N и ВЭС-1,6N, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о формировании твердого раствора внедрения в аустенитной фазе при легировании сплава Кантора атомами азота. Методом ОМ было показано, что все исследуемые сплавы характеризуются дендритной микроструктурой. Легирование исходного сплава ВЭС-0N атомами азота способствует частичному растворению дендритов, однако полностью исключить микроликвации в сплаве не удастся.

Экспериментально было показано, что исходный литой сплав FeMnCrNiCo обладает хорошим запасом пластичности как при криогенной, так и при комнатной температуре

испытания. Удлинение до разрушения δ при температуре испытания $T = 77$ К достигает 81 %, а при $T = 297$ К – 53 %. Для литого сплава ВЭС-0N максимальное значение величины предела текучести $\sigma_{0,2}$ и предела прочности σ_B наблюдаются при $T = 77$ К испытания: 343 МПа и 767 МПа, соответственно, – при комнатной температуре испытания значения физико-механических характеристик примерно в два раза меньше ($\sigma_{0,2} = 185$ МПа, $\sigma_B = 453$ МПа).

Установлено, что легирование азотом сплава Кантора приводит к увеличению свойств при $T=77$ К и 297 К: так, $\sigma_{0,2} = 677$ МПа, а $\sigma_B = 860$ МПа при температуре жидкого азота в случае сплава ВЭС-1,4N. Однако при температуре испытания $T = 77$ К образцы сплавов ВЭС-1,4N и ВЭС-1,6N разрушались после незначительной деформации: величина δ достигала 1-15 %. В это же время при комнатной температуре испытания величина δ в них достигает 30-63 %, соответственно.

Результаты анализа СЭМ-изображений структуры поверхностей разрушения образцов, полученных после испытания на растяжение, демонстрируют, что литые сплавы ВЭС-0N и ВЭС-1,4N при комнатной температуре испытания разрушаются транскристаллитно вязко с образованием многочисленных ямок излома на поверхностях разрушения. Вязкое разрушение также наблюдается у сплава с максимальной концентрацией азота, однако на поверхности излома имеются вторичные интеркристаллитные трещины: их формирование обусловлено, предположительно, смачиванием межзеренных границ вторичной нитридной фазой, которая ослабляет границы зерен. Из-за невысоких деформирующих напряжений при $T = 297$ К в сплаве ВЭС-1,6N происходит релаксация напряжений у границ зерен за счет развития пластической деформации в теле зерна, что дает возможность сплаву испытывать значительную пластическую деформацию без преждевременного разрушения. При температуре испытания $T = 77$ К сплав ВЭС-0N разрушается транскристаллитно вязко. Подобное поведение сплава Кантора при криогенных температурах связано с изменением механизма деформации от дислокационного скольжения к комплексному механизму деформации, включающему дислокационное скольжение и механическое двойникование. Это способствует росту деформационного упрочнения и увеличению пластичности сплава FeMnCrNiCo. В азотосодержащих сплавах ВЭС-1,4N и ВЭС-1,6N при $T=77$ К механизм разрушения является смешанным: преобладает хрупкий интеркристаллитный механизм разрушения из-за сложности аккомодации напряжений у границ зерен (смоченных нитридной фазой или содержащих сегрегации) и передачи сдвига через границы. В результате этого наблюдается тенденция к низкотемпературному охрупчиванию литых азотосодержащих сплавов.

Таким образом, легирование литого высокоэнтропийного сплава FeMnCrNiCo азотом с разной атомной концентрацией способствует формированию однофазного твердого раствора на основе ГЦК-кристаллической структуры и улучшению механических характеристик исходного сплава. При $T = 77$ К, несмотря на значительное увеличение предела текучести, азотосодержащие сплавы обладают невысокими значениями пластичности. Кроме этого, при криогенной температуре испытания азотосодержащие сплавы разрушаются преимущественно хрупко по границам зерен, что вызвано сегрегацией основных элементов у границ зерен в сплаве ВЭС-1,4N и смачиванием границ зерен вторичной нитридной фазой в сплаве ВЭС-1,6N.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-19-00261).

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. – № 375–377. – С. 213–218.

2. M.V. Klimova, D.G. Shaysultanov, A.O. Semenyuk, S.V. Zherebtsov, G.A. Salishev, N.D. Stepanov Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy at room and cryogenic temperatures // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 849. – P. 156633.
3. Otto F., Dlouhyr A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy // Acta Mater. – 2013. – V. 61. – P. 5743-5755.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT35 ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРОВОЛОКИ

Э.К. АЛЕКСАНДРОВСКИЙ¹, И.П. МИШИН², Е.В. НАЙДЕНКИН², О.В. ЗАБУДЧЕНКО²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: eka8@tpu.ru

Титановые сплавы на основе β -фазы благодаря высоким удельным прочностным и усталостным характеристикам, а также высокой коррозионной стойкости представляют большой научный и практический интерес. [1,2]. По прогнозу научно-технологического развития России до 2030 г. перспективными рынками являются техника и инфраструктура связанные с космическим, авиационным и автотранспортным сектором экономики. Инновационными продуктами будут новые типы высокопрочных и лёгких материалов, которые возможно создать на основе наноструктурированных титановых сплавов [3]. Данные сплавы обладают высокой способностью к формации при низких температурах, что позволяет подвергать их холодной обработке давлением. Это может быть важно при производстве проволоки и прутков из титановых сплавов с высокими прочностными характеристиками. Известно, что проволоку из $\alpha+\beta$ -титановых сплавов производят методом горячей экструзии [1], что приводит к ее окислению и снижению пластичности [6]. В случае псевдо- β -титановых сплавов такое окисление в результате старения на воздухе приводило к одновременному снижению как пластичности, так и прочности сплава [7]. В связи с этим представляет интерес изучение возможности получения высокопрочной проволоки из титанового сплава преимущественно в условиях холодной деформации прокаткой. В данной работе изучена эволюция структуры, механических свойств Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr-1Mo-1Zr (сплав VT35) в процессе получения проволоки.

Исследования проводили на псевдо- β -титановом сплаве состава: Ti-14,5V-2,7Al-2,8Sn-2,8Cr-1,0Mo-0,9Zr ближайший зарубежный аналог сплав Ti 15333 (США). Предел прочности и пластичность промышленной поставки были 800 МПа и 20% соответственно. Комбинированная механическая обработка проводилась горячей радиально сдвиговой прокаткой (РСП) с предварительным нагревом до 850 °С и закалкой в воде с последующей прокаткой на стане с ручьевыми вальцами при комнатной температуре [7]. В результате многоступенчатой прокатки получена проволока сечением 1,5x1,5 мм² с коэффициентом вытяжки $k \sim 560$ (накопленная истинная логарифмическая деформация $e \sim 6.3$).

Рентгеноструктурные исследования показали, что с увеличением степени деформации наблюдается снижение размеров области когерентного рассеяния, сохранение 100-% β -фазы, при этом идёт рост текстуры (110).

Рассчитанная величина плотности дислокаций [8] с ростом степени деформации существенно возрастает с $1,5 \cdot 10^9$ см⁻² до $7,7 \cdot 10^{10}$ см⁻². Помимо этого, в сплаве с ростом деформации наблюдается непрерывное увеличение параметра решетки. Такое изменение

можно было бы связать с развитием мартенситного (β - α) фазового превращения, которое сопровождается перераспределением легирующих элементов.

Изучение механических свойств показало, что с увеличением степени деформации в сплаве наблюдается повышение прочностных характеристик с соответствующим снижением пластичности по сравнению с исходным состоянием за исключением деформации РСП. В этом случае прочностные характеристики практически не изменяются, а пластичность даже растет. Это может быть связано с высокой температурой РСП, что приводит, несмотря на увеличение вытянутости зерен и плотности дислокаций, к формированию более равновесных границ зерен, обеспечивающих аккомодацию (релаксацию) дислокаций при растяжении.

Испытания на растяжение проволоки показало, что, благодаря сформированной в результате прокатки полосовой структуре, в ней наблюдаются высокие прочностные характеристики ($\sigma_{\text{в}}=1320$ МПа), при сохранении удовлетворительной пластичности (6 %). Достигнутая прочность существенно превышает наблюдаемые величины в случае проволоки из $\alpha+\beta$ титанового сплава [9], а также из β титанового сплава [10].

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии в исследуемом сплаве наблюдается формирование полосовой фрагментированной структуры. Комбинированная прокатка приводит к уменьшению средней толщины зерен, вытянутых вдоль направления прокатки с 400 мкм до 41 нм. На ПЭМ-снимках продемонстрирована ориентация и размер вытянутых зёрен после комбинированной прокатки, рисунок 1.

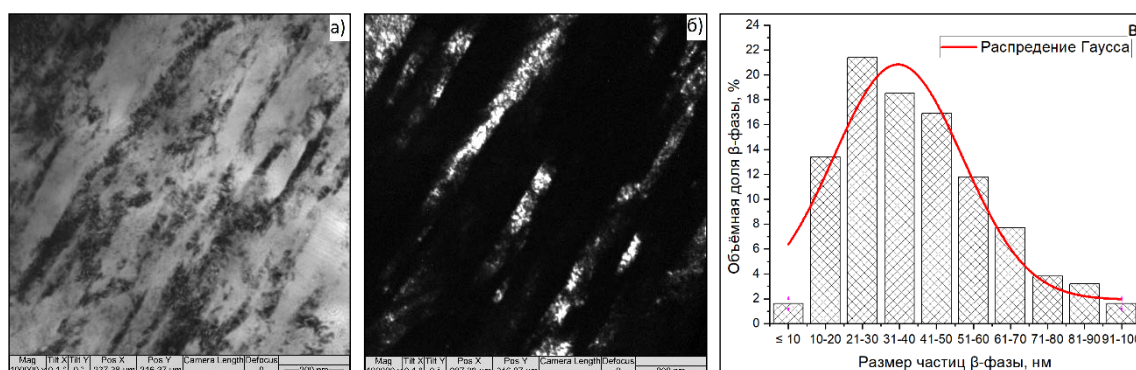


Рисунок 1 – ПЭМ-снимки после комбинированной прокатки: а) светлопольный; б) темнопольный; в) диаграмма нормального распределения размера β -фазы

Таким образом, проведенные исследования показали, что РСП в сочетании с ручьевой прокаткой до степени деформации $\epsilon \sim 6.3$ приводит к формированию в ВТ35 полосовой фрагментированной структуры средней толщиной 41 нм. В результате получена проволока из β -титанового сплава с высоким пределом прочности (1320 МПа) и удовлетворительной пластичностью (6 %).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-19-00033).

Список литературы

1. Lütjering G., Williams J.C., (Springer, Berlin, Heidelberg, 2007).
2. Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Изотова А.Ю., Анташев В.Г. Перспективы разработки новых титановых сплавов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение». – 2011. – С. 60 – 67.
3. Прогноз научно-технологического развития России: 2030 / под ред. Л.М. Гохберга Москва: Министерство образования и науки Российской Федерации, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2014. – 244 с. – ISBN 978-5-906737-01-4.

4. Mouritz A.P., Woodhead, Publishing in Materials, (2012).
5. Weiss I., Semiatin S.L., Mater. Sci. Eng. A, 243, p. 46, (1998).
6. Ivasishin O.M., Teliovich R.V., Mater. Sci. Eng. A, 263, p. 142, (1999).
7. Naydenkin E.V., Mishin I.P., Ratochka I.V., Lykova O.N., Zabudchenko O.V. Mater. Sci. Eng. A., 769, p. 138495, (2020).
8. Williamson G.K. and Smallman R.E. Phil. Mag., 34, p. 1, (1956).
9. Hwang Y.M., Kuo G.W., Liu H.H., Proc. Man., 15, p. 294, (2018).
10. Chang H.P., Tseng Y.C., Kao. J. Med. Sci., 34, p. 202, (2018).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛАСТИН ПРИ УДАРЕ

С.П. БАТУЕВ, П.А. РАДЧЕНКО, А.В. РАДЧЕНКО

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: spbatuev@gmail.com

Современные противоударные средства защиты представляют собой слоистую конструкцию из нескольких материалов. Одним из материалов, широко используемых в защитных конструкциях, является высокотвердая керамика. Наиболее широкое применение в противоударных конструкциях получили карбид бора (B_4C), карбид кремния (SiC), оксид алюминия (Al_2O_3). Керамические материалы имеют низкую плотность, высокие твердость, модуль упругости и прочность на сжатие. В тоже время керамика обладает низкой трещиностойкостью и прочностью на растяжение. Керамика располагается на фронтальной поверхности защитной конструкции, на подложке, которая обеспечивает защиту от фрагментов керамики и ударника. В качестве подложки используются пластичные металлические сплавы, полимерные материалы, композиты на основе углепластиков или органопластиков. Исследованию свойств высокотвердой керамики посвящено много экспериментальных, теоретических и численных работ, как российских, так и зарубежных исследователей, среди них можно отметить работы [1–4].

В нашей работе численно моделируется взаимодействие стального ударника (область D_1) с трехслойной преградой, рисунок 1. Материал верхнего слоя преграды – карбид бора (область D_2), последующие слои (области D_3 и D_4) состоят из алюминиевого сплава Д16Т и композиционного анизотропного материала (органопластик). Ударник взаимодействует с преградой с начальной скоростью v_0 под углом α (угол между продольной осью ударника и нормалью n к преграде). В начальный момент времени $t=0$ направление вектора скорости совпадает с продольной осью ударника. Рассмотрен диапазон скоростей взаимодействия 400–1000 м/с и углов встречи 0–70°. На контактных поверхностях между ударником и преградой реализованы условия скольжения без трения, на контактных поверхностях между слоями преграды – условия «слипания».

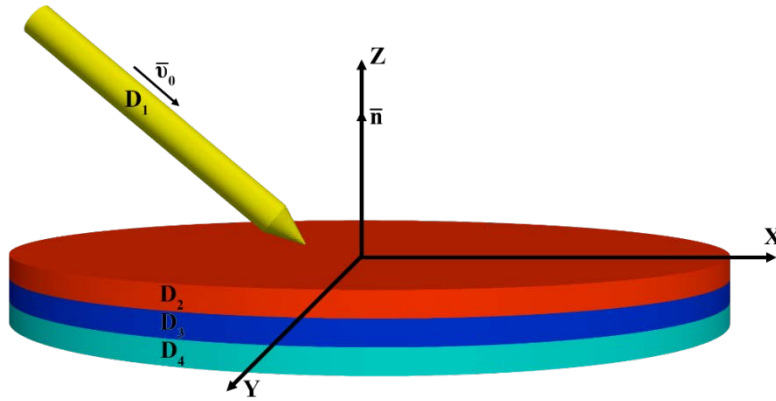


Рисунок 1 – Постановка задачи

Моделирование проводится в полной трехмерной постановке [5]. Поведение металлического слоя преграды и материала ударника описывается упругопластической моделью [5]. В качестве критерия разрушения материалов ударника и металлического слоя преграды принимается предельная величина интенсивности пластических деформаций [5–6]:

$$e_u = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{3T_2 - T_1^2},$$

где T_1, T_2 – первый и второй инварианты тензора деформаций.

Поведение керамики В4С описывалось упруг-хрупкой пластичной средой, хрупко разрушающейся при растяжении. Шаровая часть тензора напряжений (давление) определялась соотношением [7]

$$P = \left[\exp\left(4b \frac{V_0 - V}{V_0}\right) - 1 \right] \frac{\rho_0 c_0^2}{4b}$$

где ρ_0 – начальная плотность, c_0 и b – коэффициенты ударной адиабаты $D = c_0 + bu_m$, u_m – массовая скорость, V_0 и V – начальный и текущий удельные объемы. Уравнение ударной адиабаты оксида бора взято из работы [3], прочностные характеристики из [1–2]. В качестве критерия разрушения оксида бора предлагается тензорно-полиномиальный критерий Хоффмана [8], учитывающий различия пределов прочности при сжатии и растяжении.

Поведение анизотропного композита описывалось в рамках модели хрупкоразрушающегося ортотропного материала [9]. До разрушения компоненты тензора напряжений в материале преграды определялись из соотношений обобщенного закона Гука, записанного в терминах скоростей деформаций:

$$\dot{\sigma}^{ij} = C^{ijkl} e_{kl},$$

где σ^{ij} – контравариантные компоненты тензора напряжений; C^{ijkl} – упругие постоянные, которые можно выразить через технические характеристики материала: модули Юнга E_i вдоль трех осей симметрии и коэффициенты Пуассона ν_{ij} ; точка над символом означает производную по времени. Моделирование разрушения органопластика проводится в рамках феноменологического подхода [9]. В качестве критерия прочности использовался тензорно-полиномиальный критерий Цзя–Ву [10]:

$$f(\sigma^{ij}) = F_{ij} \sigma^{ij} + F_{ijkl} \sigma^{ij} \sigma^{kl} + \dots = 1, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3.$$

Здесь F_{ij} и F_{ijkl} являются компонентами тензоров 2-го и 4-го ранга соответственно, и подчиняются следующим законам преобразования: $F'_{ab} = F_{ij} q_{ia} q_{jb}$, $F'_{abcd} = F_{ijkl} q_{ia} q_{jb} q_{kc} q_{ld}$, где q_{ij} – косинус угла между соответствующими осями.

Компоненты тензора в квадратичной форме определяются по следующим соотношениям:

$$F_{ii} = \frac{1}{X_{ii}} - \frac{1}{X'_{ii}}, F_{iii} = \frac{1}{X_{ii}X'_{ii}}; F_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{X_{ij}} - \frac{1}{X'_{ij}} \right), F_{ijj} = \frac{1}{4X_{ij}X'_{ij}}, \text{ при } i \neq j,$$

где X_{ii} , X'_{ii} – пределы прочности при растяжении и при сжатии в направлении i ; X_{ij} , X'_{ij} – пределы прочности при сдвиге в двух противоположных направлениях при $i \neq j$.

Достоинствами критерия разрушения Цая–Ву являются: максимальная простота оперирования, учет прочностных параметров на растяжение и сжатие в одном уравнении при построении поверхности прочности. Другая особенность критерия разрушения Цая–Ву – зависимость компонент тензоров поверхности прочности от технических характеристик прочности. Следовательно, можно достичь любой необходимой точности описания путем последовательного включения членов высших степеней без пересчета постоянных, найденных в предыдущих вычислениях.

Моделирование проводится в трехмерной постановке методом конечных элементов с использованием авторского алгоритма и программного комплекса EFES [11], позволяющего моделировать фрагментацию взаимодействующих тел с образованием новых контактных и свободных поверхностей, эрозионное разрушение материалов. Адекватность математической модели и численного алгоритма подтверждается хорошим согласием экспериментальных и численных результатов [5, 6, 9].

Проведено сравнение результатов с экспериментальными и расчетными данными [1, 4], показавшее их хорошее согласование. Исследовано влияние формы головной части ударника на процесс взаимодействия и разрушения слоистой преграды. Изучено влияние последовательности расположения металлического и композитного слоя на защитные свойства преграды. Определены геометрические и кинематические параметры, при которых происходит рикошет ударника от преграды. Исследовано влияние ориентации осей симметрии ортотропного композита на ударно–волновую картину и разрушение слоистой преграды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-21-00407, <https://rscf.ru/project/22-21-00407/>.

Список литературы

1. Moynihan T.J., Chou S.-C., Mihalcin A.L. Application of the depth-of-penetration test methodology to characterize ceramics for personnel protection // Defence Technology. – 2000. – V. 15. – No. 6. – P. 829–836.
2. Савиных А.С., Гаркушин Г.В., Разоренов С.В. и др. Динамическая прочность реакционно-спеченной керамики карбида бора // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – № 6. – С. 77–82.
3. Молодец А.М., Гольшев А.А., Шахрай Д.В. Уравнения состояния и кривая плавления карбида бора в области высоких давлений ударного сжатия // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151. – № 3. – С. 550–557.
4. Kraus A.E., Kraus E.I., Shabalin I.I. Impact resistance of ceramics in a numerical experiment // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. – 2020. – V. 61. – No. 5. – P. 847–854.
5. Radchenko P.A., Batuev S.P., Radchenko A.V. Effect of projectile rotation on high-velocity impact fracture // Physical Mesomechanics. – 2022. – V. 25. – No. 2. – P. 119–128.
6. Radchenko P.A., Batuev S.P., Radchenko A.V. Numerical analysis of concrete fracture under shock-wave loading // Physical Mesomechanics. – 2021. – V. 24. – No. 1. – P. 40–45.
7. Канель Г.И., Щербань В.В. Пластическая деформация и откольное разрушение железа «Армко» в ударной волне // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т. 16. – № 4. – С. 93–103.

8. Hoffman O. The brittle strength of orthotropic materials // Journal of Composite Materials. – 1967. – V. 1. – No. 2. – P. 200–206.
9. Radchenko P.A., Radchenko A.V., Batuev S.P. (2022) Modeling the Destruction of an Anisotropic Composite Barrier in Interaction with Slender Strikers at an Angle // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2022. – V. 95. – No. 1. –P. 90–96.
10. Tsai S.W., Wu E.M. A general theory of strength for anisotropic materials // Journal of Composite materials. – 1971. – V. 5. – P. 58–80.
11. Радченко П.А., Батуев С.П., Радченко А.В. Трехмерное моделирование деформации и разрушения гетерогенных материалов и конструкций при динамических нагрузках (EFES 2.0) // Федеральная служба по интеллектуальной собственности. Государственная регистрация программы для ЭВМ. – № 2019664836 от 14.11.2019.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 1570, 1580 и 1590

И.Д. БАХТЕГАРЕЕВ¹, А.А. РАГАЗИН^{1,2}, В.Ю. АРЫШЕНСКИЙ^{1,2}, Е.В. АРЫШЕНСКИЙ¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

²АО «Арконик СМЗ»

E-mail: inzilbah@yandex.ru

Алюминиевые сплавы являются неотъемлемой частью в современном машиностроении из-за сочетания высокой пластичности, коррозионной стойкости и свариваемости с приемлемыми прочностными свойствами. Поэтому создание новых алюминиевых сплавов и разработка технологии их термической и термомеханической обработки является одним из приоритетных направлений современного материаловедения. Среди наиболее востребованных групп алюминиевых сплавов изучению которых посвящено много научных исследований являются алюминиевые сплавы с высоким содержанием магния и скандиевыми добавками. Учеными ВИЛС был создан алюминиевый сплав 1570 содержащий до 0,26 % Sc и 0,12 % циркония [1]. Однако данный сплав все равно остался весьма дорогостоящим, поэтому Компанией ООО «РУСАЛ» совместно с Сибирским Федеральным университетом был создан экономно легированный скандием алюминиевый сплав марки 1580 [2], однако некоторые его свойства более низкие, чем у сплава 1570 [3]. Для того чтобы достигнуть в экономно легированных скандием сплавах уровня механических свойств, уровня 1570 Самарскими учеными был разработан новый сплав 1590 с добавками Hf и Er [4]. Данные добавки улучшают эффект модификации литой структуры, а также повышение механических свойств нового сплава.

Целью данной статьи является изучить механические свойства сплавов 1580, 1590 как в литом состоянии, так и после термической обработки и сравнить их со свойствами сплава 1570 содержащего большее количество скандия.

В работе рассмотрено влияние термической обработки на механические свойства в алюминиевых сплавах с высоким содержанием магния и малыми добавками скандия 1570, 1580 и 1590 с химическим составом приведенные в таблице № 1. В сплавах изучено влияние температуры нагрева (в диапазоне 260 °С – 440 °С) времени выдержки (в диапазоне 2 – 100 часов) предел текучести, предел прочности и относительное удлинение исследуемых образцов в литом состоянии. Механические свойства определялись с помощью испытаний на одноосное растяжение в соответствии с ISO 6892-1.

Таблица 1 – Химический состав сплавов 1590, 1570, 1580

Сплав	Массовая доля элемента, %											
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Sc	Zr	Er	Hf
1590	0,04	0,07	0,01	0,41	5,57	0,01	0,22	0,01	0,141	0,102	0,109	0.051
1570	0,05	0,06	0,01	0,42	6,25	0,001	0,01	0,02	0,251	0,075	-	-
1580	0,08	0,13	0,08	0,58	5,28	0,13	0,02	0,03	0,13	0,098	-	-

На всех полученных образцах было проведено изучение микроструктуры на наличие и распределение β фазы Al_3Mg_2 методами оптической металлографии с увеличением в 50 раз. В литом состоянии в сплаве 1570 наблюдается достаточно большое количество β фазы по границам зерен. В сплаве 1580 её количество несколько меньше чем в 1570 что объясняется меньшим количеством магния. В сплаве 1590 присутствует лишь несколько крупных интерметаллидов, принадлежавших к β фазе. После 48-часовой выдержки при температуре $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ количество β фазы в сплаве 1570 возрастает, и она появляется не только на границах, но и внутри зерен. В сплаве 1580 её количество так же увеличивается выделения на границах становятся более плотными, а сама β фаза появляется непосредственно внутри зерен. В сплаве 1590 её количество так же несколько возрастает появляются небольшие строчечные выделения на границах зерен. При нагреве до $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержки в течении 48 часов во всех сплавах присутствуют только крупные интерметаллидные частицы β фазы.

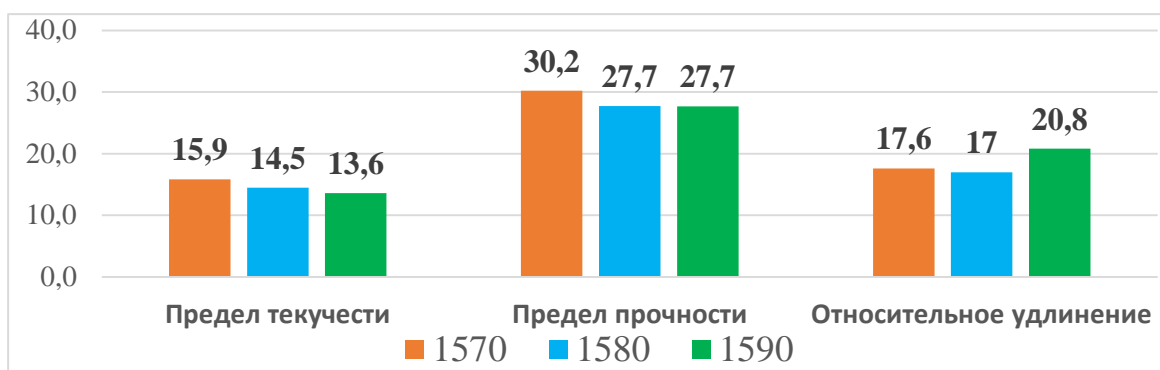


Рисунок 1 - Механические свойства сплавов 1570, 1580 и 1590 в литом состоянии

В целом прочностные свойства в литом состоянии больше в сплаве 1570, больше чем в сплавах 1580 и 1590, что объясняется избытком магния, который увеличивает твердорастворное упрочнение. Пластичность выше в сплаве 1590, что объясняется малым содержанием в нем β фазы.

После 4 часов отжига при $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит заметный рост предела текучести и умеренный рост предела прочности, который, однако, не увеличивается в сплаве 1590. Все это говорит о начале выпадения упрочняющих частиц типа Al_3Sc . При дальнейшей выдержке предел текучести несколько вырастает в сплавах 1580 и 1590 и остается прежним в 1570. Предел прочности в 1570 снижается, в 1590 остается практически прежним, а в 1580 возрастает. Все это говорит о том, что в сплаве 1570 начинаются процессы коагуляции упрочняющихся частиц, а в 1590 и 1580 они продолжают выпадать из пересыщенного твердого раствора. Пластичность падает у всех сплавов, т.к. при такой температуре сложно растворить основные крупные неравновесные интерметаллиды и происходит активное образование β фазы.

После четырех часов отжига при $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит рост предела текучести, который для сплава 1590 более значительный, чем при аналогичной выдержке при $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того

растет и предел прочности и если для сплавов 1570 и 1580 его значения в целом близки тем что наблюдается при аналогичной с температурой 260 °С времени выдержки, то в сплава 1590 это показатель значительно растет. Это показывает, что в 1590 при данной температуре распад твердого раствора значительно активизируется. Дальнейшая выдержка (рис 2.б) несколько снижает предел текучести в сплавах 1590 и 1570, в то время как в сплаве 1580 он остаётся практически не изменен. Предел прочности в сплавах 1590 и 1580 немного повышается в то время, как в сплаве 1570 он падает. Таким образом в сплаве 1570 происходит активная коагуляция в то время, как частицы в 1590 и 1580 гораздо более термостабильны. Следует отметить гораздо более высокую пластичность, что связано с большей температурой отжига, при которой образование β фазы менее интенсивно. Время выдержки при данной температуре нагрева не оказывает существенного влияния на пластические свойства.

При нагреве до 440 °С в течении четырех часов во всех сплавах существенно возрастает предел текучести. Предел прочности так же существенно растет во всех трех сплавах. Это свидетельствует об интенсивном формировании упрочняющих частиц типа Al₃Sc. При последующей выдержке предел текучести уменьшается у всех трех сплавов, а предел прочности у 1570, это свидетельствует о начале процессов коагуляции который особенно интенсивно происходит в сплаве 1570. Отметим, что прочностные свойства 1570 ниже после термообработки ниже, чем в сплавах 1580 и 1590.

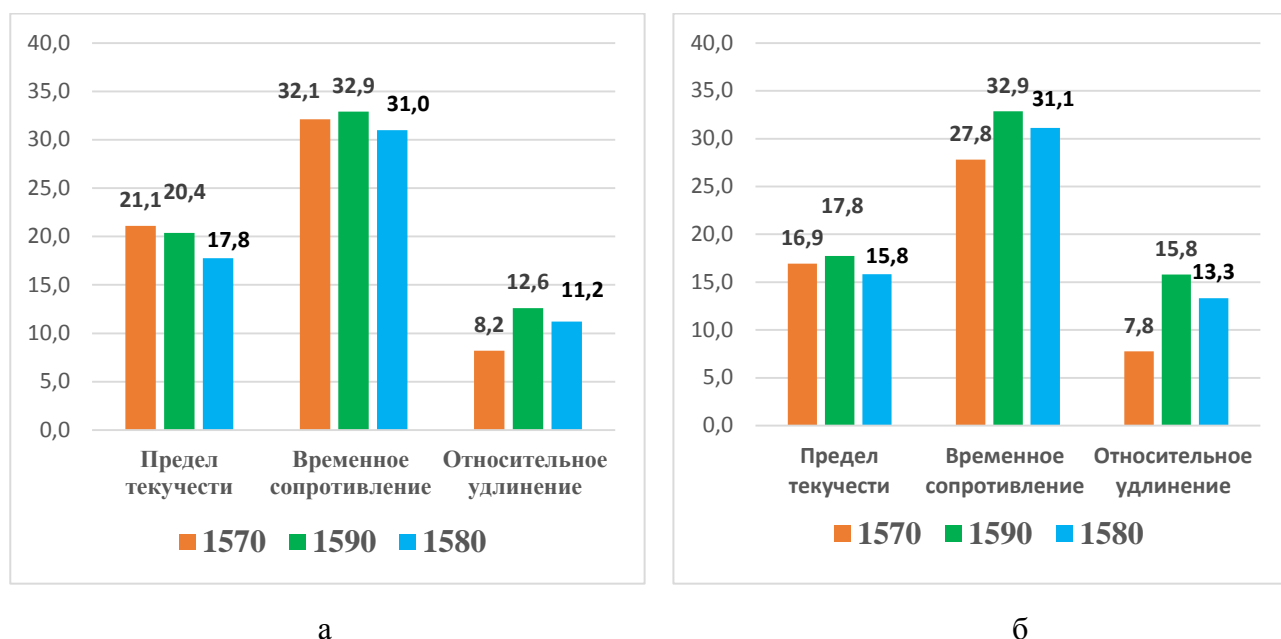


Рисунок 2 - Механические свойства сплавов (а) – после 4 часов (б) после 48 часов выдержки при температуре 440 °С 1570, 1580 и 1590

Исследования показали, что в литом состоянии сплав 1570 в целом обладает большим пределом прочности, что свидетельствует о более обильном выпадении частиц Al₃Sc. Так же 1570 в целом обладает более высоким пределом текучести чем 1590 и особенно 1580. В тоже время при большинстве температурных режимов обработки предел прочности выше у сплавов 1580 и 1590. Необходимо отметить, что в сплаве 1570 предел прочности в холоднокатаном состоянии всегда выше, чем в 1580 [2]. Основное объяснение в том, что наночастицы частицы показывают наибольший упрочняющий эффект при взаимодействии с дислокациями [5]. В гомогенизированном состоянии дислокаций значительно меньше и частицы не так сильно взаимодействуют, как в холоднокатанном состоянии. Поэтому эффект

упрочнения вызываемого наночастицами проявляется в сплаве 1570 именно в холоднокатанном состоянии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-19-00810

Список литературы

1. А.с. 704266 СССР. Сплав на основе алюминия / Дриц М.Е., Торопова Л.С., Быков Ю.Г., Елагин В.И., Филатов Ю.А., Захаров В.В., Золоторевский Ю.С., Макаров А.Г. 1979.
2. ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. – Введ. 01.09.2019. – М.: Стандартинформ, 2019
3. Соседков С.М., Дриц А.М., Арышенский В.Ю. Яшин В.В. Деформационное упрочнение плит из сплавов 1565ч, АМг6, 01570 и 1580 при холодной прокатке //Технология легких сплавов. 2020. №. 1. С. 39-43.
4. Патент N 2726520 Российская Федерация, МПК C22C 21/06 (2006.01), C22C 21/06 (2020.01). Свариваемый термически не упрочняемый сплав на основе системы Al-Mg: N 2019127818: заявл. 03.09.2019: опубликовано 14.07.2020 / Дриц А.М., Арышенский В.Ю., Арышенский Е.В., Захаров В.В.; заявитель Самарский университет. — 6 с. : ил. — Текст : непосредственный.
5. Fuller C. B., Seidman D. N., Dunand D. C. Mechanical properties of Al (Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures //Acta materialia. – 2003. – Т. 51. – №. 16. – С. 4803-4814.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ АНОДНОГО БЛОКА ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА ПРИ НАГРЕВЕ

К.В. ВИК, П.А. РАДЧЕНКО, А.В. РАДЧЕНКО, С.П. БАТУЕВ

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

E-mail: kvv@ispms.ru

Одним из наиболее востребованных элементов, во многих технологических процессах, является фтор. Это необходимый компонент в технологии разделения изотопов урана, при изготовлении ракетного топлива, для получения фторидов металлов и многое другое. В промышленных масштабах фтор получают путем электролиза расплавов кислых фторидов калия. Для обеспечения нормальных условий функционирования технологической линии по производству фтора необходимо соблюдать непрерывный режим работы электролизеров. Слабым местом в конструкции среднетемпературного электролизера традиционно считается коксовый (угольный) анод, на поверхности которого и образуется газообразный фтор. Имеется несколько причин, приводящих к уменьшению срока работы коксового анода. Наиболее существенными из них можно считать, так называемый, анодный эффект, когда наблюдается одновременный рост напряжения на электролизере и уменьшение силы тока, и тепловой эффект, при котором под действием высоких температур, более 100 °С, происходит разное реагирование на тепловое воздействие конструктивных элементов анодного блока, состоящих из различных материалов. Такие эффекты, с высокой степенью вероятности, могут приводить к разрушению анода и выводу электролизера из эксплуатации.

Долговечность анода зависит от качества используемых материалов и соблюдения всех этапов технологического процесса. В современном электрохимическом производстве фтора в качестве материала анодов используются пластины коксовые обожженные, изготавливаемые

на основе нефтяного пиролизного кокса и каменноугольного пека. Технология их производства включает приготовление шихты, формование, два обжига с промежуточной пропиткой пеком [1].

Различным аспектам, влияющим на работоспособность угольного анода, посвящен ряд работ [2-5] Зусайлова и В.Я. Баденикова. В [2] проведены исследования коррозионной стойкости угольных анодов и стальных образцов, имитирующих колокол, в лабораторном фторном электролизере на силу тока до 20 А. Работа [3] посвящена одной из основных проблем эксплуатации серийных фторных электролизеров разных конструкций - стабилизации качества материала анодов, качества технического фтора и оптимизации процесса электролиза. Показано, что разрушение анодов происходит в результате установки в один электролизёр анодов с материалом разного качества, механизм разрушения анодов в виде расколов и трещин коксовых пластин подобен разрушению образцов под действием тока в результате теплового удара (термического расширения). В [4, 5] отмечается, что эксплуатационные свойства и долговечность коксовых пластин определяются качеством исходного сырья, соблюдением технологических регламентов, однородностью распределения свойств по объему пластины.

В работе исследовано влияние распределения пористости в коксовой пластине на ее разрушение при нагреве до температур 110° и 180°, когда в качестве материала токопроводящих стержней используется медь. Задача решается численно, методом конечных элементов, в трехмерной постановке с использованием авторского программного комплекса EFES 2.0 [6]. Моделирование проводится в рамках феноменологического подхода механики деформируемого твердого тела [7]. Исследовано напряженно-деформированное состояние и разрушение анодного блока среднетемпературного фторного электролизера в зависимости от температуры окружающей расплава (рисунок 1). Поведение металлических материалов (медные стержни и магниевые цилиндры) описывается упругопластической моделью. Для описания возможного разрушения меди и магния предлагается использовать предельную величину пластической деформации [8]. Поведение кокса описывается упруго-хрупкой средой. Особенностью таких материалов, как кокс, является существенное различие в прочности при сжатии и растяжении. Прочность при растяжении для подобных материалов существенно меньше. Для описания разрушения кокса используется тензорно-полиномиальный критерий второй степени Хоффмана, учитывающий разномодульность прочностных характеристик кокса [9].

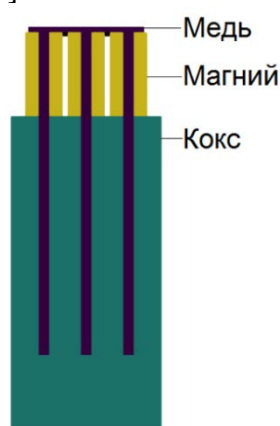


Рисунок 1 – Расчетная модель, сечение XOZ

Нагрев до 110°, пористость 20%, равномерное распределение пористости

На рисунке 2а – 2в приведены распределения значений (в МПа) нормальных (σ_{xx} , σ_{zz}) и сдвиговой (σ_{zx}) компонент тензора напряжений в сечении XOZ. Отрицательные значения нормальных напряжений соответствуют сжимающим напряжениям, положительные –

растягивающим напряжениям. Как показывают расчеты, в верхних частях медных стержней, находящихся в магниевых цилиндрах, к моменту прогрева до 110° , преобладают растягивающие напряжения. В то же время нижние части стержней, расположенные в коксе, испытывают сжимающие напряжения. Это обусловлено различными значениями коэффициентов линейного температурного расширения меди ($\alpha_t = 16.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), кокса ($\alpha_t = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и магния ($\alpha_t = 23.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что приводит к различной реакции материалов на нагрев.

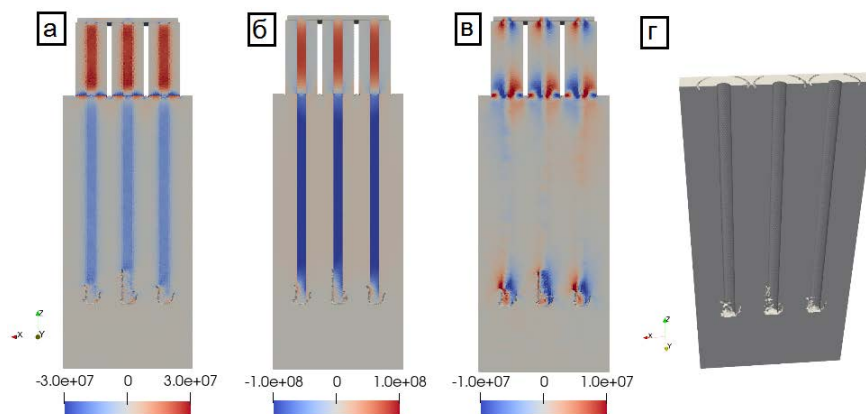


Рисунок 2 – Поле нормальных и сдвиговых напряжений: (а) – σ_{xx} , (б) – σ_{zz} , (в) – σ_{xz} .
(г) – распределение областей разрушения в коксе

Нагрев до 180° , пористость 20%, 30% и 40%, случайное распределение пористости

Увеличение температуры нагрева до 180° приводит к увеличению объема разрушений в коксе. Уже для пористости 20% (рисунок 3а) происходит разрушение кокса вдоль всей контактной границы с медными стержнями. С увеличением пористости растет объем разрушений в коксе (рисунок 3б, рисунок 3в). Так же при $T=180^\circ$ наблюдается более существенные объемы разрушений кокса в зоне контакта с магниевыми цилиндрами.

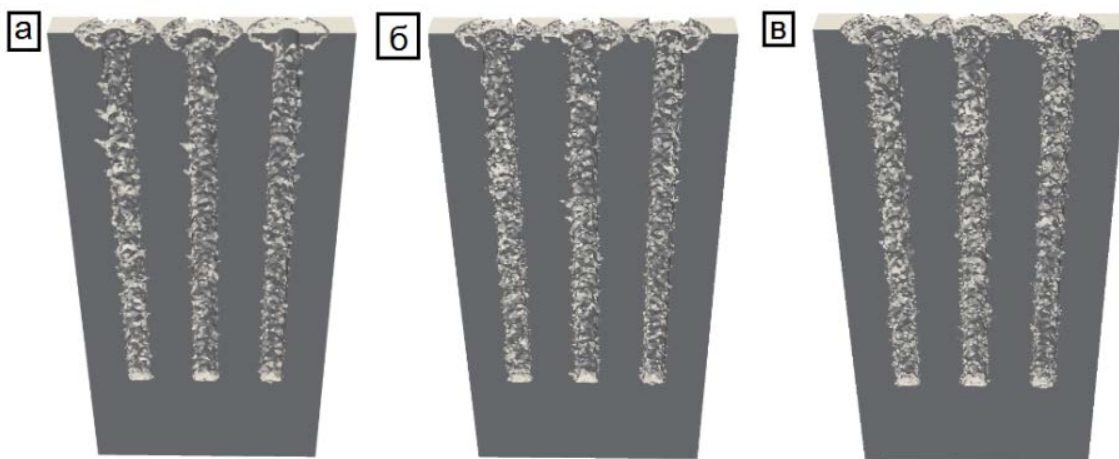


Рисунок 3 – Картина разрушений в коксе, сечение ZOX: (а) – $\alpha=20\%$, (б) – $\alpha=30\%$,
(в) – $\alpha=40\%$

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-21-20091, <https://rscf.ru/project/22-21-20091/> и средств Администрации Томской области.

Список литературы

1. Зусайлов Ю.Н., Нонишнева Н.П., Лазуков В.А. Способ получения коксовых пластин для фторных электролизеров. – Патент RU 2123542 С1 – 20.12.1998.

2. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2005. – Т. 1. – № 1. – С. 092-097.
3. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2006. – Т. 1. – № 1. – С. 054-063.
4. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2006. – Т. – 1. № 1. – С. 064-069.
5. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2006. – Т. – 1. – № 1. – С. 048-053.
6. Радченко П.А., Батуев С.П., Радченко А.В. Трехмерное моделирование деформации и разрушения гетерогенных материалов и конструкций при динамических нагрузках (EFES 2.0) // Федеральная служба по интеллектуальной собственности. Государственная регистрация программы для ЭВМ. – № 2019664836 от 14.11.2019.
7. Radchenko P.A., Batuev S.P., Radchenko A.V. Numerical analysis of concrete fracture under shock wave loading // Physical Mesomechanics. – 2021. – V. 24. – No. 1. – P. 40 – 45.
8. Radchenko P.A., Batuev S.P., Radchenko A.V. // Russian Physics Journal. – 2021. – V. 64. – No. 5. – P. 811–819.
9. Hoffman O. // Journal of Composite Materials. – 1967. – V. 1. – No. 2. – P. 200–206.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНСТРУКЦИЯХ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА¹

А.Р. ГАЛИЕВ, П.А. ЕСИНА, А.В. КУСТОВ

Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева
E-mail: albert-galiev-2001@mail.ru

Низкая околоземная орбита — это враждебная среда для любого организма и материала. Для обеспечения надежности конструкций, применяемых в сфере проектирования космических аппаратов (КА), используются инновационные материалы, отвечающие требованиям эксплуатационных условий. Материалы должны выдерживать действие механических нагрузок при выведении на орбиту и линейных низкочастотных динамических ускорений не поддаваясь разрушению. Одним из возможных путей снижения массы и сохранения высокой жесткости солнечной панели является применение в конструкции полимерных композиционных материалов (ПКМ) и углеродных наполнителей.

В настоящее время наиболее перспективными являются интеллектуальные композиты и самовосстанавливающиеся материалы. Это материалы нового класса, которые могут реагировать на внешние условия и адаптироваться к ним, что помогает увеличить продолжительность эксплуатации солнечных панелей.

При проектировании силовых приводов развертываемых конструкций КА, особо привлекательным стал материал с эффектом памяти формы (ЭПФ), т.е. поддержание материалом деформированного состояния и восстановление своей первоначальной формы

¹ Участие в Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» поддержано Красноярским краевым фондом науки.

при различном внешнем или внутреннем воздействии на него, впоследствии был выделен ряд таких материалов и металлических сплавов с ЭПФ. Одним из первых материалов с ЭПФ, примененных на КА, был металлический сплав никеля и титана (нитинол), предназначенный для самораскрывания антенн, разворачивания ферм и солнечных панелей путем пропускания через силовой привод тока. Одним из важнейших свойств данного сплава является повышенная коррозионная стойкость, почти на уровне нержавеющей стали. В 2000 году был впервые применен силовой привод ленточного типа с интегрированными нагревателями на основе ЭПФ в конструкции систем КА, данный привод использовался для раскрытия и фиксации солнечных батарей [1].

Для современных КА были разработаны композиционные материалы с ЭПФ на основе полимеров, обладающие рядом преимуществ: меньшие массогабаритные показатели при равных мощностях, длительное время могут находиться в режиме ожидания и полной работоспособности, более эффективны и значительно легче при компактной транспортабельной форме. Для получения данного композиционного материала необходимо совместное использование в конструкции термо- и реактопластов. Известен полимер с ЭПФ на основе поликапролактона, с необходимой температурой восстановления формы 98°C, однако, он имеет алифатическую структуру, неустойчивую к окислению атомарным кислородом и радиации. В нашей стране полимерные композиционные материалы с памятью формы разрабатываются в научно – исследовательском институте космических и авиационных материалов (НИИКАМ). Использование таких материалов было успешно продемонстрировано на примере привода самораскрывающихся петель с интегрированными нагревателями для развёртывания панелей солнечных фотоэлектрических преобразователей [2].

Композиты с ЭПФ не уступают по прочностным показателям углепластикам и имеют совершенно новые возможности в конструировании. Различаются виды односторонней, двусторонней и реверсивной памяти формы. Двусторонний эффект памяти формы — это явление циклического изменения формы без приложения внешней нагрузки, также реверсивный эффект памяти формы заключается в том, что материал при одной температуре восстанавливает одну форму, а при другой температуре другую форму. Сложенные в различные компактные формы композиционные материалы могут восстанавливаться в объёмные детали несущих конструкций [3].

Технология самовосстановления с использованием композитных материалов предназначена для заживления или устранения трещин и повреждений, а также возникновения и/или распространения повреждений в конструкциях. Композитные материалы такого рода предотвращают разрушение и продлевают срок службы критически важных конструкций. Обслуживание конструкций может быть значительно упрощено благодаря этим материалам, которые инициируют самовосстановление, причем некоторые самовосстанавливающиеся композиционные материалы способны автоматически регенерировать свою структуру и уменьшать размеры микротрещин [4].

Механизмы самовосстановления можно разделить на внешнее и внутреннее заживление. В основе внешнего заживления лежит заживляющий агент, который используется в качестве дополнительной добавки, как правило, это реактопласты или термопласты, помещённые в матрицу композита в виде закрытых капсул, открывающихся при формировании трещины. Однако, заживление структур невозможно после того, как капсулы опустеют, строго говоря, восстановление проводится только один раз, а место, где образуется пустота в матрице после раскрытия капсул, может стать уязвимым при повторном разрушении. Внутреннее самовосстановление может быть достигнуто с помощью обратимых ковалентных связей материала и термообратимых физических взаимодействий. В случае этих реакций необходимо сообщение энергии извне (температуры, ультрафиолета). Свойства материала

после механизма самозалечивания сохраняются на 85-96%. Данный подход позволяет восстанавливать повторно материал без образования пустот.

Материалы такого рода имеют лишь ограниченное количество циклов повторного заживления, в следствии чего восстановленные свойства с каждым разом могут изменяться. Эффективность самовосстановления можно определить по формуле (1), где f принимаем за интересное нам свойство [4].

$$\eta = \frac{f_{\text{восстановленное}} - f_{\text{поврежденное}}}{f_{\text{изначальное}} - f_{\text{поврежденное}}} \quad (1)$$

Полученные свойства могут оказаться как хуже, так и лучше старых, то есть эффективность заживления может превышать 100%, однако следует понимать, что в основном речь идет о восстановлении структурной целостности, а не о механических свойствах. Так в проведенных исследованиях микрокапсулы, содержащие дициклопентадиен (DCPD), были использованы для заживления трещин в композитах с эпоксидной матрицей, в результате чего усталостная долговечность была увеличена в многократное количество раз.

Преимуществом самовосстанавливающихся композитов является сохранение свойств ударопрочности и устранение динамических повреждений. Покрытия на основе самовосстанавливающихся материалов могут использоваться в конструкциях солнечных панелей, которые применительно к условиям космоса будут продлевать срок эксплуатации.

В качестве материалов, применяемых в приводах развертывания, используются металлические сплавы, однако все большее применение приобретают интеллектуальные и самовосстанавливающиеся материалы. Данные материалы имеют большие перспективы развития и возможности создания новых конструкций без механических приводов, не применяемых ранее. Эти материалы найдут применение в захватах, механизмах развертывания и ориентации солнечных панелей.

Список литературы

1. Аристов В.Ф., Чернышенко А.О. Композиты с эффектом памяти формы для создания саморазворачивающихся конструкций космического назначения // Решетневские чтения. Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. 2015 с. Т.1, №19. С. 67 – 68.
2. Самойлов Н.С., Уханов И.Г., Детеньшев Д.С. Применение современных и перспективных механических устройств на основе материалов с эффектом памяти формы в конструкции космических аппаратов. 2020 С. 69 – 75.
3. Материал с эффектом памяти формы [Электронный ресурс]. - Режим доступа: https://studref.com/606764/tehnika/materialy_effektom_pamyati_formy - 20.08.22
4. Das R., Melchior C., Karumbaiah K.M. Self-healing composites for aerospace applications // Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering. Elsevier, 2016. P. 333–364.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА В ВЫСОКОМОДУЛЬНОЙ МАТРИЦЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ZrC/H-BN

А.Н. ГРУШКОВСКАЯ¹, Ю.А. МИРОВОЙ^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: ang18@tpu.ru

Композиты с керамической матрицей представляют собой материал, относящийся как к композитам, так и к керамикам, состоят из керамических включений, распределенных в керамической (оксидной, карбидной, нитридной или другой неорганической, неметаллической) термостойкой матрице [1].

Проведение испытаний на определение твёрдости по Виккерсу регламентируется ГОСТ 2999-75 [2] и ISO 6507. Использовалась нагрузка в 5 кг. Измерение размеров отпечатка для расчёта твёрдости производилось с помощью изображения, снятого при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) «VEGA3 TESCAN» с установленным термоэмиссионным вольфрамовым катодом [3]. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения твердости образцов

Содержание BN в исходной смеси, %	Средняя твердость, по методу Виккерса, кгс/мм ²
0	21,468
1	13,149
3	11,626
10	10,695
15	8,986

На рисунке 1 показано изображение отпечатков индентора Виккерса в месте укола образца ZrC и ZrC-10BN.

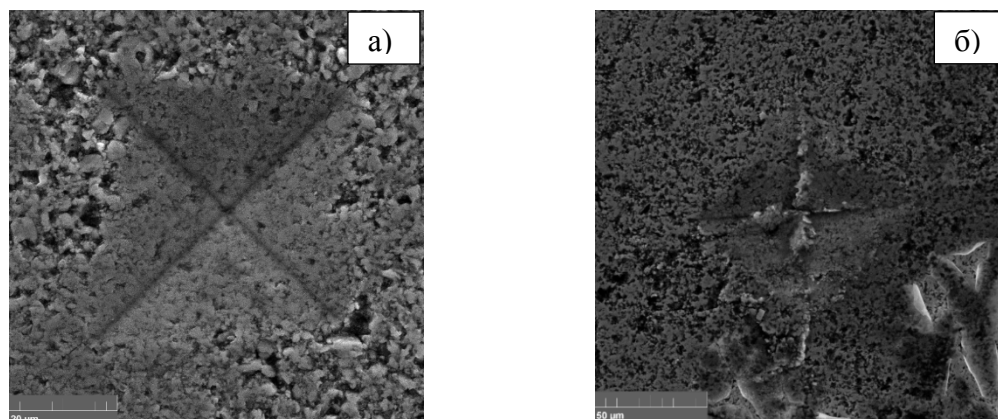
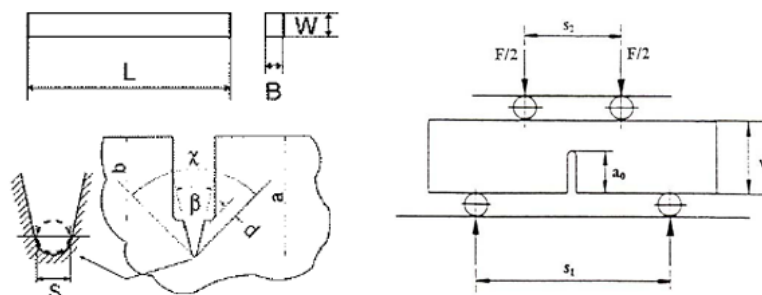


Рисунок 1 - Отпечаток Виккерса на образцах: а) на образце ZrC; б) на образце ZrC-10BN

K_{IC} определялся методом Single edge V-notch beam. SEVNB-метод заключается в формировании узкого V-образного надреза (рисунок 2) на одной из самых больших поверхностей образца, перпендикулярного длинной оси образца. Для получения V-образного профиля, первичный надрез был осуществлен с помощью электроэрозионной резки с шириной раскрытия 200 мкм, окончательный V-образный надрез был сформирован на вершине U-образного под углом 18°.



где, $a - 0,8-1,2$ мм, $b - 0,5$ мм, $c - 200$ мкм, $\beta - 18^\circ$, $L - 10$ мм

Рисунок 2 - Схематичное изображение формы V-образного надреза

Таблица 2 – Значение трещиностойкости образцов

Содержание BN в исходной смеси, %	Значения коэффициента K1C, МПа* м ^{1/2} (SEVNB)
0	3,89
1	5,46
3	4,44
5	5,38
10	5,44
15	5,72

Рентгеноструктурный анализ порошков проведен на дифрактометре с использованием монохроматического Cu-K α излучения при величине катодного напряжения 20 кВ; с интервалом измерений 30 - 120°, с шагом гониометра – 0,05° и временем экспозиции – 3 сек.

Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) производился по формуле Дебая-Шеррера по самому интенсивному пику (D – величина ОКР, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол Вульфа-Брэгга, β_s – интегральная ширина линии, если считать, что всё уширение пика обусловлено размерами ОКР, k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита. Коэффициент k в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Например, для сферических частиц k обычно принимают равным 0,9 [4].

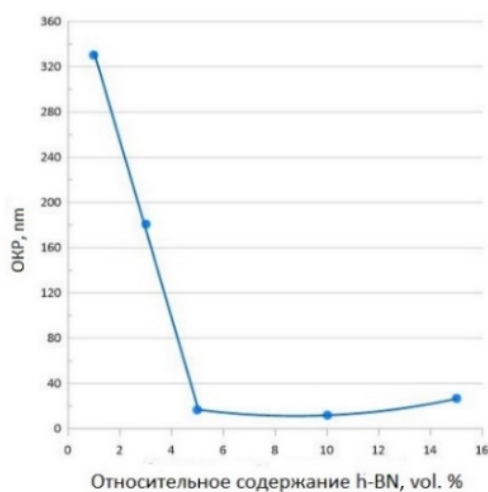


Рисунок 3 - Зависимость ОКР образца от содержания h-BN

Основываясь на полученных таким образом результатах (рисунок 3), можно отметить, что увеличение объемного содержания нитрида бора от 0 до 5% привело к резкому снижению значения размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, однако дальнейшее увеличение содержания от 5% до 15% привело к незначительному росту ОКР. Можно предположить, что падение на первом участке может быть связано не с изменением размеров ОКР, а с появлением концентрационной неоднородности порошков.

Для понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование, в частности, трибологические испытания, включающие спектроскопию Фурье, микроанализ и наноиндентирование приповерхностных слоев после трения.

Список литературы

1. Cook J., Gordon J.E., Marsh D.M. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1964. – 282. – 508-520.
2. Серия сканирующих электронных микроскопов VEGA 3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tescan.ru/products/vega-sem/> – 2017.
3. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу: дата введения 1976-07-01.
4. Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen – 1918. – P. 98 – 100.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ТОМОГРАФИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИФРОВОЙ КОГЕРЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ АНТЕННЫХ РЕШЕТОК

Д.О. ДОЛМАТОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: dolmatovdo@tpu.ru

Преимуществами аустенитных сталей как конструкционных материалов является их высокая коррозионная стойкость и жаропрочность. Важной частью контроля качества изделий из подобного материала является применение неразрушающего контроля, для чего широко применяются акустические методы [1].

Одной из сложностей при ультразвуковом неразрушающем контроле аустенитных сталей является высокий уровень затухания ультразвуковых волн, вызванный большим размером зерна. В этой связи, особую важность имеет корректный выбор методов и средств ультразвукового неразрушающего контроля. Целью данной работы является проверка эффективности использования ультразвуковой томографии с применением цифровой когерентной обработки сигналов антенных решеток на основе метода синтезированной апертуры для контроля материалов и изделий, изготовленных из аустенитных сталей. Интерес к данному подходу обусловлен возможностью получения результатов контроля в форме изображений дефектов высокого разрешения, по которым представляется возможным с высокой точностью определять параметры несплошностей [2].

Для этой цели была проведена серия экспериментов с использованием тестового образца толщиной 10 мм, изготовленного из стали 316L(N)-IG. Образец содержал две паза глубиной 1 мм, изготовленных на двух противоположных поверхностях образца.

В качестве преобразователя применялась антенная решетка Olympus 5L16-A1 (рисунок 1). Преобразователь размещался на призме, обеспечивающий ввод поперечных ультразвуковых волн под углом 45 градусов.



Рисунок 1 – Антенная решетка Olympus 5L16-A1

При реализации цифровой когерентной обработки рассматривались схемы распространения ультразвуковых волн, представленные на рисунке 2.

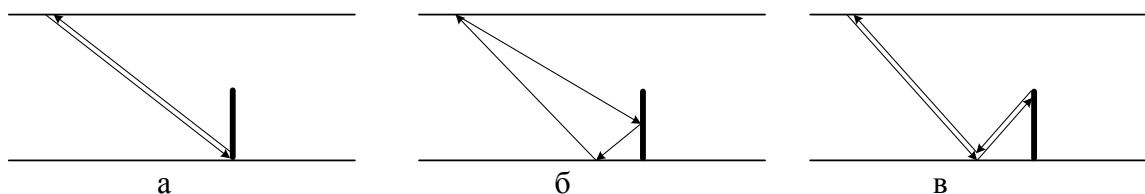


Рисунок 2 –Схемы распространения УЗ волн, рассмотренные при реализации цифровой когерентной обработки: а) схема 1; б) схема 2; в) схема 3

Для сбора данных элементами антенной решетки применялся режим двойного сканирования, который подразумевает поочередное зондирование объекта контроля элементами антенной решетки и прием эхо-сигналов всеми элементами преобразователя. Зарегистрированные эхо-сигналы подвергались цифровой когерентной обработке с применением алгоритма, рассмотренного в [3]. Результаты томографии для каждого из пазов представлен на рисунке 3.

Таким образом, применение ультразвуковой томографии на основе цифровой когерентной обработки сигналов антенных решеток показало свою эффективность для контроля образцов, изготовленных из аустенитных сталей. При этом применение в цифровой когерентной обработке схем 1 и 2 (рисунки 3а и 3б) являются эффективными для выявления дефектов, расположенных у донной поверхности, в то время как когерентная обработка сигналов антенной решетки по схеме 3 (рисунок 3в) наиболее эффективна при выявлении дефектов, расположенных у наружной поверхности объектов.

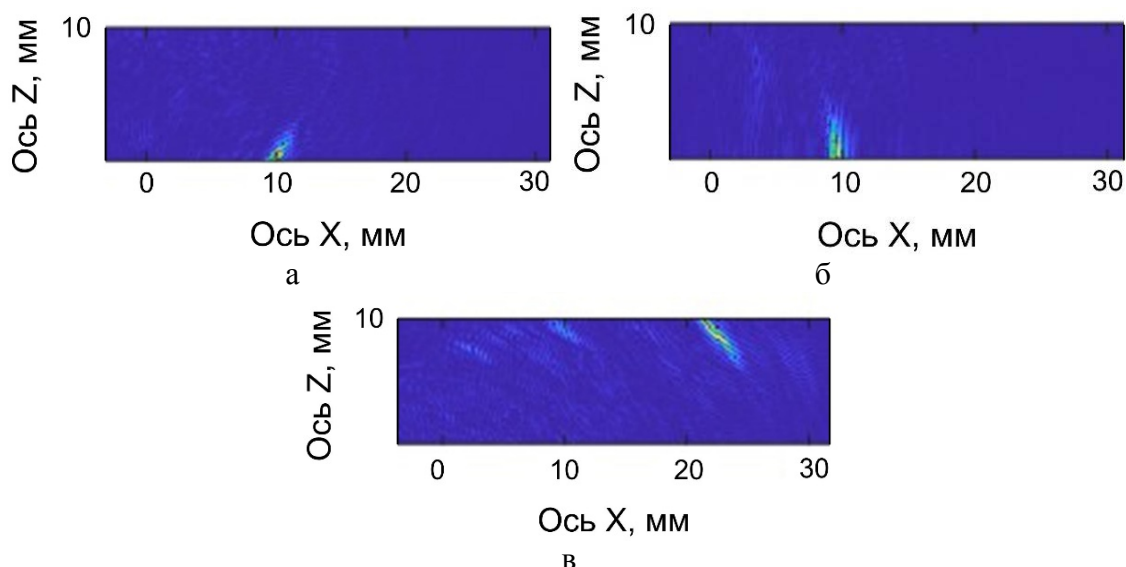


Рисунок 3 – Результаты ультразвуковой томографии: а) дефект у наружной поверхности образца, схема распространения УЗ волн 1; б) дефект у наружной поверхности образца, схема распространения УЗ волн 2; в) дефект у донной поверхности образца, схема распространения УЗ волн 3

Исследование выполнено за счет гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (проект № МК-1679.2022.4).

Список литературы

1. Shim H. J. et al. Fabrication and characteristic of the 316L (N)-IG forged block and rolled plate for application to ITER blanket shield block //Fusion Engineering and Design. – 2020. – Т. 156. – article number: 111738.
2. Базулин Е. Г. Сравнение систем для ультразвукового неразрушающего контроля, использующих антенные решетки или фазированные антенные решетки //Дефектоскопия. – 2013. – №. 7. – С. 51.
3. Вдовенко А. Ю., Долматов Д. О., Седнев Д. А. Применение методов синтезированной апертуры в ультразвуковой дефектоскопии с использованием фазированных антенных решеток //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61. – №. 12-2. – С. 12-15.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ КОСМОСА НА ЭКСПЛУАТАЦИЮ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА²

П.А. ЕСИНА, А.Р. ГАЛИЕВ, В.М. КОРНЕВ

Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева
E-mail: polina_alex13@mail.ru

Космическая среда в околоземном пространстве является одним из решающих факторов, который необходимо учитывать для обеспечения длительной и безотказной работы космического аппарата (КА). Наиболее распространенной причиной отказов и сбоев в работе солнечных панелей КА является отрицательное воздействие факторов космического пространства (ФКП). Непосредственное влияние атомарного кислорода, ультрафиолетового и других видов излучения, перепадов температур и столкновений с космическим мусором как по отдельности, так и в комбинации могут вызывать деградацию и разрушение материалов, покрытий КА. В зависимости от рода протекающих процессов, инициируемых воздействием космической среды, происходящих физико-химических изменений свойств материалов и элементов оборудования могут иметь разный временной характер, в частности, быть обратимыми или необратимыми, результатом чего эксплуатационные характеристики аппарата ухудшаются [1].

Многообразие факторов, влияющих на работу КА, такие как сложные энергетические спектры, вызванные электромагнитным и космическим корпускулярным излучением, в разных комбинациях и временной последовательности воздействия – приводит к значительным затруднениям для прогнозирования эксплуатационных характеристик, как солнечных панелей, так и бортового оборудования. К настоящему времени существует много успешных разработок в области космического материаловедения, однако исследования остаются актуальными, поскольку, значительная часть аномалий в условиях космоса еще не исследована.

Космический вакуум является естественной средой, в которой ФКП влияют на работу солнечных панелей КА. Условия влияния вакуума в первую очередь определяются в общем случае характеристиками атмосферы планеты или околоземного пространства, в частности искусственной атмосферы, состоящей из газовой выделенной материалов КА и других источников. Воздействие вакуума приводит к увеличению эффективности адгезии и когезии, что приводит к сцеплению и прилипанию материалов на поверхности, тем самым, увеличивая трение и износ [2].

Материалы в вакууме выделяют газы, различные примеси и добавки, однако в некоторых случаях происходит сублимация, а такие процессы существенно изменяют не только поверхности материалов солнечных панелей, а также оптические и электрофизические характеристики светоотражающих приборов. Необходимо принимать во внимание, что летучие соединения являются компонентами материала, который «газит» или представляет собой результат разложения компонентов, то одновременно с компонентами теряется качество свойств упомянутого материала. Скорость газовой выделенной у материалов (потеря массы) в соответствии ГОСТ Р 50109 не должна превышать 1,0%, в случае превышения допустимых значений проводят процедуру вакуумно-теплового воздействия (обезгаживание).

² Участие в Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» поддержано Красноярским краевым фондом науки.

У каждого КА есть так называемая собственная внешняя атмосфера (СВА), за счет сублимации и газовой выделения материалов в окрестностях аппарата появляется газовое облако. Вследствие появления СВА аппарата поверхность КА загрязняется осаждающимися продуктами, из-за процессов рассеяния света на частицах СВА и люминесценции в окрестностях аппарата увеличивается световой фон, а также происходит деградация электротехнического оборудования.

Одним из важнейших механизмов повреждения поверхности КА действующих на высотах 300-800 км и особенно пилотируемых станций, функционирующих на высоте 350-400 км составляет “химическое распыление” материалов обусловленного набегающим потоком атомарного кислорода, который является основной составляющей термосферы Земли. В дополнение к набегающему потоку атомарного кислорода химическая активность усиливается за счет кинетической энергии атомов, ударяющихся о поверхность движущегося КА на орбите. В результате повышается степень взаимодействия атомов с поверхностью КА, что приводит к образованию летучих соединений, легко высвобождающихся с поверхности материала. В большей степени влиянию атомарного кислорода подвержены полимерные композиционные материалы, на основе эпоксидных связующих ЭНФБ, ЭНФБ-ПАК и термопластичного полиимида, широко применяемого на современных КА. Толщина распыленного слоя данного материала может достигать нескольких десятков и даже сотен микрометров в год вследствие интенсивной эрозии и формированием характерного ворсообразного рельефа. Одним из способов защиты полимеров от воздействия атомарного кислорода является нанесения защитных покрытий, таких как полиимидная пленка каптон, такие покрытия продлевают время эксплуатации КА, однако и они подвержены разрушению.

На данный этап времени не существует простого способа точно воспроизвести космическую среду на Земле, в силу физических ограничений для получения атомарного кислорода, вакуумного ультрафиолетового излучения, ионизирующего излучения и тепловых экстремумов в таких же условиях и с теми же характеристиками, что и в космосе. Если даже экспериментальное изучение одного из упомянутых ранее факторов реализуется, то взаимодействие одновременно нескольких факторов или определенная их последовательность может неоднозначно отразиться на материале. В космосе такого рода взаимодействия проявляют неаддитивность, то есть конечный эффект не равняется сумме эффектов от воздействия отдельных факторов, а повреждение материалов может как усиливаться, так и ослабляться от комплекса влияния ФКП.

Неаддитивность наблюдается на терморегулирующих покрытиях (ТРП), нанесенных на поверхности КА для стабилизации температурного режима, где различные сочетания протонов, электронов, солнечного ультрафиолетового излучения и атомарного кислорода способны замедлять потемнения ТРП или, наоборот, восстанавливать исходные параметры ТРП. Последний эффект называется плазмоотбеливанием, когда физико-химическое воздействие атомарного кислорода на ТРП приводит к удалению пленки загрязнения с поверхности аппарата.

Примером комбинированного воздействия окружающей среды на материалы, впервые наблюдавшимся на установке для длительного облучения LDEF, было образование потемневшего слоя загрязнений на поверхностном слое под воздействием атомарного кислорода и вакуумно-ультрафиолетовое излучение (ВУФ). Эти взаимодействия привели к осаждению углеводородов и преобразованию атомарным кислородом поверхностного слоя, что привело к утолщению затемненного слоя [3].

Несмотря на накопленные знания, остается еще много неизученных фактов, касающихся роли каждой среды в подтверждении или отсутствии синергетического эффекта с другими компонентами среды. Однако то, что удалось исследовать, привело к улучшению методов

испытаний, оценки и анализа эксплуатационных условий, которые ценны для создания более прочных конструкций солнечных панелей летательных аппаратов.

Список литературы

1. Новиков Л.С. Настоящее и будущее космического материаловедения // ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия, 2010. 25 – 32 с.
2. Новиков Л.С. Космическое материаловедение. Учебное пособие. – М.: Макс пресс, 2014. – 448 с.
3. Miller S., Banks B. Degradation of spacecraft materials in the space environment. MRS Bulletin 2010. P. 1 – 5.

ГРАДИЕНТЫ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ГОЛОВКИ РЕЛЬСОВ ПО ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОСИ

М.О.ЕФИМОВ, В.Е.ГРОМОВ, В.Е.КОРМЫШЕВ, И.А.ПАНЧЕНКО

Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Железнодорожная отрасль нашей страны имеет стратегическое значение. Она является связующим звеном единой экономической системы, обеспечивающим стабильную деятельность промышленных предприятий, и своевременную доставку жизненно важных грузов самых в отдаленные районы страны, а также является самым доступным транспортом для миллионов граждан. По данным ОАО «РЖД» на 2020 год развернутая сеть путей является одной из самых протяженных в мире и составляет свыше 125 тыс. км.

Одним из основных элементов верхнего строения железных дорог являются рельсы. Повышение эксплуатационной стойкости железнодорожных рельсов, связанное с улучшением их качества, обеспечивает технический прогресс на железнодорожном транспорте. Актуальность проблемы повышения качества рельсов обусловлена тем, что дальнейшее развитие железнодорожного транспорта предъявляет всё возрастающие требования к ним. Стоит задача увеличить межремонтный тоннаж до 2,5 млрд т брутто, повысить погонные нагрузки вагонов до 10,5-11 т/м, осевые нагрузки до 25 т/ось, массу грузовых поездов до 1000 т, на ряде направлений скорость движения пассажирских поездов до 300 км/час. Выполнение этих мероприятий предъявляет повышенные требования к качеству рельсов. Поэтому, учитывая огромную роль железных дорог в народном хозяйстве, производство рельсов, соответствующих современным условиям эксплуатации, стало весьма актуальным.

Целью работы является выявление градиентов структурно-фазового состояния головки рельсов по центральной оси длиномерных рельсов после экстремально длительной эксплуатации (пропущенный тоннаж 1770 млн. тонн).

Исследования макроструктуры металла на макротемплете выявили с поверхности головки несплошности глубиной ~ до 0,5 мм. Микроструктура металла на расстоянии 10 мм и более от поверхности катания вдоль центральной оси сформирована зернами высокодисперсного перлита с незначительными участками структурно-свободного феррита. Основная доля перлита – перлит пластинчатой морфологии, структура которого сформирована регулярными колониями с последовательным чередованием пластин цементита и феррита (рисунок 1, пластины цементита указаны стрелками).

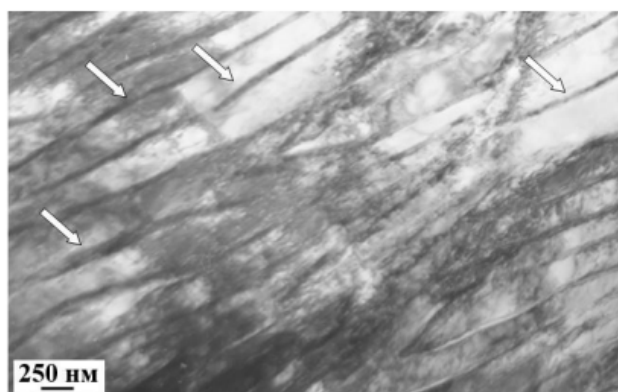


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение пластинчатого перлита головки рельса; стрелками указаны пластины цементита

ПЭМ исследования показали, что в слое толщиной не менее 2, 0 мм преобразование зерен и колоний пластинчатого перлита, имеющее место при длительной эксплуатации рельс, протекает следующим образом. Во-первых, выявляются зерна, сохранившие структуру пластинчатого перлита (рисунок 2). Темнопольный анализ показывает, что пластины феррита в таких зернах фрагментированы, т.е. разбиты на области, отделенные друг от друга малоугловыми границами. Как правило, поперечные размеры фрагментов соответствуют поперечным размерам пластин феррита, продольные размеры фрагментов в 2-3 раза больше их поперечных размеров.

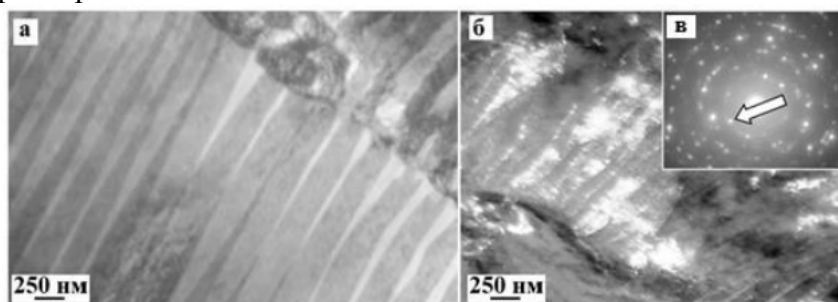


Рисунок 2 – ПЭМ изображение структуры слоя на глубине 2 мм. а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе $[110]\alpha\text{-Fe}+[102]\text{Fe}_3\text{C}$ (на (в) рефлекс указан стрелкой); в – микроэлектроннограмма

Во-вторых, наблюдаются колонии перлита, пластины цементита в которых разбиваются на отдельные фрагменты, сдвинутые друг относительно друга. Можно предположить, что данная структура формируется в результате реализации механизма перерезания цементита упругими полями дислокаций. В-третьих, наблюдаются пластины цементита с разделенными на отдельные частицы округлой формы. Как правило, такие частицы окружены большим количеством дислокаций. Можно предположить, что данная структура формируется в результате реализации механизма, при действии которого разрушение пластин цементита осуществляется путем растворения цементита и перехода атомов углерода из решетки карбида железа на линии дислокаций. В-четвертых, области материала, содержащие так называемые каналы деформации [195, 196]. В этом случае в пределах колонии пластинчатого перлита формируются протяженные области, в объеме которых на месте пластинчатой структуры образуется фрагментированная субструктура (рисунок 3).

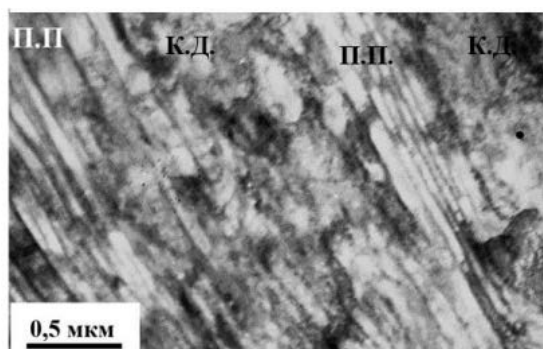


Рисунок 3 – Структура поверхностного слоя головки рельса.

Обозначено: «П.П.» - пластинчатый перлит, «К.Д.» - канал деформации

В-пятых, области материала, имеющие субзеренную структуру. Количественный анализ такой структуры показывает, что размеры субзерен изменяются в пределах от 150 нм до 300 нм. На границах и в стыках границ субзерен феррита находятся частицы карбидной фазы овальной формы размером (25-55) нм. Как правило, данный тип структуры формируется в стыках колоний или зерен перлита, что может быть обусловлено несовместностью пластической деформации данных областей материала в процессе сверхдлительной эксплуатации рельсов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 19-32-60001) и в рамках государственного задания (шифр темы 0809-2021-0013).

СНИЖЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

^{1,2}*И.В. ЗЛОБИНА, ¹Д.И. КУЗНЕЦОВ, ¹Н.В. БЕКРЕНЕВ*

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва

E-mail: irinka_7@mail.ru

Разработка и внедрение перспективных транспортных систем, в частности летательных аппаратов, а также ветроэнергетики требуют опережающего создания новых высокопрочных и легких материалов, в частности, композиционных на полимерной матрице, и совершенствования технологий формообразования конструктивных элементов из них [1-3]. В основном (более 60% объема производства) ПКМ формируются на термореактивных связующих, имеющих хорошую текучесть и лучшие смачивающие свойства по сравнению с термопластичными [4]. При этом выдвигаются повышенные требования к механической и термической прочности конструктивных элементов изделий, имеющих сложные формы, сильно влияющие на распределение механических и температурных напряжений [5].

Вследствие значительного различия в механических и теплофизических свойствах компонентов полимерных композиционных материалов (ПКМ) при их отверждении возникают дефекты, связанные с усадкой связующего, что приводит к снижению физико-

механических свойств. Это вызывает необходимость дополнительного усиления конструкции в некоторых опасных участках, что приводит к увеличению веса [6]. Поэтому перспективнее различные технологические методы, например, физическая модификация [7-9].

Авторами разрабатывается гипотеза [10], что основным механизмом влияния СВЧ электромагнитного поля на физико-механические свойства отвержденных ПКМ является совместное воздействие теплового и волнового факторов, способствующих временному повышению пластичности связующего при нагреве до температур $(40-80)^{\circ}\text{C}$, что повышает вероятность конформационных поворотов звеньев макромолекул и текучесть материала. При этом происходит образование увеличенного количества точек контактного взаимодействия «матрица-волокно» и, соответственно, площадь поверхности контакта, что способствует более равномерному и полному перераспределению внешних нагрузок между армирующими волокнами и увеличению прочностных характеристик изделия.

Выполненное авторами исследование микроструктуры ПКМ на межслоевом уровне после СВЧ воздействия подтверждает ее изменение, заключающееся в увеличении поверхности контакта, степень которого зависит от его энергетических параметров. Методом ДСК исследован фазовый состав контрольных и опытных образцов ПКМ. На основе анализа результатов ДСК установлено, что воздействие СВЧ электромагнитного поля способствует увеличению содержания кристаллической фазы в МФС отвержденного углепластика на 42%. Данный факт является подтверждением повышения упорядоченности структуры и косвенно доказывает увеличение количества надмолекулярных образований и, соответственно количества областей контактного взаимодействия «матрица – волокно» [10].

Таким образом, исследование особенностей микроструктуры ПКМ различными методами выявило повышение ее однородности (упорядоченности) и плотности, что подтверждает наши предположения об эффектах изменения структуры, происходящих под действием электромагнитного поля.

Целью работы явилось исследование изменений структуры межфазного слоя (МФС) ПКМ в результате воздействия СВЧ электромагнитного поля.

Проводили исследование микроструктуры образцов углепластика после испытаний на расслоение по ГОСТ Р 56815-2015 «Композиты полимерные. Метод определения удельной работы расслоения в условиях отрыва G_{1C} ». Использовали ПКМ производства ООО «Еврокомплект», г. Калуга, полученные прессованием. При испытаниях изготавливали образцы в виде короткой балки размерами $25 \times 10 \times 5$ мм. После испытаний образцы полностью расщепляли по плоскости расслоения. Поверхность расслоения изучали при помощи растрового электронного микроскопа MIRA II LMU Tescan. СВЧ обработку образцов осуществляли на экспериментальной установке, созданной на базе микроволнового излучателя «Жук-2-02» производства ООО НПП «АгроЭкоТех», г. Обнинск Калужской обл. при частоте 2450 МГц, плотности потока энергии (ППЭ) и времени, равных $(17-18) \times 10^4$ мкВт/см² и 2 минуты. На данных режимах для углепластика характерны температуры нагрева в диапазоне $(65-70)^{\circ}\text{C}$.

Электронные микрофотографии МФС и выделенные фрагменты представлены на рисунке 1.

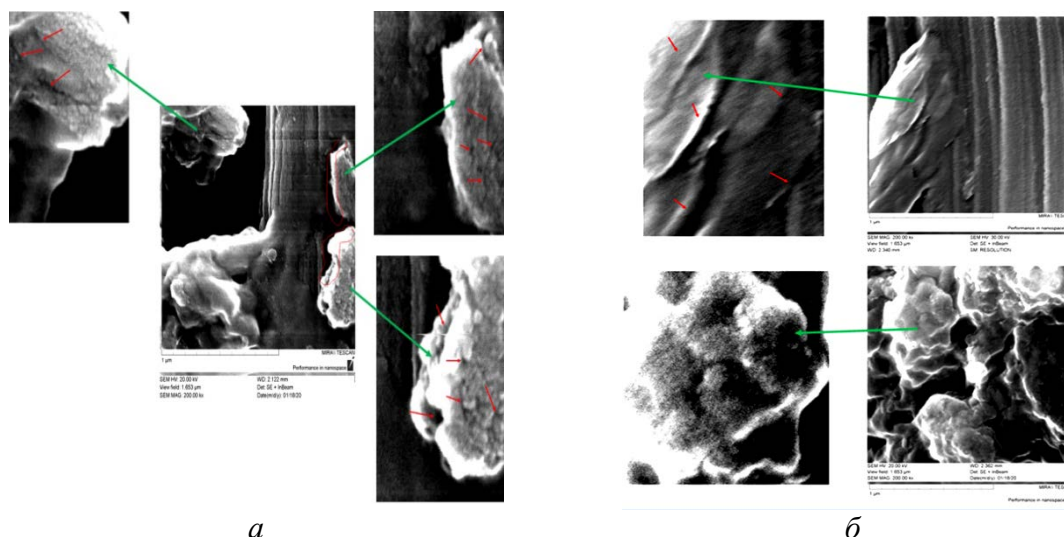


Рисунок 1 – Типичные элементы МФС контрольного (а) и опытного (б) образцов углепластика
 ППЭ = $(17-18) \times 10^4$ мкВт/см², время 2 минуты

Отмечаются следующие особенности структуры образований связующего в МФС контрольных и опытных образцов исследованных ПКМ.

В контрольных образцах углепластика фрагменты матрицы представлены округлыми хаотично расположенными образованиями с зернистой структурой (размеры 10-20 нм) или образованиями с относительно ровной поверхностью, имеющей характер сколов с отслоениями от поверхности волокна. Выявлены отдельные трещины размерами около 100 нм и полости 20x200 и 100x100 нм (рисунок 1 а). Основным видом дефектов являются отслоения связующего от поверхности волокна и полости. В опытных образцах отмечается практически полное отсутствие трещин во фрагментах матрицы, часть фрагментов матрицы представлена ориентированными под углом к волокну вытянутыми образованиями с относительно гладкой мелкозернистой поверхностью (рисунок 1 б верхнее фото). Также встречаются округлые хаотично расположенные образования (рисунок 1 б нижнее фото).

Очевидно, что трещины и отслоения в контрольных образцах ПКМ образуются в вследствие усадки связующего в процессе его отверждения по причине значительного отличия коэффициентов линейного температурного расширения эпоксидной смолы $55 \cdot 10^{-6}$ 1/°С, $(-1,5 \dots -0,7) \cdot 10^{-6}$ 1/°С [11], что вызывает значительные деформации в условиях перепада температур. Установлено, что в процессе СВЧ воздействия на образцы матрица и армирующий компонент нагреваются при определенных условиях до значений температур, при которых согласно данным [12] возможно размягчение и повышение пластичности матричного материала и, соответственно, облегчение конформационных вращений звеньев макромолекул, течение материала под действием волнового фактора, «залечивание» микродефектов в МФС и релаксация остаточных напряжений. Поскольку разница между температурой СВЧ нагрева и конечной температурой композита после охлаждения не так велика, как при отверждении в процессе формования, то, соответственно, меньше тепловые деформации волокон и связующего, меньше напряжения, и образования дефектов при повторном отверждении не происходит, или они невелики.

Изложенные результаты изучения дефектов в МФС контрольных и опытных образцов углепластика позволяют сделать вывод, что помимо увеличения площади контактного взаимодействия и межслоевой адгезии еще одним проявлением механизма влияния СВЧ электромагнитного поля на повышение физико-механических свойств отвержденных ПКМ

является уменьшение количества и размеров дефектов в МФС вследствие их закрытия при временном переходе матрицы в пластичное состояние.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022.

Список литературы

1. Каблов Е. Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82, № 6. С. 520–530.
2. Shivi K. Polymer Composites in Aviation Sector. A Brief Review Article // International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT). 2017 Vol. 6, Iss. 6. P. 518–525.
3. Колобков А. С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7. С. 38–44.
4. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7. С. 29–37.
5. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб. : Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
6. Сатдинов Р. А. Конструктивно-технологические совершенствования в создании пространственно-сложных конструкций из ПКМ / Сатдинов Р. А. Вешкин Е. А., Постнов В. И. и др. // Труды ВИАМ. 2020. № 9. С. 68–77.
7. Studentsov V. N., Pyataev I. V. Effect of vibration in processes of structure formation in polymers // Russian Journal of Applied Chemistry. Pleiades Publishing, Ltd. 2014. Vol. 87, №3. P. 352–354. DOI: 10.1134/S1070427214030173.
8. Карташова Е.Д. Технологические дефекты полимерных слоистых композиционных материалов / Карташова Е.Д., Муйземнек А.Ю. // Известия Высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2017. - № 2(42). – С. 79-89.
9. Василевич Ю. В., Горелый К. А., Сахоненко С. В., Иванов С. Н. Влияние химической усадки связующего в процессе отверждения на образование остаточных напряжений в цилиндрических оболочках из композита // Теоретическая и прикладная механика: межведомственный сборник научно-методических статей Министерство образования Республики Беларусь, Белорусский национальный технический университет. 2016. вып. 31. С. 67–72.
10. Злобина И.В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля / И.В. Злобина, Н.В. Бекренев // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22. № 2. С. 158-169.
11. <https://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/GuidePhysicsHeatAndTemperature/HeatexpansionCoefficient/NECforPlastics/> (дата обращения – 20.08.20022).
12. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 371 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЛИТЬЕ

И.А. ЗОРИН¹, А.М. ДРИЦ¹, Е.В. АРЫШЕНСКИЙ¹, С.В. КОНОВАЛОВ¹

¹Самарский национальный исследовательский университет
имени акад. С. П. Королева (Самарский университет)

e-mail: zorin.ia@ssau.ru

Алюминий и его сплавы являются одними из основных конструкционных материалов в авиационной и ракетно-космической отраслях. Развитие авиации и освоение космического пространства требует дальнейшего повышения физико-механических свойств алюминиевых сплавов, поэтому ведется множество работ по созданию новых и совершенствованию существующих материалов и сплавов. Большое количество исследований посвящено высокомагниевым алюминиевым сплавам с добавками переходных металлов. Хотя и известно как каждый компонент влияет на свойства чистого алюминия по отдельности, часто бывает трудно определить какой эффект будет достигнут при их комплексном введении. Данная работа посвящена изучению того какое влияние оказывают магний, марганец, скандий, цирконий и гафний по отдельности и при их комплексном введении в алюминий.

Для этого в процессе исследования шаг за шагом увеличивалась концентрация химических элементов, для выявления закономерностей влияния химического состава на зеренную структуру, интерметаллидные соединения, и механические свойства, образующиеся в процессы литья.

В таблице 1 представлен химический состав всех исследуемых сплавов.

Таблица 1 - Химический состав исследуемых сплавов, %

Сплав	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Zr	Sc	Hf
A85	осн.	0,03	0,07	0,002	0,004	0,003	-	-	-
Al-Mg	осн.	0,003	0,004	<0,0005	1,03	0,005	-	-	-
Al-4Mg	осн.	0,005	0,003	<0,0005	3,85	0,006	-	-	-
Al-5,5Mg-0,3Sc	осн.	0,03	0,06	0,006	5,5	0,006	-	0,31	-
Al-6,3Mg-0,4Mn-0,2Sc	осн.	0,013	0,006	0,37	6,33	0,013	-	0,24	-
1570	осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	-
1570-0,5Hf	осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	0,5

Плавка образцов проводилась в среднечастотной индукционной печи при температуре 720-740°C. Помимо анализа зёренной структуры на оптическом микроскопе, также проводились исследования интерметаллидных частиц с помощью сканирующего электронного микроскопа, микроструктуры сплавов с помощью просвечивающего электронного микроскопа, энергодисперсионный анализ, и испытания для исследования механических свойств сплавов.

С помощью сканирующей электронной микроскопии удалось выявить основные типы интерметаллидных соединений. В чистом алюминии это Al_8Fe_2Si , железо и кремний является неизбежными примесями в промышленных алюминиевых сплавах, в сплавах системы Al-Mg это Mg_5Al_8 и Al_3Mg_2 , которые являются β -фазой, при добавках скандия и марганца удалось обнаружить следующие типы соединений: $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$, $Al_3(Fe,Si)$, Mg_2Si , Al_3Sc . В образцах же на основе сплава 1570 к вышеперечисленным химическим соединениям

добавляются $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr,Hf})$ эвтектического происхождения. В сплаве 1570–0,5Hf сканирующая микроскопия позволила выявить некоторое количество веерообразных продолговатых частиц. Учитывая их продолговатую форму, близкое расположение к большеугловым границам и веерообразный характер их выпадения можно предположить, что это частицы Al_3Sc возникающие при прерывистом выпадении [1-3].

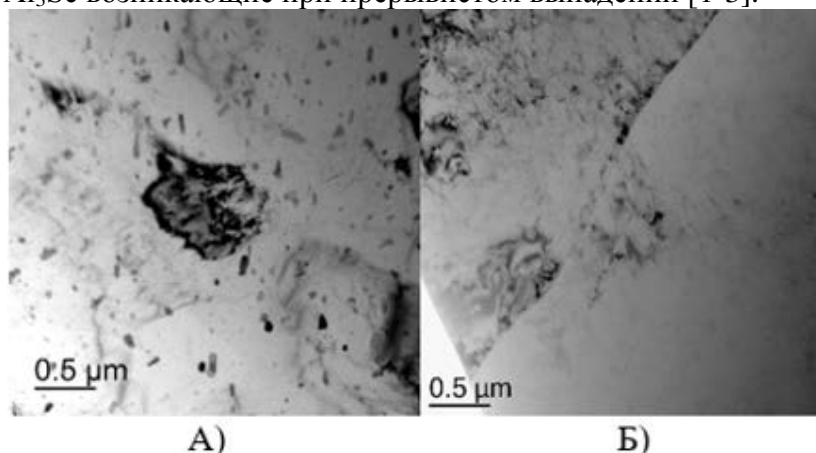


Рисунок 1 – Изображения тонкой структуры литых сплавов А)1570; Б)1570–0,5Hf

В сплаве 1570 методами просвечивающей микроскопии выявлены как небольшие когерентные и полукogerентные наночастицы $\text{Al}_3(\text{Sc, Zr})$, так и более крупные иглообразные частицы того же химического состава, образовавшиеся в результате прерывистого распада пересыщенного твердого раствора (рисунок 1А). В сплаве 1570-0,5Hf мелкодисперсные наночастицы $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr,Hf})$ не наблюдаются (рисунок 1Б). Это объясняется наличием крупных первичных частиц того же состава, выявленных методом сканирующей микроскопии, которые растворяют в себе часть Sc, Zr, Hf.

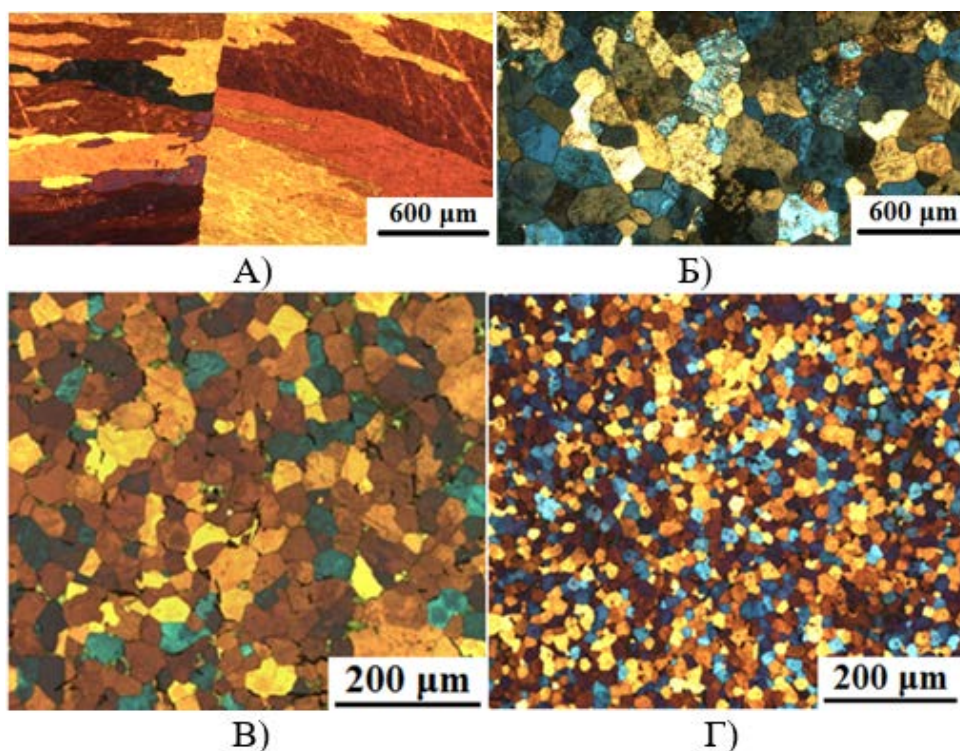


Рисунок 2 – Микроструктура сплавов в литом состоянии
А) А85; Б) Al-4Mg; В) 1570; Г) 1570–0,5Hf

Исследования зёрненной структуры методом световой микроскопии позволили выявить что чистый алюминий марки А85 (рисунок 2А) представляет собой столбчатые зерна, растущие от края к центру отливки, средний размер зерна составляет 700 мкм. Установлено, что добавки магния (рисунок 2Б) способствуют существенному измельчению микроструктуры (до 180 мкм) за счет увеличения смачиваемости между твердой и жидкой фазами в растворе, результатом чего является общее увеличение центров кристаллизации, марганец модифицирует литую структуру по такому же механизму. Добавки скандия к сплавам системы Al-Mg-Mn и Al-Mg позволяют измельчить зерно до 98 мкм, однако структура сплава остается дендритной, вследствие доэвтектической концентрации скандия. Комплексное легирование скандием и цирконием позволяет получить равноосную недендритную структуру со средним диаметром «круглого» зерна 53 мкм (рисунок 2В). Это объясняется тем, что при введении циркония снижается содержание скандия необходимое для появления в жидком состоянии первичных частиц Al_3Sc . Наиболее мелкое зерно удалось получить в сплаве 1570-0,5Hf (рисунок 2Г), оно оказалось вдвое меньше, чем в сплаве 1570. Такой результат был достигнут за счет появления в жидкой фазе частиц Al_3Hf , образовавшихся по перитектической реакции [4-6]. Общий эффект от твердорастворного упрочнения при легировании алюминия Mg и Mn составляет 180-200 МПа, измельчение зерна с появлением мелкодисперсных наночастиц $Al_3(Sc,Zr)$ приводит к повышению свойств в среднем на 50 МПа.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>

Список литературы

1. Blake N., Hopkins M. A. Constitution and age hardening of Al-Sc alloys // Journal of Materials Science. 1985. Т. 20. №. 8. С. 2861-2867.
2. Norman A. F., Prangnell P. B., McEwen R. S. The solidification behaviour of dilute aluminium–scandium alloys // Acta materialia. 1998. Т. 46. №. 16. С. 5715-5732.
3. Davydov, V.G., Elagin, V.I., Zakharov, V.V., Rostova T.D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // Metal science and heat treatment. – 1996. – Vol. 38. – No 7-8. – P. 347-352.
4. Furushiro, N. A possible mechanism of phase transformation of Al_3Hf from L12 to DO22 during aging in a rapidly solidified Al-3Hf-0.3Si alloy // Acta Metallurgica. – 1985. – Vol. 33. – P. 867-872.
5. Li H-y, Li D-w, Zhu Z-x, Chen B-a, Xin C, Yang C-l, et al. Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. Vol. 26. – No 12. P. 3059-3069.
6. Hallem H., Marthinsen K., Lefebvre W., Danoix F., Forbord B. The formation of $Al_3(Sc_xZr_yHf_{1-x-y})$ -dispersoids in aluminium alloys // Materials Science and Engineering. – 2006. —Vol. 421. No. 1–2. P. 154–160.

АНАЛИЗ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

С.Д. ИГНАТЬЕВ¹, Е.С. СТАТНИК², А.А. СТЕПАШКИН¹

¹Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,

Центр композиционных материалов, г. Москва

²Сколковский Институт Науки и Технологий,

Центр Энергетических Технологий, г. Москва

E-mail: ignatyev.s.11@gmail.com

Класс высокотемпературных термопластичных полимеров нашел широкое применение как в промышленном, так и научном секторах благодаря высоким эксплуатационным характеристикам. Одним из ключевых недостатков данной группы термопластов является высокая стоимость, которая существенным образом влияет на конечную цену готовых изделий. В настоящее время существует актуальная проблема поиска более дешевых аналогов высокотемпературных термопластов, обладающих схожим набором свойств и при этом более низкой стоимостью.

Перспективным и хорошо изученным способом получения полимерных структур с улучшенными свойствами выступает процесс теплового старения, оказывающий прямое воздействие на формирование самых различных характеристик полимерных изделий, за счет инициирования и развития физико-химических процессов, ведущих к преобразованиям структуры полимера [1].

В рамках использования теплового старения полимеров был сформирован новый класс композиционных материалов на основе карбонизированных эластомерных матриц, наполненных различными мелкодисперсными наполнителями и обладающих широким диапазоном механических, тепловых, электрических и трибологических характеристик [2]. Данная разновидность композиционных структур может найти широкое применение в качестве материала для создания биполярных пластин топливных элементов и редокс батарей [3]. Так как при формировании биполярных пластин необходимым условием является наличие проточных каналов, формируемых с помощью технологической резки фрезой, оценка вязкости разрушения структур композиционных материалов на основе карбонизированных полимерных матриц является важной научно-исследовательской задачей.

Формирование полимер-матричных композиционных материалов включало в себя три основных стадии: смешение, вулканизация и карбонизация. Смешение всех компонентов эластомерной композиции осуществлялось с помощью резиносмесительных лабораторных вальцев. Процесс вулканизации проводился термическим прессованием эластомерных заготовок в подготовленных пресс-формах при заданной температуре и времени, с добавлением органической перекиси. На финальном этапе получения вулканизированный композит подвергался низкотемпературной карбонизации в инертной атмосфере. Для анализа степени влияния температуры получения композита на величину вязкости разрушения были сформированы 5 температурных режимов, графически представленных рисунке 1. Приготовленные составы отличались друг от друга различным соотношением наполнителей (таблица 1).

Таблица 1 – Рецептуры получения образцов композиционных материалов

Состав	Каучук БНКС-18 АМН, масс. ч.	Карбосил Т-20, масс. ч.	Углеволокна FibARM Fiber C, масс. ч.
CF0	100	300	0
CF25	100	275	25
CF50	100	250	50

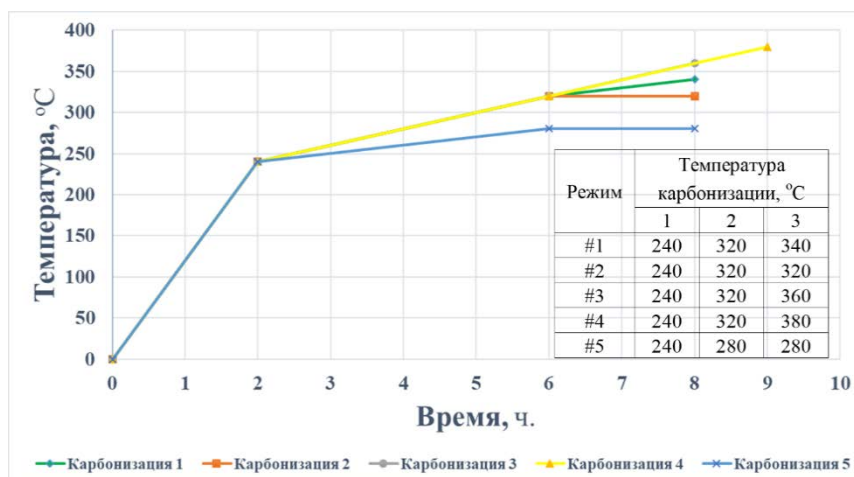


Рисунок 1 - Температурные режимы получения образцов композиционных материалов

Образцы карбонизованных композитов подвергались механическим испытаниям на трехточечный изгиб для определения коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} рассчитываемого по методу раскрытия вершины трещины (рисунок 2). Применение методики раскрытия вершины трещины обусловлено наличием линейной упругости и отсутствии пластической составляющей механического поведения материала.

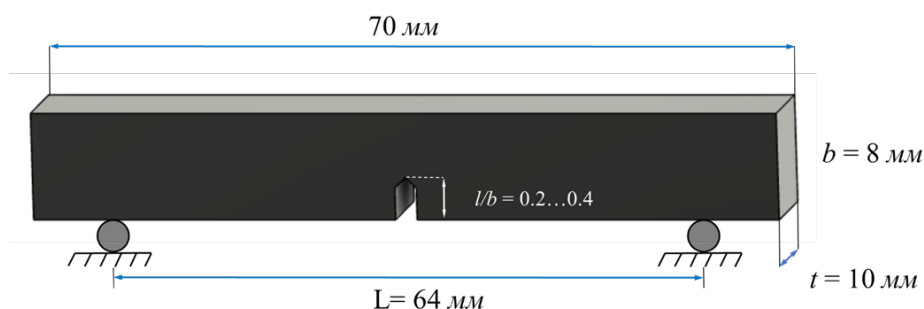


Рисунок 2 – Схематическая форма образцов с указанием геометрических размеров и диапазоном отношений l/b

Определение коэффициента интенсивности напряжений производилось по формуле (1) [4].

$$K_{Ic} = \gamma \frac{3P_Q L \sqrt{\pi l}}{2tb^2}, \quad (1)$$

где, $\gamma = 1,96 - 2,75 \left(\frac{l}{b}\right) + 13,66 \left(\frac{l}{b}\right)^2 - 23,98 \left(\frac{l}{b}\right)^3 + 25,22 \left(\frac{l}{b}\right)^4$;

- P_Q – максимальная нагрузка, Н;
- L – расстояние между точками опоры, мм;
- b – толщина образца, мм;
- l – длина трещины, мм;
- t – ширина образца.

При расчете коэффициента интенсивности напряжений были выбраны разные соотношения l/b в диапазоне от 0,3 до 0,5 для оценки изменений величины K_{Ic} . Влияние различных l/b на изменение K_{Ic} определялось при использовании статистической обработки данных, реализованной в программном пакете SPSS statistics, по модели однофакторного-дисперсионного анализа с заданным уровнем значимости (p-value) равным 0,05. Проведенная

обработка продемонстрировала отсутствие значимых отличий между рассчитанными значениями K_{Ic} для выбранного диапазона l/b . Результаты определения зависимости рассчитанных значений коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}) от предельной температуры карбонизации композиционного материала представлены на рисунке 3.

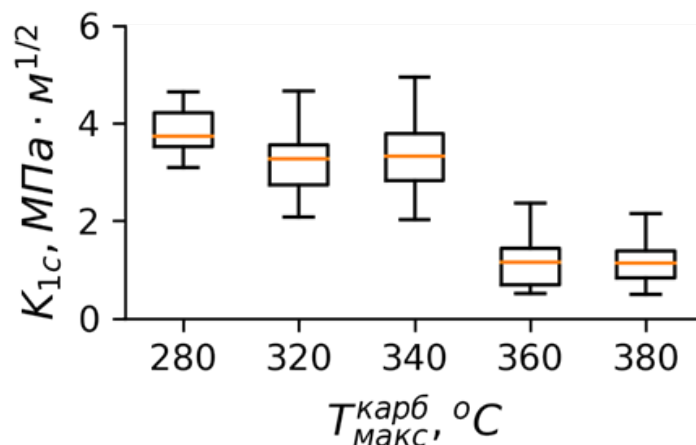


Рисунок 3— Графическое представление зависимости рассчитанных значений коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}) от предельной температуры карбонизации композиционного материала

Результаты выполнения данной работы позволяют сделать следующие выводы:

1. Изменение параметра l/b не является статистически значимым при определении величины коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} и может определяться одним значением l/b .

2. Рост величины K_{Ic} обратно пропорциональна температуре карбонизации композита. Полученные значения варьируются в пределах от 1 до 5 МПа·м^{1/2} и являются характерными для таких материалов, как: графиты и керамики.

3. Наибольшее значение коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} определено для материалов, подвергнутых максимальной температуре карбонизации 280 °С

4. Добавление углеродного волокна в эластомерную матрицу композиционного материала приводит к незначительному росту вязкости разрушения.

Список литературы

1. Kumar, R., Gunjal, J., & Chauhan, S. (2021). Effect of carbonization temperature on properties of natural fiber and charcoal filled hybrid polymer composite. *Composites Part B: Engineering*, 217, 108846.
2. Statnik, E. S., Ignatyev, S. D., Stepashkin, A. A., Salimon, A. I., Chukov, D., Kaloshkin, S. D., & Korsunsky, A. M. (2021). The Analysis of Micro-Scale Deformation and Fracture of Carbonized Elastomer-Based Composites by In Situ SEM. *Molecules*, 26(3), 587.
3. Ruban, E., Stepashkin, A., Gvozdik, N., Konev, D., Kartashova, N., Antipov, A., Lyange, M., & Usenko, A. (2021). Carbonized elastomer composite filled with hybrid carbon fillers for vanadium redox flow battery bipolar plates. *Materials Today Communications*, 26, 101967.
4. Murakami, Y., & Aoki, S. (1987). *Stress Intensity Factors Handbook*. Pergamon.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ

С.А.БАРАННИКОВА^{1,2}, С.В.КОЛОСОВ¹, П.В.ИСХАКОВА^{1,2},

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

²Томский государственный университет, г. Томск

Email: iskhakova.polina@gmail.com

В настоящее время проблема выяснения причин макроскопической неоднородности пластической деформации становится все более актуальной. Выполнены как экспериментальные, так и теоретические исследования, в которых изучается формирование пространственно-неоднородных структур за счет самоорганизации структурных дефектов [1]. Установлено, что возникающие при пластическом деформировании паттерны макроскопической локализации количественно зависят от структуры и типа кристаллической решетки исследуемого материала, а их вид полностью определяется действующими на данной стадии законами деформационного упрочнения [2]. Настоящая работа посвящена исследованию параметров автоволн макроскопической локализации пластической деформации, возникающей на параболической стадии деформационного упрочнения $\sigma \sim \sqrt{\epsilon}$ алюминиевого сплава А5М в широком интервале температур ниже и выше комнатной.

Механические испытания на одноосное растяжение проводились на плоских образцах сплава А5М в форме двойной лопатки с размерами 40x5x2 мм при постоянной скорости движения подвижного захвата 0,2 мм/мин ($\dot{\epsilon} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$). Визуализацию картин локализованной пластической деформации на рабочей поверхности осуществляли с интервалом 30 сек. методом фотографической съёмки спекл-изображений [2] при нахождении образцов в рабочей камере в интервале температур ниже комнатных. Температуру поддерживали постоянной с помощью непрерывной подачи паров азота из сосуда Дьюара и измеряли с помощью термопары хромелю-алюмель, находящейся внутри рабочей камеры на поверхности недеформируемой части образца. Скорость подачи паров азота задавали при помощи нагревательного элемента, находящегося внутри сосуда Дьюара. Температуру выше комнатной измеряли термопарой хромель-алюмель, находящейся на поверхности недеформируемой части образца. Температуру поддерживали постоянной в течение всего эксперимента обдувая горячим воздухом образец, находящийся внутри рабочей камеры с прозрачным окном для регистрации полей деформаций.

Установлен характер влияния температуры испытаний на пространственный период распределений локальных удлинений в процессе растяжения образцов алюминиевого сплава.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0011.

Список литературы

1. Aifantis E.C. Acta Mechanica, Vol. 225 No. 4-5, P. 999-1012, (2014)
2. Зуев Л.Б., Баранникова С.А., Лунев А.Г. От макро к микро. Масштабы пластической деформации, 132 с, (2018)

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА АМГ5 ПУТЕМ ВНЕДРЕНИЯ ПОРОШКА FE В РАЗНОМ ПРОЦЕНТНОМ СООТНОШЕНИИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Е.О. КНЯЖЕВ¹, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ¹, Т.А. КАЛАШНИКОВА¹

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: clothoid@ispms.ru

Конструкционные материалы являются основой для авиакосмического и мореходных судов, они составляют основной вес и каркас конструкции. Именно материал определяет расходы топлива и допустимые нагрузки на судно. Поэтому важными параметрами конструкционных материалов являются прочность, износостойкость и легкость. На данный момент одними из главных конструкционных авиационно-космических материалов является алюминий и его сплавы.

Фрикционная перемешивающая обработка (ФПО) с добавлением порошковых материалов как метод локального упрочнения уже рассматривается большим количеством ученых. Существующие исследования можно разграничить на способы добавления легирующего компонента до проведения обработки. Например, авторы работы [1] использовали способ предварительного напыления порошка на листовую металл при изготовлении композита А356/Cr3C2-NiCr. В работе [2] исследовали создание композита АА1050/silica fume методом перфорации листового материала и заполнения отверстий мелкодисперсным порошком диоксида кремния. Данный композит показал повышение прочности на сжатие и твердости. Таким образом, исследования создания подобного рода композитов имеют теоретическое и практическое значение. В данной работе было проведено исследование влияния ФПО с добавлением порошка железа на свойства сплава АМГ5.

В пластинах алюминиево-магниевого сплава толщиной 5 мм перед обработкой были сделаны отверстия глубиной 3 мм, которые впоследствии были заполнены порошком железа. Объемная доля добавляемого порошка в отношении к объему обрабатываемого материала составляла 5, 10 и 15%. Варьирование происходило путем изменения диаметра отверстий: 1,5, 2 и 2,5 мм, соответственно. Обработка проводилась на экспериментальной установке для сварки и обработки трением с перемешиванием. Для каждой объемной доли порошка была проведена серия обработок от 1 до 4 проходов, для достижения лучшего распределения порошка по объему обработки. Для обработки был выбран специальный инструмент с высотой пина 3 мм, диаметром верхней части пина 8 мм, диаметром нижней части пина 6 мм и шириной плеч 16 мм. Скорость обработки составляла 90 мм/мин, скорость вращения инструмента 500 об/мин, нагрузка на инструмент указана в таблице 1.

Таблица 1 – Нагрузка на инструмент при внедрении/при обработке Р(кг)

Кол-во проходов	5vol% Fe	10vol% Fe	15vol% Fe
1	1400/1350	1400/1200	1400/1150
2	1350/1300	1400/1250	1400/1250
3	1300/1250	1400/1300	1400/1300
4	1300/1250	1400/1350	1400/1350

Из полученных обработанных пластин на электроэрозионном станке были вырезаны образцы для проведения различных исследований. Структура образцов в поперечном сечении была исследована на оптических микроскопах Altami MET1C и AXIOVERT-200MAT, а также проведена двумерная компьютерная томография на YXLON Cheetah EVO, показавшая распределение порошка и дефектов в структуре образца. Измерения микротвердости проводились на микротвердомере Affri DM-8B. Испытания на прочность

проводились на установке УТС 110М, образцы для растяжения вырезались вдоль зоны перемешивания, параметры рабочей части лопаток 3×3×12 мм.

Структурные исследования полученных образцов показали, что первоначальное решение проведения сразу нескольких проходов обработки было верным, так как первые 3 прохода не приводят к однородному распределению порошка по объему обработки. После первых проходов обработки (рисунок 1, А) порошкообразное железо частично распределяется по зоне обработки. На поперечном шлифе это проявляется разным вытравливанием потоков пластифицированного материала, однако, большая часть порошка образует крупные агломераты. Проведение дополнительных обработок (рисунок 1, Б) приводит к измельчению агломератов порошка железа и их распределению по объему зоны обработки.

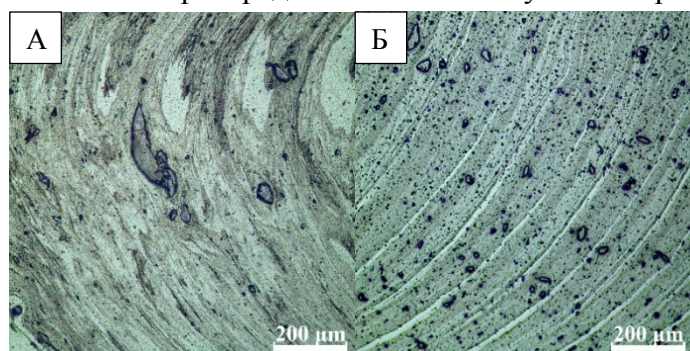


Рисунок 1 – Оптические изображения поперечного сечения зоны перемешивания АМг5+15%Fe 1 проход (А), 4 прохода (Б)

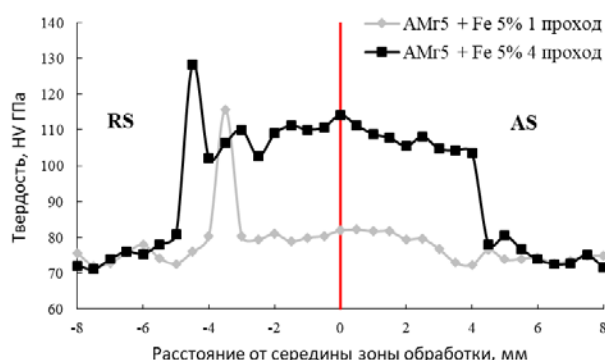


Рисунок 2 – Микротвердость АМг5+5%Fe

Данные полученные с измерения микротвердости указывают на то, что самые высокие показатели твердости и после первого прохода, и после четвертого находятся с отступающей стороны (рисунок 2). Это свидетельствует о том, что основная часть порошков вместе с основным металлом переносится вместе с инструментом в отступающую сторону инструмента, что типично для сварки и обработки трением с перемешиванием [3].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Список литературы

1. Mazaheri Y., Malmir R., Jalilvand M.M., Sheikhi M., Heidarpour A. Mechanical properties and tribological performance of A356/Cr3C2-NiCr surface composite developed by high-velocity oxy-fuel and post friction stir processing treatment. // Surfaces and Interfaces. – 2022. – Т. 28, 101627
2. Ahmed M.M.Z., El-Sayed Seleman M.M., Eid R.G., Zawrah M.F. Production of AA1050/silica fume composite by bobbin tool-friction stir processing: microstructure, composition and mechanical properties. // CIRP J. Manuf. Sci. Technol. – 2022. – Т. 38. – pp. 801–812,

3. Kalashnikova, T.; Chumaevskii, A.; Kalashnikov, K.; Fortuna, S.; Kolubaev, E.; Tarasov, S. Microstructural Analysis of Friction Stir Butt Welded Al-Mg-Sc-Zr Alloy Heavy Gauge Sheets. Metals 2020, 10, 806.

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ ИСКУССТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В УГЛЕПЛАСТИКАХ

А.А. КОНОНОВА, М.В. БУРКОВ

Томский политехнический университет

E-mail: aak202@tpu.ru

Современные конструкции гражданской, морской, авиационной и аэрокосмической промышленности характеризуются сложностью, повышенными требованиями к эксплуатационным характеристикам и обеспечению минимальной массы. Композитные материалы обладают более высокими механическими свойствами по сравнению с металлами и сплавами [1]. Однако остаточная прочность композитов может быть значительно снижена из-за наличия повреждений и дефектов. Более полное понимание механического поведения можно обеспечить совместным анализом экспериментов и компьютерного моделирования. Целью данной работы является разработка конечно-элементных моделей дефектов в углепластиках и их экспериментальная верификация.

Объект исследования – композитные пластины (100x150 мм) с искусственными расслоениями из фторопласта диаметрами 10, 20 и 40 мм и глубиной залегания 2, 6 и 10 слоев, расположенными в центре. Толщина образцов 2.5 мм, укладка [0/90]_{5S}. Углепластики подвергались испытанию на остаточную прочность по стандарту ASTM D 7137 [2] и моделировались МКЭ с помощью ABAQUS и подпрограммы VUMAT, реализующей повреждения по критерию Хашина [3].

В таблице 1 приведены результаты расчета остаточной прочности на сжатие в SIMULIA ABAQUS, а также результатов аналитического расчета напряжения потери устойчивости при такой схеме нагружения и данные натуральных экспериментов.

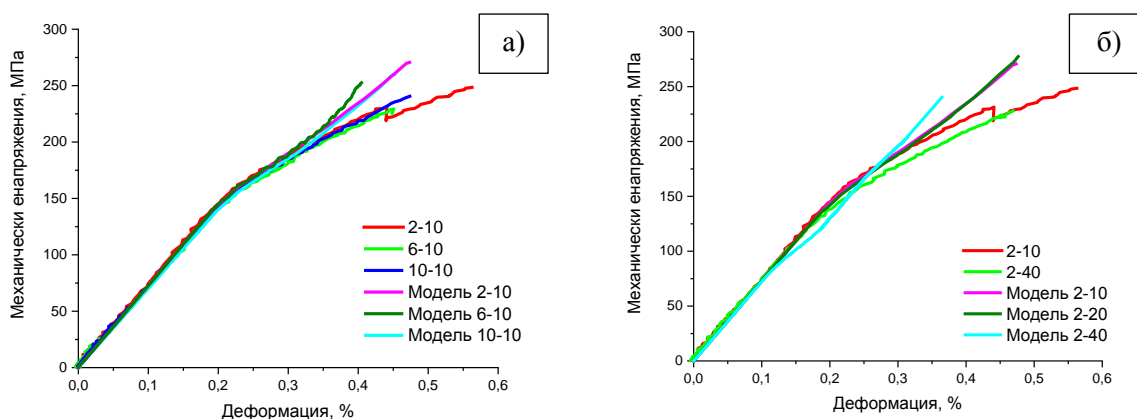
Таблица 1 – Результаты экспериментов

Образец	Натурный эксперимент			Моделирование			Аналитический расчет
	Остаточная прочность, МПа	Деформация разрушения, %	Среднее значение остаточной прочности, МПа	Остаточная прочность, МПа	Деформация разрушения, %	Среднее значение остаточной прочности, МПа	Критическое напряжение потери устойчивости, МПа
2-10	248.47	0.56	227.68±20.10	270.61	0.47	243.34±24.68	265.99
2-20	-	-		277.32	0.48		
2-40	227.93	0.47		240.27	0.36		
6-10	229.38	0.45		252.53	0.40		
6-20	240.96	0.50		210.00	0.36		
6-40	200.24	0.67		224.41	0.39		
10-10	240.61	0.47		259.99	0.45		
10-20	239.98	0.43		245.21	0.41		
10-40	193.85	0.79		209.71	0.37		

При анализе результатов моделирования и натурального эксперимента было выявлено, что выбранная толщина образца и схема укладки не позволяют получить достоверные

результаты определения прочности на сжатие пластин при данных условиях проведения эксперимента, что связано с потерей устойчивости образцов и возникновением изгибной деформации, что также подтверждается аналитическими расчетами. При этом данные моделирования и натурного эксперимента имеют хорошее соответствие.

Отмечено, что глубина залегания (рисунок 1а) и размер дефекта (рисунок 1б) не оказывают значительного влияния на остаточную прочность углепластика, так как во всех образцах происходит общая потеря устойчивости. Разрушение образца при проведении натурного эксперимента происходит под захватами испытательной машины, из-за концентрации напряжения вблизи точки закрепления. При моделировании образцы все без исключения разрушались по центру, что объясняется некоторой идеализацией эксперимента в модели. Также данный факт объясняет несколько завышенные показатели остаточной прочности при моделировании.



а) дефект диаметром 10мм; б) 2 слоя

Рисунок 1 – Диаграмма нагружения на сжатие образцов углепластика в зависимости от глубины залегания и размера дефекта

Список литературы

1. Молчанов Б. И., Гудимов М. М. Свойства углепластиков и области их применения //Авиационная промышленность. – 1997. – №. 3-4. – С. 58-60.
2. ASTM-D7137, Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates, Tech. rep. West Conshohocken (PA, USA): American Society for Testing and Materials (ASTM), 2007.
3. Hashin Z. Fatigue failure criteria for unidirectional fiber composites. – 1981.

ИСПЫТАНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ПРОЧНОСТИ НА СЖАТИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ С УДАРНЫМ ПОВРЕЖДЕНИЕМ: МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТ

А.А. КОНОНОВА, М.В. БУРКОВ

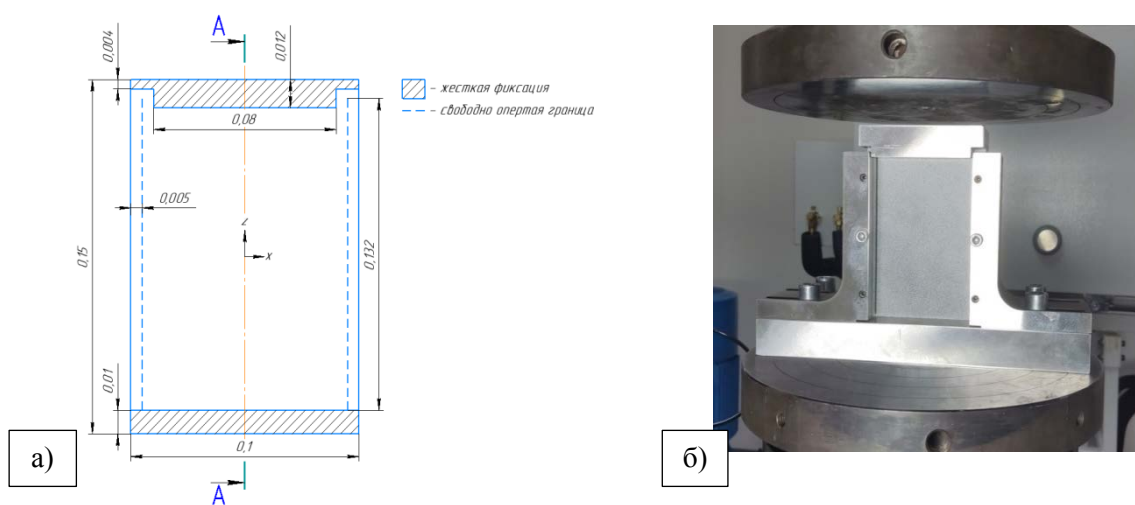
Томский политехнический университет

E-mail: aak202@tpu.ru

Ударные повреждения оказывают значительное влияние на остаточную прочность композитных материалов [1]. Одним из эффективных способов изучения механики повреждений, понимания принципов, лежащих в основе различных методов испытаний,

является совместный анализ экспериментов и компьютерного моделирования. Разработка надежных компьютерных моделей на основе данных натуральных экспериментов позволяет снизить финансовые и временные затраты при изучении механизмов разрушения и прогнозировании остаточной прочности композитных материалов с ударными повреждениями. Целью данной работы является определение остаточной прочности на сжатие углепластиков с ударным повреждением с помощью компьютерного моделирования и натурального эксперимента.

В данной работе объектом исследования являлась композитная пластина с размерами 100x150 мм поврежденная ударом с энергией 8.55Дж ($v=1.79\text{м/с}$). Толщина образцов 2.5 мм, укладка $[0/90]_{5S}$. Углепластики подвергались испытанию на остаточную прочность по стандарту ASTM D 7137 (рисунок 1) [2] и моделировались МКЭ с помощью ABAQUS и подпрограммы VUMAT, реализующей повреждения по критерию Хашина [3].



а) схема закрепления; б) образец в оснастке

Рисунок 1 – Закрепления образца для испытания по стандарту ASTM D 7137

На рисунке 2 приведена диаграмма нагружения на сжатие бездефектного образца углепластика, полученная в результате моделирования. Так же на рисунке 1а представлены изгибные деформации моделируемой пластины в вертикальном сечении А-А. Как можно заметить из рисунка 2, точка 2 является началом потери устойчивости пластины и возникновения изгибных деформаций. По мере увеличения нагрузки (точка 3) до разрушения (точка 4) происходит увеличение изгиба пластины до максимального значения – 6.34мм, после которого происходит полное разрушение пластины по центру из-за общей потери устойчивости.

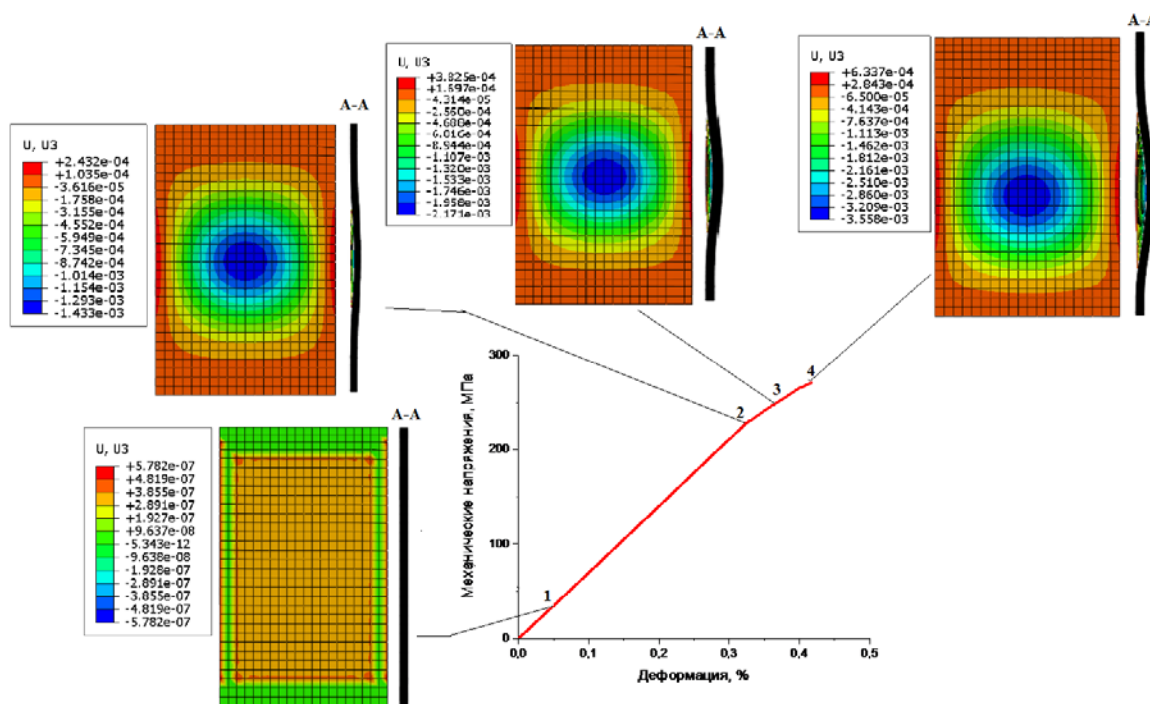


Рисунок 2 – Диаграмма нагружения на сжатие бездефектного образца углепластика, полученная в результате моделирования

В таблице 1 приведены результаты расчета остаточной прочности на сжатие в SIMULIA ABAQUS, а также результатов аналитического расчета напряжения потери устойчивости при такой схеме нагружения и данные натуральных экспериментов.

Таблица 1 – Результаты экспериментов

Скорость удара, м/с	Натурный эксперимент		Моделирование		Аналитический расчет
	Остаточная прочность, МПа	Деформация разрушения, %	Остаточная прочность, МПа	Деформация разрушения, %	Критическое напряжение потери устойчивости, МПа
1.79	253.45	0.62	259.70	0.50	265.99

В результате сравнения данных натурального эксперимента и моделирования, можно сделать вывод, что выбранная толщина образца и схема укладки не позволяет получить достоверные результаты для разрушения образца по схеме чистого сжатия при данных условиях проведения эксперимента. Это связано с потерей устойчивости образцов и возникновением изгибной деформации, что также подтверждается аналитическими расчетами.

Данные моделирования и натурального эксперимента имеют хорошее соответствие (рисунок 3). Разрушение образца при проведении натурального эксперимента происходит под захватами из-за концентрации напряжения вблизи точки закрепления. При моделировании образец разрушался по центру, что объясняется некоторой идеализацией эксперимента в модели. Также данный факт объясняет несколько завышенные показатели остаточной прочности при моделировании (рисунок 3а).

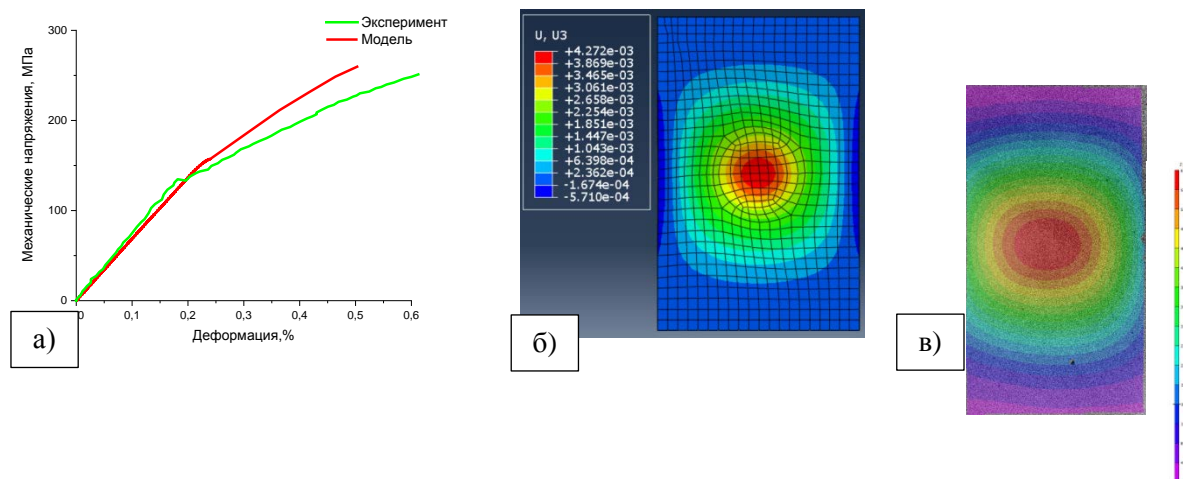


Рисунок 3 – Результаты эксперимента на сжатие образца углепластика с ударным повреждением: а) диаграмма нагружения экспериментального и моделируемого образцов; б) поля деформаций для моделируемого образца; в) результаты DIC для натурального образца

Список литературы

1. Фейгенбаум Ю. М., Дубинский С. В., Божевалов Д. Г., Соколов Ю. С., Метелкин Е. С., Миколайчук Ю. А., Шапкин В. С. Обеспечение прочности композитных авиационных конструкций с учетом случайных эксплуатационных ударных воздействий. — М.: Техносфера, 2018. — 228 с.
2. ASTM-D7137, Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates, Tech. rep. West Conshohocken (PA, USA): American Society for Testing and Materials (ASTM), 2007.
3. Hashin Z. Fatigue failure criteria for unidirectional fiber composites. – 1981.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ

Н.Д. КУЛАГИН^{1,2}, А.Г. БУРЛАЧЕНКО², Е.С. ДЕДОВА^{1,2}, С.П. БУЯКОВА^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: ndi1@tpu.ru

Введение. Высокотемпературные многокомпонентные керамические материалы на основе карбидов являются перспективными конструкционными материалами, так как они обладают лучшими тепловыми и термомеханическими свойствами, чем монофазные керамические карбидные материалы. Исследование окислительного поведения многокомпонентных керамических материалов на основе карбидов является малоизученным направлением ввиду сложности процессов формирования оксидного слоя: образование большого числа оксидов металлов и их комплексность. Целью настоящей работы является изучение окислительного поведения многокомпонентной керамики (Ti, Zr, Hf)C.

Экспериментальная часть. Материалом для исследований служила многокомпонентная карбидная керамика (Ti, Zr, Hf)C. Полученные смеси порошков подвергались механической обработке. Образцы керамических материалов получены спеканием при температуре 1900°C при давлении 30 МПа в течение 30 минут в атмосфере аргона. Микроструктура керамических образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50. Исследование окислительного поведения образцов керамики проводилось методом высокотемпературного рентгенофазового анализа с использованием Cu-K α излучения (40 кВ/30 мА), скорость нагрева – 10 °С/мин, шаг съёмки – 20 °С/кадр на дифрактометре (Shimadzu, Япония). Термогравиметрический (ТГ) анализ образцов выполняли на дериватографе «Q-1000» фирмы «МОМ» (Венгрия). Скорость нагрева печи составляла 5°С/мин от комнатной температуры до 1050°С.

Результаты. Согласно проведённым рентгеновским *in situ* исследованиям в температурном интервале от 25 до 1200 °С, на рентгенограммах, соответствующих керамикам, нагретых в интервале температур от 25 до 760 °С, присутствовали пики, соответствующие кубической фазе многокомпонентного твердого раствора (Ti, Zr, Hf)C с ГЦК структурой. Дальнейшее повышение температуры привело к изменению рентгеновской картины, а именно, на дифрактограммах регистрировались максимумы, принадлежащие орторомбическим фазам (Zr,Ti)O₂ и (Zr,Hf)TiO₄, а также моноклинной модификации ZrO₂. Рефлексы, характеризующие твердый раствор (Ti, Zr, Hf)C, полностью исчезали при температуре 920 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1200 оС привело к монотонному увеличению интенсивности пиков, принадлежащих оксидам.

Результаты термического анализа показали повышение массы образца выше 762 °С, что соответствует началу окисления керамических материалов (Ti, Zr, Hf)C.

Микроструктурные исследования показали, что на поверхности керамического твердого раствора формируется оксидный слой с фрагментированной структурой. Окисленный слой представлен относительно плотной структурой, на которой равномерно распределены множественные островковые скопления белых кристаллов, рост которых, вероятно, сопровождался образованием микротрещин. Развитая сетка поверхностных трещин формирует обособленные друг от друга блоки оксидов со средним размером 41±1,5 мкм. Толщина сформированного оксидного слоя составила ~180 мкм.

Заключение. В ходе выполнения работ были изучены структура, свойства и окислительное поведение многокомпонентного керамического материала (Ti, Zr, Hf)C, полученного спеканием под давлением. Исследование окислительного поведения показало, что твердый раствор (Ti, Zr, Hf)C оставался стабильным в процессе нагрева на воздухе вплоть до 760 °С. Дальнейший рост температуры привел к распаду твердого раствора (Ti, Zr, Hf)C с образованием оксидов (Zr,Ti)O₂, (Hf,Zr)TiO₄. Толщина сформированного оксидного слоя составила ~ 180 мкм. Оксидный слой представляет собой блочную структуру со средним размером блоков 41±1,5 мкм.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда №22-22-00805.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

ЛЮ ЮАНЬСЮНЬ^{1,3}, ХУ ЧЖЭНЬФЭН¹, Ж.Г. КОВАЛЕВСКАЯ^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Шеньянский политехнический университет

E-mail: liuyuanx110@163.com

Интерметаллическое соединение титан-алюминий, полученное с помощью технологии аддитивного производства электронно-лучевой технологией [1,2], стало актуальной темой исследований в области аддитивного производства в настоящее время благодаря своей превосходной низкой плотности, высокой прочности и отличным физико-химическим свойствам. Он широко используется в аэрокосмической и автомобильной промышленности для изготовления лопаток турбин, устойчивых к высоким температурам.

Недавние исследования новых высокотемпературных конструкционных материалов повысили интерес к интерметаллидам, так как они демонстрируют хорошие высокотемпературные свойства из-за своего дальнего порядка. Упорядоченная структура снижает подвижность дислокаций и более эффективно предотвращает процессы диффузии при повышенных температурах [3]. Интерметаллиды обладают прекрасными свойствами: высокая прочность, которая не деградирует с возрастанием температуры; аномальная зависимость предела текучести, наблюдаемая в некоторых интерметаллидах; низкая и очень низкая плотность интерметаллидов на основе Al, Ti, Si, что приводит к высокому отношению прочности к плотности; высокие модули упругости, причем с ростом температуры они уменьшаются медленнее, чем в разупорядоченных сплавах; высокая стойкость к окислению, которую имеют интерметаллиды с высоким содержанием Al; низкие коэффициенты диффузии и в результате более низкая скорость ползучести, рекристаллизации и коррозии [1-4].

Традиционно получения сплава включает индукционную плавку, вакуумную дуговую переплавку и плазменную плавку. Далее применяются традиционные методы производства заготовок, такие как литье, ковка или порошковая металлургия, но все они сопровождаются трудностями, требующими преодоления [5,6].

Реальные технологические маршруты промышленного производства включают литье слитков, штамповку и ковку, производство листов горячей прокаткой, переработку порошковой металлургии, а также центробежное литье или литье по выплавляемым моделям [5,7]

Аддитивное производство – это создание тела объектов за счет наращивания необходимого материала, а не снятия лишнего. Термин «аддитивное производство» описывает технологию по формированию объектов за счет укладки последовательных слоев материала. Детали, изготовленные аддитивным методом, могут применяться на первом этапе производства для изготовления опытных образцов – быстрое прототипирование и на втором этапе производства готовых изделий – быстрое производство [8-10].

Электронно-лучевая плавка или electron beam melting (EBM) широко используется как аддитивный метод получения металлических изделий из титановых сплавов [9]. Поскольку титан химически активный металл, электронно-лучевые технологии представляются очень перспективными для разработки технологии прототипирования деталей из сплавов титана. Детали, полученные EBM, отличаются высокой плотностью и, соответственно, высокими прочностными характеристиками [8].

Для изготовления интерметаллических соединений использовались различные уровни тока при 6.5мА 8.0мА и 9.5мА, а одно- и многотрековые образцы были получены методом ЕВМ в вакуумной среде. Длина проволоки в электронном пучке также изменяется при том же уровне тока, 1,5 мм, 2,0 мм и 3,0 мм соответственно.

Используя программу ImageJ, были рассчитаны размеры площадей интерметаллических соединений на изображениях под электронным микроскопом при различных токах и при различных длинах. Результаты приведены в таблице 1,2.

Таблица 1 – Значение площади интерметаллида при разных силах тока

Сила тока, мА	6.5	8.0	9.5
Площадь интерметаллида мм ²	0.6	1.6	3.0

Таблица 2 – Площадь интерметаллида при разных длинах проволоки в электронном пучке

Длина проволоки в электронном пучке, мм	1.5	2.0	3.0
Площадь интерметаллида, мм ²	0.75	1.5	2.3

Измерения площади интерметаллического соединения показывают, что площадь увеличивается при увеличении силы тока, а также увеличивается при увеличении длины проволоки, но скорость увеличения значительно снижается при увеличении длины от 2 мм до 3 мм.

Для исследования влияния экспериментальных параметров на физико-механические свойства образцов были измерены микротвердость и модуль упругости образцов. Каждая контрольная точка находилась на расстоянии 50 нм друг от друга. Результаты исследования микротвердости и модуля упругости представлены в рисунке 1.

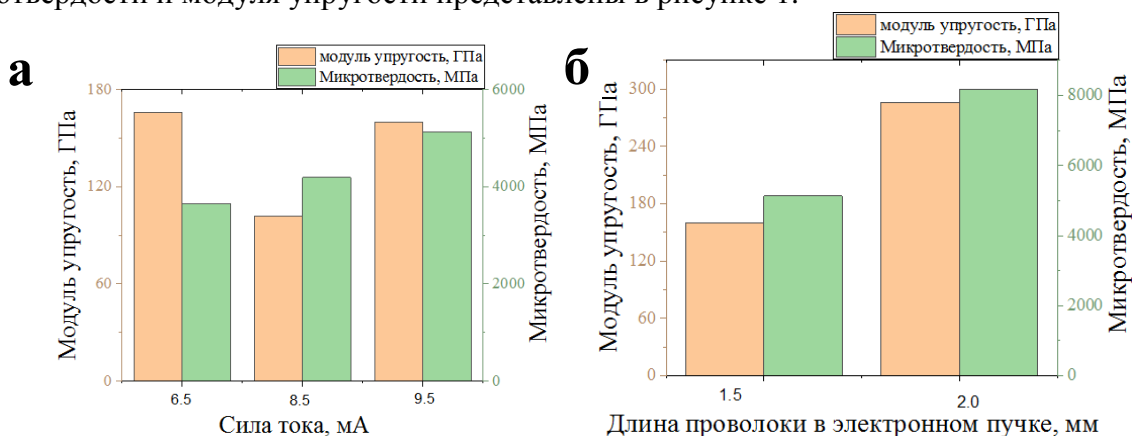


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости и модули упругости гистограмма, полученных средних значений (в) в слое интерметаллида зависимости от силы тока (а) и длины проволоки в электронном пучке (б)

В данной статье описывается возможность использования технологии ЕВМ для производства интерметаллических соединений титана с алюминием. Исследовано влияние экспериментальных параметров на физико-механические свойства образцов. Было установлено, что наибольшее содержание интерметаллических соединений в образцах, полученных при уровнях тока 8,0 мА, 9,5 мА и длине проволоки 2 мм, а также увеличение микротвердости по сравнению со всеми другими параметрами.

Список литературы

1. Liu C.T., Stiegler J.O., Froes F.H. Ordered Intermetallics. // ASM International, Metals

- Handbook, Tenth Edition. – 1990. – V.2. – pp. 913-942
2. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni_3Al и TiAl : микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, – 2002. – 359 с.
 3. Sauthoff G. Intermetallics // G. Sauthoff. – Weinheim: VCH – 1995. – 165 pp.
 4. Лазуренко Д.В. Структура и свойства слоистых композиционных материалов с интерметаллидной составляющей. Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении) Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Новосибирск – 2020.
 5. Григоренко Г.С., Григоренко Г.М., Задорожнюк О.М. Интерметаллиды титана. Особенности, свойства, применение (Обзор) // Современная электрометаллургия – 2017 - № 3 (128). – 51-58 с. <https://doi.org/10.15407/sem2017.03.08>
 6. Recina V. Mechanical Properties of Gamma Titanium Aluminides. // Göteborg: Chalmers University of Technology. - 2000.
 7. Wisbey A., Kearns M.W., Partridge P.G. Superplastic deformation in Ti alloy IMI 834 and alpha-2 titanium aluminide // Materials Letters. – 1994. – V. 21. – PP. 31-39. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)90120-1)
 8. Imaev R.M., Imaev V.M., Khismatullin T.G. et al. New approaches to designing alloys based on $\gamma\text{-TiAl} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ phases // Phys. Metals Metallogr. – 2006. – V. 102. – PP. 105-113. <https://doi.org/10.1134/S0031918X06070155>
 9. Вальтер А.В. Технологии аддитивного формообразования: учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– 174 с.
 10. Чжу Л.Ю., Бай П.К., Чжу Ц.М. Быстрое создание прототипов и технология производства присадок. // Пекин: Пресса национальной оборонной промышленности. - 2003. (оригинал <http://www.opticsjournal.net/Articles/abstract?aid=OJ090525000070jQmSpV>)

ПРОБЛЕМА ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

А.Е. НАГЕЛЬ¹, М.В. ТАБАНИУХОВА¹, Н.Н. СТОЛЯРОВ¹

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

E-mail: a.nagel@sibstrin.ru

В работе рассматривается проблема возникновения остаточных напряжений в пластиковых моделях, напечатанных на 3D-принтере. Использование большинства аддитивных технологий приводит к возникновению остаточных напряжений в изделиях [1]. Присутствие остаточных напряжений в материале при печати обуславливается тем, что при нагреве происходит расширение материала и сжатие при остывании. Наличие или отсутствие остаточных напряжений, а также их интенсивность зависят от технологии и техники печати [2]. В работе рассматривается влияние техники печати и использование разных диаметров печатающих сопел, а также формы моделей (прямоугольник, круг) на возникновение остаточных напряжений в образцах. При печати использовался пластиковый филамент PETG, который является оптически чувствительным материалом [3]. Обнаружение остаточных напряжений в исследуемых моделях производилось с помощью метода фотоупругости на поляризационно-проекционной установке ППУ-7 [4].

Исследование ориентировано на поиск техники печати моделей из пластикового филамента, обеспечивающей полное отсутствие остаточных напряжений в материале образца. Это продиктовано требованиями, предъявляемыми в методе фотоупругости к пьезооптическим материалам, к ним относятся некоторые прозрачные пластики, применяемые в 3D-печати.

В данном исследовании печать образцов производилась на 3D-принтере FLSUN QQ, который представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 - 3D-принтер FLSUN QQ

Для исследования было напечатано две партии образцов в форме параллелепипеда, печать которых производилась соплами двух разных диаметров (0,4 мм и 1 мм), и две аналогичной партии образцов в форме диска. Каждая партия состоит из трех моделей. Первый образец каждой партии напечатан без контура, второй образец с одинарным и третий с двойным контурами. Сам контур представляет собой полосу пластика, нанесённую по внешнему контуру модели. При таком способе печати, сначала производится создание самого контура, а потом происходит заполнение материалом внутреннего пространства модели. После заполнения одного слоя 3D-принтер переходит к образованию следующего. Алгоритм, использующийся при создании моделей с двойным контуром, аналогичный.

В первой серии экспериментов произведен анализ полученных интерферограмм в образцах, напечатанных в форме параллелепипеда соплом диаметром 1 мм. Картины полос интерференции приведены на рисунке 2.

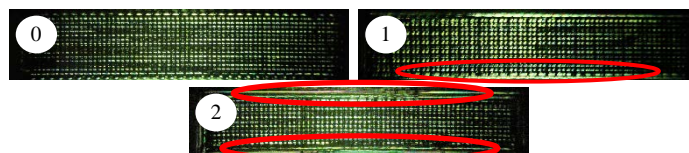


Рисунок 2 - Картины полос интерференции в образцах, напечатанных при использовании сопла диаметром 1 мм.

В образец «0» контур отсутствует, как и остаточные напряжения. В образце «1», у которого создан одинарный контур, остаточные напряжения появляются в местах сопряжения внутреннего пространства модели с самим контуром. В образце «2» с увеличением толщины контура в два раза происходит увеличение напряжений в местах соприкосновения контура и внутренней области модели, а также распространение их вглубь модели.

Образцы второй серии экспериментов были напечатаны уже при использовании сопла диаметром 0,4 мм. Полученные интерферограммы приведены на рисунке 3.

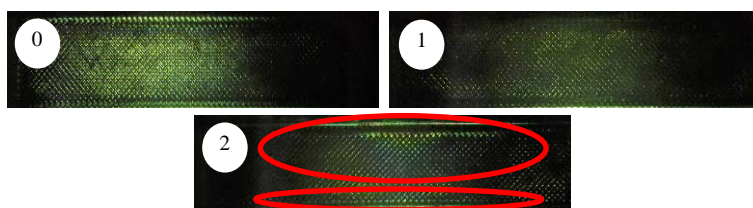


Рисунок 3 - Картины полос интерференции в образцах, напечатанных при использовании сопла диаметром 0,4 мм

По фотографиям видно, что прозрачность моделей ухудшилась. Остаточные напряжения в образцах «0» и «1» отсутствуют, однако в образце «2» - возникают как в самом контуре, так и в средней части модели. Интерференционная полоса во втором образце соответствует первому порядку.

Для третьей серии экспериментов использовались диски, напечатанные соплом диаметром 1 мм. Полученные картины полос интерференции представлены на рисунке 4.

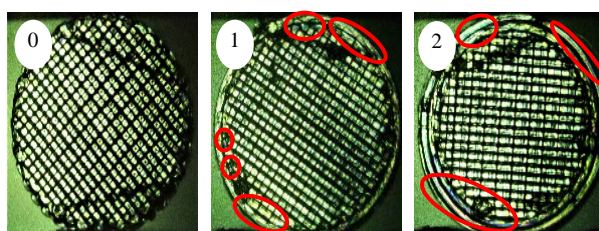


Рисунок 4 - Картины полос интерференции в образцах, напечатанных при использовании сопла диаметром 1 мм

У образца «0» контур отсутствует. Остаточных напряжений в модели нет. У образца «1» присутствует одинарный контур. По рисунку видно, что в данной модели остаточные напряжения возникают как в самом контуре, так и на границе между контуром и внутренним массивом детали. В образце «2», у которого создан двойной контур, также можно наблюдать возникновение остаточных напряжений, которые преобладают внутри самого контура.

Четвертая серия экспериментов проведена с использованием образцов в форме дисков, при этом диаметр печатающего сопла составляет 0,4 мм. Полученные интерферограммы представлены на рисунке 5.

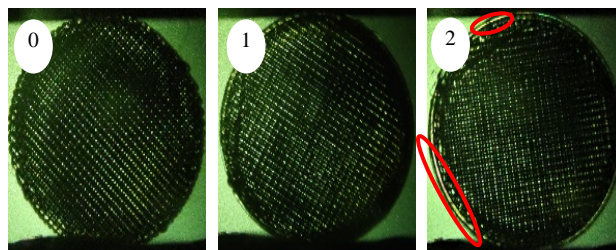


Рисунок 5 - Картины полос интерференции в образцах, напечатанных при использовании сопла диаметром 0.4 мм

Как и у предыдущей партии, напечатанной соплом диаметром 0,4 мм, прозрачность материала снизилась. В образцах «0» и «1» остаточные напряжения отсутствуют, а в образце «2» остаточных напряжений возникают только в самом контуре.

В ходе исследования оценено влияние формы образца, диаметра печатающего сопла и толщины контура модели на возникновение остаточных напряжений. Стоит отметить, что печать моделей соплом диаметром 1 мм позволяет получить прозрачные модели, вполне приемлемые для модельного исследования напряжённого состояния методом фотоупругости. А вот создание у моделей одинарного и двойного контура, сопровождается возникновением остаточных напряжений, как в самом контуре, так и в теле модели. Выявлено, что на остаточные напряжения и их интенсивность не влияет форма модели (круг, прямоугольник), однако, у моделей, напечатанных соплом небольшого диаметра (0,4 мм), ухудшается такая характеристика материала как прозрачность, что делает их непригодными для метода фотоупругости. Вследствие этого при выборе техники печати образцов для модельных исследований посредством поляризационно-оптического метода рекомендуется отдавать предпочтение моделям без контура, выбирать сопло диаметром 1мм.

Список литературы

1. Столяров Н.Н., Сухих А.Д., Табанюхова М.В. Остаточные напряжения в моделях при печати на 3D-принтере // Труды НГАСУ. – 2021. – Т. 24. – № 1/2 (79/80). – С. 48-54.
2. Столяров Н.Н., Сухих А.Д., Табанюхова М.В. Проблема остаточных напряжений в моделях при печати на 3d-принтере // В сборнике: Интеллектуальный потенциал Сибири. Сборник научных трудов 29-ой Региональной научной студенческой конференции, посвященной Году науки и технологии в России. В 5-ти частях. Под редакцией Д.О. Соколовой. Новосибирск. – 2021. – С. 88-92.
3. Aseyev M.A., Tabanyukhov K.A., Tabanyukhova M.V. Search for plastics with piezo optic properties // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. The conference proceedings ICCATS-2020. South Ural State University (national research university), Irkutsk National Research Technical University, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. – 2020. – С. – 022074
4. Александров А. Я., Ахметзянов А.Я. Поляризационно-оптические методы механики деформируемого тела. – Москва: Наука. – 1973. – 576 с.

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ДУГОВОЙ СВАРКИ ПОКРЫТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

А.С. НЕПОМНЯЩИЙ^{1,2}

Научный руководитель: Гордынец А.С.¹, доцент, к.т.н.

¹Томский политехнический университет, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

E-mail: asn39@tpu.ru

Введение: Ручная дуговая сварка покрытыми электродами нашла широкое применение в различных областях, поскольку является универсальным способом получения неразъемных соединений металлоконструкций различного производственно-технического назначения [1]. Исследования, аттестация и испытания в области ручной дуговой сварки проводятся зачастую без применения автоматических методов подачи электродов в сварочную ванну. Для комплексной оценки сварочно-технологических свойств разрабатывается методика оценки плавления и переноса электродного металла в сварочную ванну, а также для исключения влияния профессиональных навыков сварщика на результаты исследований было разработано устройство автоматической подачи покрытых электродов, которое позволяет получить сварное соединение без участия человека.

Описание устройства

Устройство обеспечивает функции контактного зажигания, регулировку средней длины межэлектродного промежутка, гашение дуги удлинением. В состав устройства (рисунок 1) входят следующие компоненты: электрододержатель (а); корпус (б), направляющее устройство (в), сервопривод (г), ходовой винт (д), а также не показанный на рисунке блок управления.

Блок управления, благодаря введению обратной связи, способен регулировать величину межэлектродного промежутка, уменьшая или увеличивая скорость вращения сервопривода. С целью выявления преимуществ и недостатков разработанного устройства были произведены экспериментальные исследования, результаты которых сравнивали с данными, полученными для аналогичных условий при ручной подаче покрытых электродов в сварочную ванну.

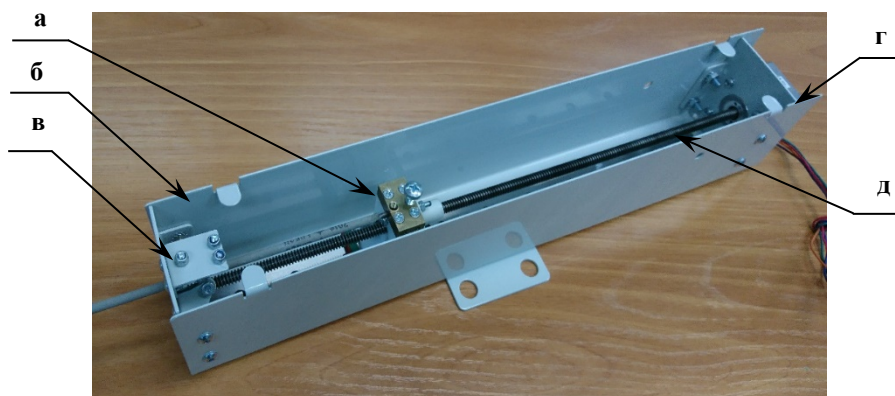


Рисунок 1 – Внешний вид устройства блока подачи покрытых электродов

Методика проведения эксперимента, материалы и применяемое оборудование

Схема проведения экспериментальных исследований представлена на рисунке 2а. Наплавка проводилась в нижнем положении, на пластину толщиной 13мм из стали 09Г2С, электроды для наплавки были выбраны ОК 46.00 (рутилово-целлюлозное покрытие), диаметром 4мм. Источником питания выступал выпрямитель ВД-306Э. величина межэлектродного расстояния выдерживалась минимально возможной для обоих способов

подачи электрода. После зажигания дуги и стабилизации процесса наплавки осуществляли регистрацию величины тока в сварочной цепи и напряжения на межэлектродном промежутке в течение 10с. Полученные осциллограммы (рисунок 2б) анализировали по критериям характеризующим стабильность процесса сварки: U_{rms} – среднеквадратичное напряжение на межэлектродном промежутке, I_{rms} – среднеквадратичное значение сварочного тока, N_{sc} – количество коротких замыканий за период регистрации, $t_{sc.mean}$ – средняя длительность коротких замыканий, $t_{sc.srd}$ – коэффициент вариации длительностей коротких замыканий, $T_{sc.mean}$ – среднее значение длительность периода между короткими замыканиями, $T_{sc.srd}$ – коэффициент вариации длительность периода между короткими замыканиями. Пример полученных результатов представлен в таблице 1

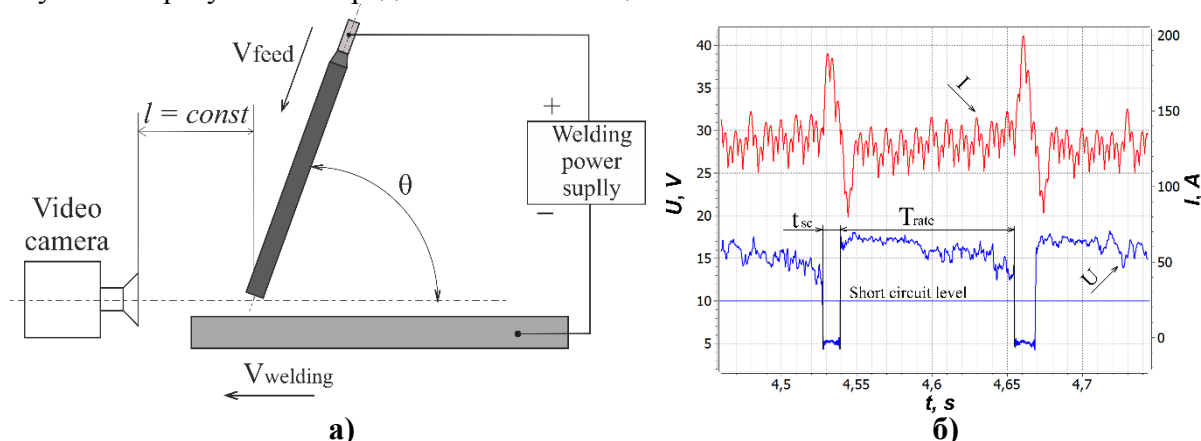


Рисунок 2 – Схема проведения эксперимента и осциллограмма сварочного тока и напряжения дуги при механизированной подаче электрода ОК46.00

Таблица 1 – Средние параметры стабильности процесса наплавки электродами ОК 46.00, с учетом всех коротких замыканий

Способ подачи электрода	U_{rms}, V	I_{rms}, A	N_{sc}	$t_{sc.mean}, ms$	$t_{sc.srd}$	$T_{sc.mean}, ms$	$T_{sc.srd}$
Автоматический	24,85	95	145	2,92	0,52	68,6	0,71
Ручной	22,4	97	200	3,57	0,65	48,6	0,66

Повышенное напряжение на электродном промежутке влияет на показатели стабильности процесса переноса электродного металла, так например при автоматической подаче электрода горит более длинная дуга, поэтому уменьшается количество коротких замыканий, так как капля электродного металла переходит преимущественно под действием собственного веса, что в свою очередь уменьшает среднюю длительность КЗ, но увеличивает периодичность появления КЗ. В случае с электродами рутилово-целлюлозного покрытия (ОК 46.00) было выявлено, что уменьшается стандартное отклонение по длительности КЗ, что приводит к уменьшению коэффициента вариации по длительности коротких замыканий и сужению области нормального распределения и соответствует более стабильному процессу переноса электродного металла, что также подтверждается гистограммами распределения коротких замыканий, но увеличивается период между короткими замыканиями и коэффициент вариации периодичности появления коротких замыканий.

Список литературы

1. Сварка в машиностроении: Справочник в 4-х т. / Г. А. Николаев и др. - М.: Машиностроение, 1978 - Т. 1/ Под ред. Н. А. Ольшанского - 504 с.
2. Милютин В.С. Испытания сварочных свойств оборудования для дуговой сварки: / В.С. Милютин – Екатеринбург, 2019. —466 с.

3. Assessment of welding working properties of power supplies (Article number 012037) / Saraev Y. N., Pjyashchenko D. P., Krampit M. A., Semenchuk V. M., Nepomnyashchy A. S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020 – №. 681, – p. 2-6
4. Qualitative and quantitative analyses of arc characteristics in SMAW / Shigeta M., Takahiro I., Manabu T., et al. // Welding in the World. – 2016. – Vol. 60, № 2, – С. 355-361. doi 10.1007/s40194-015-0288-2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Cu НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6

А.В. НИКОЛАЕВА¹, А.П. ЗЫКОВА¹, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ¹, А.В. ВОРОНЦОВ¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

E-mail: nikolaeva@ispms.ru

За последние несколько лет стало востребованным создание деталей из титановых сплавов обладающих высокой прочностью и износостойкостью для применения в авиационной и ракетно-космической промышленности, медицине при изготовлении протезов [1,2]. Однако данные сплавы демонстрируют недостаточные механические и трибологические свойства, поэтому их применение в данных областях ограничено [3,4]. Легирование титанового сплава другими элементами позволит управлять его структурой, механическими, трибологическими свойствами и биосовместимостью [5]. В связи с выше сказанным целью данной работы являлось исследование износостойкости образцов титанового сплава ВТ6 с добавлением Cu, полученных электронно-лучевым аддитивным производством (ЭЛАП).

Заготовки ВТ6 с добавлением Cu 1 об.%, 2,5 об.%, 5 об.% и 7 об.% получали методом электронно-лучевой аддитивной технологии с одновременной подачей двух проволок, подаваемых в единую ванну расплава, формируемую электронным лучом. Процесс изготовления образцов подробно описан в работе [6].

Испытание на сухое трение скольжения проводилось на установке Tribotester по схеме «палец-диск» (рисунок 1). Образцы размером 3×3×10 мм, изготовленные из сплава ВТ6-Cu с различной концентрацией меди, вырезались в горизонтальном направлении; контртела в форме дисков диаметром 3 см - из сплава ВТ6 и полученных образцов, соответствующего испытываемому образцу. Скорость вращения составляла 250 об/мин при величине нормальной нагрузки $F = 15$ Н в течении двух часов. Общая длина пути трения для каждого образца составляла $N = 1884$ м при радиусе дорожки трения 1 см.

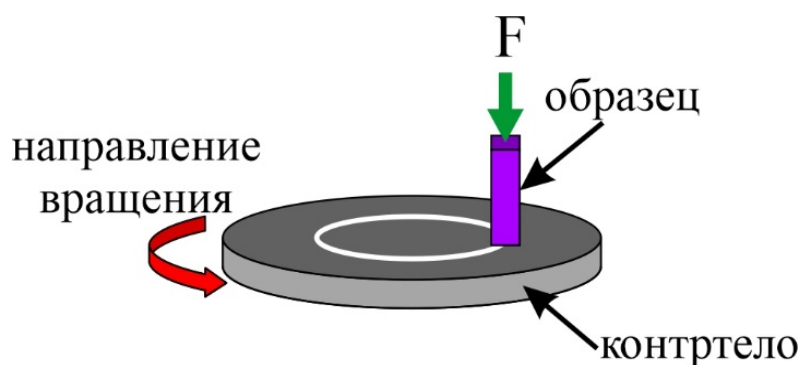


Рисунок 1 - Схема испытания на трение

Для оценки характера износа в процессе испытания проводилось измерение коэффициента трения. По зависимости коэффициента трения от времени скольжения было определено, что для образцов ВТ6-Си, полученных ЭЛАП, изменение значения коэффициента трения для всех образцов происходит стабильно.

Для определения величины износа были измерены линейные размеры пальца и масса до и после испытания. По значению потери массы испытуемого образца можно сделать вывод, что износостойкость сплава ВТ6-7Си повышается на 8 % по сравнению с исходным литым сплавом ВТ6, за счет минимальной пластичности, что в свою очередь обусловлено понижением количества более пластичной β -фазы в результате эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Cu}$ при введении меди больше 5 об. % [7].

Таблица 1 – Среднее значение коэффициента трения для образцов ВТ6 с разным содержанием меди, полученных электронно-лучевым аддитивным производством

Содержание меди в ВТ6, об. %	Для образцов, испытанных по контртелу из сплава ВТ6	Для образцов, испытанных по контртелу того же состава
ВТ6-1Cu	0,3454	0,3447
ВТ6-2,5Cu	0,3366	0,3373
ВТ6-5Cu	0,3269	0,3303
ВТ6-7Cu	0,3153	0,3161

Благодаря высокой твердости интерметаллических соединений Ti_2Cu , образующихся в сплавах ВТ6-5Cu и ВТ6-7Cu, испытанных по контртелу из ВТ6, наблюдается уменьшение степени изнашивания и коэффициента трения на 5 % и 9 % соответственно, по сравнению со сплавом ВТ6-1Cu. Наименьшее значение линейного износа ($\Delta l = 0,31$ мм) было достигнуто для образцов с концентрацией меди 7 об. %, что на ~30% меньше по сравнению со сплавом ВТ6-1Cu ($\Delta l = 0,44$ мм).

Таким образом испытания на трение показывают высокие трибологические свойства сплава ВТ6-7Cu в паре с контртелом из ВТ6, полученного аддитивным методом. Для образцов с содержанием меди 7 об. %, испытанных по контртелу того же состава, наблюдается увеличение степени изнашивания, поэтому оптимальной является концентрация Cu 5 об. %, при которой потеря массы и линейный износ минимальны.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Список литературы

1. Gurianov D.A., Khoroshko E.S., Gusarova A.V. et al. Tribological properties of copper-titanium polymetals obtained by the additive manufacturing // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC. –2019. – Vol. 2167. – No. 1. – P. 020129.
2. Kalashnikov K. N., Rubtsov V. E., Savchenkoet N. L. et al. The effect of wire feed geometry on electron beam freeform 3D printing of complex-shaped samples from Ti-6Al-4V alloy // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – Vol. 105. – No. 7. – P. 3147–3156.
3. Yu F., Wang H., Yuan G. et al. Effect of Cu content on wear resistance and mechanical behavior of Ti–Cu binary alloys // Applied Physics A. – 2017. – Vol. 123. – No. 4. – P. 1–9.
4. Kalashnikov K.N., Chumaevskii A.V., Kalashnikova T.A. et al. A substrate material and thickness influence on the 3D-printing of Ti–6Al–4V components via wire-feed electron beam additive manufacturing // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Vol. 16. – P. 840–852.

5. Zhang D., Qiu D., Gibson M. A., Zheng Y., Fraser H. L., StJohn D. H., Easton M. A. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys // Nature. – 2019. – Vol. 576. – No. 7785. – P. 91–95.
6. Zykova A., Vorontsov A., Nikolaeva A., et al. Structural design and performance evaluation of Ti6Al4V/5% Cu produced by electron-beam additive technology with simultaneous double-wire feeding // Materials Letters. – 2022. – Vol. 312. – P. 131586.
7. Зыкова А.П., Воронцов А.В., Чумаевский А.В. и др. Влияние многопроходной фрикционной перемешивающей обработки на формирование микроструктуры и механические свойства сплава ВТ6 // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2022. – Т. 28. – №. 1. – С. 39–51

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА КАНТОРА

А.С. НИФОНТОВ^{1,2}, М.Ю. ПАНЧЕНКО², Е.А. ЗАГИБАЛОВА^{1,2}

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: asn42@tpu.ru

Водородному охрупчиванию подвержены многие элементы приборов и конструкций, используемых в нефтегазовой, атомной и других отраслях промышленности. Водородная хрупкость – это эффект уменьшения прочностных и пластических свойств металла вследствие воздействия водорода. В настоящее время активно ведутся исследования водородного охрупчивания (ВО) высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi (сплав Кантора, ВЭС) так как было экспериментально показано, что высокоэнтропийные сплавы с ГЦК структурой менее подвержены негативному воздействию водорода, чем стабильные аустенитные стали, которые считаются наиболее устойчивыми к ВО среди сталей различных классов [1]. В работе [2] было установлено, что насыщение водородом приводит даже к повышению прочностных свойств и удлинения до разрушения сплава Кантора при газовом наводороживании при давлении 15 МПа и температуре 300°C в течение 72 часов. При этом в литературе есть ряд работ, где сплав Кантора после насыщения водородом демонстрирует заметное уменьшение пластичности, а разрушение наводороженных образцов происходит преимущественно хрупко [3,4]. Таким образом, существует потребность в дальнейшем изучении закономерностей водородного охрупчивания ВЭС Кантора, чтобы разработать методы борьбы с пагубным воздействием водорода. Известно, что одним из используемых методов повышения устойчивости к индуцированному водородом интеркристаллитному разрушению является измельчение зёрненной структуры, так как уменьшение размера зерен понижает удельную концентрацию водорода на границах зерен, подавляя хрупкое разрушение, вызванное водородом [5,6]. Поэтому цель данной работы – установление влияния размера зерна на закономерности водородного охрупчивания сплава Кантора.

В качестве материала для исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Кантора с ГЦК кристаллической решёткой. Химический состав исследуемого сплава: 19,8Fe-19,5Mn-18,6Cr-21,0Ni-21,1Co (масс. %). Материал выплавляли в вакуумной индукционной печи. Для получения гомогенного твердого раствора была

проведена термомеханическая обработка, включающая отжиг при температуре 1200°C в течение 2 часов с последующей закалкой в воду и прокатку с осадкой 75%. После, для получения крупного размера зерна, часть полученных образцов подвергали отжигу при 1200°C в течение 2 часов с последующей закалкой в воду (крупнокристаллические образцы, К-ВЭС). Мелкозернистые образцы получили путем отжига при 950°C в течение 1 часа с последующей закалкой в воду (мелкокристаллические образцы, М-ВЭС). Наводороживание образцов производили электролитическим методом при плотности тока $j_H=10$ мА/см² в течение 50 часов при комнатной температуре в 3%-водном растворе NaCl в присутствии 3 г/л NH₄SCN в качестве катализатора. Исследование микроструктуры проводили с помощью светового микроскопа (СМ) Altami MET 1С. Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили с использованием плоских пропорциональных образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 12,0×2,7×1,2 (мм) на механической установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария) при начальной скорости деформации 5×10^{-4} с⁻¹, температура испытания – комнатная. Поверхности разрушения образцов были изучены методом растровой электронной микроскопии с помощью микроскопа Thermo Fisher Scientific Apreo S Lovac.

На рисунке 1 приведены СМ-изображения поверхности образцов К-ВЭС и М-ВЭС. Образцы К-ВЭС обладали крупнокристаллической структурой со средним размером зерна 215 ± 77 мкм, в образцах М-ВЭС средний размер зерна был значительно меньше и составлял 25 ± 10 мкм. В обоих состояниях присутствует большое количество двойников отжига. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили формирование однофазной аустенитной структуры в К-ВЭС и М-ВЭС образцах.

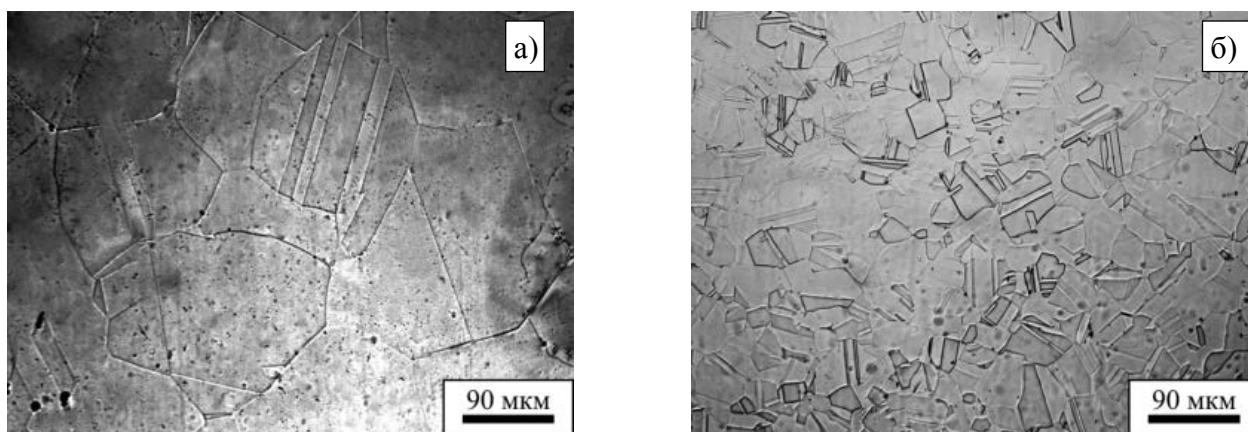


Рисунок 1 – СМ изображения поверхности образцов: а) К-ВЭС, б) М-ВЭС

В таблице 1 представлены механические свойства исследуемых образцов после испытаний на одноосное статическое растяжение: удлинение до разрушения - δ , предел текучести - σ_y и предел прочности - σ_b . С уменьшением размера зерна в исходных образцах до наводороживания повышаются предел прочности и предел текучести. Повышение предела текучести объясняется известным эмпирическим законом Холла-Петча [7,8]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_y - зависимость предела текучести от размера зерна, d - размер зерна, K_y - коэффициент Холла-Петча (для сплава Кантора равен ~ 500 МПа*мкм^{1/2} [9]), σ_0 - предел текучести.

Таблица 1 – Механические свойства, полученные после испытаний на одноосное растяжение

Образец	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа
К-ВЭС	62	185	520
К-ВЭС+Н	46	205	470
М-ВЭС	65	210	555
М-ВЭС+Н	57	215	535

Н – предварительное насыщение водородом

После наводороживания в обоих типах образцов наблюдается снижение предела прочности и удлинения до разрушения. В обоих состояниях после наводороживания незначительно повышается предел текучести: $\Delta\sigma_{0,2}^{M-BЭС+H} = 5$ МПа, $\Delta\sigma_{0,2}^{R-BЭС+H} = 20$ МПа, что связано с твердорастворным упрочнением аустенитной фазы атомами водорода. При этом разница в величине твердорастворного упрочнения может косвенно указывать на разное распределение водорода в крупнокристаллических и мелкокристаллических образцах в процессе насыщения. Для обоих состояний был рассчитан коэффициент водородного охрупчивания, который характеризует потерю пластичности, вызванную водородом (2):

$$K_H = \left[\frac{\delta_0 - \delta_H}{\delta_0} \right] \times 100\%, \quad (2)$$

где δ_0 и δ_H – полное удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов. Для К-ВЭС K_H равен 26%, а для М-ВЭС равен 12%. Следовательно, образцы с меньшим размером зерна более устойчивы к ВО.

До насыщения водородом образцы в обоих состояниях разрушались вязко транскристаллитно с формированием ямочного излома на поверхностях разрушения. Насыщение водородом приводит к появлению хрупкого слоя на поверхности образцов. В обоих состояниях наводороженный слой разрушается хрупко, преимущественно интеркристаллитно, однако на поверхности разрушения также присутствуют транскристаллитные фасетки. Уменьшение размера зерна не влияет на механизм разрушение хрупкого наводороженного слоя, но изменяет его толщину: В крупнокристаллических образцах хрупкий наводороженный слой имел толщину $D_H^{K-BЭС} = 69,7 \pm 20,7$ мкм, а в мелкокристаллических образцах толщина слоя была значительно меньше и равна $D_H^{M-BЭС} = 21,5 \pm 5$ мкм, что согласуется с данными, полученными при исследовании механических свойств.

Таким образом, образцы сплава Кантора с меньшим размером зерна (25 ± 10 мкм) более устойчивы к негативному воздействию водорода по сравнению с крупнокристаллическими образцами (215 ± 77 мкм). Уменьшение размера зерна способствует уменьшению толщины хрупкого наводороженного слоя и коэффициента водородного охрупчивания: от $D_H = 69,7 \pm 20,7$ мкм и $K_H = 25,8\%$ для крупнокристаллических образцов до $D_H = 21,5 \pm 5$ мкм и $K_H = 12,3\%$ для мелкокристаллических образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00261). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» (ИФПМ СО РАН, Томск).

Список литературы

1. Zhao Y., Lee D.-H, Seok M.-Y., et.al, Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement // Scripta Mater. - 2017. – V. 135. – P. 54-58.
2. Zhao Y., Lee D.-H, Kim W.-J., et.al, Influence of pre-strain on the gaseous hydrogen embrittlement resistance of a high-entropy alloy // Mater. Sci. Eng. A. – 2018. - V. 718. – P. 43-47.

3. Astafurova E.G., Panchenko M.Yu., Reunova K.A., et.al, The effect of nitrogen alloying on hydrogen-assisted plastic deformation and fracture in FeMnNiCoCr high-entropy alloys // Scripta Mater. – 2021. – V.194. - 113642
4. Nygren K.E., Bertsch K.M., Wang S., et.al, Hydrogen embrittlement in compositionally complex FeNiCoCrMn FCC solid solution alloy // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. - 2018. – V. 22. – P. 1-7.
5. Koyama M., Ichii K., Tsuzaki K., Grain refinement effect on hydrogen embrittlement resistance of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Int. J. Hydrog. Energy. - 2019. - V. 44. – P. 17163-17167.
6. Fu Z.H., Yang B.J., Chen M., Gou G.Q., Chen H., Effect of recrystallization annealing treatment on the hydrogen embrittlement behavior of equimolar CoCrFeMnNi high entropy alloy // Int. J. Hydrog. Energy. - 2021. – V. 46. – P. 6970-6978.
7. Petch N.J., The cleavage strength of polycrystals // J. Iron. Steel. Inst. – 1953. – V. 174. – P. 25–28.
8. Hall E.O., The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results // Proc. Phys. Soc. B. – 1951. – V. 64. – P.747–753.
9. Otto F. et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Acta Mater. - 2013. - V. 61. - P. 5743–5755.

ПОДБОР ТЕРМООБРАБОТКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕБУЕМЫХ СВОЙСТВ ОТЛИВОК СТАЛИ 20ГМЛ

В.А. ОВЧАРЕНКО, И.Л. СТЕЛКОВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: vygornova@gmail.com

Импортозамещение ставит перед нами актуальные задачи для обеспечения нефтегазовой промышленности необходимыми изделиями. Так в нефтегазовой отрасли нашли широкое применение детали газопроводных труб изготовленные методом литья из стали 20ГМЛ. Свойства металла позволяют использовать его в средах, содержащих сероводород (H₂S) при температурах от -40 до +80 °С. Однако, учитывая крупногабаритность отливок, встает задача обеспечения однородности микроструктуры и механических свойств отливки во всех направлениях, что является необходимым условием для обеспечения безопасной работы деталей. Достичь это остается возможно посредством проведения термической обработки, для назначения которой необходимо проведение испытаний.

Выплавка исследуемого сплава была произведена в среднечастотной индукционной печи Inductoterm 3,5 т. Химический состав стали определялся оптико-эмиссионным спектрометром PMI-MASTER Sort, приведен в таблица 1.

Таблица 1 – Химический состав образцов

Маркировка	Массовая доля элементов, %										
	C	SI	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Co	V	Fe
20ГМЛ	0,12	0,19	1,04	0,30	0,31	0,50	<0,01	0,17	0,03	<0,01	остальное
ОСТ 26-07-402-83	0,12-0,20	0,20-0,40	0,20-0,40	0,50	0,25-0,35	0,50	-	-	-	-	остальное

Цель исследования заключалась в разработке режима термической обработки отливок, позволяющего получить для изделия, работающего в условиях повышенных давлений, высокую прочность и ударную вязкость.

Для исследования из отливки клапана сегментного регулирующего были вырезаны образцы для проведения испытаний на ударную вязкость (тип I по ГОСТ 9454-78). Измерения ударной вязкости были проведены на маятниковом копре 2130 КМ-0,3, при температуре 20°C на образцах с U-образным концентратором. Микроанализ проводился с помощью металлографического микроскопа Axio Observer производства Karl Zeis с увеличениями до 1000 крат. Отжиг образцов проводили в шахтной печи СШО. Нормализацию в многофункциональной камерной печи фирмы IVA. Отпуск в отпускной печи KEL фирмы IVA. Результаты исследования позволили подобрать преимущественный режим термической обработки литья крупногабаритных отливок из стали 20ГМЛ

Сталь 20ГМЛ применяется для изготовления отливок деталей трубопроводной арматуры, работающих при низких температурах (от -60 до +450°C) в нейтральных средах; отливок деталей трубопроводной арматуры, работающих в средах, содержащих сероводород (H₂S) [1,2] при температурах от -40 до +80°C. Сероводородная коррозия [3] проявляется при высоких давлениях (более 200-300 ат) и температурах выше 300°C что приводит к структурным изменениям. Происходит обезуглероживание стали и скопления метана (CH₄) по границам зерен перлита, образуя сети микротрещин. В результате резко снижается пластичность, прочность и металл растрескивается. Стойкость стали 20ГМЛ к сероводородному растрескиванию объясняется малым содержанием углерода и микролегированием молибденом, карбиды которого более стойкие к водороду, чем карбид железа. Также на формирование свойств крупногабаритных отливок влияет вид структуры, который возможно сформировать при помощи термообработки [4]. Поэтому было проведено исследование зависимости микроструктуры и ударной вязкости от режима термообработки, таблица 2.

Таблица 2 – режимы термообработки

№	Вид термической обработки	KCU, Дж/см ²
1	Отжиг 900°C, 4 часа. Нормализация 920°C, 1 час Отпуск 600°C, 1 час; Отпуск 650°C, 1 час.	72,2 25,8
2	Отжиг 900°C, 4 часа. Нормализация 920°C, 4 часа	37,8
3	Отжиг 920°C, 4 часа	37,8
4	Отжиг 920°C, 6 часов	54,2

Для назначения режима были использованы данные из ОСТ 26-07-402-83. Микроструктура литой без термической обработки стали, рисунок 1 а представляет собой неравновесную структуру, состоящую из мелких дендритов и равномерно распределёнными не сформовавшимися зёрнами феррита.

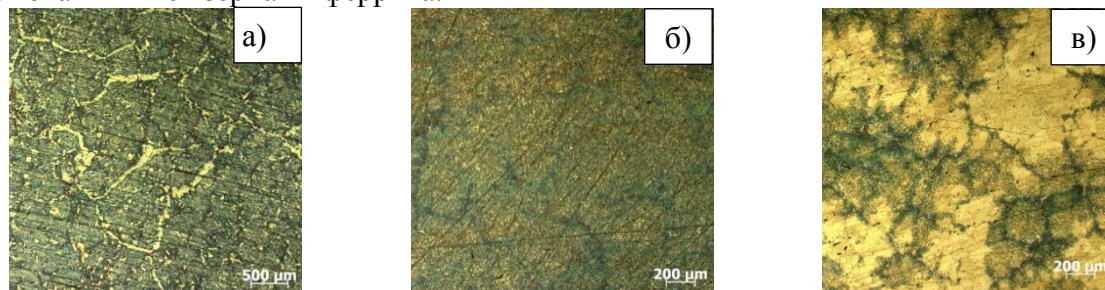


Рисунок 1 – Микроструктура стали 20ГМЛ а) Литая структура. После термической обработки б) №1: отжиг 900°C 4 ч, нормализация 920°C 1 ч, отпуск 600°C 1 ч; в) №2: отжиг 900°C 4 ч, нормализация 920°C 1 ч, отпуск 650°C 1 ч.

С целью повышения механических характеристик стали, после отжига при $t=900^{\circ}\text{C}$, была проведена серия экспериментов по определению эффективности нормализации при $t=920^{\circ}\text{C}$ с отпуском при температурах (600, 650) $^{\circ}\text{C}$ (таблица 2, режим 1). На рисунке 1 б приведена микроструктура после применения отпуска при $t=600^{\circ}\text{C}$. Анализ полученных данных показал, что применение нормализации с повышенной температурой на $t=20^{\circ}\text{C}$, по сравнению с температурой предварительного отжига, привело к формированию мелкозернистой структурой феррита с началом формирования структуры ячеистого мелко пластинчатого перлита. Значение ударной вязкости при этом значительно возросло до $KCU=70-80 \text{ Дж/см}^2$. Последующий отпуск с повышением температуры до $t=650^{\circ}\text{C}$ приводит к формированию более явной сетки ячеистого перлита и уменьшению в два раза значений ударной вязкости (таблица 2, режим 1) в результате снижения балла ферритно-перлитной составляющей структуры и отрицательным влиянием распределения перлита в виде сетки. На рисунке 1 приведена микроструктура после применения отпуска при $t=650^{\circ}\text{C}$. Структура имеет вид зернистого феррита и явно выраженного сетчатого перлита. Значение ударной вязкости при этом снижается до $KCU=25,8 \text{ Дж/см}^2$.

Увеличение времени выдержки с 1 до 4 часов (таблица 2, режим 2) привело к устранению перлитной сетки и формированию более однородной ферритно-перлитной зернёной структуры со значением ударной вязкости $KCU=37,8 \text{ Дж/см}^2$. Но из-за недостаточного времени прогрева образцов при отжиге в центральной части образцов сформировалась частично дендритная структура, рисунок 2 а.

Применение отжига с увеличением температуры нагрева до $t=920^{\circ}\text{C}$ и временем выдержки в течение 4-х часов (таблица 2, режим 3) без последующей нормализации образцов способствовало формированию крупнозернистой ферритно-перлитной структуры образцов со значением ударной вязкости $KCU=37,8 \text{ Дж/см}^2$. Заниженное значение ударной вязкости свидетельствовало о разнородности по объёму микроструктуры образцов из-за наличия в центральной части микроструктуры с присутствием дендритной ликвации рисунок 2 б.



Рисунок 2 – Микроструктура стали 20ГМЛ после термической обработки а) №2: отжиг 900°C 4 ч, нормализация 920°C 4 ч; б); №3: отжиг 920°C 4 ч (центр образца)

Неудовлетворительное сочетание микроструктуры стали и значений ударной вязкости при видах термических обработок 1-4, для отливок из стали 20ГМЛ была рекомендована термическая обработка режим 4 таблица 2.



Рисунок 3 - Микроструктура стали 20ГМЛ после термической обработки №4: отжиг 920°C 6 ч., а) край образца, б) центр образца

На рисунке 3 а приведена зернистая ферритно-перлитная микроструктура края образца после отжига при нагреве до $t=920^{\circ}\text{C}$ и временем выдержки в течение 6-ти часов. На рисунке 3 б приведена микроструктура центральной части образца.

Термическая обработка по режиму 4 способствовала формированию однородной зернистой ферритно-перлитной структуры без признаков наличия дендритной ликвации в объеме металла, и оптимальному сочетанию значений ударной вязкости $KCU=54,2$ Дж/см² и предела прочности $\sigma_B=652,3$ МПа.

Выводы

Стойкость стали 20ГМЛ к сероводородному растрескиванию объясняется малым содержанием углерода и микролегированием молибденом, карбиды которого более стойкие к водороду, чем карбид железа. Основной проблемой при формировании микроструктуры крупногабаритных отливок после термообработки является дендритная ликвация. Оптимальное с сочетание значения ударной вязкости $KCU=54,2$ Дж/см², предела прочности $\sigma_B = 652,3$ МПа и сформированной зернистой ферритно-перлитной структуры было достигнуто при термической обработке №4: отжиг при $t=920^{\circ}\text{C}$, 6 часов.

Список литературы

1. Yanfei Wang, Jinling Li, Chengtun Qu1, Wanjing Li1, Muhammad Baba Pali1 and Hao Zheng Research Progress on Corrosion of Oil and Gas Field Gathering Pipeline in H₂S-CO₂-Cl-System // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 555 (2020) 012046
2. Popoola, L.T., Grema, A.S., Latinwo, G.K. et al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. // Int J Ind Chem 4, 35 (2013).
3. Ming-Chun Zhao, Yi-Ying Shan, Fu Ren Xiao, Ke Yang, Yu Hai Li, Investigation on the H₂S-resistant behaviors of acicular ferrite and ultrafine ferrite // Materials Letters 57 (2002) 141–145142
4. Li Wang & John G. Speer, Quenching and Partitioning Steel // Heat Treatment, Metallography, Microstructure, and Analysis volume 2, pages268–281 (2013).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРУЖЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

А.А. ПРОСОЛОВ

Томский политехнический университет

E-mail: aap126@tpu.ru

Изучение природы пластической деформации твердых тел привело к важному заключению о том, что пластическое течение протекает неоднородно. Универсальность этого положения прослеживается на микроскопическом, мезоскопическом и макроскопическом масштабных уровнях. Можно утверждать, что деформация при пластическом течении локализована на всех этапах – от предела текучести до разрушения, а микро-, мезо- и макромасштабные явления локализации становятся существенными для процессов пластического течения практически одновременно. Явление макролокализации характерно для любых материалов и любых условий нагружения и не зависит от типа кристаллической решетки, фазового состава и зеренной структуры объекта исследования. Оно развивается в виде автоволн локализации пластической деформации [1].

Неустойчивое течение, проявляющееся в том числе в неустойчивости пластического течения, является технологически важной проблемой, поскольку связанная с пластической неустойчивостью локализация деформации в полосах ухудшает механические свойства конструкционного материала и может вызвать его преждевременную коррозию и внезапное разрушение.

Большинство работ по исследованию явления прерывистой текучести выполнено при нагружении сплавов на основе алюминия и магния, тем не менее литературные данные указывают на проявление прерывистой текучести в технически чистом никеле и сплавах на его основе. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию условий формирования пространственно-временных структур деформационных полос при растяжении никеля с различными скоростями.

В связи с выше перечисленным, целью данной работы является исследование влияния скорости нагружения на кинетику деформационных процессов, где материалом исследования будет выступать поликристаллический никель.

Для данного исследования был взят НП2, полуфабрикатный никель чистотой не менее 99,5 %. Содержание основных примесей Fe, C, Si, Cu и Mg не должно превышать 0,1% весовых для отдельного элемента и 0,5 % для всех примесей, состав образца приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав в % материала НП2 ГОСТ 492 – 2006

Fe	C	Mn	S 10 ⁻³	P 10 ⁻³	Cu	As 10 ⁻³	Pb 10 ⁻³	Zn 10 ⁻³	Sb 10 ⁻³	Bi 10 ⁻³	Sn 10 ⁻³	Cd 10 ⁻³	Ni
до 0.1	до 0.1	до 0.05	до 5	до 2	до0.1	до 2	до 2	до 7	до 2	до 2	до 2	до 2	min 99.5

Для исследования влияния скорости нагружения на кинетику деформационных процессов поликристаллического никеля были проведены испытания на одноосные растяжения образцов в форме двусторонней лопатки размерами рабочей части 50x10x2 мм с различными скоростями деформации 0,05, 0,2 и 0,8 мм/мин. Лопатки образца закрепляли в захватах универсальной испытательной напольной машины LFM-125.

Изменение скорости деформирования в 4 раза в большую (кривая 2) и меньшую (кривая 3) сторону, по отношению к, принятой за стандартную, скорости испытаний 0,2 мм/мин (кривая 1) практически не оказывают влияния на деформационные кривые для исходного состояния,

как это видно на рисунке 1, где представлены деформационные кривые для скоростей из выбранного диапазона.

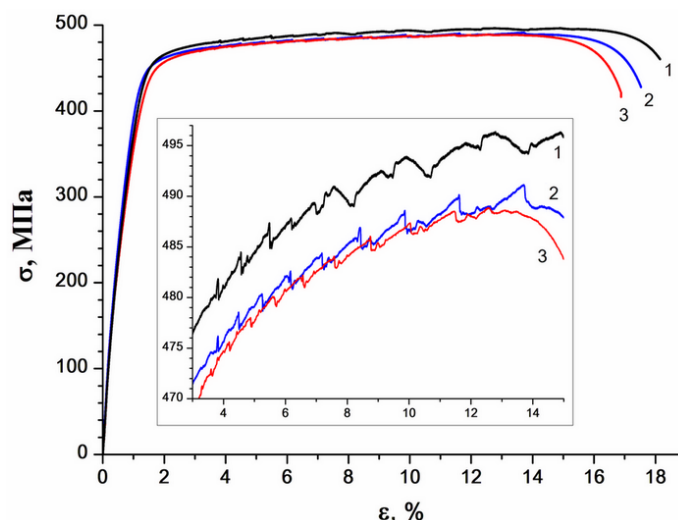


Рисунок 1 – Деформационные кривые растяжения никеля с различными скоростями: 1) 0,05 мм/мин; 2) 0,2 мм/мин; 3) 0,8 мм/мин (увеличенное изображение на вкладке)

Методом цифровой корреляции изображений (DIC) удалось установить соответствие возникновения данных скачков с проявлениями макроскопической локализации пластической деформации в виде полос Портевена-Ле Шателье.

На рисунке 2 показано движение полосы ПЛШ по образцу, где по осям x и y - длина и ширина наблюдаемой поверхности. Красным цветом выделяются зоны образца подверженные пластической деформации, так красные зоны на рисунке больше подвержены деформации, желтые зоны подвержены деформации в меньшей степени, а на зеленых областях деформация не происходит.

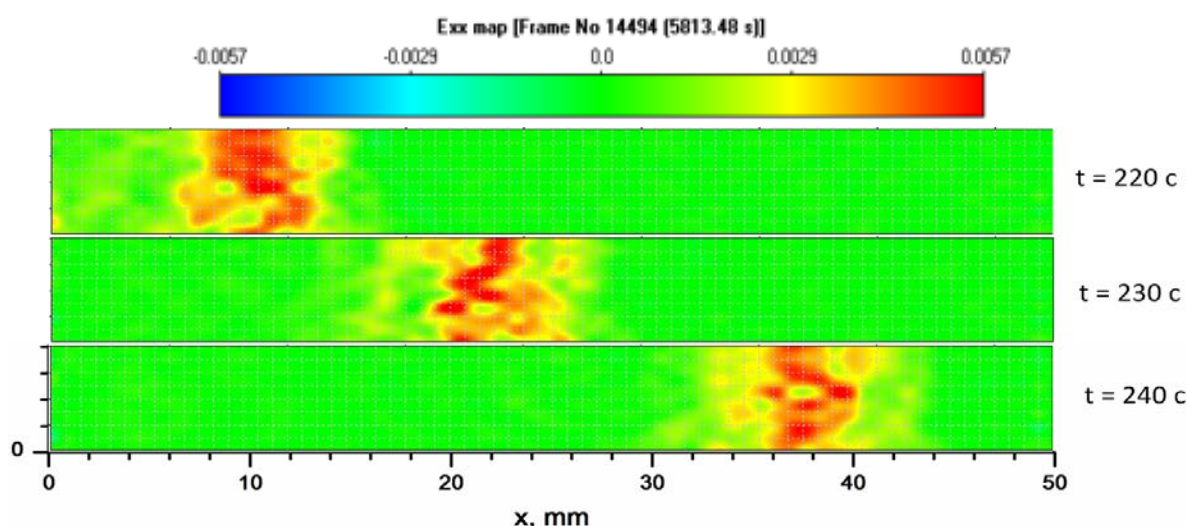


Рисунок 2 – Движение полосы ПЛШ в образце никеля при деформировании со скоростью 0,8 мм/мин в различные моменты времени

В таблице 2 приведены значения напряжений и процент деформации при которых происходит зарождение полосы ПЛШ. Также указана относительная скорость движения

фронта, которая равняется величине отношения скорости движения фронта V_f к скорости деформирования V_m .

Таблица 2 – Скорости движения полос ПЛШ для различных скоростей нагружения

$V_m=0,05$ мм/мин			$V_m=0,2$ мм/мин			$V_m=0,8$ мм/мин		
ε , %	σ , МПа	V_f/V_m	ε , %	σ , МПа	V_f/V_m	ε , %	σ , МПа	V_f/V_m
3,959	480,7	120	3,82	476	150	3,12	470	198,75
4,72	483,2	114	4,49	478,5	135	3,6	472,9	184,5
5,56	484,9	91,2	5,24	480,3	111	4,18	475,6	135
6,18	487,8	90	6,236	480,9	93	4,86	478	117,75
7,05	488,3	102	7,326	483,1	87	5,59	480,1	105
8,2	489	72	8,635	485,1	81	6,56	482,2	90
9,47	491,9	84	10,21	486,9	69	7,58	484,1	84,75
10,7	491,9	58,8	12,13	488,4	60	8,9	484,7	78,75
12,3	494,6	64,8	14,19	488,8	60	10,27	486,3	71,25
13,86	494,3	36				11,83	487,8	60
14,88	496,3	54						
15,33	495,1	48						

Для более подробного изучения влияния скорости на кинетику деформационных процессов в никеле и происходящих в нем процессов локализации деформации, необходимо дальнейшее исследование.

Список литературы

1. Плосков Н.А., Данилов В. И., Зуев Л. Б. О природе упругого и пластического инвариантов автоволн локализованной деформации – ФГБУН, 2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Ti-6Al-4V, СОЗДАНЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

М.М.САПОГОВА¹, А.В. ПАНИН^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: mms20@tpu.ru

Металлокерамические композиты, состоящие из металлической матрицы и частиц диборида или карбида титана, широко используются в различных отраслях промышленности, таких как ракетостроение, авиационное строение, аэрокосмический комплекс, поскольку они характеризуются высокой твердостью, износостойкостью, жаропрочностью и высокой стабильностью к агрессивным средам и абразивному воздействию [1].

В настоящее время наблюдается большой интерес к изготовлению металлокерамических композитов на основе титана методами аддитивных технологий. Наиболее распространенным методом 3D печати композитов является спекание смесей металлических и керамических порошков лазерным или электронным лучом. Широкие возможности открывает метод электронно-лучевого плавления проволоочного материала,

подвергнутого предварительному электроискровому легированию. Достоинством данной технологии является эффективность использования расходного материала, а также высокая скорость послойного выращивания детали [2].

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры, фазового состава и механических свойств металлокерамических композитов, полученных путем электронно-лучевого плавления проволоки из титанового сплава Ti-6Al-4V, подверженной предварительному электроискровому легированию карбидом и диборидом титана.

В работе исследованы образцы титанового сплава Ti-6Al-4V, а так же металлокерамические образцы Ti-6Al-4V/C, Ti-6Al-4V/TiC, Ti-6Al-4V/TiB₂, Ti-6Al-4V/TiC₍₅₀₎+TiB₂₍₅₀₎, Ti-6Al-4V/TiC₍₇₅₎+TiB₂₍₂₅₎.

3D печать образцов осуществлялась методом электронно-лучевого плавления титановой проволоки. Электронно-лучевое плавление проволоки проводили на установке 6E400 с помощью термо-катодной пушки при давлении $1,3 \times 10^{-3}$ Па и ускоряющем напряжении 30 кВ. Плавление проволоки, подвергнутой легированию в защитной среде, проводили при $I=20$ мА, а без защитной среды при $I=24$ мА. На подложке из титановой пластины толщиной 10 мм был выращен брусок шириной 25 мм, высотой 25 мм и длиной 30 мм. Микроструктуру и элементный анализ образцов проводили на многоцелевом растровом электронном микроскопе исследовательского класса Carl Zeiss EVO 50 с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCAx-act. Металлографические исследования проводили с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 (РЭМ). Микроструктура исследуемых образцов была выявлена с использованием раствора Кролла (2 мл HCl, 2 мл HF, 96 мл H₂O). Оценка относительного содержания фаз проводилась методом линейного анализа. Измерение микротвердости металлокерамических образцов было проведено с помощью микротвердомера «ПМТ-3М» при выдержке под нагрузкой 50 г в течение 10 с. Изучение фазового состава исследуемых образцов проводили использованием дифрактометра Shimadzu-7000, программных продуктов – Search Match, Powder Cell и базы данных PDF-4 2019.

В результате проведенных исследований выявлено, что оптимальным методом повышения микротвердости 3D-напечатанных образцов является одновременное легирование карбидом титана и диборидом титана в процентном соотношении 75/25.

В образце титанового сплава Ti-6Al-4V/TiC+TiB₂, с объемной долей TiC - 75% и TiB₂ – 25%, полученного из проволоки, легированной карбидом титана и диборидом титана микроструктура представляет собой столбчатые первичные β-зерна. Средний размер которых составляет 710 ± 81 мкм (рисунок 1).

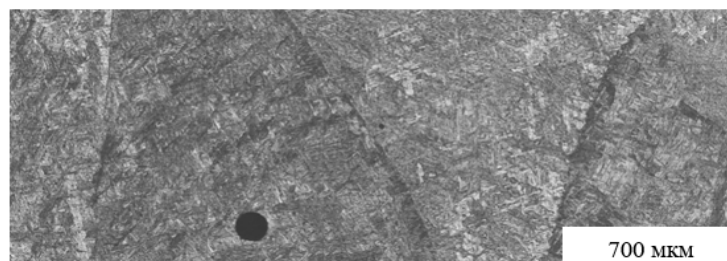


Рисунок 1 – Оптическое изображение зеренной структуры 3D-напечатанного образца титанового сплава Ti-6Al-4V/TiC+TiB₂ с объемной долей TiC – 75% и TiB₂ – 25%

Исследование тонкой микроструктуры образцов Ti-6Al-4V/TiC+TiB₂, с объемной долей TiC – 75% и TiB₂ – 25% выявило наличие ламелей α-фазы титана (2). Толщина ламелей практически не изменяется и составляет $5,2 \pm 2$ мкм.

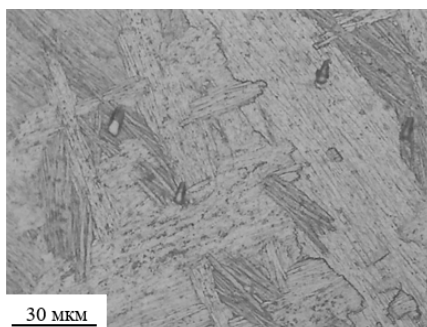


Рисунок 2 – Оптическое изображение зеренной микроструктуры образца титанового сплава Ti-6Al-4V/TiC+TiB₂, с объемной долей TiC – 75% и TiB₂ – 25%

Эвтектические частицы карбида титана и диборида титана обнаружены и имеют средний размер $7,6 \pm 1$ мкм (рисунок 3).

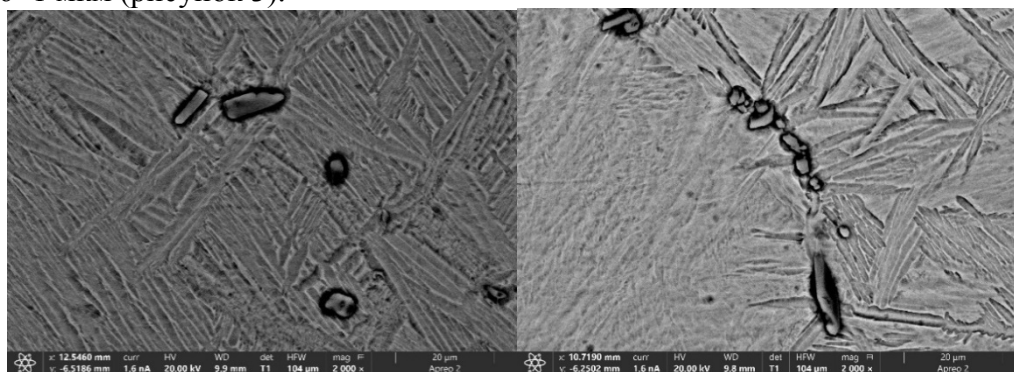


Рисунок 3 – РЭМ-изображения микроструктуры образца титанового сплава Ti-6Al-4V/TiC+TiB₂, с объемной долей TiC – 75% и TiB₂ – 25%

Наличие карбидных включений подтверждено результатами микроэнергодисперсионного анализа (рисунок 4).

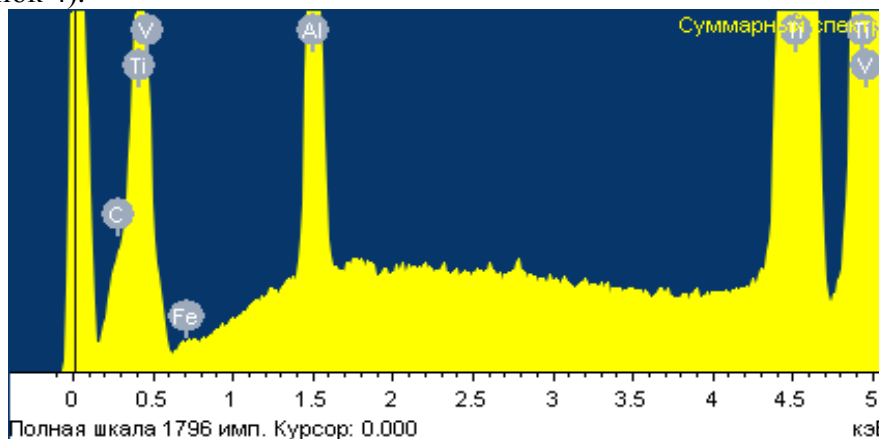


Рисунок 4 – Результаты микроэнергодисперсионного анализа образца титанового сплава Ti-6Al-4V/TiC+TiB₂, с объемной долей TiC – 75% и TiB₂ – 25%

Распределение эвтектических частиц карбида титана крайне неоднородно, частицы располагаются внутри зерен, в то время как диборидные частицы располагаются по границам зерен (рисунки 3,5).

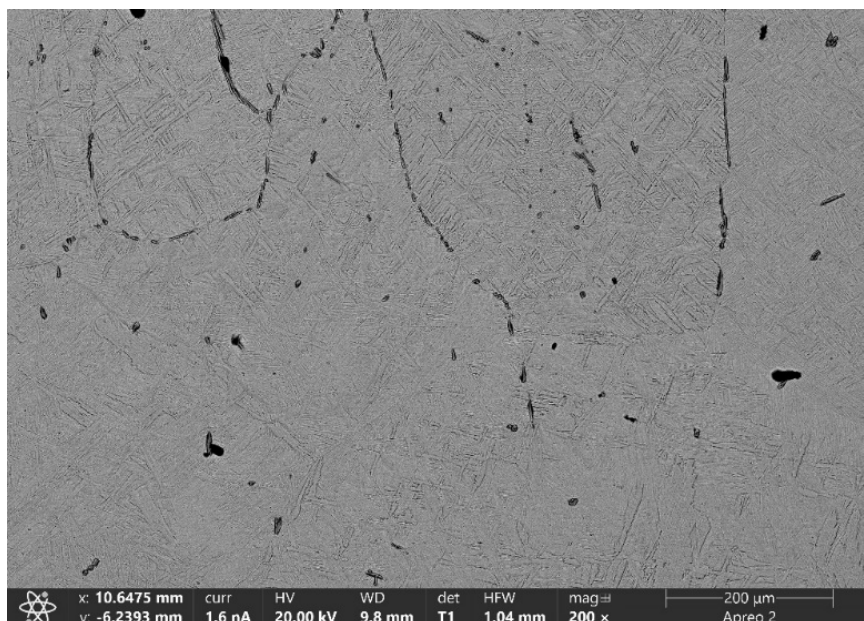


Рисунок 5 – РЭМ-изображение микроструктуры образца титанового сплава Ti-6Al-4V/TiC+TiB₂, с объемной долей TiC – 75% и TiB₂ – 25%

Анализ дифрактограммы 3D напечатанного сплава Ti-6Al-4V/TiC₍₇₅₎+TiB₂₍₂₅₎ показал, что присутствуют пики TiO₂-фазы и хорошо выраженный пик Ti-фазы (рисунок 6). Объемная доля Ti-фазы составляет 97%, TiO₂-фазы 3%. Наличие TiO₂-фазы так же обуславливается тем, что процесс электроискрового легирования проводился в воздушной атмосфере, следовательно кислород мог проникнуть в легируемую проволоку. Рентгеноструктурный анализ не позволил выявить фазы TiC и TiB₂, поскольку их содержание менее 2% вследствие крайне неоднородного распределения, их наличие подтверждается снимками микроструктуры образца.

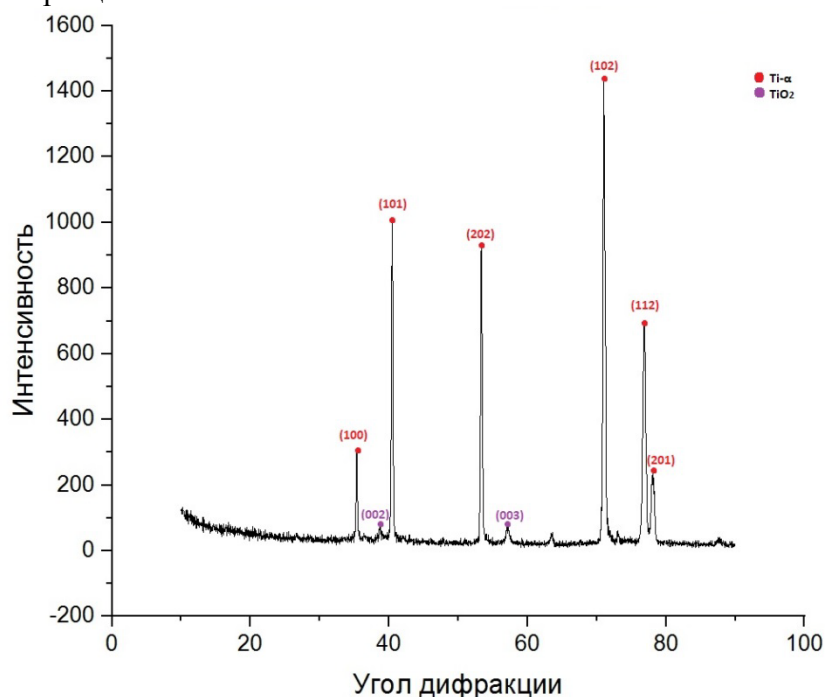


Рисунок 6 – Дифрактограмма 3D напечатанного сплава Ti-6Al-4V/TiC₍₇₅₎+TiB₂₍₂₅₎

Среднее значение микротвердости составляет 5880 ± 89 МПа. Увеличение карбидной фазы в образце Ti-6Al-4V/TiC₍₇₅₎+TiB₂₍₂₅₎ привело к увеличению его твердости, а следовательно механических свойств.

В данной работе разработан метод 3D печати металлокерамических композитов путем электронно-лучевого плавления проволоки из титанового сплава Ti-6Al-4V, подверженной предварительному электроискровому легированию карбидом и диборидом титана. Показано, что оптимальным методом повышения микротвердости 3D-напечатанных образцов является одновременное легирование карбидом титана и диборидом титана в процентном соотношении 75/25. Частицы TiB₂ выделяются по границам первичных β зерен, подавляя их рост в процессе 3D печати, а частицы TiC располагаются в хаотичном порядке внутри зерен, обуславливая их упрочнение. Микротвердость данного образца 5880 МПа – наибольшее значение среди всех созданных образцов.

Список литературы

1. Hideki Kyogoku. The current status and outlook for metal Additive Manufacturing in Japan / Hideki Kyogoku // Metal Additive Manufacturing, Autumn/Fall 2015. – Vol. 1, № 3. – С. 31–39.
2. Лазаренко Н.И. Электроискровое легирование металлических поверхностей. М.: Машиностроение, 1976. –47 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА КАЧЕСТВО И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ГИПСОВЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В.В. СЕВЕРЕНКОВА¹, Д.В. ХАРИТОНОВ^{1,2}, А.А. АНАШКИНА^{1,2}

¹ГНЦ РФ АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: severenkova_valeriya@mail.ru

Качество керамических и фарфоро-фаянсовых изделий непосредственно связано с качеством форм, используемых для их изготовления.

Основной операцией приготовления гипсовой формовочной массы является смешивание порошкообразного гипса с водой затворения для придания массе необходимой рабочей консистенции и обеспечения условий для наиболее полного протекания реакции гидратации.

Для решения различных производственных задач, в том числе для повышения текучести раствора и пористости материала, вода берется с избытком против количества, необходимого для реакции с гипсом. Избыток воды затворения расходуется на смачивание поверхности частиц гипсового вяжущего, заполнение пространств между ними, приводит к уменьшению сил трения частиц друг о друга, т.е. сообщает им такие свойства, как пластичность, текучесть и подвижность [1-2].

Опыт изготовления крупногабаритных гипсовых форм показал, что на качество формирующей поверхности влияют не только правильно подобранное водогипсовое соотношение и точное соблюдение технологического процесса, также немаловажным при приготовлении гипсового раствора является температура воды затворения, контроль времени насыщения и времени перемешивания гипса с водой [3-6]. Следует отметить, что для различных типов изделий, в зависимости от используемых материалов, необходимо

подбирать определенные параметры изготовления форм, чтобы достичь требуемых свойств, обеспечивающих качество производимой продукции.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров приготовления гипсового раствора для изготовления крупногабаритных пористых форм на их качественные характеристики и показатель долговечности.

В работе рассматривали технологические параметры процесса изготовления крупногабаритных гипсовых форм, используемых для шликерного литья заготовок на основе водного шликера из кварцевого стекла. Вяжущее для изготовления форм представлено в виде высокопрочного гипса марки ГВВС-16 (на основе α -модификации полугидрата сульфата кальция).

Первый этап работы заключался в определении оптимального температурного диапазона воды затворения, так как разброс значений температуры с технологической точки зрения производства сказывается на стабильности свойств получаемого материала. Свойством, на которое в первую очередь оказывает влияние температура используемой воды, является время схватывания гипсового теста. При изготовлении крупногабаритных пористых форм оптимальные значения сроков схватывания (начало схватывания – не ранее 15 мин) обеспечивают беспрепятственную заливку гипсового раствора в каркас формы.

В таблице 1 представлены результаты зависимости сроков схватывания от температуры воды затворения. Оптимальными значениями $t_{\text{воды}}$ для приготовления рабочего гипсового раствора выделен диапазон от 15 °С до 20 °С. Помимо необходимых сроков схватывания, данный диапазон температур позволяет получить материал со стабильными значениями пористости и водопоглощения.

На втором этапе работы было изучено влияние времени и скорости перемешивания гипса с водой на свойства и качественные характеристики пористого материала. Водогипсовое соотношение (В/Г) при изготовлении крупногабаритных форм составило 0,8. Порядок приготовления гипсового раствора состоял из следующих этапов: в емкость с предварительно отмеренным количеством воды в течение 1,0-2,0 мин засыпали взвешенное количество гипса, смесь выдерживали для насыщения частиц гипса в течение 1,0 мин, затем перемешивали в течение 2,0-3,5 мин. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Влияние температуры воды затворения на сроки схватывания гипсового теста при В/Г = 0,8

№ п/п	Температура воды ($t_{\text{воды}}$), °С	Сроки схватывания, мин	
		начало	конец
1	10	17,5	22,0
2	15	17,5	21,5
3	20	17,5	21,5
4	25	14,5	18,0
5	30	14,5	18,5
6	35	13,5	17,0
7	40	14,0	17,5

Таблица 2 – Влияние времени и скорости перемешивания на сроки схватывания гипсового теста и наличие дефектов на поверхности формы

Время перемешивания гипса с водой, мин-с	Режим перемешивания*	Сроки схватывания, мин		Количество раковин на рабочей поверхности формы, шт
		начало	конец	
2-00	1	20,5	26,5	20-25
	2			10-20
2-20	1	19,5	25,0	5-10
	2			5-10
2-30	1	18,0	23,5	5-10
	2			0-5
2-40	1	17,5	22,5	0-5
	2			0-2
2-50	1	17,0	22,0	0-5
	2			0-2
3-00	1	17,0	21,5	5-10
	2			0-5
3-30	1	16,5	20,5	10-15
	2			10-15

*Режим перемешивания:

1 – на протяжении всего времени с одной скоростью ~500 об/ мин;

2 – в два этапа: 1) на протяжении 2/3 времени перемешивания – со скоростью ~500 об/ мин, затем 2) 1/3 времени – со скоростью ~150 об/мин.

Тип мешалки, время и скорость перемешивания являются взаимосвязанными параметрами и имеют немаловажное значение в операции приготовления гипсового раствора.

Увеличение времени перемешивания гипса с водой приводит к сокращению сроков схватывания материала. Экспериментально установлено, что для изготовления крупногабаритных форм оптимальный диапазон времени перемешивания составляет от 2,5 мин до 3,0 мин. При перемешивании большого объема материала в течение менее 2 мин получается гетерогенный раствор с наличием комков локально непрореагировавшего гипса. Перемешивание же в течение более 3,5 мин приведет к значительному сокращению сроков схватывания, что затруднит процесс заливки раствора в каркас крупногабаритной формы.

Для мешалки спирального типа был подобран оптимальный режим перемешивания гипса с водой, заключающийся в поэтапном изменении скорости вращения. Сущность метода заключается в следующем. На первом этапе скорость вращения составляет ~500 об/мин, перемешивание при заданной скорости осуществляется в течение 2/3 от общего времени. На втором этапе скорость вращения снижают до ~150 об/мин и продолжают перемешивать в течение оставшихся 1/3 от общего времени. Таким образом, перед завершением процесса снижается количество вовлекаемого в раствор воздуха, который непосредственно влияет на присутствие в материале пор и раковин крупного размера (диаметром более 3 мм).

Результаты определения сроков схватывания материала, полученного одностадийным и двухстадийным методами перемешивания, показали, что они остаются неизменными.

Предложенный метод в совокупности с выбором оптимального времени перемешивания позволил сократить число дефектов в виде раковин на рабочей поверхности форм на 50-100 %. Минимизация дефектов положительно сказывается на сроке службы форм.

Результаты проведенной работы показали положительный эффект при производстве изделий из водного шликера на основе кварцевого стекла. Определение оптимальных значений технологических параметров изготовления пористых форм на основе гипсовых вяжущих улучшило качество формирующей поверхности, стабилизировало свойства материала (сроки схватывания, прочность, водопоглощение) и позволило повысить срок службы форм на 20 %.

Список литературы

1. Wiss J.E., Camp T.P., Ladoo R.B. Gypsum plaster in the ceramic industries // Journal of the American Ceramic Society. – 1930. – V. 13 (5). – P. 287-314.
2. Thomas R.J. Casting with plaster molds // Ceramic Engineering & Science Proceedings. – 1994. – V. 15 (1). – P. 24-33.
3. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий: Учебник для техникумов. – М.: Стройиздат, 1984. – 334 с.
4. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И. и др. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / Под общей редакцией А.Ф. Бурьянова. – Москва: Изд-во Де Нова, 2012. – 196 с.
5. Ochoa R.E., Gutiérrez C.A., Rendón J.C., Rodríguez J. Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2017. – V. 56 (6). – P. 263-272.
6. Ochoa R.E., Gutiérrez C.A., López-Cuevas J., Rendón J.C., Rodríguez-Galicia J.L., Cruz-Álvarez. Effect of water/plaster ratio on preparing molds for slip casting of sanitaryware; Rheology of the initial plaster slurry, microstructure and mold properties // Transactions of the Indian Ceramic Society. – 2018. – V. 77 (2). – P. 84-89.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-MG-SI С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И МАЛЫМИ СКАНДИВО-ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

М.А. ЛАПШОВ¹, М.В. СОЛОПАЕВ¹, Е.В. АРЬШЕНСКИЙ¹, С.В. КОНОВАЛОВ¹

¹Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева

E-mail: msolopaev@mail.ru

Алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Si с добавками скандия находят широкое применение во многих отраслях современной промышленности. Кремний в данных сплавах играет важную роль, он улучшает свойства сплавов, в том числе за счет лучшего распределения β'' -фазы (Mg_5Si_6). Дополнительное легирование скандием также может оказывать положительное влияние на свойства сплавов, из-за образования упрочняющих дисперсных фаз Al_3Sc и модифицирования зеренной структуры. Однако скандий с кремнием образует нежелательную фазу $AlSc_2Si_2$, которая оказывает негативное влияние на механические свойства [1]. Причем с увеличением содержания кремния (меньше соотношение Mg/Si) увеличивается вероятность образования данной фазы. С целью избежания образования негативной фазы в сплавах с низким соотношением Mg/Si важно контролировать распад пересыщенного твердого раствора, чему и будет посвящена данная работа.

Для изучения распада пересыщенного твердого раствора были выбраны сплавы с разным соотношением Mg/Si, а также содержанием Sc, Si, – $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,05\text{Sc}0,15\text{Zr}$, $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$, $0,5\text{Mg}1,3\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$, $0,6\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$.

Отжиг слитков производили в муфельной электрической печи при температурах 360 °С, 440 °С, 480 °С, 550 °С и выдержкой 10 сек, 100 сек, 1000 сек, 1 ч, 2ч, 4ч, 6ч, 8ч, 10ч, 20ч, 50ч с последующим охлаждением в воде для фиксации пересыщенного твердого раствора. Оценку степени растворения скандия в алюминии производили методом замера электропроводности. Удельная электрическая проводимость измерялась согласно ГОСТ 27333–87 вихретоковым измерителем цветных металлов ВЭ-27НЦ/4-5. Затем значения электропроводности переводили в обратную величину – электросопротивление. По полученным данным электросопротивления строились С-кривые, описывающие распад пересыщенного твердого раствора [2]. За 0% распада брались значения электросопротивления литых слитков, за 100% – наименьшее значения электросопротивления после ряда проведенных отжигов.

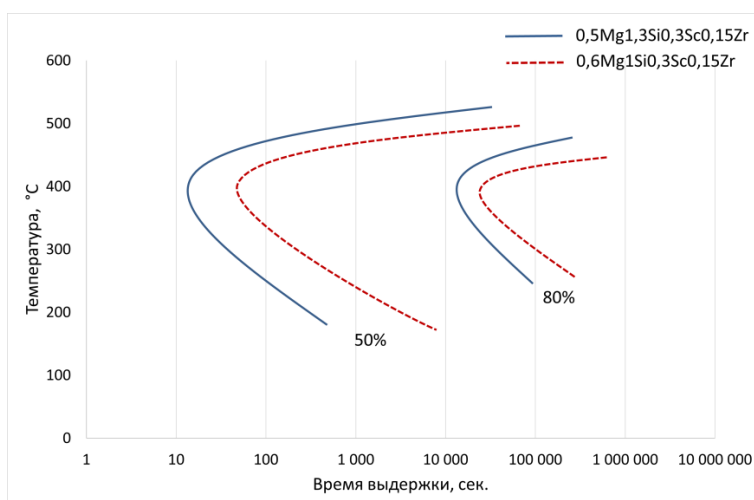


Рисунок 1 – Кривые распада для сплавов $0,5\text{Mg}1,3\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ и $0,6\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$

На примере С-кривых для сплавов Si - $0,5\text{Mg}1,3\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ и $0,6\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ (рисунок 1) можно увидеть, что, кремний значительно ускоряет распад пересыщенного твердого раствора даже при увеличении его всего на 0,3% (масс. %). Например, в сплаве $0,5\text{Mg}1,3\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ распад 50% и 80% происходит за 20 сек и 4 часа, в то же время в сплаве $0,6\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ аналогичные процессы занимают 1 минуту и 10 часов т.е. в 2.5 – 3 раза дольше. Такая картина хорошо состыкуется с описанной в работе [3], где показано, что совместное введение Si и Sc сильно увеличивают распад пересыщенного твердого раствора. Влиянием магния ввиду его малой разницы в сплавах (0,1%), в данном случае можно пренебречь.

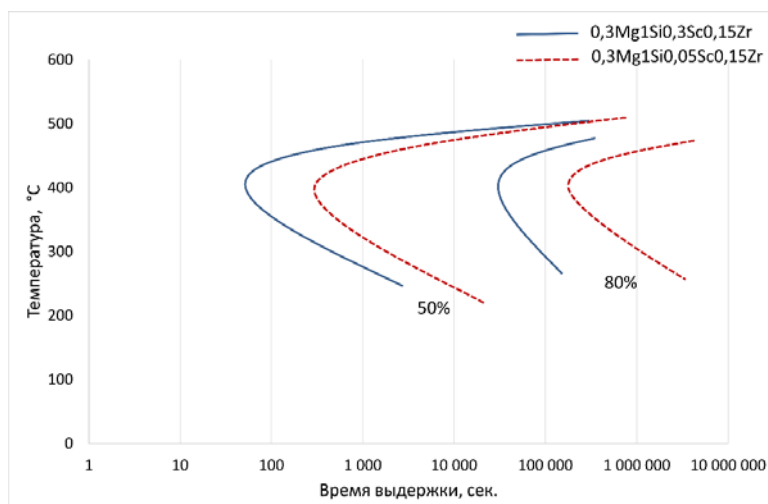


Рисунок 2 – Кривые распада для сплавов $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ и $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,05\text{Sc}0,15\text{Zr}$

C-кривые построенные для сплавов $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,05\text{Sc}0,15\text{Zr}$ и $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ наглядно демонстрируют влияние скандия на распад пересыщенного твердого раствора. На рисунке 2 показано, что при увеличении количества скандия, происходит значительно более быстрый распад пересыщенного твердого раствора. Это хорошо коррелируется с результатами, приведенными в работе [4], согласно которым увеличение содержания скандия сильно ускоряет распад пересыщенного твердого раствора. Для распада 50% пересыщенного твердого раствора в сплаве с 0,05% содержанием скандия ($0,3\text{Mg}1\text{Si}0,05\text{Sc}0,15\text{Zr}$) необходимо порядка 8 минут, тогда как для сплава $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,3\text{Sc}0,15\text{Zr}$ чуть больше 1 минуты. Стоит отметить, что при дальнейшей выдержке распад пересыщенного твердого раствора начинает замедляться. Например, в сплаве $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,05\text{Sc}0,15\text{Zr}$ для распада 80% пересыщенного раствора необходимо около пяти дней, а при увеличении содержания скандия до 0,3%, время выдержки составляет 13 часов. Такое снижение можно объяснить действием циркония. Последний начинает действовать на более поздних этапах распада пересыщенного твердого раствора после образования части Al_3Sc . Цирконий создает вокруг данных частиц оболочку, препятствующую дальнейшему их росту за счет атомов скандия тем самым замедляя выделение последнего из пересыщенного твердого раствора. Необходимо так же отметить, что пик распада во всех исследуемых сплавах приходится на диапазон 350-400 °C.

Таким образом, сплавы системы Al-Mg-Si с добавками скандия и повышенным содержанием кремния демонстрируют очень быструю по сравнению с другими скандиево содержащими сплавами скорость распада пересыщенного твердого раствора. Что обуславливает высокий риск появления вредных частиц типа AlSc_2Si_2 , снизить такие риски позволит уменьшение содержания скандия добавки циркония, а также обработка выше 400 °C т.е пика распада пересыщенного твердого раствора.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 17Г-Р027-004.

Список литературы

1. Rokhlin, L.L.; Bochvar, N.R.; Rybal'Chenko, O.V.; Tarytina, I.E.; Sukhanov, A.V. Phase equilibria in aluminum-rich Al-Sc-Si alloys during solidification. Russ. Metall. (Met.) 2012, 2012, 606–611.

2. Захаров В.В., Ростова Т.Д. Влияние скандия, переходных металлов и примесей на упрочнение алюминиевых сплавов при распаде твердого раствора – *Металловедение и термическая обработка*, №9 (627), 2007.
3. Johansen A. Microstructures and properties of aluminium-magnesium alloys with additions of manganese, zirconium and scandium – doctor ingenior, 2000.
4. Roynet J. Scandium in aluminium alloys overview: Physical metallurgy, properties and applications – *Material Science*, 2007 .

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ 50, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

С.В. ТКАЧЕВА¹, О.Ю. ВАУЛИНА¹, ЛИ ЛИНМО^{1,2}

Томский политехнический университет
Шеньянский политехнический университет

E-mail: svt14@tpu.ru

Порошковая металлургия – это одна из развивающихся отраслей промышленности. Порошковая металлургия позволяет получать изделия, которые невозможно получить другими методами, например, получение деталей сложной формы или получение композитов из материалов с различными температурами плавления [1].

Целью работы является изучение влияния параметров получения образцов методом порошковой металлургии на структуру и свойства. Объектом исследования являются образцы стали 50, полученные методом порошковой металлургии. В таблице 1 приведен состав порошковой композиции стали 50 с указанием массовой доли каждого элемента. Конструкционная углеродистая сталь 50 широко применяется в машиностроении, станкостроении и автомобильной промышленности.

Таблица 1 – Химический состав порошковой стали 50

Элемент	Массовая доля, %
Fe	98,85
C	0,50
Ni	0,30
Cr	0,25
Cu	0,30

На РЭМ-изображениях порошковой композиции стали 50 видно, что порошковая смесь мелкодисперсна, частицы в основном имеют правильную сферическую форму, рисунок 1а. С помощью описательной статистики гранулометрического анализа найден средний размер частиц $2,79 \pm 0,05$ мкм. Насыпная плотность порошковой композиции составила $2,11 \pm 0,04$ г/см³. Знание насыпной плотности порошка необходимо для расчета размеров прессуемой детали. Для всех партий образцов была рассчитана усадка – значение линейной и объемной усадки для всех образцов близки по значению и составила около 5% и 9% соответственно.

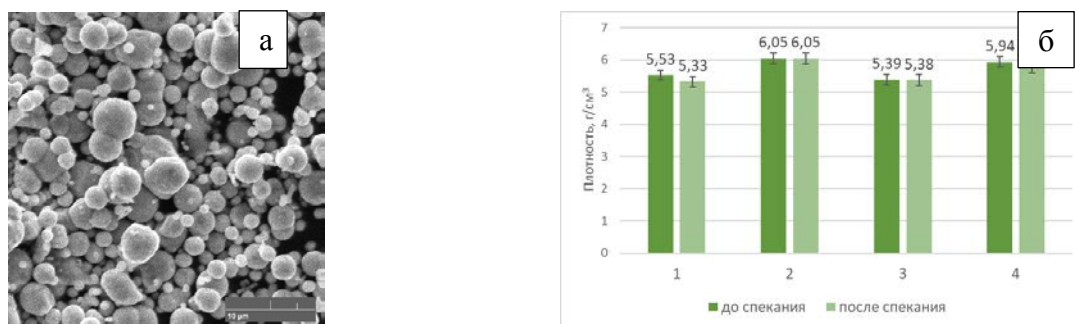


Рисунок 1 – Характеристики порошковой стали 50
 а – РЭМ – изображение порошковой композиции стали 50;
 б – зависимость плотности образцов от давления прессования

Прессовали образцы при двух режимах: для образцов 1 и 3 давление прессования было 255 МПа, для образцов 2 и 4 – 500 МПа, плотность образцов до и после спекания представлена на рисунке 1б. Спекание проводили при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой 2 часа [2]. При меньшем давлении прессования плотность образцов меньше. Хотя разница плотности для всех образцов незначительная.

Исследование нетравленной полированной поверхности образцов позволяют оценить наличие пор, их количество, размер, форму и распределение в объеме изделия. Образцы имеют остаточную пористость после спекания. Распределение пор в спеченных образцах довольно неравномерное. Можно выделить области с высокой концентрацией пор и сопоставимые по размеру области, где поры совсем отсутствуют. Форма пор также различна: встречаются поры, как сферической формы, так и поры неправильной формы. Встречаются множество мелких пор, но много и крупных, которые образовались в результате слияния мелких в группы, рисунок 2а.

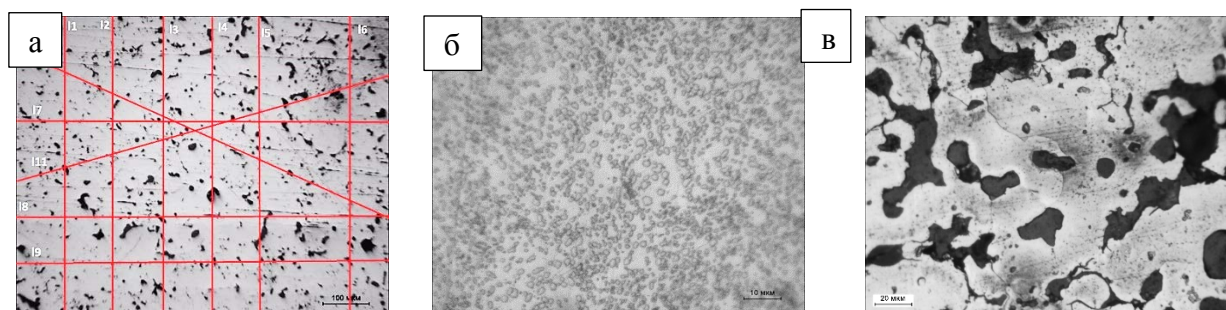


Рисунок 2 – Типичные изображения поверхности для стали 50
 а – наложение семейства прямых на микроснимки образцов порошковой стали 50, нетравленная поверхность; б – микроструктура образца литой стали 50, травленная поверхность; в – микроструктура образца порошковой стали 50, травленная поверхность

Для количественной характеристики пористости был проведен линейный анализ методом случайных секущих, рисунок 2а. Рассчитанная пористость представлена в таблице 2. Видно, что пористость для образцов, спрессованных при меньшем давлении, больше.

Поверхность литого образца после травления представлена на рисунке 2б. Сталь 50 – доэвтектоидная сталь с содержанием углерода 0,5%. По диаграмме состояния при комнатной температуре данная сталь должна иметь в своей структуре феррит и перлит, что мы и видим на микроснимках (феррит и зернистый перлит). Травленная поверхность образцов порошковой стали представлена на рисунке 2в. Структура остается также феррито-перлитной, однако размер зерен больше и перлит в данном случае пластинчатый [3].

Таблица 2 – Сводная характеристика образцов

№ партии образцов	Давление прессования, МПа	Пористость, %	Микротвердость, МПа	Нанотвердость, МПа	Модуль упругости, МПа
1	255	16,32±1,36	1970,25±69,04	723±10,8	134678 ± 1327,7
2	500	12,22±0,81	2259,06±60,02	929±13,9	174812 ± 2218,3
3	255	16,96±0,80	1905,92±139,94	736±10,9	142900 ± 1848,4
4	500	12,21±1,37	2287,20±101,49	907±13,6	153906 ± 1849,0
Литой	-	-	7512,8±146,1	3424±57,5	281765 ± 3277,5

На рисунке 3 представлены диаграммы механических свойств: микротвердость и нанотвердость. Различие между микротвердостью и нанотвердостью заключается в нагрузке и глубине индентирования. Микротвердость измеряли при нагрузке 50г, а нанотвердость – 25г. Микротвердость показывает интегральные значения по всей поверхности образцов, нанотвердость же измеряется более локально, не учитывая пористость [4]. Сразу можно заметить, что все эти механические свойства гораздо больше у литой стали в силу большей плотности и отсутствия пористости, также размер зерен порошковой стали больше, чем в 1,5 раза (средний размер зерна литой стали - $3,5 \pm 0,2$ мкм, порошковой – 57 ± 9 мкм). Значения микротвердости спеченных образцов близки у всех образцов и входят в доверительный интервал, рисунок 3а. Нанотвердость, рисунок 3б, у образцов, сформованных при давлении 255 МПа, меньше нанотвердости образцов, сформованных при 500 МПа на 20%.

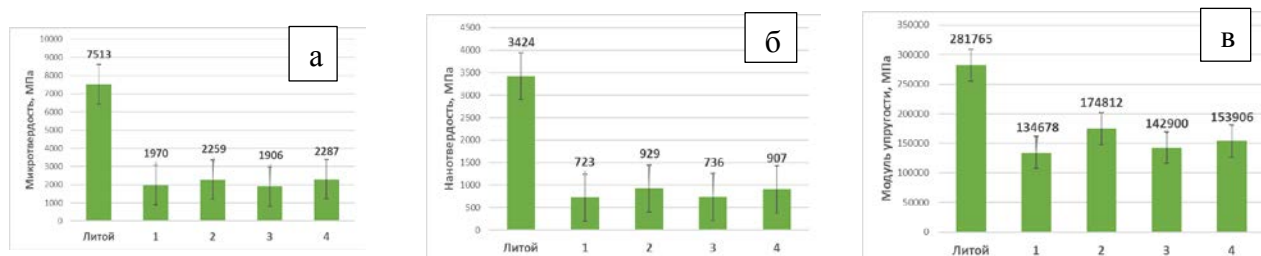


Рисунок 3 – Зависимости механических характеристик от образцов, изготовленных разными методами и разными режимами: а – микротвердость; б – нанотвердость; в – модуль упругости

В результате исследований можно сделать выводы: частицы порошковой композиции стали 50 сферической формы со средним размером зерна $2,79 \pm 0,05$ мкм. Структура литой стали и порошковой определена, как феррито-перлитная, однако в литой стали перлит имеет зернистое строение, а в порошковой – пластинчатое. Также размер зерна в литой стали меньше в 1,5 раза. Вследствие этого механические характеристики литой стали сильно выше (более, чем в 3,5 раза для микротвердости и в 4 раза для нанотвердости). Механические характеристики порошковой стали вследствие пористости и более низкой плотности, чем у литой стали. В дальнейшем планируется повысить свойства порошковой стали путем термического упрочнения, варьирования режимов прессования и спекания, механической активацией исходных порошков или введением упрочняющих частиц типа карбидов [5].

Список литературы

1. Павлов В.А., Ляшенко А.П., Носенко М.И. Перспективные технологические процессы порошковой металлургии // Новые материалы и технологии в металлургии. 2008. – С. 30-33.
2. Халафов Р. Д. Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства РИМ-изделий / Р. Д. Халафов; науч. рук. О. Ю. Ваулина // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи/ НИ ТПУ; РАН, СО, ИФПМ. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017. - С. 251-253.
3. Influence of mechanical activation of steel powder on its properties [Electronic resource] / O. Yu. Vaulina [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2017. - Vol. 175: Competitive Materials and Technology Processes (IC-CMTP4). - [012038, 4 p.].
4. Колокольцев В.М., Чукин М.В., Голубчик Е.М. Освоение новых технологий производства многофункциональных сплавов инварного класса с повышенными эксплуатационными свойствами // Металлургические процессы и оборудование. - 2015. - N 5. - С. 47-52.
5. Исследование влияния упрочняющих частиц карбида титана, введенных в порошковую композицию Fe-Ni на структуру и свойства спеченных изделий / Е. В. Дегтярева [и др.] // Современные материалы и технологии новых поколений: сборник научных трудов II Международного молодежного конгресса/ НИ ТПУ, ИШНПТ; под ред. А. Н. Яковлева. - Томск: Изд-во ТПУ, 2019. - С. 27-29.

ПОВЕДЕНИЕ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОТ ПОТОКА ГОРЯЩИХ ЧАСТИЦ

М.Б. ТОХМЕТОВА, Д.П.КАСЫМОВ

Томский государственный университет

E-mail:madina.tokhmetova@mail.ru

Повсюду значительно увеличивается количество пожаров, распространяющиеся на зону застройки различных объектов зданий и сооружений. Воспламеняемость структурных компонентов из-за тлеющих частиц является распространенной причиной структурных пожаров. Растет число и интенсивность лесных пожаров. Предпосылкой является желание людей проживать в лесной местности, что влияет на появление пожаров, а также незнание правил перехода на урбанизированные территории.

При возникновении очага возгорания задачей пожарной безопасности является предотвращение перемещения огня на населенные пункты. В целях выполнения данной задачи целесообразно проводить теоретические и экспериментальные исследования. Горящие и тлеющие частицы занимают значительное место при распространении пожаров[1,2]. Исследования горящих и тлеющих частиц, как правило, разделяются на три блока задач: генерация частиц, перенос частиц, воспламенение материалов в результате их воздействия. Были выполнены исследования по генерации частиц и воспламенению ими горючих материалов количество экспериментов, однако в секции переноса частиц исследований было значительно больше[3]. Коллективами из США, Австралии, Португалии, Великобритании проводятся эксперименты, направленные на получение количественной информации о параметрах уязвимости конструкций на основе древесины к воспламенению от горящих и тлеющих частиц, возникающих в результате пожаров. В настоящее время

исследования направлены на оценку уязвимости вентиляционных отверстий [4], элементов кровли [5], сайдингов, карнизов [6] и конструктивных элементов зданий и сооружений [7] при различных внешних параметрах окружающей среды и интенсивности пожара.

В данный момент при исследовании природных пожаров применяются современные методы инфракрасной (ИК) диагностики [8–11]. Определены рекомендации по применению термографии при испытании древесины, строительных материалов на огнестойкость и пожарную опасность.

Целью данной работы является проведение экспериментального исследования поведения строительных конструкций на основе древесины при тепловом воздействии от потока горящих частиц.

Исследования в данной области активно ведутся в Томском государственном университете [12-14]. Эксперименты проходили в Большой аэрозольной камере Института оптики атмосферы СО РАН, объем которой составляет 2000 м³. Данная камера способствует предотвращению эффекта бокового и встречного ветра, которые имеет значительное влияние на характеристику летящих частиц.



Рисунок 1 – Фото экспериментальной площадки до огневых испытаний

Для измерения теплофизических характеристик древесных конструктивных элементов применялась инфракрасная камера с группой контактных датчиков: термопары и датчик теплового потока. Генератор частиц воспроизводил условия возникновения и переноса горящих и тлеющих частиц при лесных пожарах. Установка позволяет длительно подавать горючий материал.

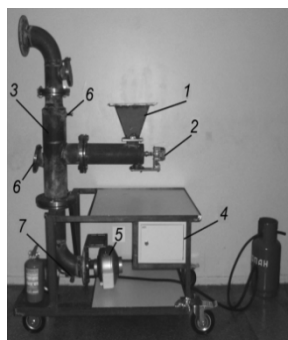


Рисунок 2 - Установка для генерации горящих и тлеющих частиц: 1 – приемный бункер; 2 – шнековый механизм подачи частиц; 3 – рабочая зона горна; 4 – электрический силовой шкаф; 5 – канальный вентилятор TUBE 250XL; 6 – измерительные окна

Благодаря установке, осуществляется перенос частиц под воздействием воздушного потока, их зажигание и генерация в окружающую среду. Образцами выступали строительные конструкции из сосны: элемент террасы, ограждение комбинированного типа и модель угловой конструкции. Влагосодержание древесины не превышало 10 %.

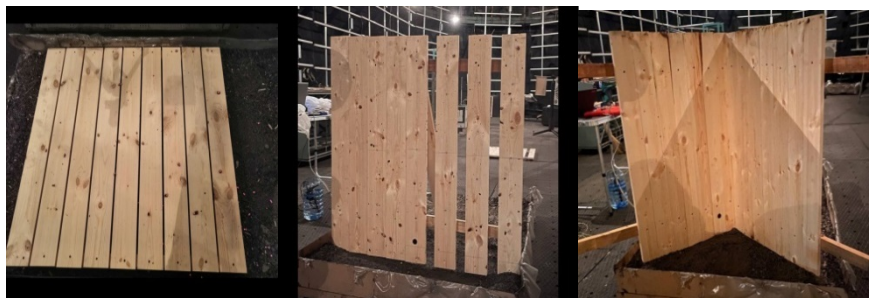


Рисунок 3 - Образцы строительной конструкции из сосны

Для воссоздания условий потока горящих и тлеющих частиц были взяты паллеты. Важным параметром являлась температура на поверхности исследуемых строительных конструкций и ее эволюция с течением времени, как фактор огнестойкости образца в условиях теплового воздействия от пожара.

В результате экспериментов по переносу и осаждению частиц вблизи модельных конструкций получена серия файлов ИК-изображений. При длительном взаимодействии совокупной энергии частиц способно воспламенить строительную конструкцию с последующим горением. Температура частиц по данным ИК-съемки в момент падения находилась в пределах 490 - 650 °С. При этом температура в момент выброса частиц из генератора составляла 750 - 800 °С [15]. В целях анализа динамики изменения температуры на поверхности конструкций проведена следующая обработка. Ввиду геометрических особенностей модель ограждения комбинированного типа более подвержена воспламенению в отличие от внутреннего угла. Это, с одной стороны, связано с геометрией образца и количеством упавших рядом с конструкцией частиц, а с другой стороны – открытые области близ секций забора оказывались наиболее уязвимыми к загоранию, в отличие от полностью зашитого угла.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-71-10068)

Список литературы

1. Перминов В.А., Марзаева В.И. Математическое моделирование распространения верховых лесных пожаров при наличии противопожарных разрывов и заслонов конечных размеров // Физика горения и взрыва. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 94–105.
2. Гришин А.М., Грузин А.Д., Зверев В.Г. Тепломассоперенос и распространение горящих частиц в приземном слое атмосферы при верховых лесных пожарах // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. № 4. – С. 78–84.
3. Fernandez-Pello A. C. Wildland fire spot ignition by sparks and firebrands // Fire Saf. J. – 2017. – V. 91. – P. 2–10.
4. Manzello S. L., Park S. H., Shields J. R., Hayashi Y., Suzuki S. Comparison testing protocol for firebrand penetration through building vents: summary of BRI/NIST Full Scale and NIST reduced scale results // NIST TN. – 2010. – V. 1659.
5. Manzello S. L., Hayashi Y., Yoneki Y., Yamamoto Y. Quantifying the vulnerabilities of ceramic tile roofing assemblies to ignition during a firebrand attack // Fire Saf. J. – 2010. – V. 45. – P. 35–43. – DOI:10.1016/j.firesaf.2009.09.002
6. Manzello S. L., Suzuki S., Hayashi Y. Exposing Siding Treatments, Walls Fitted with Eaves, and Glazing Assemblies to Firebrand Showers // Fire Saf. J. – 2012. V. 50. – P. 25–34. – DOI:10.1016/j.firesaf.2012.01.006
7. Manzello S. L., Suzuki S. Exposing decking assemblies to continuous wind-driven firebrand showers // Fire Saf. Science Proc. of the 11th Int. Symp. on Fire Saf. Science. – 2014. – V. 11.

8. Suzuki S., Brown A., Manzello S. L., Suzuki J., Hayashi Y. Firebrands generated from a full-scale structure burning under well-controlled laboratory conditions // Fire Saf. J. – 2014. – V. 43–51. – P. 43-51. – DOI:10.1016/j.firesaf.2013.11.008
9. Вавилов В. П. Инфракрасная термография и тепловой контроль. – Москва: Спектр, 2009.
10. O'Brien J. J., Loudermilk E. L., Hornsby B., Hudak A. T., Bright B. C., Dickinson M. B., Hiers J. K., Teske C., Ottmar R. D. High-resolution infrared thermography for capturing wildland fire behaviour: RxCADRE 2012 // Int. J. of Wildland Fire. – 2016. – V. 25. – P. 62–75. – DOI:10.1071/WF14165.
11. Rios O., Pastor E., Valero M. M., Planas E. Short-term fire front spread prediction using inverse modelling and airborne infrared images // Int. J. of Wildland Fire. – 2016. – V. 25. – P. 1033–1047. – DOI: 10.1071/WF16031.
12. Kasymov D., Agafontsev M., Perminov V., Martynov P., Reyno V., Loboda E. Experimental Investigation of the Effect of Heat Flux on the Fire Behavior of Engineered Wood Samples // Fire. – 2020. – No. 3 (4): 61. <https://doi.org/10.3390/fire3040061>
13. Kasymov D. P., Tarakanova V. A., Martynov P. S., Agafontsev M. V. Studying firebrands interaction with flat surface of various wood construction materials in laboratory conditions. Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1359. doi:10.1088/1742-6596/1359/1/012092
14. Kasymov D. P., Agafontsev M. V., Tarakanova V. A., Loboda E. L., Martynov P. S., Orlov K. E., Reyno V. V. Effect of wood structure geometry during firebrand generation in laboratory scale and semi-field experiments // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1867.
15. Prohanov S., Filkov A., Kasymov D., Agafontsev M., Reyno V. Determination of Firebrand Characteristics Using Thermal Videos // Fire. – 2020. – N 3(4): 68. <https://doi.org/10.3390/fire3040068>.

**МОДЕЛЬ, АНАЛИЗ 3D-СТРУКТУРЫ И МЕТОД РАСЧЕТА
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АРМИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

С.И. ШАЛГУНОВ², Д. А. ТРОФИМОВ², В. И. СОКОЛОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), г. Москва, 119454, Россия

²АО «НПО Стеклопластик», Московская обл., г.Солнечногорск, р-пос. Андреевка к.3А,
141551, Россия

E-mail: d.trofimov@npostek.ru

Армированные полимерные композиционные материалы (АрПКМ) применяют для создания высокопрочных конструкций и изделий, работающих в наиболее передовых областях техники [1].

Физико-механические свойства АрПКМ определяются в основном армирующим элементом структуры (непрерывное волокно, нити, ровингов, ткань и т.д.), а полимерная матрица фиксирует необратимые деформации армирующего каркаса, форму изделия, придают материалу монолитность и передают внешние нагрузки на волокно [2].

Связь параметров структуры и характеристик армирующего материала с физико-механическими свойствами АрПКМ достаточно сложна и зависит от множества различных факторов.

Сложная иерархическая организация структуры армирующих наполнителей [3], например стеклотканей, включает: *уровень 1* - элементарное волокно, *уровень 2* - нить из элементарных волокон, *уровень 3* - конструкционная ткань из нитей.

Аналогичные тенденции наблюдаются для армирующих материалов на основе волокон другой природы (углеродные, кварцевые, базальтовые, органические и т.д.) [4].

Актуальность данной задачи несомненна и физико-механические свойства АрПКМ всегда находятся в зоне повышенного внимания разработчиков изделий из конструкционных материалов [5,6].

Известные аналитические подходы и методы для ее решения ограничиваются самыми простыми вариантами рассмотрения армированных в одном направлении пластиков или их простейшими комбинациями, что ограничивает применимость получаемых результатов при разработке реальных АрПКМ и изделий.

Развитие современных средств 3D проектирования и систем инжиниринговых расчетов позволяет моделировать достаточно сложные структуры АрПКМ, проводить исследования и расчеты комплекса технологических и физико-механических свойств по разрабатываемым моделям.

Главный вопрос заключается в степени адекватности предлагаемой модели АрПКМ и параметров по отношению к реальной структуре полимерного композита.

Таким образом, для построения алгоритма и решения задачи по определению связи комплекса физико-механических характеристик АрПКМ с параметрами структуры армирующего наполнителя, армированного материала и его состава, можно выделить три основных этапа:

Этап 1 - получение достоверных экспериментальных данных о параметрах структуры армирующего материала, непосредственно в реальном АрПКМ и изделии;

Этап 2 - построение обобщенной 3D - модели элементарной структурной ячейки, которая полностью адекватна структуре АрПКМ без нарушения ее монолитности;

Этап 3 – проектирование и анализ сложнапряженного деформированного состояния элементарной структурной ячейки АрПКМ по 3D – модели и расчет физико-механических характеристик.

Каждый из указанных этапов связан с разными разделами науки и техники, материаловедения и требует знания уровня его современного развития.

Нами предлагается комплексный подход по решению важной материаловедческой задачи по проектированию и созданию АрПКМ и изделий с использованием модельных представлений, разработки обобщенной 3D - модели элементарной структурной ячейки, которая адекватна структуре реального АрПКМ, а также возможностям современной компьютерной техники и программного обеспечения.

Впервые в обобщенную 3D - модель элементарной структурной ячейки АрПКМ нами включено рассмотрение параметров и построение не только армирующей фазы наполнителя, а также и полимерной матрицы (связующего), которая обеспечивает монолитность материала.

По результатам исследования (Этап 1) композиционных материалов методом РКТ и анализа построения армированной структуры нами с помощью системы автоматизированного проектирования (САД) была построена адекватная обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки АрПКМ (рисунок 1).

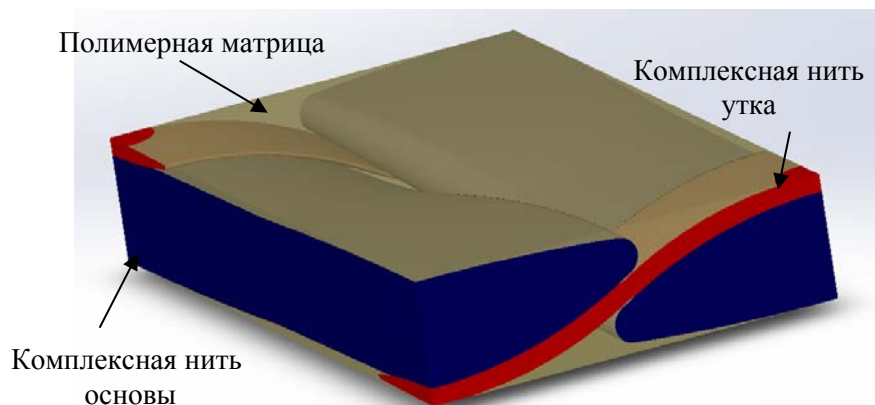


Рисунок 1 – Обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП)

Отличительными характеристиками данной обобщенной 3D - модели являются:

- высокая точность определения параметров 3D – модели (неразрушающий метод РКТ) и полное соответствие реальному положению армирующего материала в образце АрПКМ (изделия), полученного по заданной технологии;
- соответствие 3D - модели физической структуре монолитного композиционного материала.

Решение задачи по определению комплекса физико-механических характеристик на основе обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ в первом приближении осуществляли в рамках классического закона Гука [6].

Виртуально нагружая данную 3D – модель (рисунок 1) в режиме одноосного сжатия (растяжение), например, вдоль оси x , относительные перемещения на гранях, перпендикулярных приложенной нагрузке, позволяет определить коэффициент Пуассона μ_{xy} , μ_{xz} в соответствующих направлениях, а также модуль упругости E_x в направлении приложения нагрузки.

В таблице 1 приведены данные расчета физико-механических характеристик, полученных в ходе эксперимента для случаев виртуального одноосного нагружения по всем трем осям (x, y, z) по разработанной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП) и эпоксидной матрицы.

Таблица 1 – Значения модуля упругости АрПКМ вдоль основы E_x , вдоль утка E_z и перпендикулярно основе и утку E_y

Характеристики	Модуль упругости, ГПа
E_x (вдоль основы)	46,91
E_y (перпендикулярно основе и утку)	10,25
E_z (вдоль утка)	13,06

О точности расчетных (уравнение 2) и экспериментальных данных по определению коэффициента Пуассона АрПКМ в режиме одноосного сжатия можно судить по соответствующим значениям, приведенным в таблице 2.

Из данных приведенных в таблице 2 следует, что точность расчетов основных физико-механических характеристик АрПКМ, по разработанной методике, достаточно высока, а адекватность обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки полностью соответствует реальному армированному пластику, причем погрешность составляет не более ~ 0,01%.

Таблица 2 - Экспериментальные и расчетные значения коэффициента Пуассона АрПКМ

Коэффициент Пуассона	Значение коэффициента Пуассона	
	Эксперимент	Расчет
μ_{xy}	0,320305	0,320268
μ_{xz}	0,243777	0,243818
μ_{yx}	0,069995	0,070003
μ_{yz}	0,274978	0,275033
μ_{zx}	0,067900	0,067889
μ_{zy}	0,350460	0,350390

Предложенная адекватная обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки, неразрушающие методы оценки параметров структурной организации АрПКМ и расчетный комплекс представляет собой фундаментальную научно-техническую базу и достаточно точный инструмент для исследования и проектирования структур и свойств конструкционных материалов и изделий, который существенно сокращает расходы и время на разработку инновационной продукции с комплексом требуемых характеристик.

Список литературы

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков - МИР, 2002.
2. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов - Москва «Наука», 1999.
3. Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Иерархические уровни организации структуры, параметры и комплекс физико-механических характеристик конструкционных стеклотканей // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2022. - №.5. – С.24-31.
4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. – 5-е изд., испр. и доп. под общ. ред. Берлина А. А. - С-Пб.: ЦОП «Профессия», 2019.
5. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела - М. «НАУКА», 1977.
6. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров - М. «НАУКА», 1970.
7. Алямовский А.А. SolidWorks Simulation инженерный анализ для профессионалов: задачи, методы, рекомендации - М. ДМК Пресс, 2015.

МЕХАНИЗМЫ ДИСПЕРСИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ХРОМОМАНГАНЦЕВЫХ СТАЛЕЙ

И.А. ТУМБУСОВА

Томский политехнический университет
 Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
 E-mail: tumbusova031098@mail.ru

Комплексное легирование хромоманганцевой стали атомами азота и углерода (C+N) позволяет получить высокопрочные высокоазотистые стали с хорошей комбинацией физико-механических свойств без использования специальной металлургии [1,2]. Однако комплекс свойств сталей определяется не только системой легирования, но и режимами их термической обработки [1]. К настоящему времени практически нет данных о процессах, протекающих при высоких температурах в перспективных сталях со сверхвысоким содержанием атомов внедрения (C+N). Цель настоящей работы – установление эволюции

фазового состава и структуры в аустенитных сталях с высоким содержанием атомов внедрения Fe-19Cr-22Mn-1,6V-0,4C-0,8N (1,2CN) и Fe-22Cr-26Mn-1,3V-0,7C-1,2V (1,9CN) в зависимости от продолжительности старения.

Рентгенограммы, полученные для закаленных (исходное состояние) и состаренных по разным режимам образцов сталей представлены на рисунке 1. В закаленном состоянии стали 1,2CN и 1,9CN имеют аустенитную структуру Fe- γ_{N1} с карбонитридами (V,Cr)(N,C) и Cr₂(N,C), но на рентгенограммах видны пики, соответствующие только аустенитной фазе [2]. Карбонитриды выявляются при электронно-микроскопических исследованиях. Аустенит Fe- γ_{N1} обогащен атомами внедрения (N,C), о чем свидетельствуют высокие значения параметров кристаллической решетки $a_{1,2CN}=3,629 \text{ \AA}$ и $a_{1,9CN}=3,650 \text{ \AA}$.

Старение стали 1,2CN при T=700°C после 5 часов выдержки приводит к изменению вида рентгенограмм: наблюдается смещение аустенитных пиков Fe- γ_{N1} в сторону больших углов дифракции, появление аустенитных линий, соответствующих аустенитной фазе Fe- γ_{N2} с меньшим параметром кристаллической решетки, чем у аустенита Fe- γ_{N1} . Дополнительно к этому на рентгенограммах выявляются линии, соответствующие фазам (V,Cr)(N,C), Cr₂(N,C) и интерметаллидной σ -фазе, рисунок 1 а.

В отличие от стали 1,2CN, в стали 1,9CN с большей концентрацией атомов внедрения фазовые превращения протекают более активно при температуре старения T=700°C. Уже после 0,5 ч. выдержки на рентгенограмме идентифицируются уменьшение интенсивности и смещение аустенитных пиков Fe- γ_{N1} в сторону больших углов дифракции, появление пиков с межплоскостными расстояниями, соответствующими аустенитной фазе Fe- γ_{N2} , и появление отражений, соответствующих фазам (V,Cr)(N,C) и Cr₂(N,C), рисунок 1 б. С увеличением продолжительности выдержки (5 и 10 ч.) на рентгенограммах для стали 1,9CN наблюдали увеличение интенсивности рентгеновских линий, соответствующих фазам Fe- γ_{N2} , (V,Cr)(N,C) и Cr₂(N,C), и уменьшение интенсивности линий для аустенитной фазы Fe- γ_{N1} .

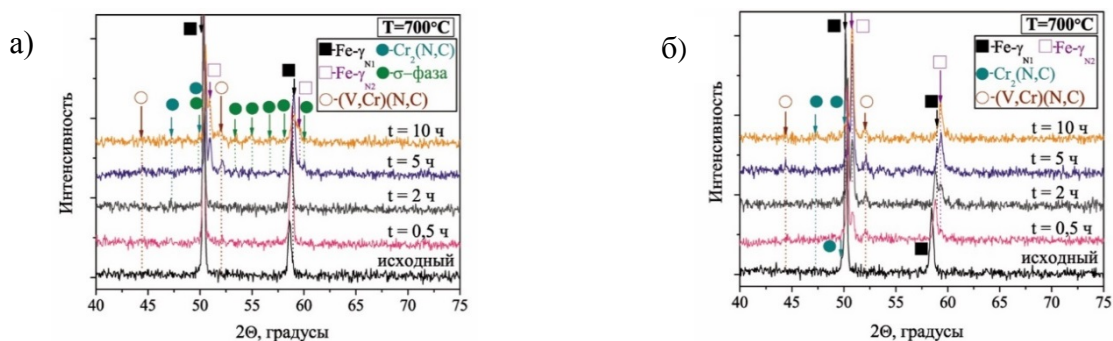


Рисунок 1 – Влияние температуры старения на вид рентгенограмм, полученных для образцов сталей: а) 1,2CN; б) 1,9CN

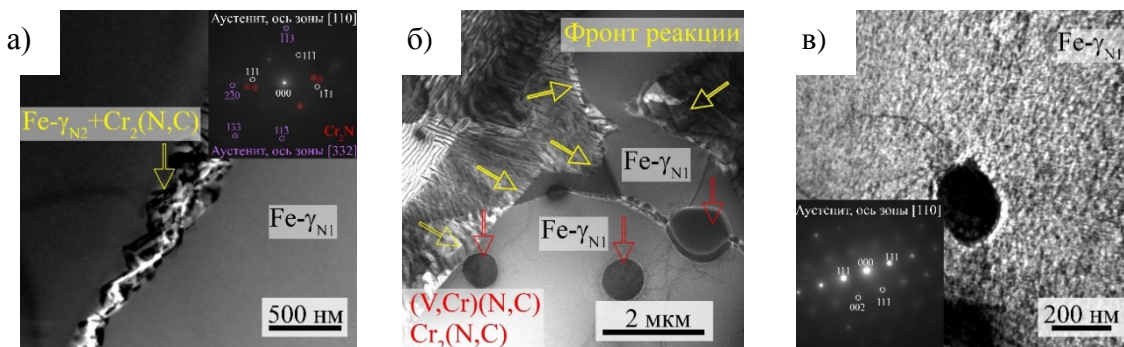


Рисунок 2 – ПЭМ-изображения микроструктуры стали 1,9CN после старения по режиму 700°C, 5 часов

Анализ рентгенограмм для обеих сталей свидетельствует о том, что при увеличении продолжительности старения при температуре 700°C также происходит уменьшение параметров решетки аустенитных фаз Fe- γ_{N1} и Fe- γ_{N2} .

На основании результатов рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод о том, что обе стали 1,2CN и 1,9CN после 5 часов выдержки претерпевают фазовые превращения при температуре старения 700°C. Исследования микроструктуры сталей с помощью ПЭМ показали, что при старении по границам аустенитных зерен Fe- γ_{N1} зарождаются и растут ячейки прерывистого распада: Fe- γ_{N1} \rightarrow пластины Cr₂(N,C) + аустенитная матрица Fe- γ_{N2} , рисунок 2 а. Фронт реакции прерывистого распада от границ распространяется по телу аустенитных зерен, рисунок 2 б. Однако в состаренных образцах обеих сталей наблюдали аустенитные зерна, в которых реакция прерывистого распада не протекает. Детальный анализ ПЭМ-изображений показал, что аустенитные зерна Fe- γ_{N1} , не “захваченные” реакцией прерывистого распада, имеют крапчатый контраст, а на соответствующих им дифракционных картинах наблюдали радиальное размытие аустенитных рефлексов, рисунок 2 в. Наряду с этим, параметр решетки нераспавшегося аустенита Fe- γ_{N1} сталей 1,2CN и 1,9CN уменьшился на $\Delta a_{1,2CN} = 0,02 \text{ \AA}$ и $\Delta a_{1,9CN} = 0,04 \text{ \AA}$, соответственно. То есть, результаты рентгеноструктурного анализа и ПЭМ исследования указывают на то, что происходит гомогенный рост частиц (V,Cr)(N,C) в нераспавшихся аустенитных зернах Fe- γ_{N1} . Частицы (V,Cr)(N,C), выделяющиеся по непрерывному механизму в теле аустенитных зерен в результате старения, тормозят движение фронтов прерывистого распада, и реакция не распространяется на такие аустенитные зерна. Помимо этого, старение сопровождается формированием интерметаллидной σ -фазы в двух сталях 1,2CN и 1,9CN у границ аустенитных зерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Томской области (проект № 18-48-700042 р_а). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Е.Г. Астафуровой, к.ф.-м.н. Майер Г.Г., к.ф.-м.н. С.В. Астафурову, В.А. Москвиной, М.Ю. Панченко, К.А. Реуновой, Е.В. Мельникову за помощь в проведении исследования.

Список литературы

1. Berns H., Gavriliuk V., Riedner S. High interstitial stainless austenitic steels. – Berlin: Springer-Verlag, 2013. – 170 p.
2. Astafurov S.V, Maier G.G, Tumbusova I.A. et al. The effect of solid-solution temperature on phase composition, tensile characteristics and fracture mechanism of V-containing CrMn-steels with high interstitial content C+N>1 mass. % // Materials Science & Engineering A. – 2019. – Vol. 44, I. 36. – P.20529-20544.

ОПТИМИЗАЦИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭЭК И УВ-ПРЕПРЕГА

С.В. ПАНИН^{1,2}, А.В. БЯКОВ¹, В.О. АЛЕКСЕНКО¹, ТЯНЬ ДЭФАН²

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский политехнический университет

Приложение ультразвуковых колебаний является одним из распространенных способов сварки термопластов. Эта технология достаточно хорошо развита и широко используется в промышленности. Данный процесс производится в три основных этапа. На первом этапе

реализуется постепенное увеличение усилия прижима на свариваемые детали до достижения порогового уровня. На этом этапе УЗ-колебания не прикладываются. Далее, при постоянном уровне усилия прижатия начинается фаза приложения УЗ-колебаний заданной частоты и амплитуды. При этом в течение определенного промежутка времени вибрация УЗ-сварочного инструмента преобразуется в генерацию тепла (за счет фрикционного нагрева взаимно перемещающихся друг относительно друга свариваемых деталей). Усилие прижима на этом этапе, как правило, поддерживается постоянным. На третьей стадии происходит кристаллизация расплавленного материала (затвердевание), реализуемое также под действием заданной силы прижатия в течение определенного времени. На этом заключительном этапе УЗ-колебания не прикладываются [1–6].

УЗ-сварка ранее не использовалась в промышленности для изготовления слоистых армированных изделий (препрегов) из термопластичных композиционных связующих. Однако в настоящее время в литературе появляется значительное количество публикаций, посвященных применению метода УЗ-сварки для формирования слоистых композитов на основе высокопрочных высокотемпературных термопластических связующих, армированных высокомодульными волокнами (тканями) [7–10].

Целью работы являлся поиск оптимального сочетания различных факторов ультразвуковой сварки для получения наилучшей структуры и прочностных свойств.

Результаты исследования и их обсуждения

Таблица 1 – Комбинации факторов при ультразвуковой сварке

№ эксперимента	Уровень / фактор		
	Время УЗ-сварки, мсек.	Время прижима после УЗ-сварки, мсек.	Давление прижима, атм.
50	800	500	2
51	800	1000	3
52	800	1500	4
54	1000	500	3
55	1000	1000	4
56	1000	1500	2
57	1200	500	4
58	1200	1000	2
59	1200	1500	3

После УЗ-сварки проведены испытание на растяжение соединений внахлест (рисунок 1). Также проведен анализ структуры поперечного сечения (рисунок 2).

Особое внимание авторы обращают на два структурных аспекта: целостность центрального (армирующего) слоя, а именно препрега, основой которого являются однонаправленные волокна (в термопластичном связующем), а также остаточная толщина обеих адгезионных пленок (Energy director), которые при УЗ-сварке плавилась и частично выдавливались из зоны сплавления.

Режимы №50-52 соответствовали малому времени УЗ-сварки – 800 мсек. На картине поперечного сечения (рис. 2,а) видно, что при режиме №50 препрег сохранил целостность, а обе пленки ED расплавились. В случае режима №51 на поперечном сечении видно, что препрег также сохранил целостность, а пленки ED имеют остаточную толщину не менее 50 мкм (рисунок 2,б). При использовании режима №52 (рисунок 2,в) «слой» препрега выглядит ровным и широким (рисунок 2,в).

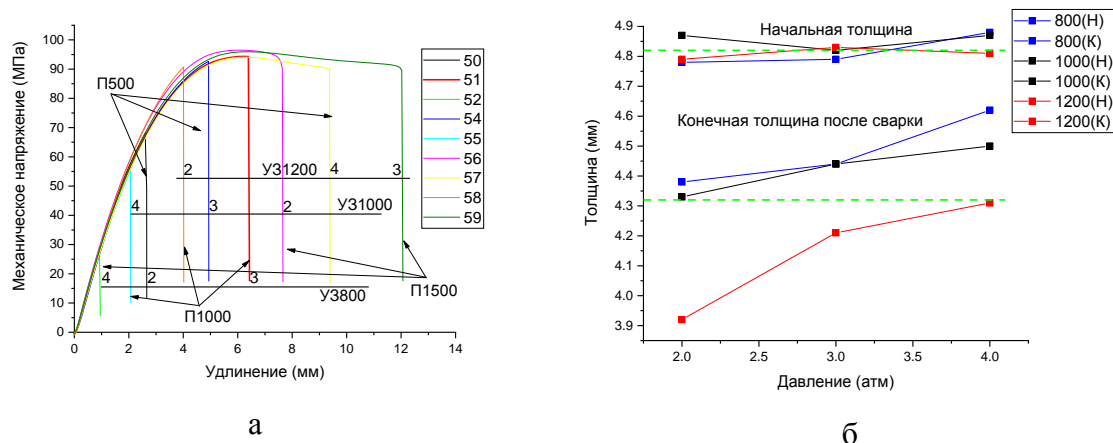


Рисунок 1 – Диаграммы нагружения исследованных образцов (а) и изменение толщины соединений внахлест до и после УЗ-сварки (б)

При всех последующих режимах УЗ-сварки в силу увеличения времени УЗ-колебаний на фотографиях поперечного сечения УЗ-соединений видно, что препрег в той или иной мере утратил целостность (рис. 3,г,д,е,ж,з,и). Это значит, что процесс формирования неразъемного соединения сопровождался плавлением не только пленок ED, но и (частично) препрега.

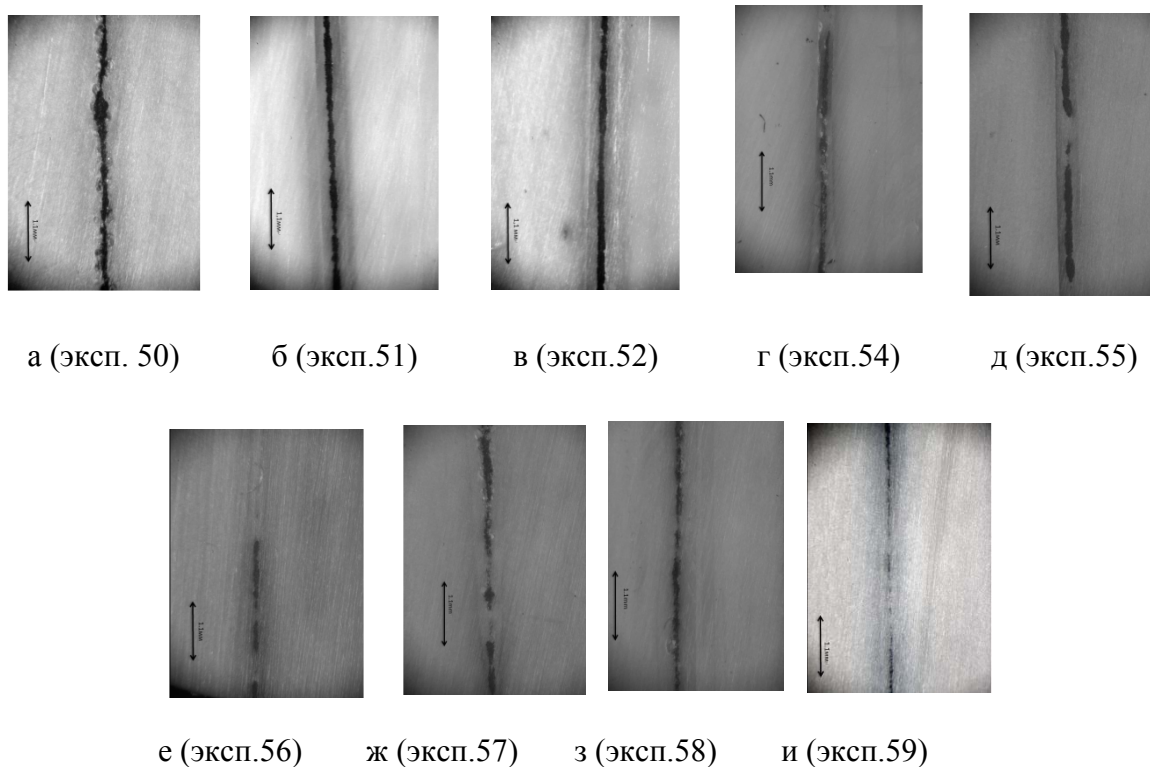


Рисунок 2 – Макроструктура образцов (поперечное сечение центральной части соединения внахлест) для режимов УЗ-сварки согласно таблице 1

В таком случае, если формирование зоны сплавления сопровождалось частичным разрушением препрега, это могло способствовать повышению деформационно-прочностных свойств за счет дополнительного армирования разрушенными волокнами. Однако, разумеется, что такой режим формирования неразъемного соединения неприемлем для практического применения.

Заключение

Лучшие прочностные свойства обеспечивает режим №9 ($P_{\text{приж}}=3$ атм, $\tau_{\text{уз}} = 1200$ мсек.), чему соответствует максимальный предел прочности и величина удлинения до разрушения. Однако при этом происходит плавление препрега и разрушение волокон. С учетом структурных данных рациональным является режим №2 ($P_{\text{приж}} = 3$ атм, $\tau_{\text{уз}} = 800$ мсек). При этом обеспечиваются высокие значения $\sigma_{\text{в}}=94$ МПа и $\varepsilon=8.5\%$, происходило требуемое плавление ED, соединение внахлест разрушалось по основному материалу, а препрег сохранял целостность.

В качестве одного из ключевых параметров для контроля процесса УЗ-консолидации слоистого композиты следует принять изменение толщины соединяемого слоистого композита. Как только его толщина уменьшится на величину порядка 350–400 мкм (на 100–150 мкм меньше суммарной толщины обеих адгезионных пленок ED) УЗ-воздействие следует прекращать

Благодарности

The study was funded by Russian Science Foundation # 21-19-00741, <https://rscf.ru/project/21-19-00741/>.

Список литературы

1. Harras, B., Cole, K. C., & Vu-Khanh, T. (1996). Optimization of the Ultrasonic Welding of PEEK-Carbon Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 15(2), 174–182. <https://doi.org/10.1177/073168449601500203>
2. Liu, S.-J., Chang, I.-T., & Hung, S.-W. (2001). Factors affecting the joint strength of ultrasonically welded polypropylene composites. *Polymer Composites*, 22(1), 132–141. <https://doi.org/10.1002/pc.10525>
3. Ramarathnam, G., North, T. H., & Woodhams, R. T. (1992). Ultrasonic welding using tie-layer materials. part II: Factors affecting the lap-shear strength of ultrasonic welds. *Polymer Engineering and Science*, 32(9), 612–619. <https://doi.org/10.1002/pen.760320907>
4. Tateishi, N., North, T. H., & Woodhams, R. T. (1992). Ultrasonic welding using tie-layer materials. part I: Analysis of process operation. *Polymer Engineering and Science*, 32(9), 600–611. <https://doi.org/10.1002/pen.760320906>
5. Jongbloed, B., Teuwen, J. J. E., Palardy, G., and Villegas, I. F., Benedictus, R. (2018). “Improving weld uniformity in continuous ultrasonic welding of thermoplastic composites,” in *Proceedings of the European Conference on Composite Materials – ECCM 18 (Athens)*.
6. Fernandez Villegas, I., & Vizcaino Rubio, P. (2015). On avoiding thermal degradation during welding of high-performance thermoplastic composites to thermoset composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.07.002>
7. Power Ultrasonics. (2015). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16435-5>
8. [8] Sackmann, J., Burlage, K., Gerhardy, C., Memering, B., Liao, S., & Schomburg, W. K. (2015). Review on ultrasonic fabrication of polymer micro devices. *Ultrasonics*, 56, 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.08.007>
9. Sánchez-Sánchez, X., Hernández-Avila, M., Elizalde, L. E., Martínez, O., Ferrer, I., & Elías-Zuñiga, A. (2017). Micro injection molding processing of UHMWPE using ultrasonic vibration energy. *Materials & Design*, 132, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.055>
10. Sun, Y., Liu, X., & Yang, X. (2018). A novel ultrasonic precise bonding with non-constant amplitude control for thermoplastic polymer MEMS. *Ultrasonics*, 84, 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2017.12.005>

**ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ
«ПЭЭК – ПРЕПРЕГ ИЗ УВ-ТКАНИ – ПЭЭК»
МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ**

С.В. ПАНИН^{1,2}, А.В. БЯКОВ¹, В.О. АЛЕКСЕНКО¹, ТЯНЬ ДЭФАН²

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский политехнический университет

Слоистые полимерные композиционные материалы, армированные непрерывным углеродным волокном (ламинаты), находят широкое применение в аэрокосмической и других высокотехнологичных отраслях промышленности. Традиционно, для изготовления полимерных композиционных материалов используют эпоксидные связующие. В последнее время показана перспективность применения термопластических связующих. При этом активно проводится поиск новых способов производства волоконно-армированных композитов [1–3].

Отдельной задачей является проблема соединения армированных композитов. Показано, что для композитов на основе термопластических связующих эффективным методом решения данной задачи является ультразвуковая сварка [4–6]. Также актуален подбор оптимальных режимов формирования неразъемных соединений, к числу параметров которых относятся: i) давление прижима инструмента и ii) время приложения УЗ-колебаний. В рамках автоматизации процесса УЗ-сварки используются станки с непрерывно перемещающимся инструментом; в этом случае дополнительным управляющим параметром является скорость перемещения УЗ-индентора (сонотрода) относительно соединяемых пластин композитов.

Однако УЗ-сварка может использоваться и при проведении ремонтных работ, когда необходимо «залечить» поврежденные участки. В этом случае с помощью УЗ-сварки можно локально нарастить пакет из слоев полимера и препрегов (на основе лент однонаправленных УВ-волокон или УВ-ткани). Для этого необходимо изучить специфику формирования связи между слоями высокотехнологичного полимера (Advanced Engineering Plastics), в частности ПЭЭК и препрега на основе УВ-ткани.

В данной работе в лабораторных условиях изготавливали препреги из УВ-ткани со связующим из ПЭЭК при варьировании их параметров, а именно толщины препрега, и, соответственно, содержания связующего. Далее при варьировании параметров УЗ-сварки определяли режимы, позволяющие получить более однородную структуру границы раздела (без повреждения УВ-ткани), а также максимальные деформационно-прочностные свойства. Целью работы является установление взаимосвязи между параметрами (толщиной и содержанием полимера) препрега, параметрами УЗ-сварки, деформационно-прочностными свойствами, структурой и характером разрушения соединений внахлест «ПЭЭК – препрег на основе УВ-ткани – ПЭЭК».

Таблица 1 – Параметры препрегов

Обозначение	Толщина, мкм	Объемное содержание УВ/ПЭЭК, %
30РЕЕК/70CF	280±30	70/30
50РЕЕК/50CF	480±30	50/50
60РЕЕК/40CF	620±30	60/40

Для УЗ-соединения пластин использовали станок ультразвуковой сварки УЗПС-7 (ООО «СпецмашСоник», г. Воронеж). Площадь перекрытия соединяемых пластин, равно как и размер сонотрода, составляла 20×20 мм². Свариваемые пластины помещали в фиксирующую струбцину, исключая возможность их взаимного перемещения в процессе УЗ-сварки. Время приложения УЗ-колебаний составляло $t=800, 1000, 1200, 1400$ мс, что было определено в рамках предыдущих исследований авторов по данной тематике [7]. Усилие

прижима было фиксированное и составляло $P=3$ атм (764 Н); время выдержки под давлением после окончания приложения УЗ-колебаний составляло $\tau=5000$ мс. Оценку прочности на сдвиг соединенных внахлест пластин проводили согласно ASTM D5868 (ГОСТ Р 57066). Испытания проводили на разрывной электро-механической машине Instron 5582. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 13 мм/мин.

На рисунке 1 представлен график зависимости предела прочности σ_U (разрушающего напряжения) образцов неразъемных соединений внахлест от времени приложения УЗ-колебаний t для композитов с препрегами различной толщины. Видно, что с увеличением времени t величина σ_U возрастает для всех трех исследованных типов слоистых композитов. Однако образцы соединений внахлест с препрегом максимальной толщины $\delta=620$ мкм уступают по прочности двум другим типам композитов (с более тонкими препрегами) при всех идентичных по величине временах приложения УЗ-колебаний $t=800-1400$ сек.

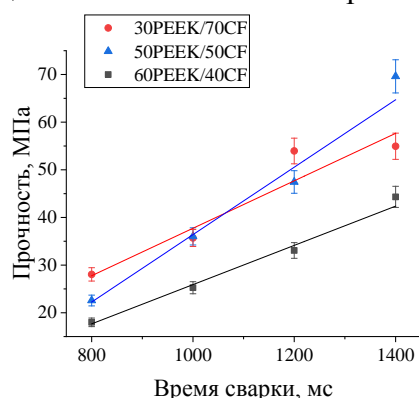


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности УЗ-сварных соединений внахлест от времени УЗ-сварки для композитов с различной толщиной препрега

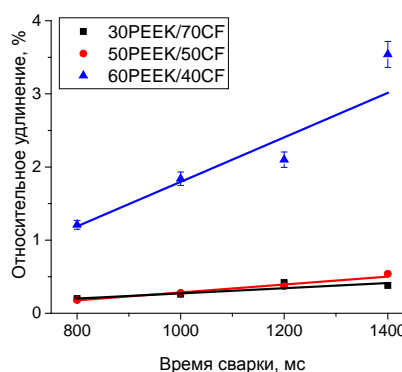


Рисунок 2 – Зависимость величины относительного удлинения при разрыве от времени УЗ-сварки для композитов с различной толщиной препрега

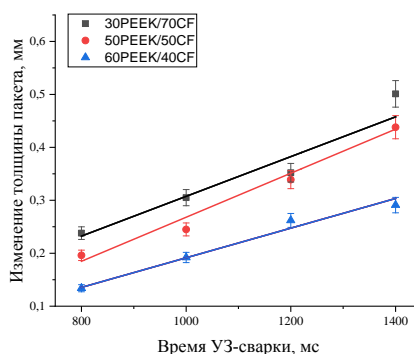


Рисунок 3 – Зависимость изменения толщины УЗ-свариваемого пакета Δd от времени УЗ-сварки t для композитов с различной толщиной препрега δ

На рисунке 2 представлен график зависимости величины относительного удлинения при разрыве от времени приложения УЗ-колебаний для исследованных слоистых композитов. Видно, что наибольшими значениями $\varepsilon=1,2 \div 3,5\%$ обладают композиты с более толстым препрегом. Собственно эти же композиты обладают и минимальной прочностью (см. рис. 1). Для композитов с содержанием связующего в препреге 30 и 50 вес. % величина относительного удлинения при разрыве имеет минимальное значение и при увеличении t меняется незначительно ($\varepsilon=0,2 \div 0,5 \%$).

Согласно данным на рисунке 3 утонение пакета составило ~200 мкм; оно было обеспечено частичным плавлением как ED, так и внешних слоев препрега. Судя по фотографиям, UV-ткань в составе препрега сохранила целостность, а ее толщина составила $\eta=340$ мкм, при исходной толщине препрега $\delta=460$ мкм. Определено, что граница между адгезионной ПЭЭК-пленкой (ED) и основным материалом является контрастной, в то время как между ED и препрегом она слабо различима. Это обусловлено плавлением и перемешиванием более тонких компонентов по сравнению со свариваемыми пластинами толщиной 2.2 мм каждая. Несмотря на неполное расплавление ED, данный композит показал прочность меньше, чем таковой в композите с препрегом 30ПЭЭК/70УВ (рисунок 1).

При увеличении времени приложения УЗ-колебаний до $t=1400$ мс снижение толщины пакета составило 440 мкм (рисунок 3).

Заключение

Показано, что по мере увеличения времени ультразвуковой сварки прочность неразъемного соединения увеличивалась, что имело наибольшее значение для препрега толщиной 480 мкм. Прочность сварного шва с препрегом максимальной толщины 620 мкм всегда была ниже, чем прочность сварного шва для двух других толщин препрегов.

Выявлено, что при толщине препрега 620 мкм композит имел высокую степень деформации; для двух других толщин препрегов относительное удлинение при разрыве очень мало и не сильно меняется с увеличением времени УЗ-сварки.

Показано, что с увеличением толщины препрега толщина сварных соединений внахлест изменялась в меньшей степени: сохранялся линейный тренд изменения толщины во времени. Это связано с тем, что чем больше толщина препрега, тем медленнее происходит его плавление.

Благодарности

Исследование финансировалось Российским научным фондом. # 21-19-00741, <https://rscf.ru/project/21-19-00741/>.

Список литературы

1. Liu, G; Xiong, Y; Zhou, L. Additive manufacturing of continuous fiber reinforced polymer composites: Design opportunities and novel applications. *Compos. Commun.* 2021, 27, 100907.
2. Karaş, B.; Smith, P.J.; Fairclough, J.P.A.; Mumtaz, K. Additive manufacturing of high density carbon fibre reinforced polymer composites. *Addit. Manuf.* 2022, 58, 103044.
3. Mishra, T.; Mandal, P.; Rout, A.K.; Sahoo, D. A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle. *Composites Part C: Open Access.* 2022, 9, 100298.
4. Tsiangou E., Teixeira de Freitas S., Villegas I.F., Benedictus R. Investigation on energy director-less ultrasonic welding of polyetherimide (PEI)- to epoxy-based composites // *Composites Part B: Engineering.* 2019. vol. 173. pp. 107014. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107014>
5. Byakov A.V., Alexenko V.O., and Panin S.V. Ultrasonic Welding Assisted Formation of PEEK-CF Layered Composites. *Proceedings of the International Conference “Physical Mesomechanics. Materials with Multilevel Hierarchical Structure and Intelligent Manufacturing Technology”.* AIP Conf. Proc. 2509, 020037-1–020037-4; <https://doi.org/10.1063/5.0084750>.
6. Kosmachev P.V., Alexenko V.O., Bochkareva S.A., Panin, S.V. Deformation Behavior and Fracture Patterns of Laminated PEEK- and PI-Based Composites with Various Carbon-Fiber Reinforcement. *Polymers* 2021, 13, 2268. <https://doi.org/10.3390/polym13142268>.
7. Byakov A.V., Alexenko V.O., and Panin S.V. Ultrasonic Welding Assisted Formation of PEEK-CF Layered Composites. *Proceedings of the International Conference “Physical Mesomechanics. Materials with Multilevel Hierarchical Structure and Intelligent Manufacturing Technology”.* AIP Conf. Proc. 2509, 020037-1–020037-4; <https://doi.org/10.1063/5.0084750>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6СВ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

ЦЗЭЛИ ХАНЬ, СЮЙ ЧЖАН, Е.А. ДАРЕНСКАЯ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: hanzelizy@gmail.com

Понятие титановых сплавов часто появляется в научных статьях последних десятилетий, что свидетельствует о том, что к нему обращают внимание ученые всего мира. Благодаря высокой удельной прочности, хорошей коррозионной стойкости и превосходным высокотемпературным механическим свойствам он широко используется в аэрокосмической области для шасси, лопастей двигателя и других деталей. В то же время титановый сплав обладает хорошей биосовместимостью (по сравнению с нержавеющей сталью имеет более низкий модуль упругости) и является очень важным материалом для применения в области медицины [1, 2]. Несмотря на то, что он обладает многими превосходными характеристиками, из-за его низкой теплопроводности, деформационного упрочнения, низкого модуля упругости и других факторов, детали из титанового сплава трудно изготавливать традиционными методами механической обработки. Коэффициент использования материала низкий, а цена высокая. Появление технологии аддитивного производства может упростить обработку титановых сплавов, а низкие характеристики теплопроводности способствуют плавлению и формованию титановых изделий из порошковых или проволочных материалов. В связи с тем, что процесс получения мелкозернистого порошка титанового сплава сложен, а стоимость значительно выше стоимости проволоки, в данной работе исследованы физико-механические свойства деталей, полученных методом электронно-лучевой плавки с использованием в качестве сырья проволоки ВТ6св.

Материал марки ВТ6св имеет меньше легирующих элементов алюминия и ванадия по сравнению с материалом ВТ6, химические составы представлены в таблице 1. Образцы получены на лабораторной установке электронно-лучевого аддитивного производства, разработанной в ИФПМ СО РАН. Процесс формирования образца из сплава ВТ6св проходил в вакууме при давлении 10^{-3} – 10^{-2} Па. В качестве подложки использовались пластины $150*60*2,5$ мм из ВТ1-0. Подложка размещалась на защитной подкладке из нержавеющей стали ($160*60*5$ мм) и всё вместе крепилось к охлаждаемому трёхкоординатному рабочему столу с помощью металлических прижимов. Стол имел жидкостное охлаждение, в процессе печати температура стола поддерживалась на уровне 13–15 °С.

Из напечатанного изделия вырезали образцы для определения нано- и микротвердости, а также измерения модуля упругости. Модуль упругости и нанотвердость деталей протестировали на NANO Indenter G200 (компания: MTS Systems Corporation, США), параметры испытания: начальная нагрузка на индентор 0 мН, максимальная нагрузка 500 мН, скорость нагружения и разгрузки $16 \text{ мН}\cdot\text{с}^{-1}$, продолжительность при максимальной нагрузке 10 с. Также измерили модуль упругости с помощью прибора Olympus 38DL PLUS (компания: Olympus, Япония). Микротвердость определяли на твердомер Durascan 20 G5 (компания: EMCO TEST, Австрия), параметры испытаний: нагрузка – 100 г, время непрерывного прессования – 10 секунд.

Таблица 1 – Химический состав титановых сплавов

Сплав	Ti	Al	V	Si	Fe	O	H	N	C	Сумма прочих примесей
BT6	Основа	5,3–6,8	3,5–5,3	0,10	0,60	0,20	0,015	0,05	0,10	0,60
BT6св	Основа	3,5–4,5	2,5–3,5	0,10	0,15	0,12	0,003	0,04	0,05	0,30

Результаты измерений представлены в таблице 2. Значение модуля упругости, измеренного методом ультразвука, составляет 133 ± 5 ГПа, среднее значение модуля упругости при индентировании приблизительно равно 179 ГПа, твердость индентирования составляет 3,8 ГПа. Микротвердость определяли вдоль направления печати через каждые 0,5 мм. Схема измерения представлена на рисунке 1. Значения микротвердости показаны на рисунке 2, средняя твердость составляет 263 HV.

Таблица 2 – Модули упругости, нано- и микротвердости

Модуль упругости методом ультразвука, E , ГПа	Модуль упругости при индентировании, E_{IT} , ГПа	Твердость индентирования, H_{IT} , ГПа	Микротвердости вдоль направления печати, $H_{ц}$, HV
133 ± 5	179 ± 20	$3,8 \pm 0,3$	263 ± 17

Модули упругости, полученные ультразвуковым методом и методом наноиндентирования, отличаются примерно на 26 %. Такую разницу в значениях модулей упругости для анизотропных материалов, измеренных разными методами, отмечают и авторы работы [3], а для изотропных материалов значения почти идентичны. Причины такого несоответствия вероятно связаны методами измерения. Точность результатов наноиндентирования зависит от функции площади, остроты индентора, анализа разгрузки, коэффициента Пуассона образца и др. [4, 5]. На точность измерений ультразвуковым методом оказывают влияние коэффициент звукопоглощения материала, коэффициент затухания звука и др.

Место измерения микротвердости

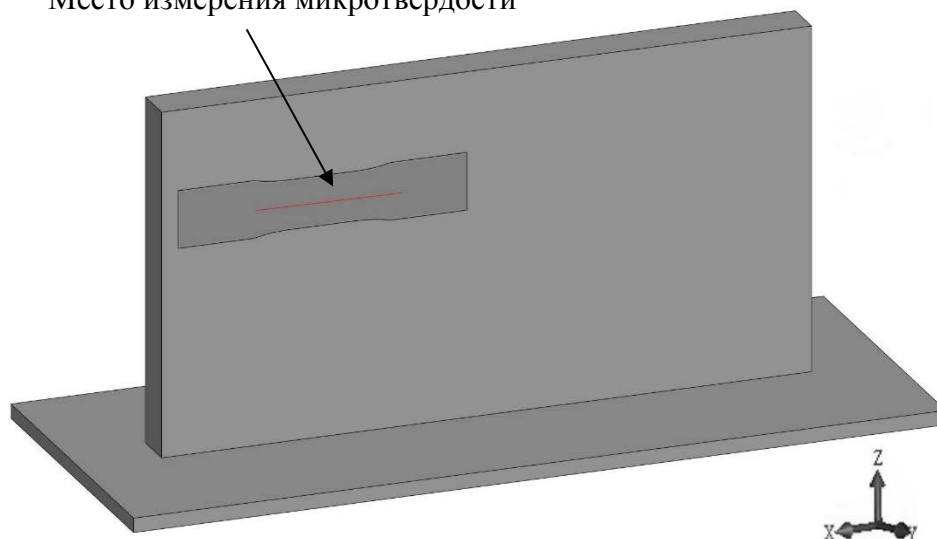


Рисунок 1 – Схема измерения микротвердости образца, вырезанного из полученной методом электронно-лучевой плавки пластины BT6св

Из графика, рисунок 2, видно, что значения микротвердости меняются во всей области измерения. Предположительно причина в том, что алмазный наконечник в процессе измерения попадает на различные фазы сплава. Требуются последующие исследования, чтобы подтвердить данное предположение.

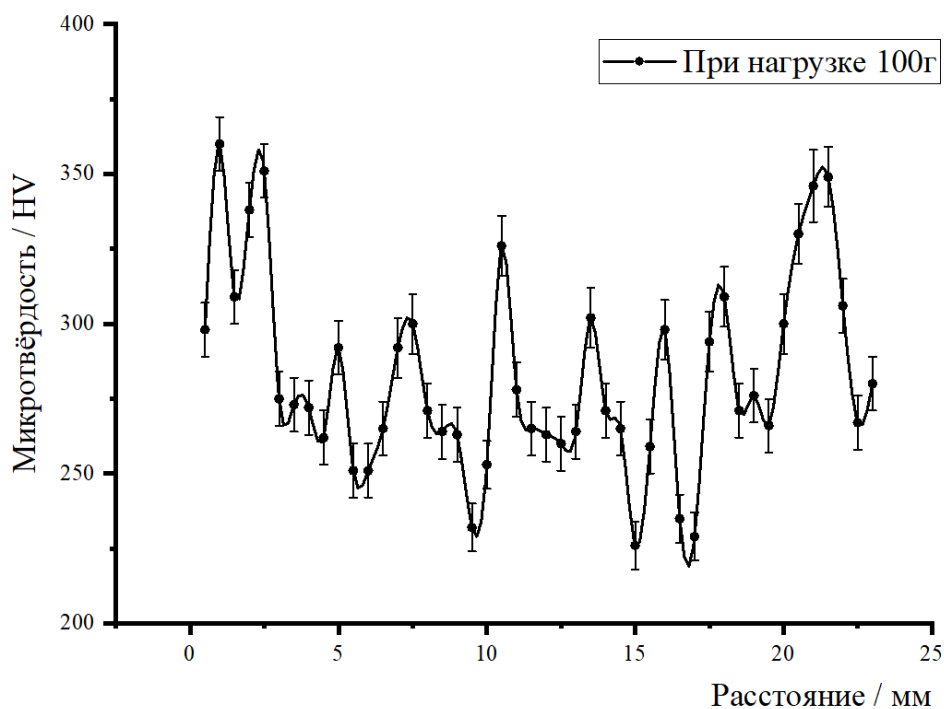


Рисунок 2 – Микротвердость вдоль направления печати

В данной работе измерены модуль упругости, нанотвердость и микротвердость образцов, полученных методом электронно-лучевой послойной плавки титанового сплава ВТ6св, с использованием различных методов измерения. Результаты экспериментов показывают, что для одной и той же детали из-за разных принципов измерения значения модуля упругости, полученные разными методами, отличаются, но заслуживают доверия. Также можно сделать вывод, что при сравнении полученных разными авторами экспериментальных данных одних и тех же механических свойств, следует обращать внимание на экспериментальные методы и условия их получения. Ввиду немногочисленных литературных данных об исследовании материала ВТ6св результаты, полученные в этом эксперименте, могут быть полезны другим исследователям титановых сплавов.

Список литературы

- 1 Gawel TG. Review of Additive Manufacturing Methods // Solid State Phenomena. – 2020. Vol. 308. – P. 1–20.
- 2 Клименов В.А., Колубаев У.А., Клопотов А.А., Чумаевский А.В., Рубцов В.В., Хань Ц., Батрагин А.А., Стрелкова И.Л., Химич М.А., Никонов С.Ю. Применение методов физико-механических исследований и методов неразрушающего контроля при разработке аддитивных технологий с использованием титановых сплавов // Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения. – 2022. – С. 430–431.
- 3 Wu S.J., Chin P.C., Liu H. Measurement of Elastic Properties of Brittle Materials by Ultrasonic and Indentation Methods. // Applied Sciences. – 2019. Vol. 9(10). – P. 2067–2077.

- 4 Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. –2004. – Vol. 9(3).
- 5 Fischer-Cripps A.C. Nano-Indentation, 3rd ed. – Germany: Springer: Berlin/Heidelberg, 2011. – 302 p.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛЬФРАМА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА БрАМц9-2-W, ПОЛУЧЕННОГО МНОГОПРОХОДНОЙ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКОЙ

А.М. ЧЕРЕМНОВ¹, Т.А. КАЛАШНИКОВА¹, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: amc@ispms.ru

Медь, благодаря своей превосходной электропроводности, теплопроводности, пластичности и обрабатываемости, является одним из наиболее широко используемых конструкционных материалов, применяющимся в различных отраслях машиностроения. Высокая теплопроводность меди и медных сплавов позволяет изготавливать из них такие компоненты как теплообменники, подшипники, втулки скольжения, электротехнические шины и прочее [1]. Однако, высокочистые медные сплавы обладают меньшей прочностью и износостойкостью по сравнению с другими конструкционными материалами, что делает их непопулярными в тех областях, где требуются большие значения прочностных характеристик изделий [2, 3]. Добиться этого можно с помощью легирования сплавов более прочными материалами, в частности, вольфрамом. Он обладает высокими значениями прочности на растяжение, тугоплавкости, объемного модуля упругости и плотности. Благодаря этому композит медь-вольфрам (Cu-W) сочетает в себе тугоплавкую твердую фазу вольфрама, которая обладает высокой прочностью и низким коэффициентом теплового расширения, и пластичную медную фазу с хорошими показателями электропроводности и теплопроводности. Это позволяет использовать его для производства контактных компонентов и теплоотводов [4].

Однако вольфрам и медь не растворимы друг в друге, а большая разница между их температурами плавления (3695 и 1358 К соответственно) негативно влияет на размер зерна, микроструктуру и, как следствие, плотность, твердость и прочность при спекании. К тому же для композитов с низким содержанием легирующего материала, особенно полученного литьем, характерны дефекты: поры и вольфрамовые агломераты [5]. Потому для получения бездефектного композита с равномерным распределением частиц в матрице используют другие методы, например, фрикционную перемешивающую обработку (ФПО). Она позволяет локально модифицировать материал с помощью адгезионного трения, приводящего к интенсивной пластической деформации материала. При этом нагрев не приводит к плавлению металла, что позволяет также избежать образования нежелательных фаз и межфазных реакций [6, 7]. Поэтому целью данной работы являлось установление влияния концентрации вольфрама на прочностные характеристики композита БрАМц9-2-W, полученного фрикционной перемешивающей обработкой.

В настоящей работе были исследованы образцы из листового проката толщиной 2 мм медного сплава БрАМц9-2 с содержанием порошка вольфрама 10 и 15% (образцы 1 и 2 соответственно) обработанные методом ФПО, схема процесса представлена на рисунке 1. Образцы были получены на оборудовании в Институте физики прочности и материаловедения.

Для каждого образца при ФПО использовали стальной инструмент с винтовым пином и были использованы следующие параметры обработки: скорость вращения инструмента – 500 об/мин, скорость перемещения инструмента – 150 мм/мин, усилие прижатия при внедрении – 1000 кг, усилие прижатия при обработке – 900 кг, количество проходов – 4. Механические свойства на растяжение определяли на образцах в форме лопаток на универсальной испытательной машине УТС110-М.

Значения предела прочности при 10%-м содержании вольфрама больше, чем при 15%: в образце 1 предел прочности больше, чем у чистого сплава на 40%, в то время как в образце 2 – на 22,6%. Также значение относительного удлинения у образца 1 больше, чем у образца 2, при условии, что оба показателя значительно меньше относительного удлинения чистого сплава – в 1,77 и 3,26 раз для 1 и 2 образцов соответственно. Также значения предела текучести несколько больше у образца 2 – на 1,34%. Это позволяет сделать предварительные вывод о большей прочности образца 1.

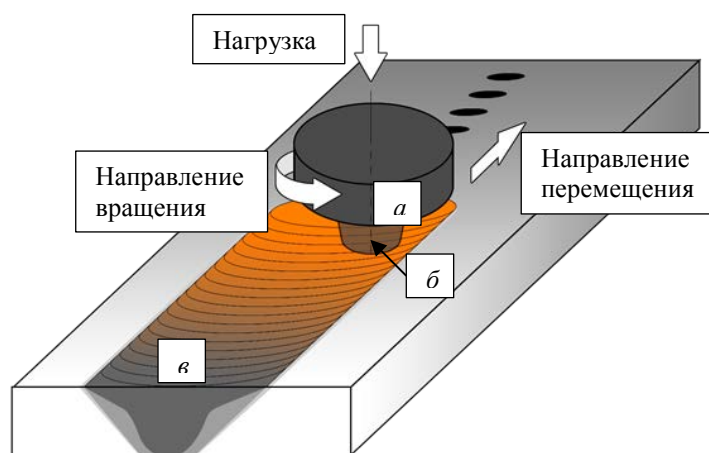


Рисунок 1 – Схема процесса ФПО: *a* – плечо инструмента, *б* – пин инструмента, *в* – зона обработки

Таким образом, в работе были получены образцы композита на основе медного сплава БрАМц9-2 с содержанием порошка вольфрама 10 и 15% методом фрикционной перемешивающей обработки. Испытания на растяжения образцов показали заметное улучшение предела прочности у образца с 10%-м содержанием вольфрама и предела текучести у образца с 15%-м содержанием. При этом относительное удлинение обоих образцов с вольфрамом значительно меньше, чем у чистого сплава. Необходимы дальнейшие исследования для более точного сравнения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Список литературы

1. Hamidah I. et. al. Corrosion of copper alloys in KOH, NaOH, NaCl, and HCl electrolyte solutions and its impact to the mechanical properties // Alexandria Engineering Journal – 2021. – V. 60. – № 2. – pp. 2235 – 2243.
2. Dinaharan I. et. al. Microstructure and wear characterization of rice husk ash reinforced copper matrix composites prepared using friction stir processing // Journal of Alloys and Compounds – 2017. – V. 718. – pp. 150 – 160.
3. Osipovich K. et. al. Features of Microstructure and Texture Formation of Large-Sized Blocks of C11000 Copper Produced by Electron Beam Wire-Feed Additive Technology // Materials – 2020. – V. 15. – № 3. – pp. 814 – 833.

4. Lungu M.V. Tungsten-Copper Composites for Arcing Contact Applications in High Voltage Circuit Breakers // Material Science Research India – 2020. – V. 17. – № 3. – pp. 214 – 229.
5. Chen C.-F. et. al. Processing and consolidation of copper/tungsten // Journal of Materials Science – 2017. – V. 52. – pp. 1172 – 1182.
6. Material Transfer by Friction Stir Processing // Multiscale Biomechanics and Tribology of Inorganic and Organic Systems / Eliseev A.A., Kalashnikova T.A., Filippov A.V., Kolubaev E.A. – 2021. – pp. 169 – 188.
7. Zykova A. P. et. al. A Review of Friction Stir Processing of Structural Metallic Materials: Process, Properties, and Methods // Metals – 2020. – V. 10. – № 6. – pp. 772 – 812.

NANOSCALE OPTICAL ABSORPTION AND PHOTOTHERMAL EXPANSION OF THE NOVEL TWO-DIMENSIONAL $Zn_2In_2S_5$ BY NANO-VIS

D.L. CHESHEV, R.D. RODRIGUEZ, H.T. TRAN, E.S. SHEREMET

National Research Tomsk Polytechnic University, Research School of Chemistry and Applied Biomedical Sciences

E-mail: dimascabal@gmail.com

Modern technologies have already reached the limits of electronics in terms of performance and size. Nevertheless, the necessity of increasing the capacity of the device turns into integrating photonics that implies complexity increase. One of the key parts in photonic devices are photodetectors that allow the transformation of optical signals to electrical ones. This transduction results in heating of the device. This is why the preliminary testing of material's properties, e.g. photothermal expansion and absorption at the nanoscale is essential. However, until now, analyzing optical or thermal properties at the nanoscale is a persistent technological challenge in nanoanalysis. While optical spectroscopy is limited by the diffraction limit of light, thermal properties spatial resolution analysis is limited by the size of the thermal probe such as a thermometer or thermal cameras that are also limited by diffraction of light and optics.

Atomic force microscopy (AFM) as a powerful tool for comprehensive study of materials properties allows also developing new nanoscale analysis techniques. Herein, *nano-vis* is the method of photothermal expansion measure using continuous wave lasers and AFM tip in tandem[1]. With this method, we aimed at a novel two-dimensional crystal material $Zn_2In_2S_5$ and examined its photothermal expansion at the nanoscale.

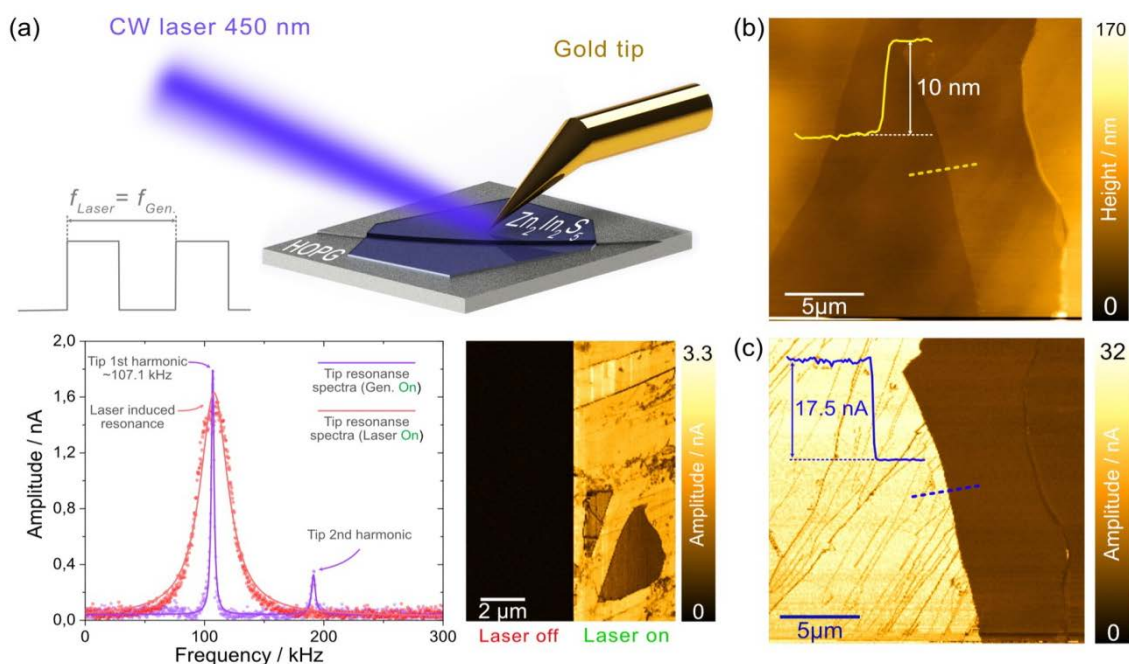


Figure 1 – (a) Scheme explaining the principle of nano-vis. Plot represents the way of tip oscillation induced by the continuous laser and contact AFM amplitude image while the laser was on and off. (b) AFM topography covering the region of interest and (c) amplitude signal representing photothermal expansion of the material $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$.

In the experiment we used a 450 nm laser excitation, which is close to the 2.7 eV band gap of the material inducing a photon-electronic resonant absorption process. Also, we used gold tip as a confined light source and for inducing localized surface plasmons that help to improve signal quality. Generally, gold tip is a standard component in tip-enhanced Raman spectroscopy technique. Achieving plasmon resonance conditions it is possible to enhance an optical signal up to 10^6 times [2]. Hence, heating of a sample takes place and is caused by two factors: resonant absorption of light and localized hot electrons. Figure 1b demonstrates a topography image with a 10 nm thickness flake. Photothermal effects can be seen in fig. 2c, where the lowering of signal over the material may refer to $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ less absorbance at 450 nm wavelength irradiation in comparison with HOPG. Instead, the material seems to be reflectable at a current wavelength since the amplitude of the cantilever decreased, i.e. $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ express less photothermal expansion than HOPG. For next investigations we're planning to apply lasers with different wavelengths to demonstrate light-matter interaction and photothermal properties of the material.

References

1. Rodriguez R.D. et al. Optical Absorption Imaging by Photothermal Expansion with 4 nm Resolution // ACS Photonics. 2018. Vol. 5, № 8. P. 3338–3346.
2. Verma P. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Technique and Recent Advances // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 9. P. 6447–6466.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ АРМИРОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

ХУ СИНЬ¹, М.В.БУРКОВ^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: burkovispms@tpu.ru

Базальтопластики имеют высокие механические и другие специальные свойства, также высокую химическую стойкость волокон к воздействию щелочей, кислот и химически активных сред, а также обладает ценой ниже, чем углепластики. Базальтопластики это современный передовой материал, часто применяемый в производстве базальтовых труб в нефтяной, газовой и химической промышленности, в машиностроении и химической промышленности. Нанотрубки являются легкой, идеально соединенной шестиугольной наноструктурой с некоторыми необычными механическими, электрическими и химическими свойствами. Нанотрубки совместно с базальтовыми волокнами могут эффективно увеличить прочность композита и снизить его плотность.

В данной работе были изготовлены образцы без наполнения и с углеродными нанотрубками, а затем проведены испытания на растяжение по стандарту ASTM3039 [1] и по стандарту ASTM3518 [2] и испытание на изгиб по стандарту ASTM7264 [3] после этого было проведено сравнение полученных результатов.

В качестве экспериментального материала выбрана базальтовая ткань ТБК-200, плотностью 200 г/м², с плетением plain. Изготавливаемые образцы имели размер 215*150 мм. Эпоксидное связующее R&G Epoxy L смешивалась с отвердителем GL2 в соотношении 100:30 по массе. Изготовлено два состава базальтопластика: без наполнения и с углеродными нанотрубками OcSiAl Tuball. Углеродные нанотрубки добавляли в соотношении 0,2 вес% относительно массы связующего.

Методом ручной выкладки было выложено 24 слоя базальтовой ткани [0F]12S, при этом каждый слой пропитывался связующим. Далее заготовка устанавливалась в пресс-форму и в термопресс Gotech 7014. Формование происходило при температуре 100 градусов и давлении 0,7 МПа. Выдержка в термопрессе – 30 минут. Далее образцы постотверждались в течение 24 часов при 80 градусах в термошкафу. Изготовлено по 3 плиты-заготовки для базальтопластиков исходного состава и состава с углеродными нанотрубками. Также изготовлено по одной плите-заготовке для каждого состава с укладкой [45F]8S. Образцы были вырезаны на станке с ЧПУ Purelogic RM0813, получено по 5 образцов на каждый тип испытаний для каждого из составов.

Затем образцы были испытаны на растяжение по стандарту ASTM D3039 [1] и по стандарту ASTM D3518 [2], испытание на изгиб по стандарту ASTM D7264 [3]. При испытании на растяжение определялись предел прочности и модуль упругости. При испытании на изгиб определялся изгибный модуль и изгибная прочность.

На рисунке 1(а) показаны поля деформации при растяжении по стандарту ASTM D3039. Цифры справа обозначают величину деформации на цветовой шкале. На рисунке 1(б) демонстрируются кривые изменения деформации и напряжения, где красная линия – базальтопластик с УНТ, черная линия – базальтопластик исходный. Во вставке красные звездочки обозначают максимальное напряжение образца базальтопластика с УНТ, а черные звездочки обозначают максимальное напряжение образцов исходного базальтопластика.

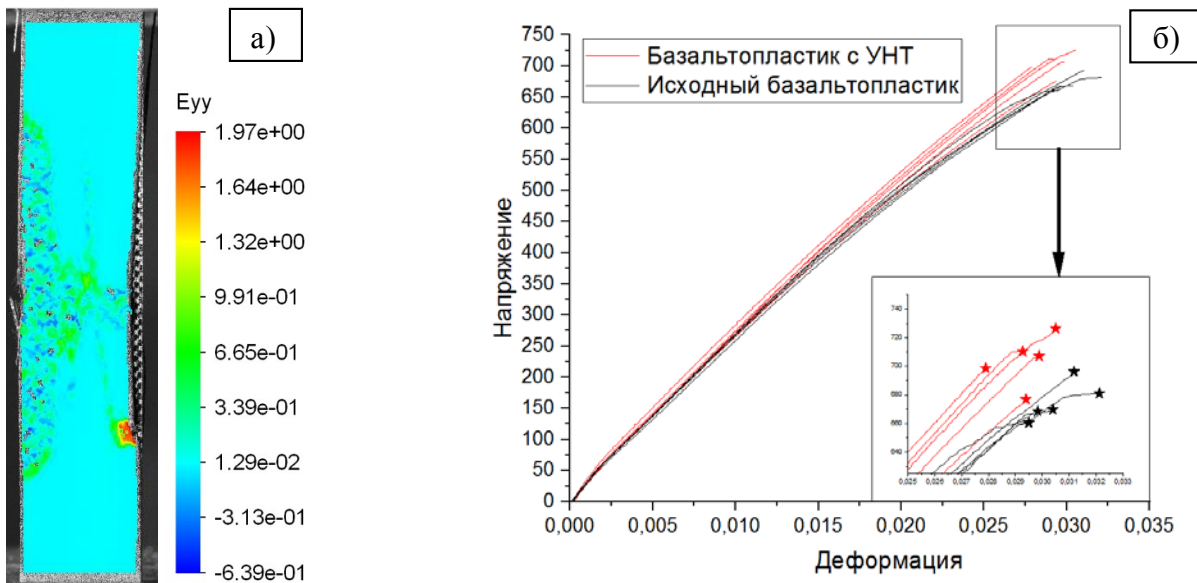


Рисунок 1 – Испытание на растяжение по ASTM D3039: а) поле деформации ϵ_{yy} , рассчитанное с помощью метода корреляции цифровых изображений; б) кривые нагружения образцов

В то же время на рисунке 1(б) видно, что предел прочности при добавлении УНТ повысился с 675,1 МПа до 703,9 МПа.

На рисунке 2(а) показаны кривые изменения деформации и напряжения, где красная линия – базальтопластик с УНТ, черная линия – базальтопластик исходный. Во вставке красные звездочки обозначают максимальное напряжение сдвига образца базальтопластика с УНТ, а черные звездочки обозначают максимальное напряжение сдвига исходного образца базальтопластик. Во вставке на рисунке 2(а) красные и черные звезды обозначают условный предел сдвига $\tau_{0,2}$.

На рисунке 2(а) видно, что максимальное напряжение сдвига при добавлении УНТ повышается с 55,6 МПа до 63,6 МПа, модуль сдвига повышается с 3,4 МПа до 3,9 МПа, условный предел сдвига ($\tau_{0,2}$) повышается с 31,4 МПа до 33,6 МПа.

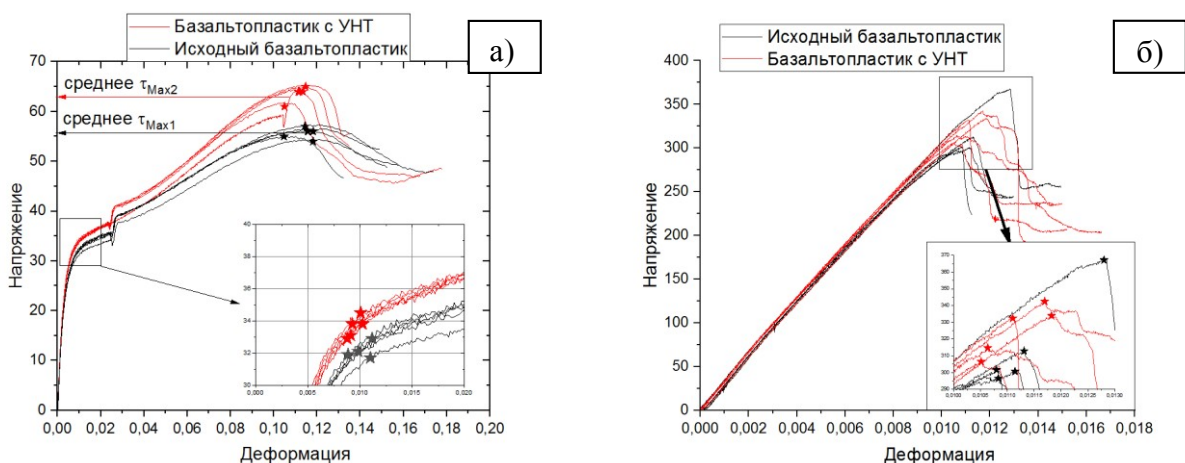


Рисунок 2 – Результаты испытаний на растяжение по ASTM D3518 (а) и на изгиб по ASTM D7264 (б)

На рисунке 2(б) показаны кривые нагружения для испытания на изгиб. Красная линия базальтопластик с УНТ, черная линия – базальтопластик исходный. Во вставке красные

звездочки обозначают предел прочности на изгиб образца базальтопластика с УНТ, а черные звездочки обозначают максимальное напряжение исходного образца базальтопластика. Из рисунка 2(б) видно, что предел прочности при добавлении УНТ повышался с 315,9 МПа до 325,9 МПа, изгибный модуль понизился с 32,8 ГПа до 32,6 ГПа.

Сводная таблица 1 механических характеристик представлена ниже.

Таблица 1 – Механические свойства базальтопластика

Тип базальтопластиков	σ_{\max} , МПа	E, ГПа	τ_{\max} , МПа	G, ГПа	$\tau_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	E _{изг} , ГПа
Без УНТ	675,1 ±13,9	29,2 ±1,3	55,6 ±1,1	3,4 ±0,3	31,4 ±1,7	315,9 ±29,6	32,8 ±0,9
С УНТ	703,9 ±18,1	30,6 ±0,8	63,6 ±1,5	3,9 ±0,2	33,6 ±0,6	325,9 ±14,9	32,6 ±0,4

По результатам сравнения видно, что при испытании на растяжение по стандарту D3039 значение предела прочности и значение модуля Юнга образцов композита с углеродными нанотрубками выше, чем у образцов композитного материала без углеродных нанотрубок на 4%. Значения прочности образцов композита с углеродными нанотрубками при испытании на растяжение по стандарту D3518 на 7% выше, чем у образцов композита без углеродных нанотрубок. Модуль сдвига при этом повышается на 13%. В испытании на изгиб по стандарту D7264 значение предела прочности образцов композита с углеродных нанотрубок на 3% выше, чем у образцов композита без углеродных нанотрубок. При этом значение изгибного модуля снижается 0,6%. Сравнение исходных базальтопластиков и с УНТ позволяет сделать вывод об эффективности такого метода наномодификации.

Список литературы

1. D3039/D3039M – 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.
2. D3518/D3518M – 13 Standard Test Method for In-Plane Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials by Tensile Test of a 45° Laminate.
3. D7264/D7264M – 15 Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0

С. ЧЖАН¹, Ц. ХАНЬ¹, Е.А.ДАРЕНСКАЯ¹, Ц. ЧЖАО²

Томский политехнический университет

Шеньянский политехнический университет

E-mail: 905343847@qq.com

Титан и его сплавы считаются привлекательными металлическими материалами в связи с их высокой прочностью, коррозионной стойкостью, пластичностью и вязкостью, хорошей биосовместимостью, легкостью, технологичностью и криогенной устойчивостью. Этим обусловлено широкое использование титановых сплавов в разных областях промышленности [1-3]. Область применения титановых сплавов в различных отраслях техники требует определения таких механических свойств, как твердость и модуль упругости. В связи с этим является интересным применение наноиндентирования для

оценивания твёрдости и упругого модуля титанового сплава [5-8]. Целью работы является определение твёрдости и упругого модуля Юнга титанового сплава ВТ1-0.

В работе исследованы образцы титанового сплава ВТ1-0 после проката и после термической обработки. Термическую обработку (отжиг) проводили при температуре 800 °С с выдержкой 30 минут и дальнейшим охлаждением с печью. Измерение нанотвердости проводили при комнатной температуре на нанотвердомере Nanoindenter G200, оснащённом индентором Берковича, при максимальной нагрузке 500 мН. Значения модуля Юнга (E) и нанотвердости (H) образцов рассчитывали по методике Оливера-Фарра [8] по диаграммам $P-h$ (рисунок 1), где P – величина нагрузки, h – глубина отпечатка. Значения H и E получали путем усреднения результатов 10 уколов. Перепады на нагрузочных кривых (рисунок 1) свидетельствует о неоднородности структуры.

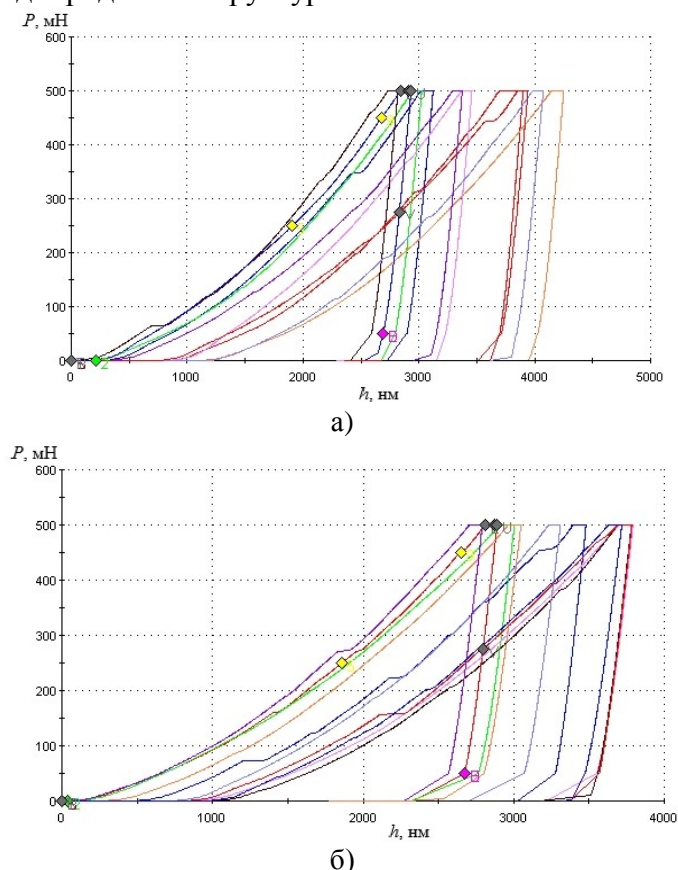


Рисунок 1 - Диаграммы $P-h$ (P – величина нагрузки, h – глубина отпечатка) для образца: а) после проката; б) после проката и отжига

Наклон разгрузочных кривых характерен для материалов, у которых твердость относительно мала по сравнению с модулем упругости [9]. У таких материалов смещение индентора компенсируется пластически, и лишь небольшая часть восстанавливается при разгрузке. Наличие видимого на кривых разгрузки изгиба («колена»), видимо, связано с фазовыми переходами в титановом сплаве ВТ1-0 в области контакта с индентором [4].

Полученные средние значения модуля упругости и твердости индентирования титанового сплава ВТ1-0 после проката и после отжига имеют близкие значения, рисунок 2. Скачки значений измеряемых величин, по-видимому, обусловлены неоднородностью структуры образцов и связаны с попаданием индентора на границу зёрен, либо в другую фазу. После проката у сплава ВТ1-0 среднее значение модуля упругости равно 139 ГПа и среднее значение твёрдости – 1,95 ГПа. У отожженного образца среднее значение модуля упругости 144 ГПа, а среднее значение твёрдости – 2,07 ГПа.

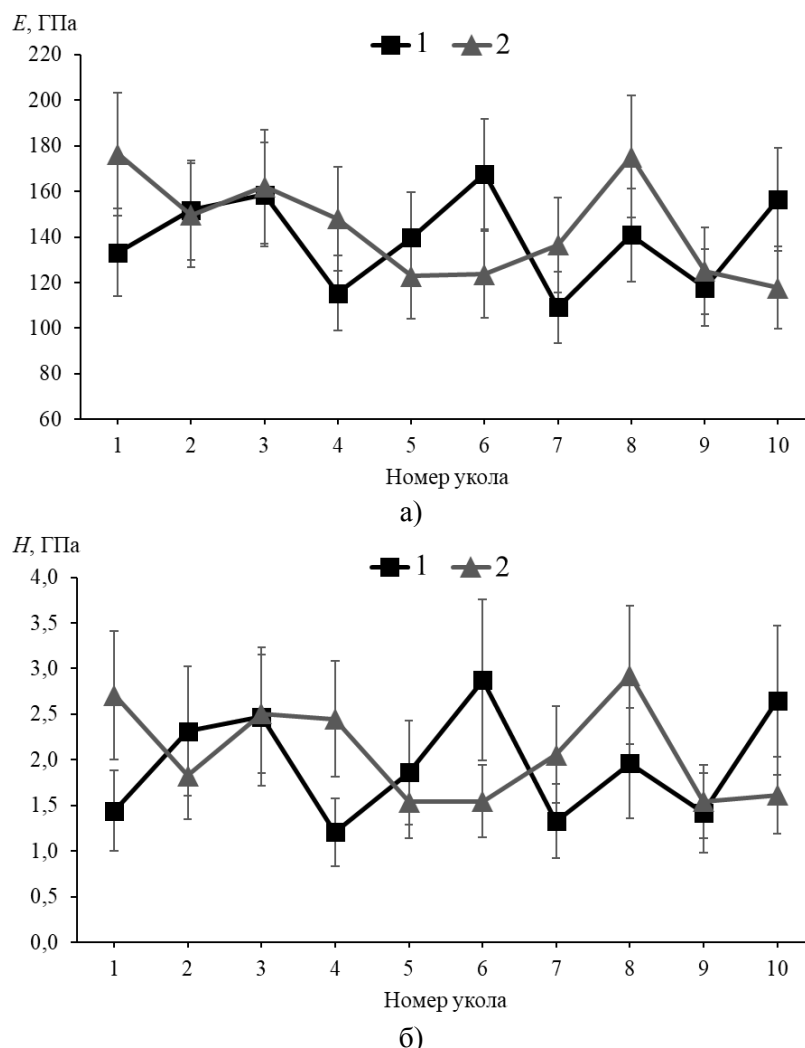


Рисунок 2 – Модуль упругости (а) и твёрдость индентирования (б) образцов титанового сплава VT1-0: 1 – после проката; 2 – после отжига

Исследования методом наноиндентирования титанового сплава VT1-0 после проката и отжига показали, что уровень значений твёрдости и модуля упругости не изменяется после отжига при 800 °С.

Список литературы

1. Фазовые превращения и механические свойства двухкомпонентных титановых сплавов после термообработки в двухфазной области (α + интерметаллид) и кручения под высоким давлением / А. С. Горнакова, Б. Б. Страумал, Ю. И. Головин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 11. – С. 45-50.
2. Asl M.S., Delbari S.A., Azadbeh M. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. P. 10647.
3. Moshokoa N., Raganya L., Obadele B.A., Machaka R., Makhatha M.E. // Int. J. Adv. Manufact. Technol. 2020. V. 111 P. 1237.
4. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и плёнках (Обзор) // Физика твердого тела. - 2008. - Т. 50, № 12. - С. 2113 - 2142.
5. Игнатович С. Р., Закиев И. М., Закиев В. И. Определение микромеханических характеристик поверхности материалов с использованием наноиндентометра «Микронгамма» // Вестник Харьковского национального авт.-дор. ун-та. 2008. Т. 42. С. 86-90.
6. ISO 141577-2 «Metallic materials – instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 2. Verification and calibration of testing machines».

7. Nanoindentation analysis as a two-dimensional tool for mapping the mechanical properties of complex surfaces [J]. Nicholas X. Randall, Matthieu Vandamme, Franz-Josef Ulm. Journal of Materials Research. 2009 (3).
8. Применение технологии наноиндентирования в механических испытаниях материалов [J]. Цзинь Цяолин, Ли Гуолу, Ван Хайдоу, Лю Джинна, Чжан Цзяньцзюнь. Технология поверхности. 2015 (12).
9. Oliver W.C., Pharr G.M. «Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology» J. Mater. Res., Vol. 19, No. 1, Jan 2004.

СЕКЦИЯ 2

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАМИНИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC**

Ю.Р. МИНГАЗОВА, А.В. АБДУЛЬМЕНОВА, Е.Б. КАШКАРОВ

Томский политехнический университет

E-mail: yula.mingazova@mail.ru

МАХ-фазы – это относительно новый класс наноламинированных материалов, в общем виде описываемых формулой: $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3\dots$), где М – переходный металл; А – металл IIIА-IVА-группы; X – углерод, азот или бор. Данные соединения демонстрируют уникальные физико-механические свойства, характерные как для металлов, так и для керамики. Они имеют высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую прочность и коррозионную стойкость, высокую тепло- и электропроводность [1]. При повышенных температурах и механических нагрузках МАХ-фазы демонстрируют пластическое поведение при деформациях, однако при понижении температуры до комнатной деформационное поведение изменяется на хрупкое, как в случае с керамикой [2]. Существуют различные методы улучшения механических свойств материалов на основе МАХ-фаз, такие как упрочнение частицами вторичной фазы [3], формирование твердого раствора [4], армирование металлами и непрерывными волокнами. В данной работе рассматривается подход создания металлокерамических ламинированных композитов, в которых повышение механических характеристик достигается с помощью армирования пластичными тугоплавкими металлическими слоями. В качестве исходного сырья используются прекерамическая бумага с высоким содержанием МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) и вязкие металлические фольги из ниобия. Для изготовления высокоплотных металлокерамических композитов со слоистой структурой выбран метод искрового плазменного спекания (ИПС) [5], быстрая технология которого позволяет снижать взаимодействие между металлическими и керамическими слоями. Целью данной работы является исследование структуры и механических свойств ламинированных металлокерамических композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC, полученных методом искрового плазменного спекания.

Исходный материал представляет из себя многослойную структуру, в которой чередуются слои прекерамической бумаги с порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) и металлических фольг ниобия (Nb). Прекерамическая бумага изготовлена с использованием бумагодельной машины D7 (Sumet Systems GmbH, Dencklingen, Германия). Толщина одного слоя прекерамической бумаги составляла порядка 300 мкм, а металлической фольги – 100 мкм. Слоистые композиты были изготовлены методом ИПС в вакууме с использованием установки SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США) при температуре 1250 °С и давлении 50 МПа в течение 5 мин. Фазовый состав и кристаллическая структура образцов исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Микроструктура и элементный состав спеченных образцов проанализирован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Vega3 (Tescan, Чехия), оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Твердость по Виккерсу определялась на микротвердомере КВ 30S (Pruftechnik, Германия) при нагрузке 0,98 Н для слоев Nb и 9,8 Н для слоев ТАС и времени выдержки 15 с. Вдавливания проводились вдоль поперечного шлифа спеченного образца. Для оценки прочности на изгиб проведены испытания на трехточечный изгиб на разрывной машине А1-7000М (GOTECH, Тайвань).

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) приведены на рисунке 1. Фазовый состав исходной прекерамической бумаги представлен МАХ-фазой $Ti_3Al(Si)C_2$ (90 об.%) с гексагональной плотноупакованной решеткой, кубической фазой TiC (7 об.%) и α -Al₂O₃ (3 об.%), соответствующих порошковому наполнителю, а также аморфной фазой целлюлозных волокон. Ниобиевая фольга состоит из α -фазы Nb с объемно-центрированной

кубической решеткой. Анализ фазового состава спеченных композитов проводился на поперечном шлифе полученных образцов. После спекания были обнаружены фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (19 об%), TiC (41 об%) и Nb (40 об%). Следует отметить отсутствие фазы Al_2O_3 из-за ее относительно низкого содержания в композите. В процессе спекания наблюдается частичное разложение МАХ-фазы до карбида титана TiC , а также взаимная диффузия освободившихся атомов Al и Si в металлические слои и ниобия в керамические слои.

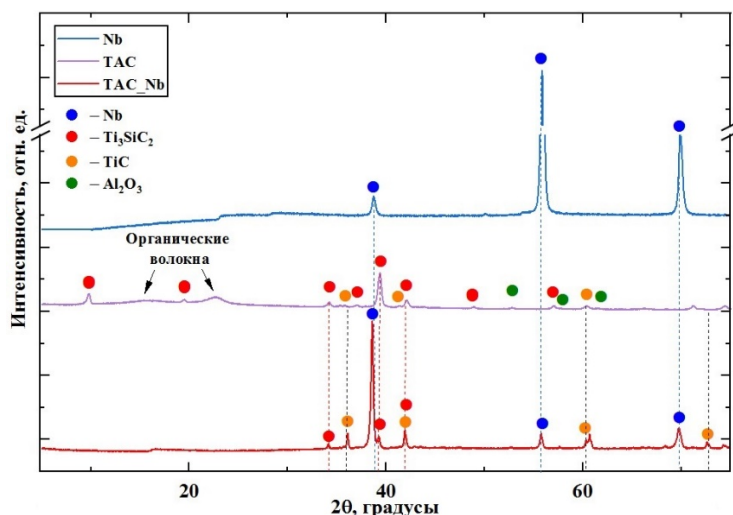


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходной прекерамической бумаги (ТАС), ниобиевой фольги и полученного ламинированного композита Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$ -TiC (ТАС_Nb)

На рисунке 2а показана слоистая структура спеченных композитов. Толщина ниобиевого слоя составила порядка 82 мкм, толщина керамического слоя – 95 мкм. На рисунке 2б представлена карта распределения элементов в керамическом, металлическом и диффузионном слоях. Микроструктура керамического слоя (спектр 1) представлена пластинчатыми зёрнами МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ с равномерно распределенными включениями TiC и Al_2O_3 . Диффузионный слой обогащён Al , Si и Nb и имеет столбчатую зернистую структура, толщина данного слоя составляет порядка 15 мкм.

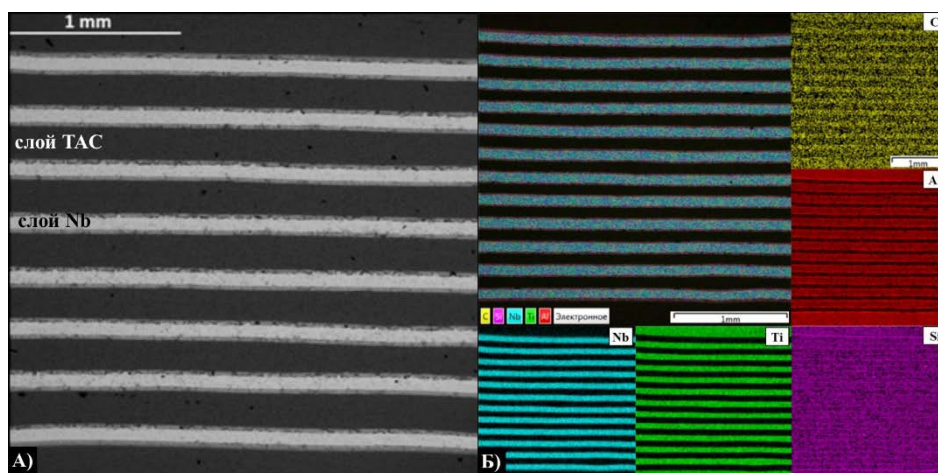


Рисунок 2 – СЭМ-изображение поперечного шлифа ламинированного композита Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$ -TiC

На рисунке 3а приведена деформационная кривая для монолитного образца ТАС, демонстрирующая хрупкий механизм разрушения с относительной деформацией $\sim 0,2\%$. В свою очередь ламинированный композит на основе Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$ -TiC имеет хрупко-вязкий

механизм разрушения с относительной деформацией более 1%, что связано со слоистой структурой данного образца и наличием вязкого слоя Nb. Зарождение трещины в ламинированном образце происходит при нагрузке 250 МПа и деформации 0,2%, при дальнейшей деформации прочность увеличивается до 350 МПа. Траектория распространения трещины имеет зигзагообразный характер, т.е. наблюдаются отклонения и разветвления трещин вблизи границы реакционного слоя (рисунок 3б). Повторяющиеся параллельные и вертикальные трещины приводят к удлинению пути трещины, тем самым рассеивая энергию разрушения. Кроме того, в слое Nb наблюдается образование шейки, что связано с пластическим течением под действием растягивающего напряжения.

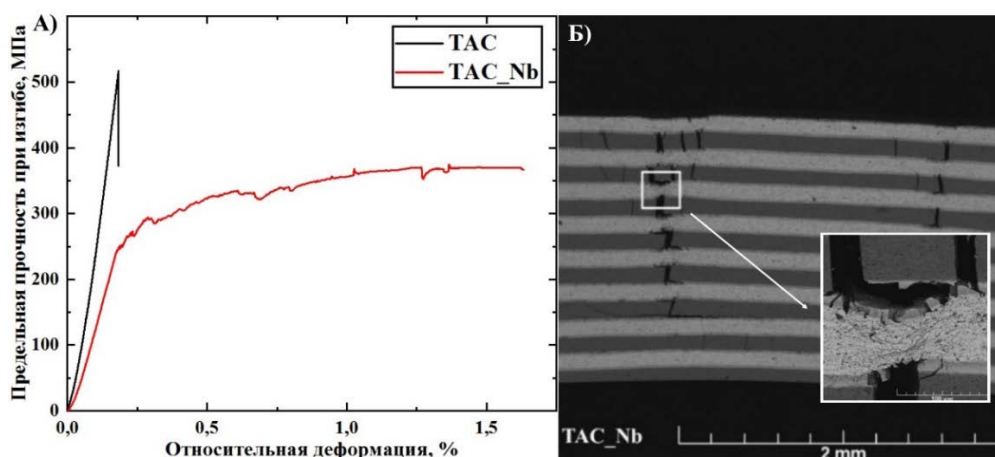


Рисунок 3 – а) Диаграмма разрушения композитов TAC и TAC_Nb; б) Механизм разрушения TAC_Nb

При измерении твердости методом Виккерса вдоль поперечного шлифа, индентирование проводилось послойно. Среднее значение твердости керамического слоя составило 13,7 ГПа, металлического – 0,9 ГПа. Высокое значение твердости керамических слоев объясняются частичным распадом MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и присутствием TiC и Al_2O_3 .

Таким образом, в рамках проведенной работы получены новые ламинированные композиты $Ti_3Al(Si)C_2/Nb$ методом искрового плазменного спекания при температуре 1250 °C и давлении 50 МПа в течение 5 мин. Исследование полученных образцов показало, что слоистая структура композита обеспечивает хрупко-вязкое деформационное поведение, что в свою очередь значительно увеличивает вязкость разрушения ламинированного композита в сравнении с монолитной керамикой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента, проект МК-1048.2022.4.

Список литературы

1. Barsoum M. W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates //Progress in solid state chemistry. – 2000. – Т. 28. – №. 1-4. – С. 201-281.
2. Radovic M. et al. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension //Acta materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 6. – С. 1297-1306.
3. Krotkevich D. G. et al. Preceramic paper-derived $Ti_3Al(Si)C_2$ -based composites obtained by spark plasma sintering //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 9. – С. 12221-12227.
4. Zhou Y. C., Chen J. X., Wang J. Y. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Si to form $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ solid solutions //Acta materialia. – 2006. – Т. 54. – №. 5. – С. 1317-1322.
5. Bai Y. et al. Developing high toughness laminated HfB_2 -SiC ceramics with ductile Nb interlayer //Ceramics International. – 2019. – Т. 45. – №. 16. – С. 20977-20982.

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ
ОКСИДА ГРАФЕНА/ПОЛИМЕРА С ПЕРСПЕКТИВОЙ ПРИМЕНЕНИЙ IN VIVO**

Е.Г. АБЫЗОВА, Е.Н. БОЛЬБАСОВ, Е.В. ПЛОТНИКОВ, Р.Д. РОДРИГЕС,

Научный руководитель - профессор ИШХБМТ ТПУ, PhD, Е.С. ШЕРЕМЕТ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: abyzovaeg@gmail.com

Существует большое разнообразие имплантируемых устройств на основе биосовместимых полимеров. Однако все они имеют ряд ограничений и недостатков, например, одни требуют извлечения или замены, а в других используются благородные металлы или кремний, которые хотя и являются биосовместимыми, при длительном применении приводят к локальному повреждению тканей из-за их высокого модуля Юнга. В связи с этим продолжают активные исследования проводящих композитных имплантатов на основе полимеров, используемых в качестве автономных вживляемых электродов или устройств.

Несмотря на значительные усилия по синтезу новых полимеров, их свойства в большинстве случаев требуют улучшения с точки зрения адгезии и роста клеток, функциональности. Выделение графена и оценка его выдающихся свойств, таких как высокая теплопроводность, превосходные механические свойства и высокая электропроводность [1], привлекли внимание ученых и промышленности, открывая многообещающие перспективы интеграции графена в полимерные матрицы для формирования перспективных многофункциональных композитов [2]. В литературе сообщается о внедрении графена в нанокompозиты и значительном улучшении механической прочности и электропроводности композитов, улучшения адгезии и роста клеток. Эти нанокompозиты также обычно обладают повышенной термической стабильностью и электрохимической активностью, а также газобарьерными свойствами [3]. Кроме того, были предложены различные биомедицинские применения для композитов на основе графена. Что интересно, положительные изменения происходят даже при небольшом количестве графеноподобного материала и при использовании различных полимерных матриц.

Мы предлагаем использовать восстановленный лазером оксид графена (ВОГ) для формирования проводящего слоя. Основными преимуществами восстановленного оксида графена являются его хорошая электропроводность, большая удельная поверхность, пористая структура и хорошая биосовместимость, а также дешевизна и простота получения [4, 5]. Пористая структура графена с большой площадью поверхности способствует быстрому переносу ионов внутри электрода при сохранении хорошей электронной проводимости. Восстановленный оксид графена показывает очень хорошие результаты в биосенсорах благодаря перечисленным выше свойствам, а биоразлагаемый полимер позволяет использовать элемент *in vivo*.

Для подбора полимерной подложки для экспериментов были выбраны полимеры: поликапролактон (ПКЛ), полимолочная кислота (ПЛМК), винилиденфторид с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ) в виде скаффолдов. На полимерные каркасы наносили водную дисперсию оксида графена. Далее высушенный слой оксида графена облучался лазером с длиной волны 450 нм, для каждого полимера подбирался возможный для данного лазера режим восстановления и условия восстановления, обеспечивающие лучшую проводимость и однородность слоя за счет выбора скорости движения и мощности лазера.



Рисунок 1 – Процесс подготовки образцов для получения слоя восстановленного оксида графена на биоразлагаемом полимере

Проведение экспериментов на химическую и механическую стабильность позволят оценить возможность применения материалов при контакте со средой организма человека. Тестирование на отслаивание на механическую стабильность показало образование композита из ВОГа и полимера и удаление верхнего слоя ВОГ. Винилиденфторид с тетрафторэтиленом не прошел этот тест. Остальные образцы показали снижение проводимости слоя ВОГ.

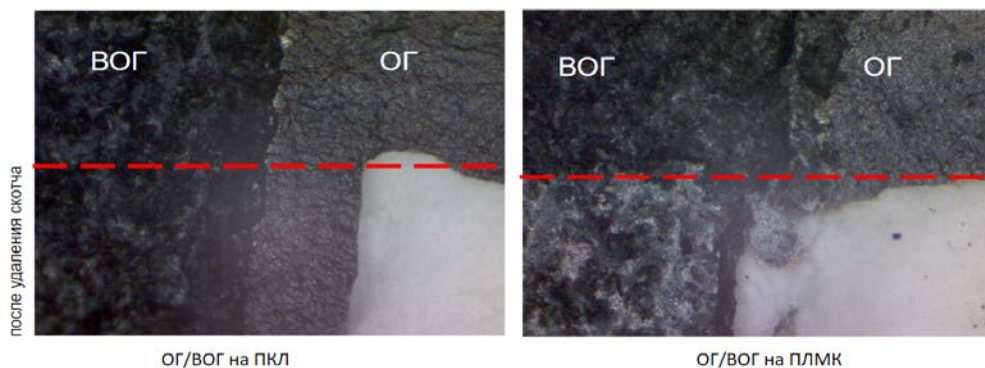


Рисунок 2 – Результаты эксперимента ОГ/ВОГ на полимерах на механическую стойкость при отклеивании

Тестирования на механическую и химическую стабильность показали увеличение и уменьшение электропроводности после нахождения образцов в водных средах и средах с разными водородными индексами. В результате экспериментов, благодаря лучшим результатам, для дальнейших исследований был выбран полимер ПЛМК.

Таблица 1– Результаты экспериментов по механической и химической стабильности образцов восстановленного оксида графена на полимерных скаффолдах

Тип полимера и его размер	Контрольный образец	После механического теста	После 24 ч в воде	После 24 ч в pH 1.65	После 24 ч в pH 6.86	После 24 ч в pH 12.43
ВОГ на ПКЛ 10x10мм	5 кОм	16.6 кОм	6 кОм	7 кОм	7 кОм	6 кОм
ВОГ на ПЛМК 10x10мм	6 кОм	9.4 кОм	5 кОм	5.1 кОм	5.8 кОм	13 кОм
ВОГ на ВДФ-ТеФЭ 10x10 мм	11.6 кОм	not conductive	13 кОм	10 кОм	15 кОм	30 кОм

Для применения материалов внутри тела человека необходима биосовместимость материалов. Образцы полимолочной кислоты и ПЛМК с ВОГ на поверхности тестировали на

биосовместимость. Их стерилизовали и помещали в благоприятную среду с клетками фибробластов мышей на 72 часа. На рисунке 3 представлены изображения поверхностей с окрашенными клетками на контрольном образце, клетки расположены на покрытии, адаптированном для роста клеток, поверхности ПЛМК с клетками и поверхности ВОГ на ПЛМК с клетками. На ПЛМК клетки растут в виде островков, компактно. Рост слабый по сравнению с контрольным образцом, что объясняется сложной и гладкой поверхностью полимера. Пленки, покрытые ВОГ, покрыты более ровным слоем клеток, местами слои были разорваны и отодвинуты из-за хрупкости чешуек ВОГ. На поверхности всех образцов наблюдается рост клеток, клетки жизнеспособны, из пленок не выделяются токсичные компоненты, отсутствует рост бактерий. Не было никакой разницы в росте клеток при различной обработке образцов. Все образцы были стерильны.

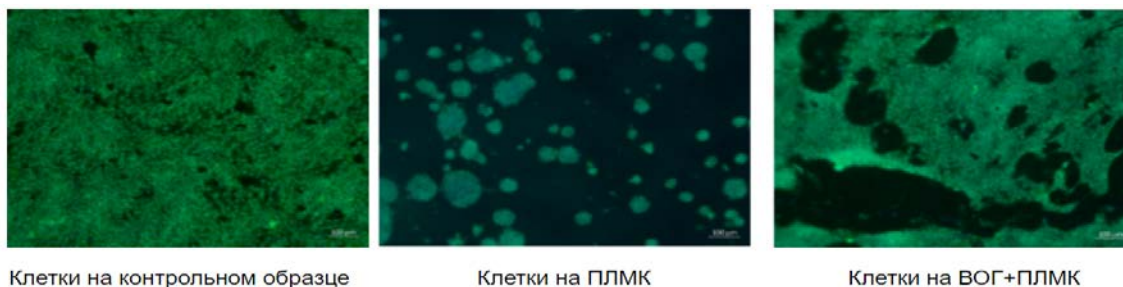


Рисунок 3 – Результат проверки биосовместимости ПЛМК и ВОГ на ПЛМК

В литературе последних лет показано, что создание композитов на основе графеноподобных материалов и полимеров имеет большие перспективы и уже дает много результатов. Это позволит улучшить механические, физические и химические свойства полимеров, а графеноподобный материал, в свою очередь, обладает высокой электропроводностью, но при этом является биосовместимым, что позволяет использовать его в имплантации.

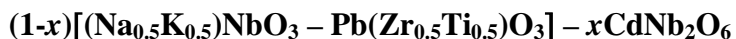
Подобраны параметры лазерной обработки для создания электронных структур ВОГ на полимерах. Испытания на химическую и механическую стабильность показали незначительные изменения проводимости. ПЛМК был выбран как полимер с лучшими результатами в этих испытаниях. Испытание на биосовместимость показало возможность использования этих материалов в медицине. Планируется изучить биodeградацию композита и создать электронный элемент для проверки его свойств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-20027, <https://rscf.ru/project/22-12-20027/> и средств Администрации Томской области. Изготовление мембран было выполнено при поддержке гранта РФФИ 21-73-20262.

Список литературы

1. Kuila T., Bhadra S., Yao D., Kim N.M., Bose S., Lee J.H.. Recent advances in graphene based polymer composites // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – V. 35. – I. 11. – P. 1350-1375.
2. Du J., Cheng H-M.. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2012. – V. 213. – I. 10-11. – P. 1060-1077.
3. Chee W.K., Lim H.N., Huang N.M., Harrison I.. Nanocomposites of graphene/polymers: a review // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5.
4. Laurila T., Sainio S., Caro M.A.. Hybrid carbon based nanomaterials for electrochemical detection of biomolecules // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 88.
5. Angione M.D., Pilolli R., Cotrone S., Magliulo M., Mallardi A., Palazzo G., Sabbatini L., Fine D., Dodabalapur A., Cioffi N., et al. Carbon based materials for electronic bio-sensing // *Materials Today*. – 2011. – V. 14. – P. 424.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И МАКРООТКЛИКИ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВИДА



К.П. АНДРЮШИН, С.И. ДУДКИНА, Л.А. ШИЛКИНА, Л.А. РЕЗНИЧЕНКО

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,

Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону

kpandryushin@gmail.com

Создание функциональных материалов с особыми электрическими свойствами – сегнетопьезоэлектрических материалов – для различных применений остается важной материаловедческой задачей, без решения которой невозможно удовлетворить растущие запросы электроники, медицины, атомной энергетики, космической техники и пр.

Большинством исследователей был выбран чисто эмпирический путь, сводящийся, в основном, к перебору всех возможных атомов – модификаторов и их сочетаний. Нами выбран другой путь молекулярного дизайна новых материалов – конструирование многокомпонентных систем (МС). Следует отметить, что с ростом числа компонентов расширяются области составов с оптимальными для различных применений сочетаниями параметров, растет разнообразие свойств твердых растворов (ТР), повышаются важнейшие электрофизические характеристики. Все это свидетельствует о значительных преимуществах МС перед составляющими их более простыми.

В настоящей работе мы рассматриваем пятикомпонентную систему вида $(1-x)[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3] - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$, основанную на двух классических бинарных системах $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ с принципиально различающимися свойствами [1].

Рентгенографические исследования ТР состава

$(1-x)\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Pb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3 - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x=0.00, 0.0125, 0.025, 0.0375$, спекавшихся при $T_{\text{сп.}}=1470$ К, показали, что псевдокубическая элементарная ячейка сохраняется при всех x (рисунок 1).

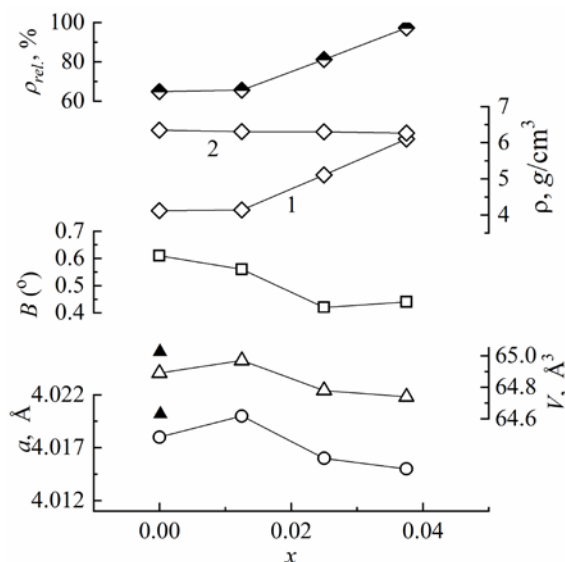


Рисунок 1– Зависимости параметра a , объема, V , ячейки, полуширины, B , дифракционного пика (200), экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамик ТР состава

$(1-x)\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Pb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3 - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$. Темными треугольниками показаны значения параметра и объема ячейки исходного ТР при $T_{\text{сп.}}=1520$ К и $\tau_{\text{сп.}}=2$ ч.

Объем ячейки ТР с $x=0.0125$ увеличился на 0.08\AA^3 по сравнению с исходным образцом и имеет то же значение, что и в последнем при $T_{\text{сп}}=1520\text{ К}$. Это может быть связано либо с лучшей спекаемостью керамики в присутствии очень малого количества кадмия, либо с его внедрением в кристаллическую решетку ТР. Уменьшение объема ячейки при $x>0.0125$ может произойти в результате замещения ионов Pb^{2+} ионами Cd^{2+} , так как $R(\text{Pb}^{2+})=1.41\text{ \AA}$, а $R(\text{Cd}^{2+})=1.11\text{ \AA}$ при к.ч. 12. В результате этого выпадает в примесь соединение $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$.

На рисунке 2 представлены фотографии фрагментов микроструктуры керамик состава $(1-x)[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3] - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x=0.0$ (a); $x=0.0125$ (b); $x=0.025$ (c); $x=0.0375$ (d). Во всех случаях отмечается неоднородность зеренного ландшафта с кристаллитами, габитус которых представляет собой либо параллелепипеды (“плиты”) (более крупные зерна), либо формации, близкие кубическим (мелкие зерна). В каждом случае средний размер, \bar{D} , крупных и мелких зерен отличается в несколько раз (иногда на порядок): от $\sim 1.7\text{ мкм}$ (мелкие кристаллиты) до $\sim (3\div 4)\text{ мкм}$ (крупные кристаллиты). При этом последние, чаще всего, кристаллизуются в виде ансамблей, конгломератов, окруженных более мелкими зернами (рисунок 2a – выделено штриховкой), но наблюдаются и единичные (рисунок 2b) гигантских размеров. Введение в исходную композицию ниобата кадмия приводит к уменьшению \bar{D} обоих типов кристаллитов, выравниванию сначала (при $x=0.0125$ и 0.025) (рисунок 2b, c) зеренного состава и последующему (при $x=0.0375$) резкому увеличению \bar{D} крупных зерен (рисунок 2d).

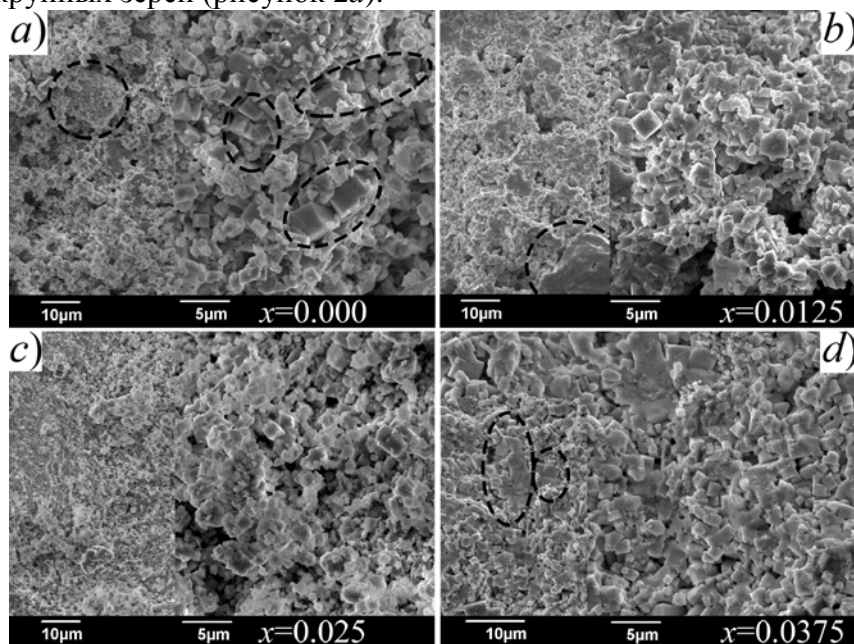


Рисунок 2 – Фрагменты микроструктуры керамик ТР состава $(1-x)[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3] - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с различным содержанием x

Результаты исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических свойств ТР состава $(1-x)[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3] - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при $T=300\text{ К}$ показали, что увеличение содержания CdNb_2O_6 , не вызывает каких-либо значительных изменений диэлектрических и сегнетоэластических свойств. Пьезоэлектрические характеристики исследуемых образцов изменяются в среднем на $\sim 20\%$. Исключением являются пьезомодули $|d_{31}|$ и d_{33} , которые снижаются практически в 2 раза при $x=0.0375$. Среди исследованных ТР можно выделить составы с высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости, перспективные для применений в низкочастотных преобразователях.

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при разработке новых функциональных материалов различного назначения и устройств электроники на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ).

Список литературы

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. – М.: «Мир», 1974. – 288 с.

ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ В АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

В.В. АРКАЧЕНКОВА¹, П.В. ПОВАЛЯЕВ², Д.О. ЗЕЛЕНЦОВ¹, Е.В. ФРАНЦИНА²

¹Сургутский государственный университет,

²Томский политехнический университет

E-mail: arkachenkova_vv@surgu.ru

Спрос на нефтепродукты в последние десятилетия неуклонно растет и, соответственно, возрастает добыча нефти, при этом доля высоковязкой и тяжелой нефти увеличивается в общем объеме добычи. Вместе с этим возрастает объем нефтяных остатков и отходов нефтяной промышленности (НО). Переработка данного типа углеводородного сырья в новые полезные материалы является одним из важнейших направлений рационального подхода к использованию нефтяных ресурсов. Перспективным курсом в этом направлении является плазменная переработка углеводородного сырья. Разработка новых способов переработки, НО с целью получения углеродных материалов (УМ) предполагает комплексный подход по исследованию механизмов превращений отдельных компонентов, НО. Асфальтены являются высокомолекулярными гетероатомными компонентами нефти [1], слабо подверженными биоразложению [2], асфальтены наряду со смолистыми веществами составляют значительную часть в составе нефтяных остатков и отходов нефтепереработки. Существуют работы, направленные на переработку асфальтенов в материалы на основе графена [3-5]. В настоящей работе был исследован способ переработки асфальтенов природного асфальтита в УМ в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой среде. Асфальтены являются ключевыми компонентами нефтяного сырья, поэтому исследование их плазмохимической трансформации представляет особый интерес при разработке подходов по переработке НО.

Асфальтены выделялись из природного асфальтита методом SARA анализа. Далее из асфальтенов была получена высокомолекулярная фракция путем экстракции в ацетоне [6], которая впоследствии служила исходным материалом для плазменной обработки. Полученные высокомолекулярные асфальтены характеризуются высоким содержанием серы – 7,33% мас.

Обработку асфальтенов проводили в плазменном дуговом реакторе. С использованием поточного газоанализатора была зафиксирована концентрация газов в зоне реакции, в частности H_2 , CH_4 , CO и CO_2 . В таблице приведены максимальные значения концентрации газов, выделившихся за все время протекания реакции для каждого режима работы дугового реактора, а также массы исходного и полученного материала. Наиболее рентабельным по выходу газов и затрат энергии является режим с силой тока 100 А. В результате плазменной обработки получили порошкообразный полидисперсный углеродный материал, преимущественно состоящий из углерода.

Таблица – Параметры серии экспериментов плазменной обработки асфальтенов

№	Сила тока, заданная с инвертора, А	Время процесса, сек	Масса исходного материала, г	Масса полученного материала с тигля, г	Максимальная концентрация газов, % (об.)			
					H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
1	50	30	0.4092	0.3092	6.1	3.5	9.8	10.9
2	75		0.5201	0.2959	30.4	14.3	9.9	13.9
3	100		0.4056	0.2540	58.2	3.3	30.2	18.4
4	125		0.4068	0.2996	53.3	1.7	28.6	17.8

Образцы полученных УМ исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии, лазерной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и термогравиметрического анализа.

Как следует из полученных рентгеновских дифрактограмм (см. рисунок 1) для всех образцов характерна графитоподобная структура, которая в случае образцов полученных при силе тока 100 и 125 А она является наиболее выраженной. Для образцов, полученных при силе тока 50 и 75 А характерно наличие аморфного гало, свидетельствующего о наличии рентгеноаморфной фракции.

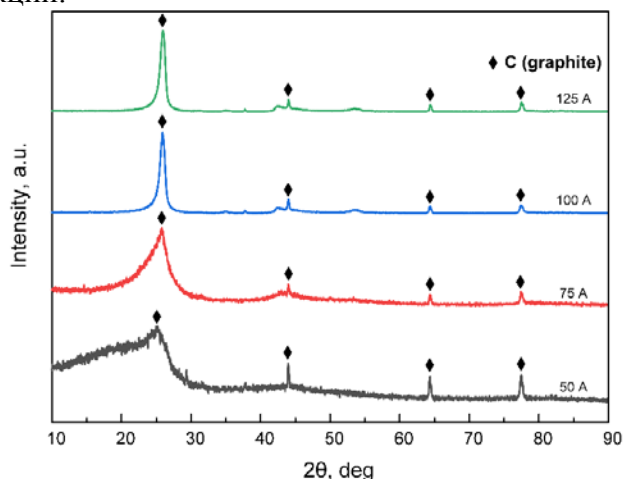


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы полученных УМ

Термогравиметрический анализ проводили как в инертной (N₂), так и в окислительной (воздух) средах. В инертной среде потери массы для образцов УМ 50, 75, 100 и 125 составили 37, 8.4, 1.5 и 0.9% соответственно. Исходя из результатов рентгеновской дифракции, потерю массы можно отнести к разложению рентгеноаморфной фракции. В инертной среде для всех образцов наблюдали эндотермический эффект в диапазоне 400–500 °С, вероятно соответствующий термолизу рентгеноаморфной фракции. В окислительной среде все образцы практически полностью сгорают (потеря массы > 96%). По данным кривой ДСК максимумы в области 600–650 °С, для образцов 100 и 125 А, соответствуют разложению графитоподобной структуры в окислительной среде [7].

Съемку ИК-спектров с преобразованием Фурье проводили в режиме пропускания в таблетках бромида калия (массовая доля образца ~ 0,6%). В ИК-спектрах всех образцов наблюдали полосы валентных колебаний –ОН группы в области 3320–3560 см⁻¹, валентные ассиметричные и симметричные (2816–2992 см⁻¹) колебания С–Н связи, валентные колебания С=О (1000–1137 см⁻¹, 1726 см⁻¹) и =С–О–С (1215–1300 см⁻¹) групп, деформационные колебания С–Н (1387–1460 см⁻¹) и С–С (874 см⁻¹, 730 см⁻¹) связей. При повышении силы тока выше 100 А интенсивность валентных ассиметричных и симметричных колебаний С–Н, а также деформационных колебаний С–С связей снижается, вследствие увеличения степени окислительной деструкции асфальтенов при плазменной обработке [8].

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определили, что образцы состоят в основном из углерода (~98%). Остальная часть (2%) – это сера, ванадий, кальций, никель, железо и др. С увеличением силы тока содержание углерода возрастает (от 98,2% в исходных асфальтенах до 98,8%). Содержание серы снижается (от 1,68% в исходных асфальтенах до 0,91%) за счет разрушения серосодержащих функциональных групп в структуре молекул асфальтенов.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что полученный плазменной обработкой материал образцов УМ содержит несколько различных фаз: нанотрубки, полиэдрический графит и нанолуковицы. Размеры частиц варьируются от 20 до 100 нм.

Методом лазерной дифракции получили распределения частиц образцов углеродных материалов по размерам в водной матрице. Образец измельчали в агатовой ступке, анализ проводили в присутствии олеата натрия в роли диспергатора. Образец УМ, полученный при силе тока 50 А имеет широкую фракцию частиц с размерами от 0,5 до 10 мкм и узкую в области 19 мкм. Однако, при увеличении силы тока в процессе плазменной обработки размер частиц увеличивается от 20 до 50 мкм, что связано с увеличением доли фазы графита в образцах и его гидрофобными свойствами.

Таким образом, в работе экспериментально была показана возможность переработки асфальтенов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. В результате получены потенциально полезные новые графитоподобные углеродные материалы, а также синтез-газ и метан. При этом синтезированные углеродные материалы, помимо фазы графита содержат фазы нанотрубок, нанолуковиц. Установлено, что с увеличением силы тока дугового реактора происходит усиление процесса графитизации асфальтенов с образованием твердого полидисперсного порошкообразного углеродного материала.

В дальнейших работах планируется получение углеродных материалов из асфальтенов различной природы, изучение их физико-химических характеристик и выявление зависимостей их свойств от природы и состава исходного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №22-13-20016.

Список литературы

1. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов / Наука, Новосибирск. – 1983. – с.238.
2. Strausz O.P. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown // Fuel. – V.71. – 1992. – P.1355–1363.
3. Губин С.П., Графен и материалы на его основе / С.П. Губин, С.В. Ткачев // Радиоэлектроника. – Т.1. – №1-2. – 2010. – С.99-137.
4. Xu C. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers. / C. Xu, C. Ning, X. Zhu, G. Wang [et al.] // Carbon. – V.62. – 2013. – P. 213–221.
5. Wu X. Preparation of three-layer graphene sheets from asphaltenes using a montmorillonite template. / X. Wu, B. Ma, Y. Xu, J. Xu [et al.] // J. Nanomater. – V.2019. – 2019. – p.6. <https://doi.org/10.1155/2019/2094723>.
6. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: Their composition and structure // Energy and Fuels. – v. 33.– 2019. – P.7971-7982
7. Socrates G. Formerly of Brunel, The University of West London, Middlesex. UK / G. Socrates / New York. – Т.III. – 2004. – p.362.
8. Do T. Fully-Enclosed Ceramic Micro-burners Using Fugitive Phase and Powder-based Processing. / T. Do, C. Shin, P. Kwon, J. Yeom // Scientific Reports. – V.6. – 2016. – p.1-12. doi:10.1038/srep31336

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ МУАРОВЫХ ПЛЕНОК

А.А.АРТЮХ¹, Л.А.ЧЕРНОЗАТОНСКИЙ^{1,2}¹Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН²Школа химии и технологии полимерных материалов,
Российский экономический университет им. Г. В. ПлехановаE-mail: anastasia2000@mail.ru

В 2018 году появилась первая экспериментальная работа, в которой один лист графена смогли разместить поверх второго с его поворотом на 30° , при этом контроль свертки листов относительно друг друга осуществлялся с точностью до 0.1° [1]. Поэтому в настоящее время возрос интерес исследователей к структурам, в которых два графена можно расположить довольно точно под разными углами. При этом листы графена могут быть соединены молекулярно между собой, так и посредством химических связей между атомами в соседних слоях. В последнем случае если при полном гидрировании биграфена все углеродные атомы становятся sp^3 -гибридизированы, структура превращается в двумерный алмаз – диаман (Dn) при АВ укладке несвернутых графенов, как в графите [2].

В работе методами молекулярно-механического моделирования изучены механические свойства муаровых диаманов, формируемых из гидрированных двух графенов, которые расположены друг относительно друга под близким к 30° углом: 21.8 (Dn21.8), 27.8 (Dn27.8) или 29.4 (Dn29.4) [3]. Свойства их сравниваются со свойствами обычного диамана Dn. Рассчитанные их упругие модули, пределы прочности этих структур на разрыв при одноосной деформации вдоль x (или y) направлении приложения силы, а также ее воздействия на круглую мембрану через острие [1], представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Энергия образования E_B структуры и ее упругие характеристики

Структура	E_B , эВ	Модуль Юнга Y , ТПа	Коэффициент Пуассона μ	критическая деформация ϵ_x	критическая деформация ϵ_y
Dn	-2.95	1.1	0.06	0.22	0.22
Dn21.8	-2.62	0.8	0.19	0.31	0.33
Dn27.8	-3.32	0.7	0.20	0.22	0.30
Dn29.4	-2.84	0.6	0.15	0.08	0.22

Таким образом, было обнаружено, что муаровые диаманы Dn21.8, Dn27.8 и Dn29.4 наряду с широкой диэлектрической щелью [3] обладают отличными от обычного диамана упругими свойствами. Их разрыв происходит при больших продольных растяжениях, а также для прорыва таких муаровых мембран острием необходимо приложить к нему большую, чем на обычный диаман [1] силу, что говорит об их высокой прочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-22-01006. Расчеты выполнены с использованием Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (МСЦ РАН).

Список литературы

1. Ahn S. J., Moon P., Kim T.-H. et al. Dirac electrons in a dodecagonal graphene quasicrystal. Science. - 2018. - V. 361. – P. 782-786.
2. Чернозатонский Л. А., Сорокин П. Б., Квашнин А. Г., Квашнин Д. Г. Алмазоподобный нанослой C₂H – диаман. Письма в ЖЭТФ. - 2009. – Т. 90. - С. 144–148.
3. Chernozatonskii L. A., Demin V.A., Kvashnin D.G. Ultrawide-bandgap Moiré diamanes based on bigraphenes with the twist angles 30° . Appl. Phys. Lett. – 2020. – V. 117, - N. 253104.

СОЕДИНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК В МЕТАМАТЕРИАЛЕ

Л.Р. АХМЕТШИН, К.В. ИОХИМ, Е.А. КАЗАНЦЕВА

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: Akhmetshin.lr@gmail.com

Метаматериалы – это искусственно созданные материалы, уникальные свойства которых обусловлены их микроструктурой, а не химическим составом базового материала. Другими словами, механическое поведение метаматериалов ближе к поведению конструкций, а не материалов. В материалах элементарная ячейка представляет собой набор атомов, в то время как метаматериал строится из крупных ячеек, на порядки больше атомного значения.

Среди прочих видов метаматериалов ячеистые структуры достигают наивысшей эффективности благодаря меньшему удельному весу [1]. В последние годы интерес к исследованиям в области ячеистых структур метаматериалов расширился от чисто прикладных до фундаментальных исследований свойств.

Очень популярным типом структур метаматериалов является структура с хиральными элементами. Хиральность – это свойство объекта не накладываться на свое зеркальное отображение. Хиральность может быть, как левосторонней, так и правосторонней [2]. Простой хиральный элемент имеет центральное кольцо и ребра, выходящие из него [3]. Количество ребер будет определять название хиральной структуры.

Метаматериалы активно развиваются в настоящее время и уже продемонстрировали исключительный потенциал для широкого спектра применений, в частности, для теплоизоляции, электродов аккумуляторов, носителей катализаторов и гашения акустической, вибрационной или ударной энергии [4]. Вызывает интерес их применение для преобразования или демпфирования механических волн. В метаматериалах энергия может быть сконцентрирована в элементах структуры и эффективно поглощена [5]. В биомедицинской инженерии существует множество возможных применений для использования метаматериалов, таких как протезы, имплантаты, стенты, скаффолды, расширители, швы, фиксаторы связок/мускул, бинты [6].

Связи между элементарными ячейками имеют огромное значение; они определяют передачу сил между элементарными ячейками. Передача сил определяет, как внешние силы действуют на материал, например, локализованные силы, силы на большой площади, силы со всех сторон, силы, действующие в определенных предпочтительных направлениях [7]. Поэтому соединения необходимо проектировать с учетом потенциального применения материала. Авторам известно два метода соединения элементарных ячеек – это метод «присоединение» (рисунок 1а) и метод «внахлест» (рисунок 1б) [8].

Метод «присоединение» является наиболее очевидным и простым является метод «присоединение», заключающийся в присоединении одной элементарной ячейки к другой (рисунок 1а). В этом случае при рассмотрении структуры можно увидеть, что в месте контакта одной ячейки к другой, возникает утолщение стенки образца. Очевидно, что увеличение толщины внутренних структур повлияет на деформационное поведение системы ячеек или образца в целом.

Метод «внахлест» подразумевает, что каждая последующая ячейка будет иметь общую грань с предыдущей (рисунок 1б). Иначе говоря, каждая последующая ячейка будет построена от действующей. Данный метод представляется наиболее оптимальным, так как при рассмотрении двухмерных структур, можно обнаружить, что каждая последующая ячейка является продолжением действующей. В трехмерном случае такое расположение является наиболее важным. Подобный метод обладает двумя преимуществами перед методом «присоединение»: (1) не возникает утолщения внутренних стенок при соединении ячеек, (2) не возникает разносторонней хиральности.



Рисунок 1 – Соединение элементарных ячеек методом (а) присоединение, (б) внахлест

Для оценки затрат базового материала, из которого построен метаматериал, можно считать в количестве граней элементарной ячейки. В данном случае количество граней удобнее использовать, чем объем грани, потому что параметры структуры метаматериала могут изменяться.

Различие в методах соединения элементарных ячеек метаматериала будет заметно уже в системе из двух ячеек. Элементарная ячейка за счет формы куба обладает шестью гранями. Соединяя две ячейки методом «присоединение» получим 12 граней, в свою очередь метод «внахлест» позволяет получить 11 граней.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Cummer S. A., Christensen J., Alù A. Controlling sound with acoustic metamaterials // *Nature Reviews Materials*. – 2016. – Vol. 1. – No. 16001. Doi: 10.1038/natrevmats.2016.1
2. Grima J.N., Gatt R., Farrugia P.-S. On the properties of auxetic meta-tetrachiral structures // *Physica Status Solidi (B)*. – 2008. – Vol. 245. – PP. 511–520. Doi: 10.1002/pssb.200777704
3. Prall D., Lakes R.S. Properties of a chiral honeycomb with a Poisson's ratio of -1 // *International Journal of Mechanical Sciences*. – 1997. – Vol. 39. – No. 3. – PP. 305–314.
4. Frenzel T., Kadic M., Wegener M. Three-dimensional mechanical metamaterials with a twist // *Science*. – 2017. – Vol. 358. – No. 6366. – PP. 1072–1074. Doi: 10.1126/science.aao4640
5. Tan T., Yan Zh., Zou H., Ma K., Liu F., Zhao L., Peng Zh., Zhang W. Renewable energy harvesting and absorbing via multi-scale metamaterial systems for Internet of things // *Applied Energy*. – 2019. – Vol. 254. – P. 113717. Doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113717
6. Bhullar S.K., Lala N.L., Ramkrishna S. Smart biomaterials - a review // *Review on advanced, Materials Science*. – 2015. Vol. 40. – No. 3. – PP. 303–314.
7. Coulais C., Kettenis C., van Hecke M. A characteristic length scale causes anomalous size effects and boundary programmability in mechanical metamaterials // *Nature Physics*. – 2018. – Vol. 14. – PP. 40-44. Doi:10.1038/nphys4269
8. Ахметшин Л.Р., Смолин И.Ю. Анализ некоторых методов соединения ячеек в механическом тетрахиральном метаматериале // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. – 2022. – № 77. – С. 27–37. doi: 10.17223/19988621/77/3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА В ОБРАЗЦЕ
ИЗ МЕХАНИЧЕСКОГО ТЕТРАХИРАЛЬНОГО МЕТАМАТЕРИАЛА**

Л.Р. АХМЕТШИН, Е.А. КАЗАНЦЕВА, К.В. ИОХИМ

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: Akhmetshin.lr@gmail.com

Механические метаматериалы представляют собой специальным образом структурированные среды, обладающие необычными эффективными свойствами. К необычным свойствам можно отнести нулевое или отрицательное значение коэффициента Пуассона или приобретение дополнительной степени свободы. Эти свойства объединяются в метаматериале с тетрахиральной структурой. Хиральность – свойство объекта не накладываться на свое зеркальное отображение, может быть лево и право сторонней. Развитие и применение механических метаматериалов с необычными механическими свойствами является многообещающим для различных инженерных приложений, таких как преобразование энергии [1], демпфирование колебаний и диссипацию подведенной энергии [2], управление распространением волн [3]. Особую актуальность разработке механических метаматериалов придают успехи в развитии современных аддитивных технологий. Технологии аддитивного производства являются перспективными и конкурентоспособными по сравнению с традиционными благодаря высокой производительности и возможностью создания функциональных деталей [4].

Целью данной работы является исследование эффективного значения коэффициента Пуассона в образце из механического метаматериала с тетрахиральной структурой. Образец имеет форму стержня с квадратным основанием (рисунок 1).

Для создания стержня необходимо соединить двухмерные тетрахиральные структуры (рисунок 1а) таким образом, чтобы они составляли грани куба. Таким образом получится элементарная ячейка метаматериала (рисунок 1б). Стержень механического метаматериала состоит из $3 \times 3 \times 9$ элементарных ячеек по трем ортогональным осям (рисунок 1в).

Параметры элементарной ячейки метаматериала принимали следующие значения: $l = 50$ мм, $t = h = 5$ мм, $r_1 = 12,5$ мм, $r_2 = 17,5$ мм. Конструкторская особенность позволяет образцу скручиваться при приложении граничных условий:

- С одной стороны, жесткое закрепление;
- С противоположной стороны, перемещение: «+» - растяжение, «-» - сжатие, соответствующее 3% деформации;
- Остальные грани свободны от напряжений.

Математическая постановка задачи одноосного нагружения принята в рамках линейной теории упругости. Упругие свойства базового материала: $E = 200$ ГПа – модуль Юнга; $\nu = 0,3$ – коэффициент Пуассона.

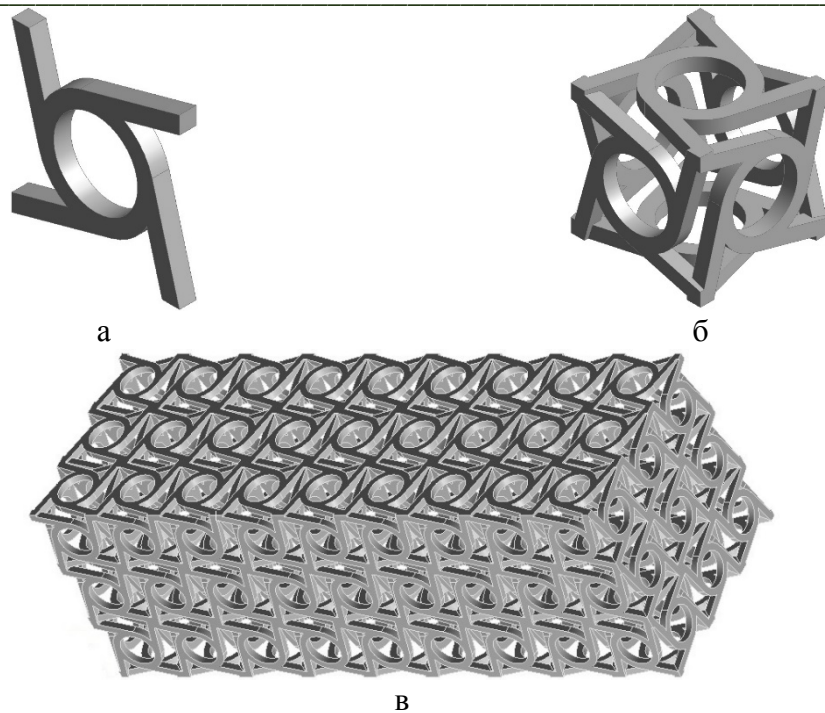


Рисунок 1 – Построение образца из метаматериала

При появлении скручивания образца возникает проблема определения эффективного коэффициента Пуассона. Для ее решения можно предложить вариант расстановки реперных точек на модели стержня вдоль всего образца. Применив данный подход выяснилось, что координаты точек при смещении в плоскости, перпендикулярной оси нагружения, показали одинаковое значение с разными знаками, что говорит об отсутствии поперечной деформации. Исходя из этого, можно заключить, что эффективный коэффициент Пуассона равняется нулю.

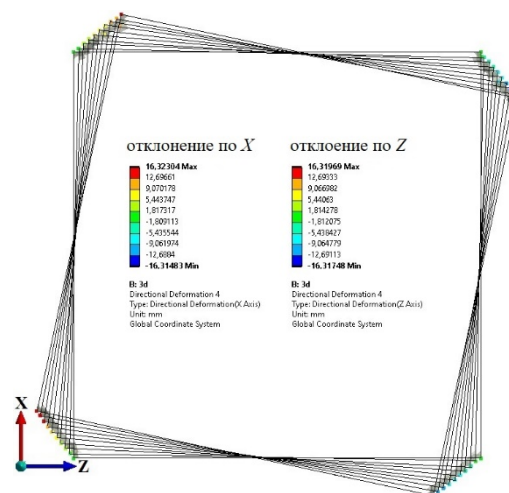


Рисунок 2 – Отклонение реперных точек

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Shan S., Kang S.H., Raney J.R., Wang P., Fang L., Candido F., Lewis J.A., Bertoldi K. Multistable Architected Materials for Trapping Elastic Strain Energy // *Advanced Materials*. – 2015. – Vol. 27. – No. 29. – PP. 4296-4301.

2. Findeisen C., Hohe J., Kadic M., Gumbsch P. Characteristics of mechanical metamaterials based on buckling elements // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 201. Vol. 102. – PP. 151-164.
3. Deng B., Tournat V., Wang P., Bertoldi K. Anomalous Collisions of Elastic Vector Solitons in Mechanical Metamaterials // Physical Review Letters. – 2019. – Vol. 122. – No. 044101.
4. Колубаев А.В., Тарасов С.Ю., Филиппов А.В., Денисова Ю.А., Колубаев Е.А., Потекаев А.И. Особенности формирования структуры хромоникелевой стали, полученной с использованием электронно-лучевой аддитивной технологии // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 8. – С. 110–116.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ

А.В.БАДЬИН, Г.Е.КУЛЕШОВ, А.И.БЕРДЮГИН, К.В.ДОРОЖКИН

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: thzlab@mail.ru

Развитие новых направлений современной радиоэлектроники неразрывно связано с исследованием и разработкой новых композиционных радиоматериалов с заданными свойствами, применение которых обусловлено возможностью миниатюризации, значительной экономии финансовых и материальных ресурсов, а также снижением потребляемой мощности радиотехнических средств и электронных устройств [1]. Композитные радиоматериалы, как правило, представляют собой смесь связующего вещества с наполнителем, эффективно взаимодействующим с электромагнитным излучением. В качестве таких наполнителей обычно используются магнитные или электропроводящие порошковые материалы [2]. В СВЧ и КВЧ диапазонах хорошо зарекомендовали себя ферромагнетики с гексагональной структурой. Это обусловлено рядом их уникальных свойств (низкая электропроводность, высокие значения магнитной проницаемости и полей анизотропии) [3].

В последнее время для изготовления элементов радиоэлектронного оборудования из полимерных радиокомпозиционных материалов стали использовать аддитивную технологию (3D-печать) [4]. При сопоставлении с традиционной технологией производства она обладает неограниченными возможностями для получения трехмерных деталей сложной формы, при этом значительно сокращая время производства опытных образцов и экономя материальные ресурсы. Чаще всего в роли композитных филаментов для 3D-печати выступают токопроводящие полимеры с углеродными наполнителями [5] или ферритами [6, 7]. При этом радиофизические свойства композиционных материалов в значительной степени зависят не только от свойств составляющих их компонент, но и от пространственного распределения наполнителя в матрице [8], что определяется адгезией связующего вещества и методикой изготовления композита. Поэтому актуальной задачей является исследование микроволновых электрофизических свойств композиционных филаментов на основе различных полимеров для 3D-печати и ферритмагнетиков.

В данной работе приведены результаты исследования электромагнитных характеристик композитов на основе феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и полимеров акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) и акрилонитрилстиролакрилата (АСА). Изготовление исходного композита проводилось методом химического смешения с последующей формовкой нити для 3D принтера методом горячего экструдирования. Исследуемые образцы композитов печатались в виде круглых

Секция 2 – Функциональные материалы

пластин диаметром 20 мм на 3D принтере при температуре сопла 230 °С, температуре стола 110 °С, разрешении по оси Z 200 мкм и диаметре сопла 1 мм. Готовые образцы подвергались абразивной обработке для устранения поверхностных микронеровностей. В таблице 1 приведены параметры исследованных композитов.

Таблица 1 – Концентрация $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в композитах на основе АБС и АСА

№ образца	Матрица	Наполнитель	Толщина
1	АБС	нет	1,97 мм
2	АСА		0,80 мм
3	АБС	50 масс. % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,55 мм
4	АСА		1,15 мм

Измерение электромагнитного отклика проводилось на импульсном спектрометре с временным разрешением TeraVil T-Spec 1000 (рисунок 1) в полосе частот 100-1600 ГГц.

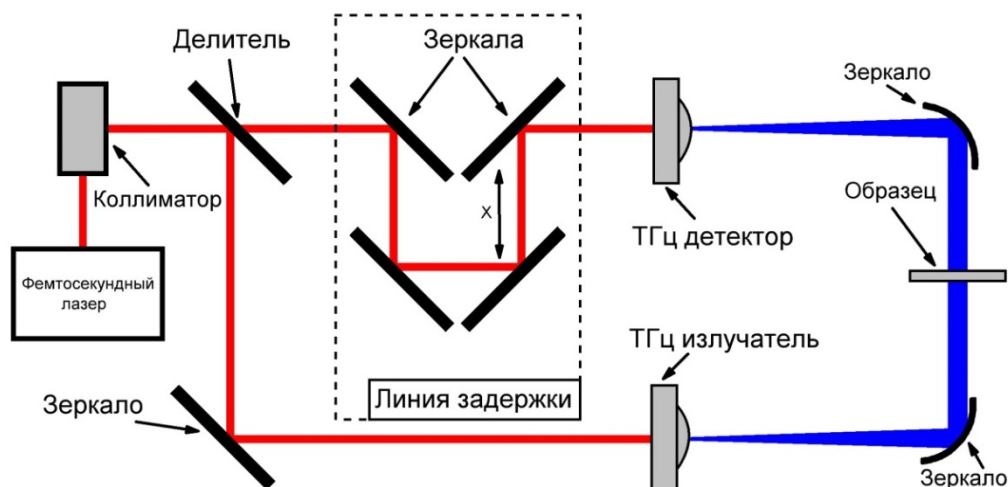


Рисунок 1 – Схема импульсного спектрометра для измерения электромагнитного отклика композитов

На рисунках 2 и 3 приведены измеренные частотные зависимости коэффициента прохождения, удельного поглощения и комплексной диэлектрической проницаемости композитов и исходных полимеров.

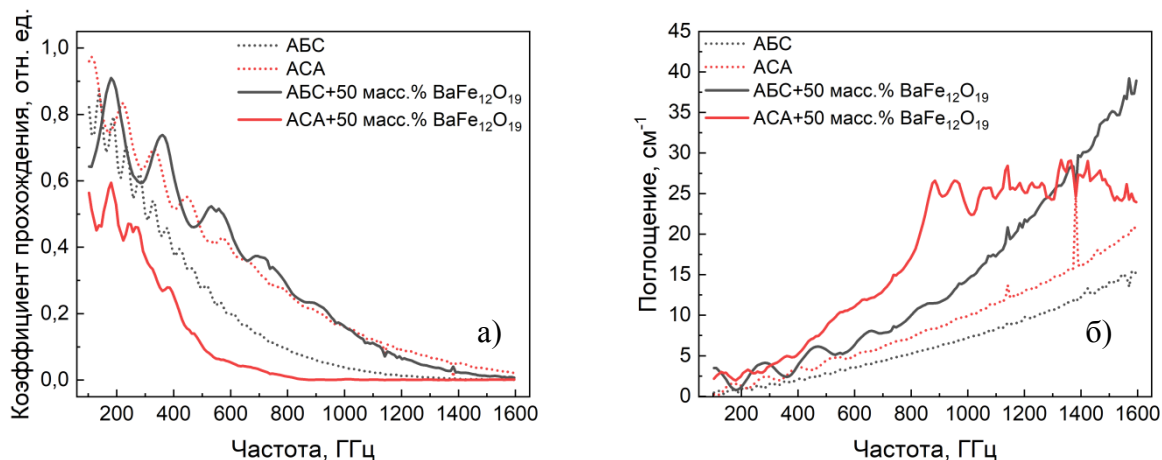


Рисунок 2 – Частотная зависимость коэффициента прохождения (а) и удельного поглощения (б) для композита на основе полимеров АБС и АСА с 50 масс. % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

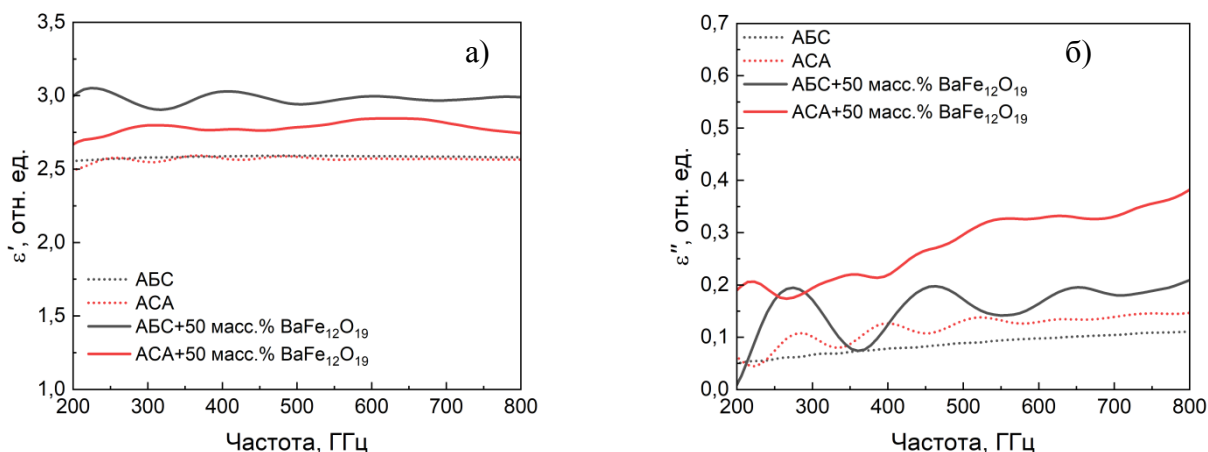


Рисунок 3 – Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ферритосодержащих полимерных композитов: а) действительная часть; б) мнимая часть

Из полученных данных (рисунки 2 и 3) видно, что диэлектрическая проницаемость исходного АБС и АСА отличается незначительно ($< 1\%$) и составляет 2,55. Добавление 50 масс.% ВаFe₁₂O₁₉ приводит к возрастанию действительной части диэлектрической проницаемости композита на основе АБС до 3, на основе АСА – до 2,75. При этом наибольшими диэлектрическими потерями обладает композит на основе АСА и ВаFe₁₂O₁₉.

Таким образом, композиционный полимерный материал на основе ВаFe₁₂O₁₉ может быть использован в 3D печати, основанной на методе послойного наплавления. При этом выбор полимера для матрицы в сторону АСА будет предпочтительным, когда требуется повышенная атмосферостойкость, а также в условиях эксплуатации конечного изделия при повышенном фоне ультрафиолетового излучения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20248, <https://www.rscf.ru/project/22-29-20248/> и средств Администрации Томской области.

Список литературы

1. Kaushal A., Singh V. Effect of filler loading on the shielding of electromagnetic interference of reduced graphene oxide reinforced polypropylene nanocomposites prepared via a twin-screw extruder // J. of Mat. Sci.: Materials in Electronics. – 2020. – V. 31. – No. 24. – P. 22162–22170.
2. Tran H., Le T., Pejcinovic B., Brown J., Doneker R., Thompson K. Characterization of Novel Magnetically Loaded Flocked Carbon Fiber Microwave Absorber // IEEE EMC, SI & PI. – 2018. – P. 41–6.
3. Безуглов Д.А., Синявский Г.П., Черкесова Л.В., Шаламов Г.Н. Тенденции развития ферромагнитных материалов с заданными свойствами на наноуровне // Физические основы приборостроения. – 2016. – Т. 5. – № 4 (21). – С. 3-22.
4. Sun J., Huang Y., Aslani F., Ma G. Properties of a double-layer EMW-absorbing structure containing a graded nano-sized absorbent combing extruded and sprayed 3D printing // Construction and Building Materials. – 2020. – V. 261. – No. 120031.
5. Сорокин А.Е., Беляев А.А., Краев И.Д., Ларионов С.А. Исследование радиотехнических характеристик двуматричных композитов на основе темплейтов, изготовленных с помощью 3D-печати // Труды ВИАМ. – 2021. – № 10 (104). – С. 45-57.
6. Badin A.V., Dorozhkin K.V., Kuleshov G.E., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I., Dunaevskii G.E., Bilinskii K.V. Ferromagnetic resonance in hexagonal ferrite BaFe₁₂O₁₉ at the EHF frequency range // IRMMW-THz. – 2018. – No. 8510449.
7. Геринг М.О., Бадьин А.В., Кулешов Г.Е. и др. Электрофизические свойства ферритосодержащих полимерных композитов в Суб-ТГц диапазоне // сборник научных

трудов Международной научно-технической молодежной конференции / под ред. С.П. Буяковой. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 244 с.

8. Park S.H., Theilmann P., Yang K. et al. The influence of coiled nanostructure on the enhancement of dielectric constants and electromagnetic shielding efficiency in polymer composites // Applied Physical Letters. – 2010. – V. 96. – P. 043115.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ SrO-Al₂O₃-SiO₂ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Е.А. БАЛАБАНОВА, Н.Г. ТЮРНИНА, С.И. ЛОПАТИН, З.Г. ТЮРНИНА

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

E-mail: balabanova.e.a@yandex.ru

Революционный научный прогресс невозможен без фундаментальных исследований, которые способствуют расширению базы знаний. Объектом исследования является система SrO-Al₂O₃-SiO₂ (SAS) и материалы на ее основе, обладающие высокими показателями физико-химических, механических, термических и электрических характеристик. Полученные данные о ряде термодинамических характеристик позволяют предсказывать высокотемпературное поведение материалов, что является актуальной задачей.

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС) в системе SAS было синтезировано 10 образцов, составы которых лежат на секущей фазовой диаграммы системы SAS (рисунок 1), химический состав синтезированных образцов (по синтезу) представлен в таблице 1. При синтезе в качестве исходных реагентов использовали SrCO₃, Al₂O₃ и кристаллический SiO₂ марок «чда». Для гомогенизации навеска перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 минут и спрессовывалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 тонны. Спрессованные образцы спекались в муфельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1523 К в течение 12 часов. Идентификация образцов выполнялась с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3. Расшифровка кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Для контроля достижения образцами равновесия проводилось повторное прокалывание при тех же условиях.

Данные РФА свидетельствуют об образовании в образцах № 1-8 двух четко фиксируемых фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [1]. Сравнение фазового состава образцов № 1-8, синтезированных при изотермической выдержке 12 и 24 часов при температуре 1523 К, показало, что равновесие между образующимися фазами достигается за 12 часов, либо не достигается вовсе, как это происходит в образцах № 9 и 10. В образце № 10 после суточной термообработки отсутствуют признаки образования муллита, образец остается смесью кварца и корунда, как и исходная шихта. Из литературных источников известно, что образование муллита из чистых оксидов кремния и алюминия происходит при температуре 1873 К, поэтому мы считаем, что при более высокой температуре, 1900 К и выше, непосредственно в эффузионной камере масс-спектрометра происходит образование данной кристаллической фазы в образце № 10 [2]. Свидетельством тому является уменьшение величины активности

SiO₂ с 1 до 0.41 и определенная нами энтальпия реакции (13), в пределах погрешности совпадающая со справочными данными [3]. Образец № 9, содержащий 90 мол. % SrO, при хранении на воздухе взаимодействует с влагой, образуя гидроксид Sr(OH)₂, который регистрируется РФА.

Работа по исследованию парообразования и термодинамических свойств SAS выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Испарение образцов проводилось из вольфрамовой сдвоенной одностепенной камеры Кнудсена, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ±10 К. В одну из ячеек эффузионной камеры загружался изучаемый образец, а во вторую, сравнительную, попеременно карбонат стронция и оксид кремния. Ионизация молекулярного пучка проводилась методом электронной ионизации.

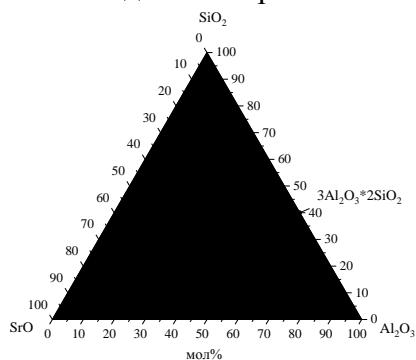


Рисунок 1 – Составы изученных образцов в системе SAS

В масс-спектрах пара над индивидуальным оксидом стронция и системой SrO-Al₂O₃-SiO₂, в температурном интервале 1950-2010 К, были зафиксированы пики ионов Sr⁺ и SiO⁺. Алюминий содержащие ионы (Al⁺, AlO⁺ и Al₂O⁺) в масс-спектрах пара над изученными образцами начинали фиксироваться при значительно более высоких температурах порядка 2250 К. Анализ масс-спектров пара над изученными образцами и величины энергий появления ионов масс-спектра свидетельствуют о том, что в температурном интервале 1950-2010 К в пар переходят SiO, а также атомарные стронций и кислород согласно уравнениям реакции (1) и (2).



Парциальные давления атомарного стронция и SiO определялись методом сравнения ионных токов по уравнениям (3) и (4):

$$p(\text{Sr}) = p_0(\text{Sr}) \frac{I(\text{Sr}^+)}{I_0(\text{Sr}^+)} \quad (3)$$

$$p(\text{SiO}) = p_0(\text{SiO}) \frac{I(\text{SiO}^+)}{I_0(\text{SiO}^+)} \quad (4)$$

Величины p₀ вычислялись по уравнениям (5) [4] и (6) [5]:

$$\log p(\text{Sr, Pa}) = -\frac{21839 \pm 547}{T} + (11.35 \pm 0.30) \quad (5)$$

$$\log p(\text{SiO, Pa}) = -\frac{24676 \pm 552}{T} + (13.07 \pm 0.01) \quad (6)$$

Парциальное давление атомарного кислорода рассчитывалось по уравнению (7):

$$p(\text{O}) = p(\text{Sr}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{Sr})}} + p(\text{SiO}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{SiO})}} \quad (7)$$

Использование сдвоенной одностепенной камеры Кнудсена позволило определить активности SrO и SiO₂ в конденсированной фазе по уравнениям (8) и (9).

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{SrO})}{p_0(\text{SrO})} = \frac{p(\text{Sr})p(\text{O})}{p_0(\text{Sr})p_0(\text{O})} = \frac{p^2(\text{Sr})}{p_0^2(\text{Sr})} \quad (8)$$

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{p(\text{SiO}_2)}{p_0(\text{SiO}_2)} = \frac{p(\text{Si})p(\text{O})}{p_0(\text{Si})p_0(\text{O})} = \frac{p^2(\text{SiO})}{p_0^2(\text{SiO})} \quad (9)$$

С целью установления температур плавления синтезированных образцов были выполнены исследования на высокотемпературном микроскопе (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН. Погрешность определения температуры составляла ± 20 К [6].

При содержании SrO в конденсированной фазе от 70 до 10 мол. % измерения интенсивностей ионных токов SiO^+ и Sr^+ проводились для области гомогенного расплава. В этом случае активность оксида алюминия рассчитывалась по уравнению Гиббса-Дюгема, уравнения (10) и (11).

$$x(\text{SrO})d\ln a(\text{SrO}) + x(\text{Al}_2\text{O}_3)d\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) + x(\text{SiO}_2)d\ln a(\text{SiO}_2) = 0 \quad (10)$$

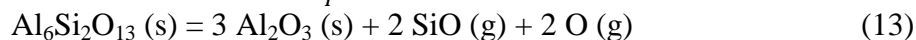
$$\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) = - \int_{\ln a^0(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SrO})}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d\ln a(\text{SrO}) - \int_{\ln a^0(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SiO}_2)}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d\ln a(\text{SiO}_2) \quad (11)$$

Таблица 1 – Значения активности компонентов конденсированной фазы, энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса при температуре 2000 К, температуры плавления образцов

Состав образца, мол. %			a_i			$-\Delta G(T)$, кДж	$-\Delta G^E(T)$, кДж	$T_{\text{пл}}$, К
SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
0	60	40	0	0.50	0.41	12.9	1.7	-
10	54	36	3.0×10^{-6}	0.25	0.30	20.3	12.6	1848
20	48	32	8.6×10^{-6}	0.13	0.16	32.3	23.6	1858
30	42	28	3.3×10^{-5}	2.2×10^{-2}	0.125	43.9	34.9	1832
40	36	24	5.1×10^{-4}	3.4×10^{-3}	6.7×10^{-2}	47.6	38.7	1815
50	30	20	1.2×10^{-3}	1.8×10^{-4}	1.4×10^{-2}	56.5	48.0	1843
60	24	16	2.0×10^{-3}	3.6×10^{-6}	8.7×10^{-3}	62.3	54.5	1929
70	18	12	0.12	2×10^{-10}	1.3×10^{-3}	65.4	58.9	1918
80	12	8	0.53	-	-	-	-	1898
90	6	4	1.00	-	-	-	-	-

Определение температурной зависимости интенсивности ионного тока SiO^+ в масс-спектре пара над образцом № 10 (муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), позволило получить уравнение зависимости парциального давления SiO от температуры (12) в температурном интервале 1871-2053 К и определить величину энтальпии реакции (13) при температуре 1995 К, равную 2108 ± 155 кДж.

$$\lg p(\text{SiO}, \text{Па}) = - \frac{27526 \pm 2046}{T} + (12.61 \pm 0.96) \quad (12)$$



Величина энтальпии реакции (13), пересчитанная на температуру 298 К составила 2143 ± 158 кДж. Значение энтальпии образования муллита из оксидов при температуре 1995 К составляет -96 ± 160 кДж/моль, а при температуре 298 К равно -20 ± 160 кДж/моль.

Авторы выражают благодарность И.Г. Поляковой за помощь в проведении РФА и обсуждении результатов, а также С.М. Шугурову за оказанную помощь при проведении исследования парообразования и термодинамических свойств.

Список литературы

1. Dear P.S., Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al₂O₃-SiO₂ // Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, 1957. 50 N 11, pp. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121
2. Техническая керамика. Балкевич В.Л. Издательство: Стройиздат. Москва. 1984. 256 с.

3. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition. J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998.
4. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Balabanova E.A. Vaporization and thermodynamic properties of the SrO-Al₂O₃ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry. // Rapid Commun. Mass Spectr. 2022. Vol. 36. e9298. doi: 10.1002/rcm.9298
5. Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Термодинамические свойства системы Al₂O₃-SiO₂ при высоких температурах. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 4. С. 434-441.
6. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф. Высокотемпературный микроскоп Вестник АН СССР. 1962. № 3 С. 46–48

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГЕОМЕТРИЕЙ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ (ТППМЭ)

С.В. БАЛАБАНОВ¹, М.М. СЫЧЕВ^{1,2}, К.С. КОШЕВАЯ^{1,2}

¹ Институт химии силикатов РАН им. Гребенщикова

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

E-mail: sergeybalabanov@yahoo.com

Трижды периодические поверхности минимальной энергии (ТППМЭ) — это класс математически заданных поверхностей с большой площадью поверхности и нулевой средней кривизной в каждой точке поверхности. Такую поверхность можно периодически воспроизводить в трех перпендикулярных направлениях [1].

В отличие от классических сотовых структур энергопоглощающие характеристики ячеистых градиентных материалов с геометрией ТППМЭ выше, а их свойства изотропны. Возможность изготовления структур с такой сложной геометрией стало возможным благодаря развитию аддитивных технологий. Дополнительное преимущество градиентных структур заключается в том, что при воздействии ударных нагрузок происходит постепенная деформация материала в направлении возрастания механических свойств. Это позволяет нивелировать высокоимпульсные ударные нагрузки, что способствует предотвращению повреждений защищаемого объекта.

В градиентных образцах варьируется один из параметров, влияющий на геометрию образца (степень заполнения пространства, параметр t , размер элементарной ячейки, степень заполнения пространства и т. д.). Например, варьирование толщины стенки позволяет изменять степень заполнения пространства, а следовательно и свойства ячеистой структуры (рисунок 1), таким образом реализуется идея о градиенте физико-механических свойств.

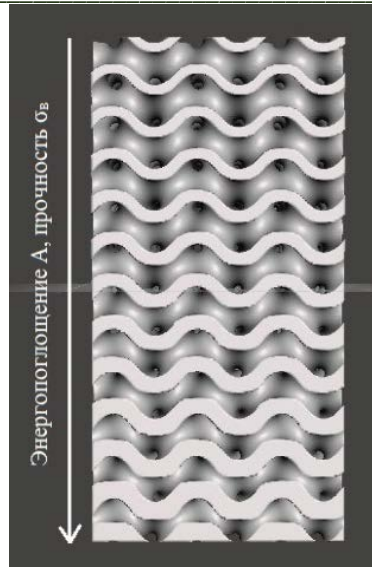


Рисунок 1 – Рендер градиентного ячеистого образца с геометрией «Гироид» с переменной толщиной стенки

В данной работе исследованы физико-механические свойства градиентных прототипов с геометрией различных трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ). По созданным 3D моделям были изготовлены 2 серии образцов, из полиамида-12 по технологии SLS (селективное лазерное спекание) 3D печати и из полилактида по технологии FDM (моделирование методом послойного наплавления материала) 3D печати. Каждый образец состоит из 54 элементарных ячеек. Габариты образцов 30x60x30 мм. Модели градиентных структур с геометрией ТППМЭ создавались путем варьирования степени заполнения пространства ячеистой структуры, степень заполнения пространства составляет $\varphi = 30-60\%$. Изменение степени заполнения пространства достигается путем изменения толщины стенки образцов.

3D печать образцов проводилась на 3D принтерах, работающих по SLS (селективное лазерное спекание) и FDM (моделирование методом послойного наплавления материала) технологиям.

В работе исследуются образцы с геометрией типа «Алмаз», «F-RD», «Гирод», «I-WP» и «Примитив Шварца». Каждый тип поверхности описывается уникальным уравнением, например, для образца с геометрией «Гироид»:

$$\cos(x)\sin(y) + \cos(y)\sin(z) + \cos(z)\sin(x) = 0 \quad (1)$$

Использование градиентной геометрии в ячеистых материалах с геометрией ТППМЭ позволяет получить амортизаторы удара однократного действия с линейным уплотнением. Такие амортизаторы обладают особенностью несвойственной для классических конструкционных и энергопоглощающих материалов, они обладают двумя линейными участками на деформационной кривой, что обусловлено их геометрией (рисунок 2).

В результате проведенных испытаний на сжатие получены кривые нагружения (деформационные кривые) образцов (рисунок 2). В соответствии с требованиями ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002).

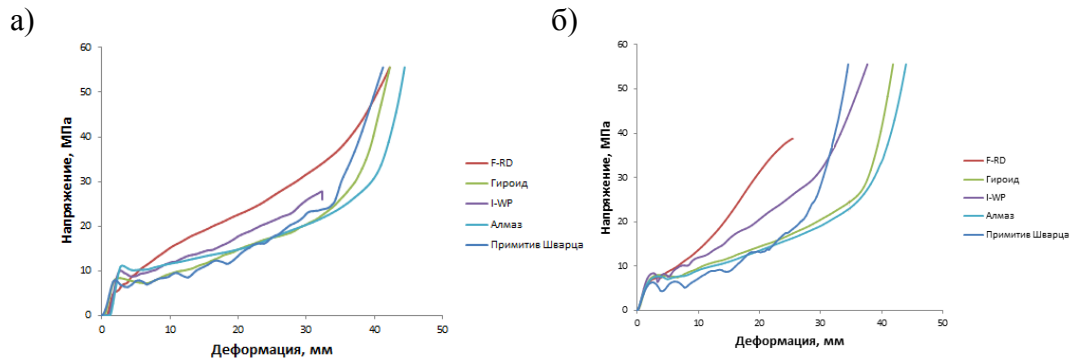


Рисунок 2 – Деформационные кривые градиентных образцов а) изготовленные по FDM технологии б) изготовленные по SLS технологии

Анализ деформационных кривых градиентных структур указывает на уникальные эксплуатационные свойства градиентных ячеистых материалов, которых невозможно добиться, используя классические неградиентные материалы. Благодаря особой геометрии градиентные ячеистые материалы сочетают в себе высокую пластичность с высоким сопротивлением пластической деформации, что обычно является противоречием в требованиях. Видно, что на участке уплотнительно-пластической деформации с ростом деформации напряжение в градиентных ячеистых материалах с геометрией ТППМЭ линейно растет, в отличие от классических ячеистых материалов. Обычно для характеристики линейного участка упругой деформации используется модуль Юнга E , по аналогии для характеристики линейного участка уплотнительно-пластической деформации можно использовать модуль E_p .

Благодаря применению градиентной структуры в материалах с ТППМЭ геометрией получены композитные материалы с уникальными физико-механическими характеристиками.

Для оценки перспективности использования градиентных материалов в качестве амортизаторов удара определены их энергопоглощающие свойства.

Энергия поглощения удара (A) [2]:

$$A = \int_0^{\varepsilon_{max}} \sigma d\varepsilon, \quad (2)$$

где ε_{max} – максимальная деформация образца до полного сжатия структуры (до границы III участка деформационной кривой).

Для оценки энергопоглощающих свойств материалов используют характеристику A_{30} - энергопоглощение при 30% деформации ($\varepsilon_{max}=30\%$) (таблица 1).

Таблица 1 – Ранжирование градиентных образцов по энергопоглощению при 30% деформации

	SLS				FDM			
	Тип топологии	A_{30} , МДж/м ³	Модуль Юнга E , МПа	E_p , МПа	Тип топологии	A_{30} , МДж/м ³	Модуль Юнга E , МПа	E_p , МПа
1	F-RD	22.72	195.3	71.7	F-RD	18.10	270.3	54.3
2	I-WP	16.90	230.1	39	I-WP	15.30	275	25
3	Гироид	11.70	215.2	27	Гироид	12.45	272	19.4
4	Алмаз Шварца	11.10	213.2	24.6	Алмаз Шварца	13.60	285.3	23
5	Примитив Шварца	11.06	190	22	Примитив Шварца	11.88	266	23

Методом SLS и FDM 3D-печати получены градиентные образцы с геометрией ТППМЭ. В результате испытаний выявлены высокие энергопоглощающие свойства градиентных изделий с ТППМЭ топологией. Градиентные ячеистые материалы с геометрией ТППМЭ продемонстрировали высокие энергопоглощающие характеристики, но наибольшим энергопоглощением при 30% деформации обладают: «I-WP» (15.30 МДж/м³ для полилактида, 16.90 МДж/м³ для полиамида) и «F-RD» (18.10 МДж/м³ для полилактида, 22.72 МДж/м³ для полиамида). Высокое энергопоглощение достигается благодаря оптимальному соотношению «деформация-нагрузка». За счет постепенного увеличения прочности в каждом последующем слое, данные ячеистые материалы позволяют погасить высокоимпульсные ударные нагрузки более эффективно. По сравнению с неградиентными ячеистыми материалами, градиентные ячеистые материалы демонстрируют более высокое энергопоглощение. Благодаря использованию градиентных ячеистых материалов с геометрией ТППМЭ, возможно добиться более высоких энергопоглощающих свойств для энергопоглотителей однократного действия, что делает данные материалы перспективными для внедрения в промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-73-10171.

Список литературы

1. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов/ Пер. с англ. к.х.н. Л.П. Мезенцевой под ред. В.Я. Шевченко, В.Е. Дмитриенко. М.: ФИЗМАНАЛИТ, 2010. с. 264.
2. Марков В.А., Пусев В.И., Селиванов В.В. «Вопросы применения высокопористых металлов и сотовых конструкций для защиты от ударноволновых нагрузок» // Вопросы оборонной техники. № 7-8. 2012. С.54-62.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА

В.А. АНДРЮЩЕНКО¹, Е.В. БОЙКО¹, С.З. САХАПОВ¹, Д.В. СМОВЖ¹

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

E-mail: science.email@gmail.com

Керамические материалы на основе Al_2O_3 активно применяются в современной промышленности в качестве конструкционных материалов, обладающих целым рядом уникальных свойств, таких как: твердость, высокая механическая прочность, термостойкость, изоляционные свойства, химическая инертность [1]. Данные свойства позволяют использовать наночастицы Al_2O_3 , например, в качестве матрицы носителя [2] или активного компонента катализатора [3], а также дисперсной фазы различных наножидкостей [4]. В настоящее время существуют различные методы синтеза наночастиц Al_2O_3 , к ним можно отнести: пиролиз в пламени, плазменные методы, лазерная абляция, взрыв проволоки, методы растворной химии, окисление в сверхкритической воде и др. [5]. Однако, наибольшей простотой и потенциалом масштабирования обладает метод синтеза наночастиц в графитовой дуге [6]. Основными направлениями развития данного метода являются задачи по селективному синтезу наночастиц с заданными размерами и структурой.

В представляемой работе для синтеза наночастиц оксида алюминия применяется плазменно-дуговая технология. При этом процесс синтеза наночастиц состоит из двух этапов: синтез алюминий-углеродного материала и его последующий отжиг в кислородсодержащей атмосфере. В данном случае отжиг используется для удаления углеродной матрицы, что

позволяет синтезировать полые наночастицы оксида алюминия. Получаемые наночастицы особенно важны для различных каталитических приложений, так как обладают значительными удельными поверхностями на единицу массы. Эксперименты по синтезу полых наночастиц Al_2O_3 различного размера были проведены на установке дугового синтеза наноматериалов. Описание параметров установки приведено в работе [6]. Синтез углерод-алюминиевых наночастиц проводился в среде гелия при напряжении и токе разряда 20 В и 100 А, соответственно. Давление изменялось в диапазоне от 3 до 48 Торр, что позволило синтезировать наночастицы различного размера. Далее, синтезированный материал отжигался на воздухе при температуре 1223 К в течение 2 часов. Анализ размеров получаемых материалов проводился методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Распределение частиц по размеру, полученное путем обработки ПЭМ изображений, приведено на рисунке 1.

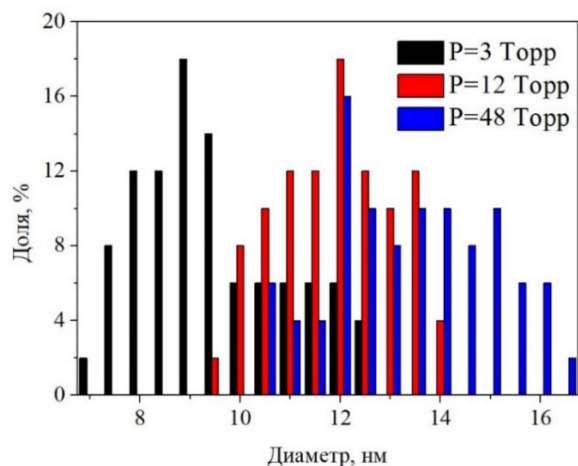


Рисунок 1 – Распределения по размерам наночастиц Al_2O_3 , синтезированных при различных давлениях буферного газа

Значения на гистограмме определялись по обработке изображений нескольких сотен частиц.

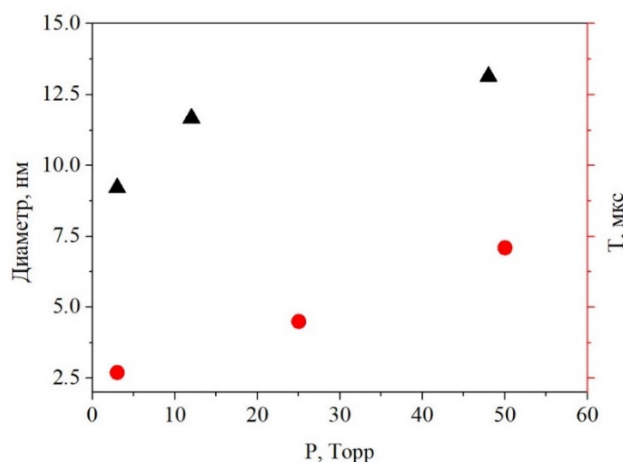


Рисунок 2 – Диаметры наночастиц Al_2O_3 , синтезированных при различных давлениях буферного газа, а также соответствующие времена пребывания, распыляемого углерод-алюминиевого пара при температуре выше 1600 К

При анализе полученных гистограмм определялись средние значения диаметров наночастиц Al_2O_3 , полученные при различных давлениях. Соответствующие результаты представлены на рисунке 2.

Одним из наиболее важных научных вопросов является выяснение механизма формирования полых наночастиц оксида алюминия. Для этого экспериментальные

исследования были дополнены соответствующими теоретическими и численными моделями. Непосредственно было исследовано распределение температуры в рабочей камере при горении дугового разряда в зависимости от давления гелия. При соответствующих условиях проводилось моделирование веерной струи, формирующейся при распылении алюминий-графитового анода в дуговом разряде. Расчет проводился на основе модели [7]. Сопоставление температурных профилей, полученных термопарными измерениями в эксперименте, и при моделировании приведено на рисунке 3.

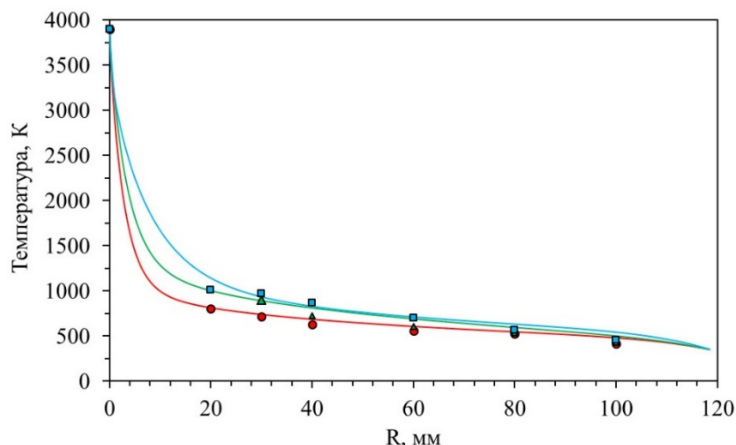


Рисунок 3 – Радиальное распределение температур. Квадратные маркеры соответствуют экспериментальным данным при давлении гелия $P = 48$ Торр, треугольные $P = 25$ Торр, окружности $P = 3$ Торр. Сплошная синяя линия соответствует моделированию при $P = 48$ Торр, зеленая $P = 25$ Торр, красная $P = 3$ Торр

Таким образом, достигнуто хорошее согласование, что подтверждает применимость реализованной численной модели. При моделировании также вычислялось время пребывания алюминий-углеродного пара в различных температурных диапазонах. При давлениях, наблюдаемых в экспериментальной установке пары алюминия начинают активно конденсироваться при температуре примерно равной 1600 К. Соответственно, до достижения паром соответствующих температур активно конденсируются лишь углеродные пары. Рассчитанные времена охлаждения пара до температур порядка 1600 К при различных давлениях представлены на рисунке 2.

На основе полученных данных можно предложить следующий механизм синтеза полых наночастиц Al_2O_3 . Так, на первой стадии плазменного синтеза происходит атомарное распыление алюминия и последующая совместная конденсация углерода и алюминия. Однако, большее время пребывания при температурах, превышающих 1600 К, позволяет сформироваться углеродным каркасам большего размера. Соответственно при увеличении давления увеличивается размер углеродных наночастиц. При меньших температурах алюминий начинает активно осаждаться на сформированные углеродные наночастицы при этом алюминий частично или полностью карбидизуется. Далее при отжиге в кислородсодержащей атмосфере происходит окисление углерода с поверхности агломератов, что приводит к уменьшению их размера и увеличению концентрации алюминия в поверхностных слоях частицы. Одновременно идет процесс окисления алюминия и протекает реакция превращения карбида алюминия в оксид. Данный процесс происходит до тех пор, пока не образуется плотный каркас из оксида алюминия. Дальнейший процесс окисления углерода идет за счет диффузии кислорода внутрь частицы и вывода продуктов окисления наружу наночастицы.

В результате проведенных исследований получены режимы синтеза наночастиц Al_2O_3 сложной структуры, типа полые сферы и нанотрубки, методом электродугового распыления с последующей кальцинацией материала в воздушной атмосфере. Показано, что кинетика

формирования сажи оказывает влияние на морфологию наноструктур, полученных при отжиге в кислородсодержащей атмосфере. Полученные полые наноструктуры Al_2O_3 могут быть использованы для создания керамических материалов с новыми свойствами.

Благодарности: Работы по изготовлению дуговой разрядной установки, синтезу материалов, а также численные расчеты поддержаны РФФИ, проект No. 18-19-00213 П. Измерения проводились при поддержке бюджетного проекта ИТ СО РАН No.122020200256-6. Авторы благодарят ЦКП ВТАН НГУ за проведение измерений на научном оборудовании.

Список литературы

1. Abyzov A.M. Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3 // Refractories and industrial ceramics. – 2019. – V. 60. – №. 1. – P. 24-32.
2. Trueba M., Trasatti S.P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects // European journal of inorganic chemistry. – 2005. – V. 2005. – №. 17. – P. 3393-3403.
3. Keshavarz A.R., Rezaei M., Yaripour F. Nanocrystalline gamma-alumina: A highly active catalyst for dimethyl ether synthesis // Powder Technology. – 2010. – V. 199. – №. 2. – P. 176-179.
4. Sridhara V., Satapathy L. N. Al_2O_3 -based nanofluids: a review // Nanoscale research letters. – 2011. – V. 6. – №. 1. – P. 1-16.
5. Ziva A.Z. et al. Recent progress on the production of aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticles: A review // Mechanical Engineering for Society and Industry. – 2021. – V. 1. – №. 2. – P. 54-77.
6. Smovzh D.V. et al. Morphology of aluminium oxide nanostructures after calcination of arc discharge Al-C soot // Ceramics international. – 2015. – V. 41. – №. 7. – P. 8814-8819.
7. Kundrapu M., Keidar M. Numerical simulation of carbon arc discharge for nanoparticle synthesis // Physics of Plasmas. – 2012. – V. 19, № 7. – P. 073510.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СПЛАВАХ

А.А. БУРЦЕВ, В.В. ИОНИН, В.А. МИХАЛЕВСКИЙ, Н.Н. ЕЛИСЕЕВ

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал ФНИЦ

«Кристаллография и фотоника» РАН

E-mail: murrkiss2009@yandex.ru

Обратимое переключение материала между аморфным и кристаллическим состояниями и его применение для хранения данных восходит к 1960-м годам, к химическим и металлургическим исследованиям порогового переключения в неупорядоченных структурах [1]. Овшинский был пионером в области создания устройств на основе халькогенидных фазоизменяемых материалов (ФИМ) в 1960-х годах [2]. В последние десятилетия наблюдается тенденция исследования халькогенидных ФИМ и переход от практического применения в оптических устройствах хранения данных к электронной памяти на основе ФИМ из-за их скорости переключения, энергоэффективности, и масштабируемости [3]. Для большинства приложений идеальный ФИМ должен обеспечивать переключение фаз с высокой скоростью и низким энергопотреблением, большое количество циклов переключения, долгосрочную термическую стабильность аморфной фазы и большой оптический / электрический контраст между двумя фазами. Наиболее высокую скорость кристаллизации демонстрируют соединения Sb-Te. Однако легирующие примеси, такие как

Ge, In или Ag, способствуют стабильной аморфизации и, следовательно, условиям многократных переключений посредством фазовых переходов [4]. Следовательно, при выборе материала необходимо учитывать компромисс между стабильностью и скоростью изменения фазы. Наиболее оптимальный с точки зрения скорости переключения и стабильности фазовых состояний материал Ge-Sb-Te (GST) уже нашел широкое применение в устройствах оптической и электронной памяти, оптических фильтрах и поглотителях, а также нейроморфных устройствах [5, 6].

Интересной задачей являлось найти материал с наиболее высоким коэффициентом оптического качества ($\Delta n/\Delta k$), Святой Грааль оптики. GST, легированный селеном (GSST), обладает беспрецедентной широкополосной оптической прозрачностью и исключительно большим коэффициентом оптического качества почти во всем инфракрасном спектре [7]. Таким образом, этот материал представляет собой новый класс ФИМ, в котором фазовый переход вызывает только модуляцию показателя преломления без сопутствующих потерь, связанных с изменением коэффициента экстинкции.

Полное понимание механизма переключения, обязательное как для фундаментальных знаний, так и для технологических приложений, еще не достигнуто. Важно отметить, что происхождение оптического и электрофизического контраста в ФИМ отличается от контраста в ковалентных полупроводниках (например, Si и GaAs), в которых локальное расположение атомов остается неизменным, а контраст возникает в первую очередь из-за размытия электронных состояний и образования «хвостовых» состояний в запрещенной зоне [8]. В ФИМ контраст обусловлен изменением локального расположения атомов, при котором координация Ge переключается между октаэдрическими (в кристаллической фазе) и тетраэдрическими (в аморфной фазе) состояниями, что связывают с большой плотностью собственных вакансий [9] и резонансные химические связи [10]. Другими важными свойствами, обеспечивающими контраст в ФИМ, являются атомные связи r-типа и количество валентных электронов (4 и более) [11].

В работе представлены результаты комплексного исследования температурной динамики удельного электрического сопротивления и коэффициента оптического пропускания, энтальпии фазовых переходов, структуры и спектров КРС образцов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_4\text{Te}_1$ (GSST), полученных методом вакуумного термического напыления. Удельное электрическое сопротивление тонких пленок GST и GSST измерялось в двухзондовой схеме с помощью универсального автоматизированного двухканального вольтметра со встроенным импульсным источником питания. Для исследования температурной зависимости коэффициента пропускания при процессе кристаллизации цифровым осциллографом регистрировался уровень выходного сигнала с InGaAs фотодетектора, соответствующий интенсивности проходящего через образец непрерывного излучения. Исследования термокинетических свойств образцов проводили методом синхронного термического анализа – термогравиметрии (ТГ) – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование изменения структуры образцов тонких пленок, осуществлялось методом рентгеновской дифракции (XRD) на рентгеновском порошковом дифрактометре (CuK α - излучение) в дифракционной области $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$. Для этого перед каждым измерением образцы выдерживали в течение 30 секунд при заданной температуре в специально оборудованной камере с терморегулятором и проточной атмосферой аргона.

Фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое с интенсивной образцов GSST проходил с интенсивной перекристаллизацией ввиду высокой термической стабильности аморфной фазы. Показано, что скачкообразное изменение удельного электросопротивления для тонкопленочного GST составило 5 порядков, а для GSST эта величина достигала 6 порядков, изменение относительного оптического пропускания достигало почти 100%. Температурные области с максимальными значениями производных

удельного сопротивления и оптического пропускания хорошо согласуются с температурами кристаллизации (фазовых переходов), определяемыми методом ДСК [12].

Список литературы

1. Pryor R.W., Schwartz B.B., Ovshinsky S.R. Disorder and Order in the Solid State. – Springer US, 1988. – 261 p.
2. Ovshinsky S.R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures //Physical Review Letters. 1968. – V.21. – №.20. – P.1450.
3. Terao M., Morikawa T., Ohta T. Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art //Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 48. – №. 8R. – С. 080001.
4. Lee B.S. et al. Nanoscale nuclei in phase change materials: Origin of different crystallization mechanisms of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and AgInSbTe //Journal of Applied Physics. – 2014. – Т. 115. – №. 6. – С. 063506.
5. Guo P., Sarangan A. M., Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators //Applied sciences. 2019. – V.9. №.3. – P.530.
6. Zhang W. Mazzarello R., Wuttig M., et al. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing //Nature Reviews Materials. 2019. – V.4. №.3. – P.150-168.
7. Wang H. et al. The phase change memory features high-temperature characteristic based on Ge-Sb-Se-Te alloys //Materials Letters. – 2019. – Т. 254. – С. 182-185.
8. Abdollahramezani S. et al. Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials //Nanophotonics. – 2020. – Т. 9. – №. 5. – С. 1189-1241.
9. Kolobov A.V., Tominaga J. Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2012. 287 p.
10. Shportko K. et al. Resonant bonding in crystalline phase-change materials //Nature materials. – 2008. – Т. 7. – №. 8. – С. 653-658.
11. Meinders E.R., Mijiritskii A.V., Van Pieterse L., et al. Optical data storage: Phase-change media and recording. – Springer Science & Business Media, Berlin, 2006. – 184 p.
12. Burtsev A. A. et al. Physical properties' temperature dynamics of GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_4\text{Te}_1$ phase change materials //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – Т. 150. – С. 106907.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ «Al-C», ПОЛУЧЕННОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ В ПАВ-СОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

Д.А.БУЛАТНИКОВ, Л.Д. ЯГУДИН, Д.А.ПОПОВ

Институт физической химии и электрохимии ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина

E-mail: bulatnikov.dm.a.@gmail.com

Композиционные порошки состава «Al-C» нашли широкое практическое применение в таких отраслях промышленности, как машиностроение, порошковая металлургия, специальная химия и другие в качестве наполнителя для энергонасыщенных материалов. Одним из наиболее доступных методов получения таких систем является механообработка в планетарно-центробежных мельницах. Основной сложностью при механообработке

порошковых смесей на основе Al является вероятность возгорания смеси в процессе помола, избежать которого возможно за счет использования агентов контроля процесса [1,2].

Перспективной средой для мокрого помола порошков на основе Al являются органические поверхностно-инактивные жидкости, такие, как гексан [3]. Однако, как показано в [4] такое измельчение приводит к стимулированию холодной сварки частиц, агрегированию порошков. Кроме того, полученные в такой среде порошковые композиции состава «Al-C» обладают повышенной окислительной активностью в кислородсодержащих средах, что побуждает к поиску подходящих защитных покрытий для активированных частиц, что в свою очередь вынуждает вводить дополнительную технологическую стадию процесса – модифицирование.

Таким образом, актуальными задачами в области обеспечения технологичности процесса получения порошковой композиции состава «Al-C» являются:

1. Подавление нежелательной «холодной сварки» в процессе помола;
2. Обеспечение частиц противоокислительной защитой в кислородсодержащих средах

В нашей работе мы предлагаем метод, позволяющий избежать дополнительной технологической стадии – модифицирования активированных частиц порошковой композиции за счет получения защитного покрытия непосредственно в процессе помола. Этого удалось достичь за счет введения в состав размольной среды поверхностно-активного вещества (в нашем случае SPAN-80), облегчающего диспергирование обрабатываемых материалов, замедляя тем самым процесс «холодной сварки» и молекул парафина, в сочетании с которыми ПАВ активно адсорбируются на поверхности активированных частиц, формируя на них защитный слой [5].

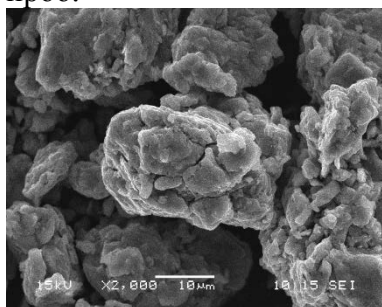
В таблице ниже приведена рецептура механохимического синтеза системы состава «Al-C»

Таблица 1 – Рецептура механохимического синтеза системы «Al-C»

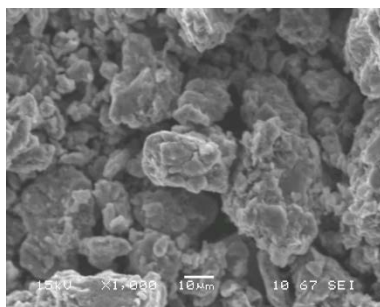
Состав системы	$m_{п.з.}$, Г	$m_{ш.з.}$, Г	$m_{ш.з.}/m_{п.з.}$	τ , мин	Среда механоактивации
«Al-C»	130	1560	12	15	гексан-SPAN-80-парафин
				30	
				45	
				60	

Примечание: $m_{п.з.}$ – масса порошковой загрузки; $m_{ш.з.}$ – масса шаровой загрузки; τ – продолжительность помола

На рисунках ниже представлены электронные микрофотографии полученных порошковых проб.

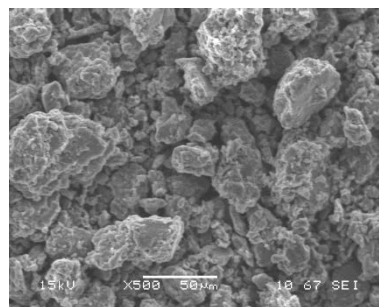


x2000



x1000

(a)



x500

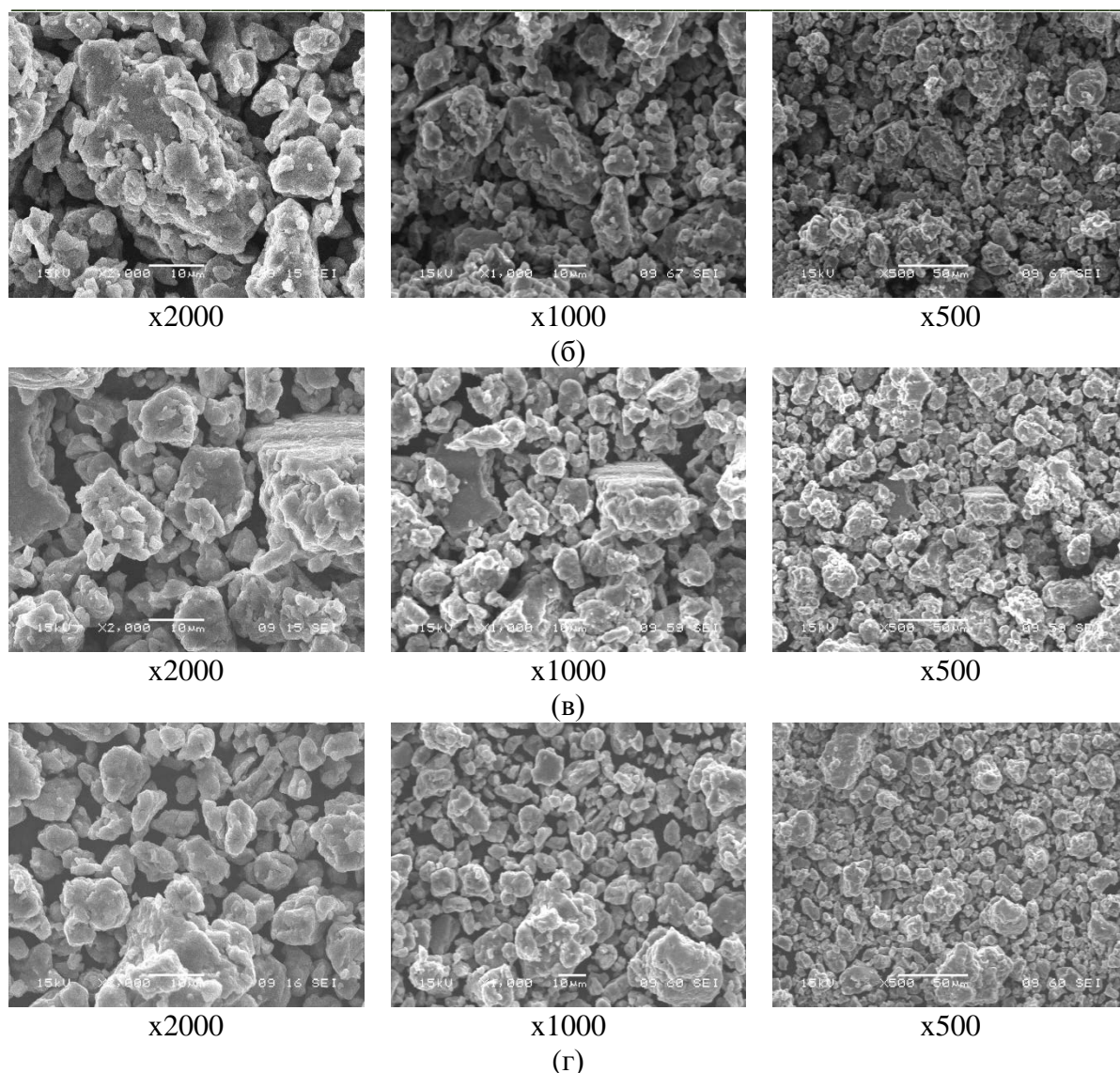


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии проб композиционного порошка состава «Al-C», полученного при синтезе продолжительностью 15 (а), 30 (б), 45 (в) и 60 (г) минут

За счет введения в состав размольной среды молекул ПАВ по мере увеличения продолжительности механообработки наблюдается гомогенизация состава и уменьшение количества вытянутых частиц пластиноподобной формы (рисунок 1а). На рисунке 5г наблюдается образование объемных композиционных частиц близких к сферическим. Исходя из данных РЭМ, представленных на рисунке 1, можно сделать вывод, что введение в состав размольной среды молекул ПАВ позволяет подавить процесс «холодной сварки» и достичь равновесия в системе «сварка-дробление». Кроме того, установлено, что механообработка в среде, содержащей парафин и ПАВ, приводит к образованию системы «С-парафин», равномерно покрывающей частицы алюминия непосредственно в процессе помола.

Список литературы

1. Jiang Yu, Brandon W. McMahon, Jerry A. Boatz, and Scott L. Anderson Aluminum Nanoparticle Production by Acetonitrile-Assisted Milling: Effects of Liquid- vs Vapor-Phase Milling and of Milling Method on Particle Size and Surface Chemistry // The Journal of Physical Chemistry. – 2016. – Vol. 120. – № 35. – P. 19493-19904.

- Othman A. R., Sardarinejad A., Masrom A. K. Effect of milling parameters on mechanical alloying of aluminum powders // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2015. – Vol. 74. – №. 1-4. – P. 1319-1332.
- Dreizin E. L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – P. 11789-11809.
- Малкин А. И., Алиев А. Д., Ключев В. А. и др. Влияние состава технологической среды на структурно-морфологические характеристики композиционных порошков системы Al-2B // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, № 4. – С. 451–455.
- Попов Д. А., Булатников Д. А., Ягудин Л. Д. Влияние ПАВ-содержащей размольной среды на структурно-морфологические характеристики и кинетику окисления композиционного порошка «алюминий-бор»: Труды Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения»). – Москва, 2021. Т. 1. – С. 171.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ИЗНОС ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ УВЕЛИЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОДИФИКАТОРОВ И ИХ ТИПА

Л.Г.ВАЛЮЖЕНИЧ¹, А.А.КОНДРАТЮК¹, Н.З.МАДАМИНОВ²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Андижанский машиностроительный институт, Узбекистан

E-mail: lgv1@tpu.ru

Введение. Предъявляемые к современным материалам требования обладать определенными заданными свойствами, в связи со специфическими условиями эксплуатации, заставляет материаловедов искать пути решения возникающих проблем.

В частности, перспективным является замена традиционных материалов на композиционные, с формированием у них на этапе производства определенных заданных характеристик [1].

В данной работе приведены результаты исследований износа в условиях сухого абразивного трения ряда полимерных композиционных материалов (ПКМ), созданных авторами на базе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

В качестве модификаторов – наполнителей использовались дисперсные частицы со следующей средней размерностью: порошок нитрида бора 20 мкм, диоксида циркония 10 нм и меди 50 мкм, а также углеродные волокна, полученные путем пиролиза с последующей механоактивацией, диаметром 4 нм и длиной до 20 нм. В данном случае исходным материалом служило природное органическое сырье – мох сфагнум.

Экспериментальная часть. ПКМ изготавливались по единой технологии, включающей в себя подготовку сырьевой композиции путем дезинтеграции и смешивания компонентов, с последующим их формованием методом горячего прессования по заданному температурному режиму [3]. Дезинтеграцию проводили при частоте $20 \cdot 10^3$ Гц на установке «Мельница – активатор 2SL», а смешивание на «Смесителе 2.0.» в течении 90 минут.

В дальнейшем, из полученных модельных заготовок путем механической обработки изготавливались образцы, подвергавшиеся износу на установке «ИИП – 1», где в качестве абразивного материала использовался порошок оксида алюминия, дисперсностью от 40 до 125 мкм в количестве 96%.

В ходе экспериментальных исследований, длительностью 90 минут, образцы периодически взвешивались на электронно – оптических весах, с точностью $\pm 0,05$ мг, и, по результатам экспериментов были построены зависимости представленные, на рисунке 1.

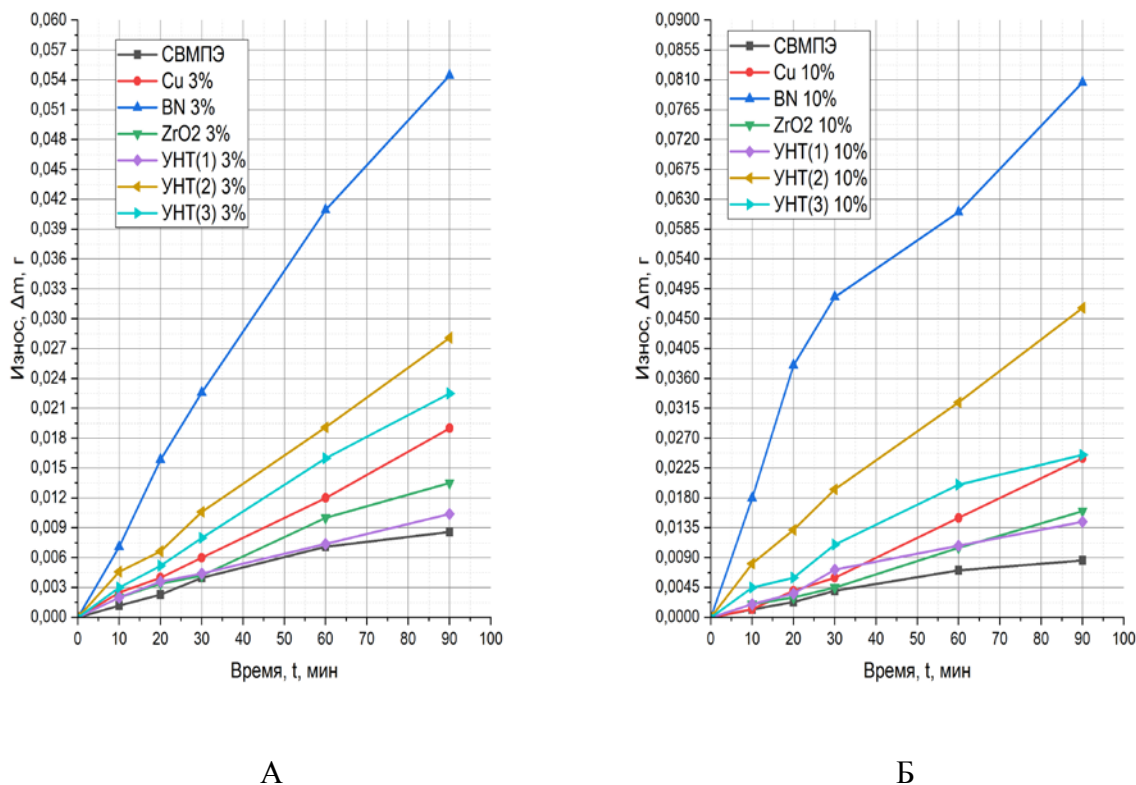


Рисунок 1 – Сводные графики износа ПКМ с содержанием различных наполнителей А) 3% Б) 10%

Следует отметить, что одновременно был проведен комплекс механических испытаний, включающих в себя исследование на растяжение образцов, полученных из вышеупомянутых материалов. Результаты показали довольно значительное увеличение прочностных характеристик данных ПКМ при незначительном (до 3 – 5%) увеличении содержания наполнителей. Кроме этого отмечено уменьшение износа у ПКМ содержащих УНТ(1), УНТ(3), и диоксид циркония в данных пределах. Это говорит о многофакторном влиянии наполнителей на механические и триботехнические свойства композитов [4,5].

Большинство литературных источников при проведении оценки влияния изменения количества модификаторов в ПКМ обращают внимание на количества ограничивающееся величиной порядка 3 – 5%. Поэтому нами специально были изготовлены композиции с количеством наполнителей – модификаторов до 25% включительно, и проведены исследования свойств полученных ПКМ.

Из сравнительного анализа определено, что наиболее износостойкими являются ПКМ на основе СВМПЭ с введением волокнистого модификатора УНТ(1) и дисперсного диоксида циркония. Следует отметить, что соотношение абсолютных величин износа у ПКМ с одинаковым количеством как дисперсных, так и волокнистых наполнителей изменяются примерно в 2 раза. Полученные нами экспериментальные данные по износу вышеперечисленных ПКМ могут быть рекомендованы для использования конструкторами при проектировании новых приборов и оборудования.

Список литературы

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. Пособие – 3-е испр. Изд. / под ред. А.А. Берлина – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 560 с., ил.
2. Андреева И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности/И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко. Л., Химия, 1982. – 76 с.
3. Vitske, R.E., Kondratyuk, A.A., Nesterenko, V.P. Influence of filling agent quantity on characteristics of polymeric composites: Key Engineering Materials 685, с. 548 – 552, 2016.
4. Вицке Р. Э. , Кондратюк А. А. Отработка технологии изготовления армированных композитов // Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений: сборник трудов всероссийской школы- семинара с международным участием, Томск, 9-11 Июня 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 240-244.
5. Кондратюк А.А, Матренин С.В., Недосекова О.Ю. //Изв. Вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, №9/3 – с. 98 – 102.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ (Zr, Hf, Nb)C

ВАН ДАКУНЬ¹, А.Г.БУРЛАЧЕНКО², Е.С.ДЕДОВА^{1,2}, С.П.БУЯКОВА^{1,2}

¹ Томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: lanyuyan1993@gmail.com

Введение

Многокомпонентные энтропийные керамические материалы являются одними из наиболее перспективных новых материалов благодаря своим превосходным физическим, химическим и механическим свойствам [1-3]. Известно, что структура и свойства материалов в значительной мере определяются методом получения. Обычно, для получения монофазных керамических многокомпонентных материалов применяют различные технологические процессы (включая горячее прессование и искровое плазменное спекание) [3]. Однако на сегодняшний день недостаточно информации о влиянии методов получения на структуру и фазовые превращения многокомпонентных керамик. Целью данной работы является исследование фазового состава, микроструктуры и свойств многокомпонентной керамики, полученной горячим прессованием и искровым плазменным спеканием.

Материалы и методики

В качестве исходных компонент для получения керамических материалов (Zr, Hf, Nb)C использовали порошки карбидов циркония, гафния и ниобия в эквимолярном соотношении компонентов. Фазовый состав исходных карбидов HfC, ZrC, TiC был представлен кубической модификацией. Приготовление порошковых смесей с их одновременной активацией производилось в планетарной мельнице-активаторе типа АГО в среде аргона в течение 3 минут. Образцы керамики были получены электроискровым плазменным спеканием порошковой смеси при температуре 1900 °С в атмосфере аргона и горячим прессованием порошковой смеси при температуре 2000 °С в атмосфере аргона соответственно. Исследования фазового состава и параметров кристаллической структуры производились методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре типа ДРОН с фильтрованным Cu-K α излучением. Съемка производилась по точкам с шагом 0,05° и экспозицией 5 сек в угловом диапазоне $2\theta = 20 \square 100$ градусов. Индексирование

рентгенограмм и фазового состава осуществлялось с помощью программного обеспечения «Repex» и «Match!». Микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе «Vega Tescan». Оценка пористость образцов, средних размеров частиц порошков и пор осуществлялась методом случайных секущих по микрофотографиям.

Исследование микроструктуры многокомпонентной керамики

На рисунке 1 приведены рентгенограммы керамики $(Zr, Hf, Nb)C$, полученной различными методами. Видно, что на рентгенограммах регистрируется основной набор рефлексов кубической гранецентрированной решетки, характеризующий твердый раствор $(Zr, Hf, Nb)C$. Кроме этого на дифрактограмме присутствуют слабые рефлексы оксида циркония, находящиеся в моноклинной и кубической модификациях. При этом в зависимости от метода получения содержание оксидной фазы изменялось. Так, содержание ZrO_2 составило 2 % и 4 % в керамиках, полученных горячим прессованием и искровым плазменным спеканием соответственно.

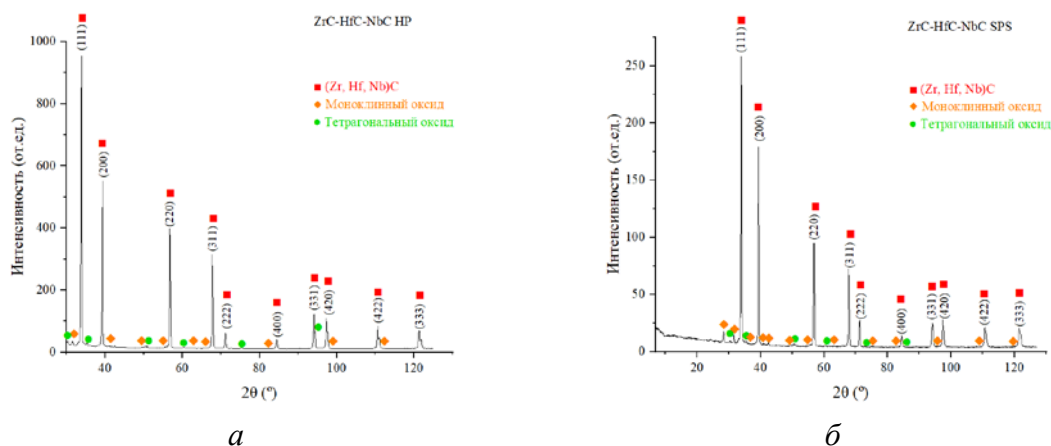


Рисунок 1 – Рентгенограммы керамики $(Zr, Hf, Nb)C$, полученной а) горячим прессованием, б) искровым плазменным спеканием

В таблице 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа исходных карбидов и керамики $(Zr, Hf, Nb)C$. Видно, что карбиды переходных металлов и полученные керамические материалы имели одинаковую кристаллическую решетку – ГЦК структуру по типу каменной соли. Кроме того, видно, что параметры решеток твердых растворов, полученных различным методами, были сопоставимы. Таким образом, метод получения не оказал значительного влияния на фазовый состав полученных материалов.

Таблица 1 – Результаты рентгеноструктурного анализа керамики

Материал	Фаза	D , нм	ε	a , нм
HfC	ГЦК	90	0,25	0,458
NbC	ГЦК	90	0,20	0,446
ZrC	ГЦК	55	0,62	0,469
$(Zr, Hf, Nb)C$	HP	85	0,21	0,4599
$(Zr, Hf, Nb)C$	SPS	80	0,46	0,4595

На рисунке 2 приведены полученные изображения микроструктуры керамики $(Zr, Hf, Nb)C$, полученной различными методами. Видно, что на поверхности излома трехкомпонентной энтропийной керамики $(Zr, Hf, Nb)C$, полученной горячим прессованием, наблюдаются достаточно крупные зерна, $\langle d \rangle = 8,8 \pm 0,3$ мкм, и поры, расположенные преимущественно по границам зерен, рисунок 2, а. Распределение зерен по размерам исследуемых порошков носило унимодалный характер. На поверхности керамики $(Zr, Hf, Nb)C$, полученной методом искрового плазменного спекания, различимы зерна

разных размеров. Средний размер мелких зерен составил $0,7 \pm 0,02$ мкм, и крупных – $4,2 \pm 0,1$ мкм, рисунок 2, б. Пористость, определенная методом случайных секущих, керамики, полученной горячим прессованием, составила $\theta = 15 \%$, средний размер пор $\langle d \rangle = 1,4 \pm 0,06$ мкм. Для керамики (Zr, Hf, Nb)C, полученной методом искрового плазменного спекания, пористость составила 39 % со средним размером пор $\langle d \rangle = 1,1 \pm 0,02$ мкм.

Таким образом, керамика, полученная искровым плазменным спеканием, обладала меньшей пористостью и меньшим значением размеров зерен по сравнению с керамикой, полученной горячим прессованием.

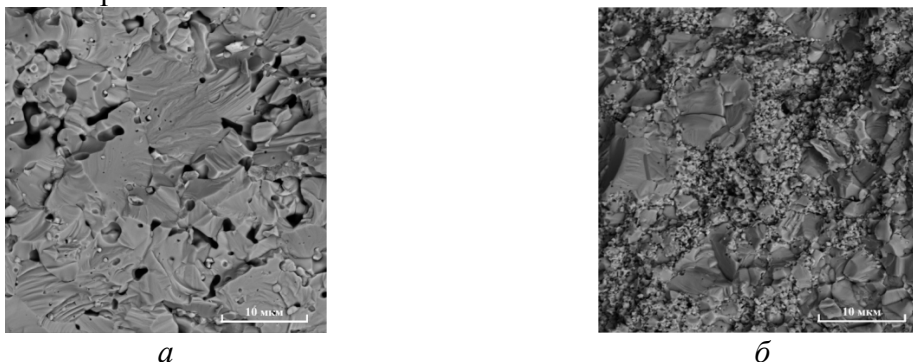


Рисунок 2 – РЭМ-изображения микроструктуры керамики (Zr, Hf, Nb)C, полученной а) горячим прессованием, б) искровым плазменным спеканием

Твердость и модуль упругости многокомпонентной керамики (Zr, Hf, Nb)C, полученной методом искрового плазменного спекания, составили $35 \pm 2,1$ ГПа и 700 ± 33 ГПа соответственно. Трещиностойкость керамики, определенная по суммарной длине трещин от отпечатка индентора по формуле Нихаро-Морена, составила $5,8 \pm 1,2$ МПа·м^{1/2}. Для керамики (Zr, Hf, Nb)C, полученной горячим прессованием, твердость была равна $26 \pm 1,5$ ГПа, а модуль Юнга составил 555 ± 27 ГПа, трещиностойкость составила $4 \pm 0,9$ МПа·м^{1/2}.

Заключение

В ходе выполнения работы получены керамические твердые растворы (Zr, Hf, Nb)C горячим прессованием при температуре 2000 °С и искровым плазменным спеканием при температуре 1900 °С. Исследованы структурно-фазовое состояние и механические свойства синтезированных материалов. Установлено, что фазовый состав керамики (Zr, Hf, Nb)C был представлен кубической фазой и не зависел от метода получения. Однако содержание оксидных примесей изменялось при различных методах. Так, содержание оксидной фазы в керамики, полученной горячим прессованием, составило 2%, а в керамики, синтезированной искровым плазменным спеканием, было равно 4%.

Керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, характеризовалась более мелкозернистой структурой и, как следствие, наибольшими механическими свойствами по сравнению с аналогичными характеристиками керамики, полученной горячим прессованием.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009

Список литературы

1. Jiangsu Province Ceramics Research Institute. The new favorite of ceramics: high-entropy ceramics. DZll. 03.07.2020.
2. Yeh J. W., Chen S. K. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Т. 6. – №. 5. – P. 299-303.
3. Zhang R. Z., Reece M. J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Т. 7. – №. 39. – P. 22148-22162.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

И.А. ВАРЬЯН^{1,2}, А.А. ПОПОВ^{1,2}

¹Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

² Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

Пластиковые отходы во всех формах наносят вред природе и живым существам. Из полимеров могут выделяться токсичные вещества, вызывающие гибель растений и животных как на суше, так и в воде, а также вызывающие заболевания у людей. Накапливаясь в больших количествах, пластиковые отходы представляют угрозу для целых экосистем, особенно вблизи водоемов и рек, а также в водах морей и океанов. Загрязнение пластиком также наносит ущерб экономике - рыбная промышленность несет значительные убытки, строительство очистных сооружений и разработка методов переработки пластика требуют значительных финансовых вложений. Кроме того, страдает и туристическая индустрия, поскольку свалки пластиковых бытовых отходов вблизи зон отдыха не только непривлекательны, но и могут быть источником неприятных запахов и токсичных испарений. [2].

Отделение полимерных материалов от почвы или других загрязняющих веществ является трудоемким и энергоемким процессом. Поэтому не всегда возможно использовать эти материалы в переработке [3]. По мнению ряда экспертов [4], радикальным решением этой проблемы является создание полимеров, способных подвергаться биodeградации после эксплуатации в соответствующих условиях с образованием нетоксичных для растений углекислого газа и воды [5].

Биоразлагаемые полимеры - это материалы с регулируемым сроком службы. Такие полимеры самопроизвольно разлагаются в результате естественных микробиологических и химических процессов [6]. Термин "биоразлагаемый" обычно используется для обозначения полимера, разрушение или ухудшение его прежних качеств может быть вызвано, по крайней мере частично, биологической системой [7]. Как правило, биodeградация полимера инициируется не биологическими процессами, а поглощением полимером тепла или света, механическим повреждением, химическими реакциями, диффузией компонентов окружающей среды в материал и т.д., что в конечном итоге может привести к деградации материала и усилению воздействия микроорганизмов [8].

Способность полимеров разлагаться и поглощаться микроорганизмами зависит от ряда их характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, структура его молекул, разветвление макроцепи (наличие и природа боковых групп) и супрамолекулярная структура [9]. Полимеры с аморфной супрамолекулярной структурой всегда менее устойчивы к биodeградации, чем кристаллические. Устойчивость полимерных материалов к действию микроорганизмов зависит также от пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов и других технологических добавок, входящих в их состав, а также от того, в какой степени эти вещества могут быть источником углерода, азота и других биогенных элементов для микроорганизмов [10]. Известно, что неорганические компоненты (силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты) не поддерживают рост микроорганизмов [11].

Биоразлагаемые полимеры были разработаны несколько десятилетий назад, но их полномасштабное коммерческое применение шло очень медленно. Это объяснялось тем, что они, как правило, были более дорогими и обладали менее стабильными физическими свойствами, чем традиционные пластмассы [12]. Новые крупномасштабные производственные системы снижают затраты на производство биоразлагаемых полимеров, в то время как передовые технологии полимеризации и смешивания делают эти материалы более прочными и долговечными [13].

Объектами исследования были композиции из полиэтилена низкой плотности марки 15803-020 (ПЭНП) с натуральным каучуком (10-50 масс. %) SVR 3L, произведенные во Вьетнаме.

Композиции ПЭНП с НК готовили на лабораторном роторном смесителе типа Brabender. Общий вес образца составил 25 граммов. Процесс смешивания проводили при температуре 140°C в атмосфере аргона. При частоте вращения ротора 15 об/мин измельченный каучук загружали в смесительную камеру, через 2 минуты добавляли полиэтиленовые гранулы, скорость вращения валков увеличивали до 45 об/мин и продолжали перемешивание в течение 10 минут. После смешивания смеси удаляли из смесительной камеры и охлаждали до комнатной температуры.

В работе показано влияние добавки природного происхождения натурального каучука на структуру и свойства синтетического полиолефина ПЭ. ПЭ и НК представляют собой термодинамически сложную систему из двух полимеров: кристаллического и аморфного, что существенно влияет на свойства и формирование надмолекулярной структуры композитов. Установлено, что натуральный каучук существенно не снижает физико-механические характеристики композитов, однако позволяет получать биоразлагаемые пленочные материалы. Биодegradация достигается за счет повышения гидрофильности материала, что позволяет микромицетам эффективно заселять поверхность, иницируя процесс биодegradации при компостировании в почву. НК также является основой для более активного развития микробиоты на поверхности композита. В работе было подтверждено, что биодegradация происходит не только в фазе NR, но и в фазе PE из-за уменьшения длины полиэтиленовых пластинок. Этот аспект работы будет проверен с помощью метода хроматографии с проникновением гель-геля для оценки фактического изменения молекулярной массы образцов. Пленочным материалам принадлежит первое место среди полимерных изделий сельскохозяйственного назначения. Значительный интерес к использованию мульчирующих пленок с целью уничтожения сорняков, сохранения влаги, удобрений, обеспечения лучшей микросреды для растений и защиты от неблагоприятных климатических условий, привел к быстрому росту рынка сельско-хозяйственной пластиковой пленки и проблеме переработки тонн накопленных отходов сельскохозяйственного пластика. Сегодня эта работа открывает перспективы для создания биоразлагаемых пленочных материалов для сельского хозяйства, упаковки, упаковки и других областей легкой промышленности.

Работа выполнена при поддержке РФФ проект № 22-73-0038.

Список литературы

1. Bras J., Hassan M. L., Bruzesse C., Hassan E.A., El-Wakil N.A., Dufresne A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites, *Industrial Crops and Products* 32, 627-633, (2010) doi:10.1016/j.indcrop.2010.07.018
2. Pichaiyut S., Nakason C., Wisunthorn S. Biodegradability and thermal properties of novel natural rubber/linear low density polyethylene/thermoplastic starch ternary blends, *Journal of Polymers and the Environment* 26, 2855–2866 (2018) doi:10.1007/s10924-017-1174-3
3. Zhao X., Venoor V., Koelling K., Cornish K., Vodovotz Y. Bio-based blends from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and natural rubber for packaging applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 47334 (2019) doi: 10.1002/app.47334
4. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.-P., Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Progress in Polymer Science* 37, 1552-1596 (2012) doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003

5. Ammala A., Bateman S., Dean K., Petinakis E., Sangwan P., Wong S., Yuan Q., Yu L., Patrick C., Leong K.H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins, *Progress in Polymer Science* 36, 1015-1049 (2011) doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002
6. Dautova A.N., Yanov V.V., Alekseev E.I., Zenitova L.A. Biodegradable polymer composite materials using natural rubber, *Butlerov Communications (In Rus.)* 52, 56-73 (2017) <https://butlerov.com/stat/reports/details.asp?lang=ru&id=28591>
7. Takiyama E., Fujimaki T. In: *Biodegradable Plastics and Polymers*. Y. Doi, K. Fukuda, editors. Volume 12. Elsevier; Amsterdam, The Netherlands: 1994. p. 150.
8. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. Polyolefins, a success story, *Polymers* 9, 185 (2017) doi:10.3390/polym9060185
9. Jia M.Z. Biodegradable plastics: Breaking down the facts. Production, composition and environmental impact. Greenpeace East Asia (2020) <https://www.greenpeace.org/static/planet4-eastasia-stateless/84075f56-biodegradable-plastics-report.pdf>
10. Auras R., Harte B., Selke S. An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience* 4, 835–864 (2004) doi: 10.1002/mabi.200400043
11. Mastalygina, E., Varyan, I., Kolesnikova, N., Gonzalez M.I.C., Popov A. Effect of Natural Rubber in Polyethylene Composites on Morphology, Mechanical Properties and Biodegradability. *Polymers* 2020, 12, 437. <https://doi.org/10.3390/polym12020437>.
12. Bhoopathi R., Ramesh M., Deepa C. Fabrication and property evaluation of banana-hemp-glass fiber reinforced composites, *Procedia Engineering* 97, 2032-2041 (2014) doi:10.1016/j.proeng.2014.12.446
13. Varyan I.A., Mastalygina E.E., Kolesnikova N.N., and Anatoly A. Popov. Impact of natural rubber on biological fouling and degradation of polyethylene composites, *AIP Conference Proceedings* 1981, 020119 (2018) doi:10.1063/1.5045981

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕТВЕЙ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Bi-Te-Se И Bi-Sb-Te, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОМ CuO

И.А. ВОЛОЩУК¹, Д.Ю. ТЕРЕХОВ¹

¹ Национальный исследовательский институт «Московский институт электронной техники»
E-mail: voliriand@gmail.com

В последние годы термоэлектричество является одной из наиболее активно развивающихся областей науки и техники. Одна из причин такого повышенного интереса связана с возможностью термоэлектрических генераторов напрямую преобразовывать тепло, в том числе отработанное, в электрическую энергию, что полезно для энергосбережения и экологии. Особый интерес представляет разработка гибких термоэлектрических генераторов (ТЭГ), так как использование таких ТЭГ может стать как серьезным дополнением, так и альтернативой батареям, используемым сегодня в портативной микроэлектронике. К основным достоинствам гибких ТЭГ можно отнести способность принимать требуемую форму в определенных пределах, возможность формировать модули произвольных размеров, которые легко встраиваются в одежду, легче, тоньше и портативнее, чем классические ТЭГ на основе объемных материалов. Перечисленные характеристики позволяют использовать такие устройства на теплообменниках с развитой поверхностью, например, для преобразования тепла живого организма, включая тело человека, которое выделяет в среднем от 100 до 400 Вт тепловой энергии в зависимости от физической активности.

Наиболее перспективной технологией формирования гибких ТЭГ является технология гибких толстопленочных ТЭГ, а именно метод трафаретной печати из суспензий, преимуществами которого являются относительная дешевизна, простота и возможность изготовления ТЭГ неограниченных размеров. К существенным недостаткам данной технологии можно отнести низкую электропроводность получаемого материала, а также неотработанность технологии.

Для решения проблемы улучшения электропроводности материалов, формируемых из суспензий, при сохранении низкой теплопроводности, в данной работе предлагается введение высокопроводящей добавки (нанопорошка оксида меди) в суспензию на основе низкотемпературных термоэлектрических материалов (ТЭМ) при ее изготовлении. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния введения нанопорошка оксида меди на электрофизические свойства ветвей термоэлементов на основе твердых растворов Bi-Te-Se и Bi-Sb-Te, изготовленных методом трафаретной печати из суспензий.

Экспериментальные образцы были изготовлены из низкотемпературных термоэлектрических материалов: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (n-типа) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (p-типа). Для получения термоэлектрической суспензии термоэлектрический материал измельчали до порошкообразного состояния, после чего смешивали со связующим (водным щелочным раствором силиката натрия) и нанопорошком оксида меди. В таблице 1 приведен состав суспензий в зависимости от количества введенной легирующей примеси.

Образцы формировали методом трафаретной печати через маску из нержавеющей стали с геометрическим размером окна $5 \times 10 \times 0,6 \text{ мм}^3$, после чего подвергали сушке при комнатной температуре в течение 24 часов. Для исследования электрофизических свойств полученных образцов формировали электрические контакты методом электрохимического осаждения. В качестве осаждаемых материалов использовались Ni и Cu, в качестве диффузионно-барьерного слоя использовался Ni.

Таблица 1 – Состав суспензии на основе порошков ТЭМ с введением легирующей добавки

Содержание	Легирующая добавка	Термоэлектрический материал	Связующее
масс.%	0,1%	84,9%	15,0%
м, г.	0,0002	0,1698	0,0300
масс.%	0,5%	84,5%	15,0%
м, г.	0,0010	0,1690	0,0300
масс.%	1,0%	84,0%	15,0%
м, г.	0,0020	0,1680	0,0300
масс.%	2,0%	83,0%	15,0%
м, г.	0,0040	0,1660	0,0300

Перед исследованием электрофизических и термоэлектрических параметров, изготовленные образцы были подвергнуты двухступенчатому отжигу: 4 часа при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ и 15 минут при $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследование электрофизических параметров проводилось на аппаратно-программном комплексе, позволяющем создавать необходимый перепад температуры на холодном и горячем концах термоэлементов. Нагрев исследуемых ветвей термоэлементов проводился в температурном диапазоне от 10 до $130 \text{ }^\circ\text{C}$ с перепадом температуры $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследования температурных зависимостей электропроводности ветвей термоэлементов, изготовленных из легированных суспензий, представлены на рисунке 1.

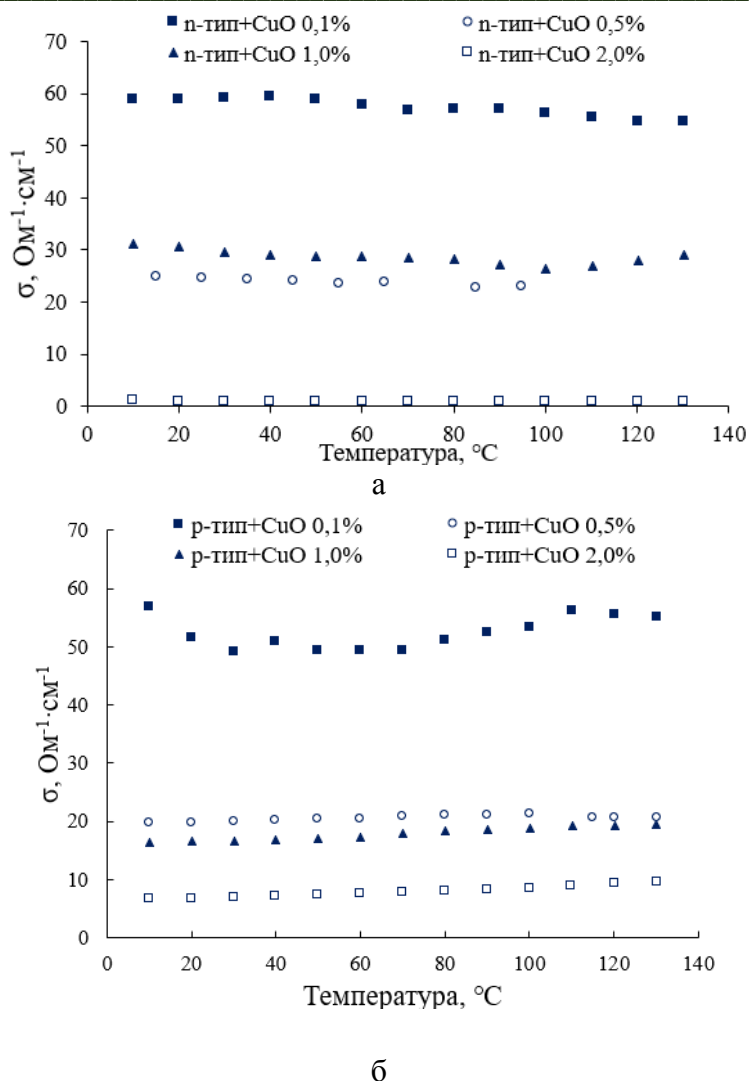


Рисунок 1 – Температурные зависимости электропроводности ветвей термоэлементов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, легированных нанопорошком CuO: а) n-типа, б) p-типа

Результаты исследования показали, что в случае введения нанопорошка оксида меди наилучшей электропроводностью для ветвей обоих типов проводимости обладали образцы, полученные из суспензии с концентрацией добавки 0,1%. Стоит отметить, что для всех использованных суспензий зависимости в исследуемом температурном диапазоне близки к линейным. В таблице 2 представлено сравнение значений электропроводности для легированных и нелегированных суспензий, результаты для которых были получены ранее [1].

Таблица 2 – Сравнение значений электропроводности ветвей термоэлементов, сформированных из суспензий на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в зависимости от легирования

Тип суспензии	Электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	
	n-тип	p-тип
Нелегированная суспензия [1]	14,28	20,00
Суспензия с нанопорошком CuO	58,27	50,97

Результаты сравнения значений электропроводности показали, что ветви термоэлементов, изготовленные из суспензий на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (n-тип) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (p-тип), легированные 0,1 % нанопорошка оксида меди, обладают более высокой

электропроводностью в сравнении с образцами, изготовленными из нелегированной суспензии: для n-типа она выше в 4 раза, для p-типа – в 2,5 раза, что положительно скажется на термоэлектрической добротности материала.

Разработка, синтез и исследование термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ (p-типа) и $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ (n-типа), используемых для разработки и изготовления суспензий, выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00312). Разработка технологии изготовления, изготовление и исследование гибких ТЭГ из суспензий выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10231).

Список литературы

1. Voloshchuk I.A., Terekhov D.Yu. Investigation of the Electrical Contact to the Thermoelectric Legs Fabricated by Screen-printing Method// 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconRus). - 2021.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ФОРМУ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАТОВ С РАЗНЫМ РИСУНКОМ ЗАПОЛНЕНИЯ ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ МЕТОДОМ FDM 3D ПЕЧАТИ

А.О.ВОРОБЬЕВ¹, А.С.ГОГОЛЕВ¹, В.М.БУЗНИК², Е.Н.БОЛЬБАСОВ^{1,3}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

²Томский государственный университет,

³Институт оптики атмосферы им. академика В.Е. Зуева СО РАН

E-mail: aov4@tpu.ru

Современная стратегия хирургического вмешательства для лечения онкологических патологий предполагает удаление опухоли и окружающих тканей с их последующим замещением персонифицированными имплантатом, обеспечивающим не только полноценный функциональный, но и высокий эстетический результат хирургического вмешательства [1].

Сегодня 3D печать становится важным инструментом создания эффективных имплантатов, благодаря доступности технологического оборудования, высокой производительности, низкой стоимости печати и высокому пространственному разрешению. Трехмерные структуры, изготовленные методом 3D печати, активно используются в качестве имплантатов способных полностью повторять размеры и форму области дефекта, соответствуя индивидуальным особенностям пациента.

Согласно исследованиям отечественных и зарубежных авторов [2], [3] было установлено, что в условиях повышенных температур и давления при кристаллизации сополимеров винилиденфторида увеличивается содержание электрически активной полярной β -фазой. Поскольку технология FDM 3D печати позволяет сразу получать трехмерные структуры с полярной β -фазой [4], кристаллизация имплантата при высоких температурах и давлении потенциально должна способствовать увеличению β -фазы. Дизайн микроархитектуры рисунка заполнения имплантата, является важным параметром для достижения желаемого набора физических, механических и биологических свойств [5]. Однако, дополнительная кристаллизация под давлением, вероятно, может привести к изменению кристаллической

структуры имплантата изготовленного из сополимера ВДФ-ТеФЭ, изменению формы и формированию токсичных соединений.

В работе представлены результаты исследований, полимерного материала - сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ), для изготовления индивидуальных имплантатов методом 3D печати по технологии послойного наплавления (FDM). Исследовано влияние процесса кристаллизации под давлением на кристаллическую структуру, геометрические размеры и цитотоксичность имплантата. Рентгенограммы и термограммы дифференциальной сканирующей имплантатов индивидуальных имплантатов до и после кристаллизации, представлены на рисунке 1. Установлено, что кристаллизация приводит к увеличению размеров кристаллитов электрически активной (сегнетоэлектрической) кристаллической фазы в сополимере ВДФ-ТеФЭ, из которого изготовлен имплантат, но не вызывает значительных изменений формы имплантата, сохраняя его высокую функциональность рисунок 2.

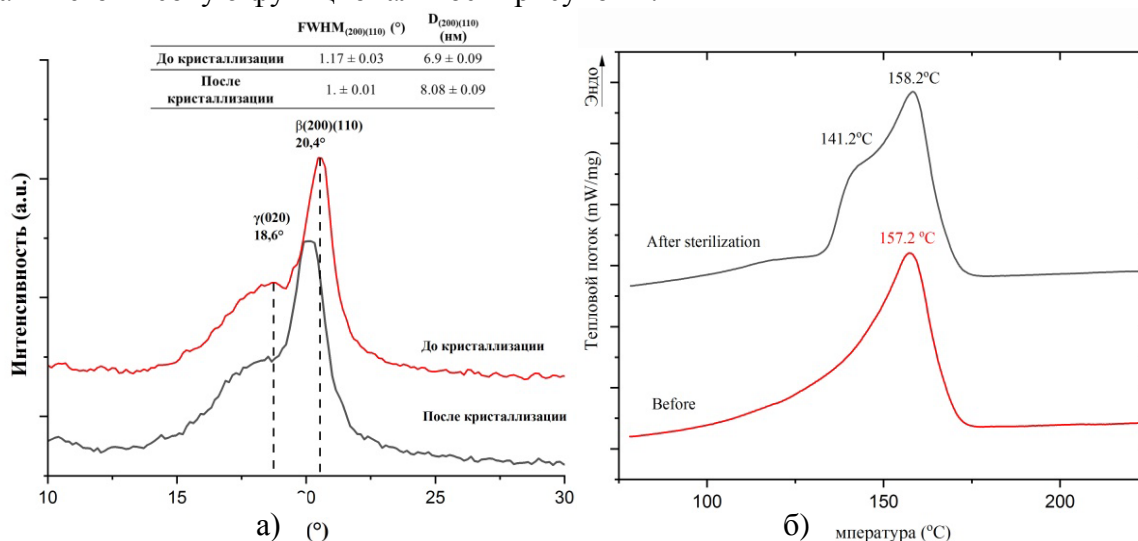


Рисунок 1 – а) Рентгенограммы имплантатов, изготовленных из сополимера ВДФ-ТеФЭ методом 3D печати до и после кристаллизации; б) термограммы ДСК имплантатов до и после кристаллизации

На рисунке 2 представлены изображения индивидуального имплантата глазницы в зависимости от рисунка заполнения (рисунок 2 а) и профили соответствующих сечений на плоскости XYZ (рисунок 2 б,в,г) полученные методом КТ до и после кристаллизации имплантата. Серая масса в белом контуре – профили сечений имплантата до кристаллизации. Красный контур – профили сечений имплантата после кристаллизации.

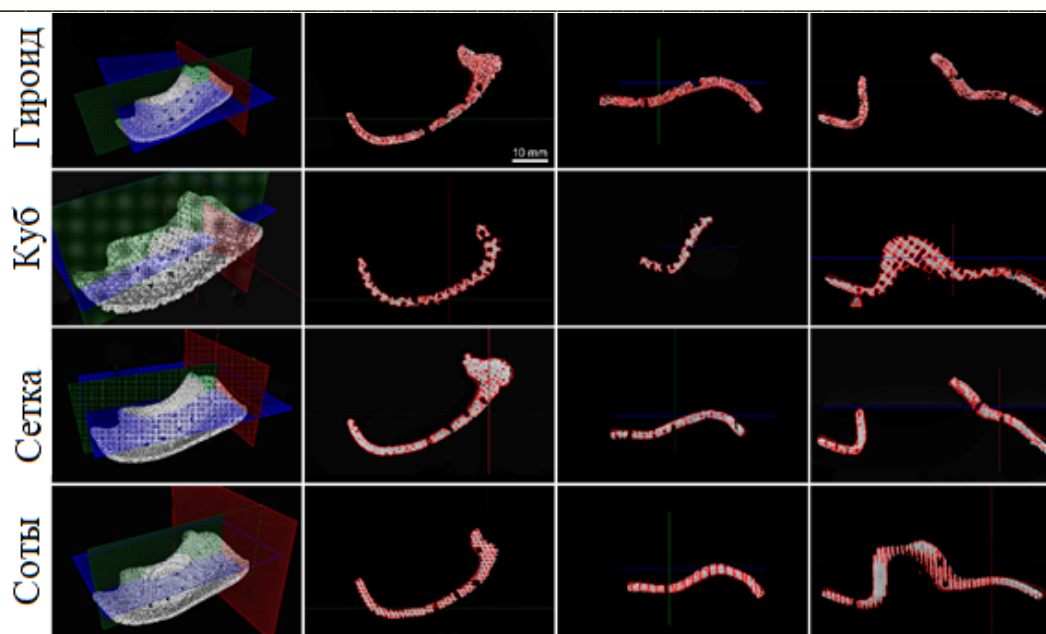


Рисунок 2 – Изображения индивидуального имплантата глазницы полученное методом КТ:
 а) –КТ изображение индивидуального имплантата глазницы, полученного методом 3D печати; Сечения имплантата для оценки изменения формы после кристаллизации в плоскостях: б) – XOY, в) – YOX, г) –XOZ

Исследование индивидуальных имплантатов глазницы методом КТ продемонстрировали, что процесс стерилизации влияет на форму имплантата, однако наблюдаемые изменения формы не являются существенными. Отклонение формы имплантата после кристаллизации от исходных параметров, достигают максимальных значений по периферии имплантата, при этом в центральной части имплантата изменения минимальны. Наибольшей деформации подвержен имплантат с рисунком заполнения типа кубический, так регистрируемые отклонение формы имплантата после стерилизации от исходных параметров, достигают максимальных значений по периферии имплантата: слева – до 1 мм и справа до 1.7 мм соответственно. При этом в центральной части имплантата изменения минимальны. Максимальное значение отклонение формы имплантата от начальной составляет порядка 0,2 мм. Под воздействием пара под давлением в процессе кристаллизации меньше всего деформируется имплантат с рисунком заполнения типа гироид, так как регистрируемые отклонение формы имплантата после кристаллизации от исходных параметров, достигают максимальных значений по периферии имплантата: слева – до 0.8 мм и справа до 1.1 мм соответственно. При этом в центральной части имплантата изменения минимальны. Максимальное значение отклонение формы имплантата от начальной составляет порядка 1.1 мм.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований номер проекта 20-03-00171.

Список литературы

1. Кульбакин Д.Е. и др. Выбор реконструктивного материала для восстановления костных дефектов челюстно-лицевой области в онкологической практике // Голова и шея. 2018. № 6. С 64–69.

2. Li Y. et al. Polymorphic Extended-Chain and Folded-Chain Crystals in Poly(vinylidene fluoride) Achieved by Combination of High Pressure and Ion-Dipole Interaction // *Macromolecules*. 2015. Vol. 48. № 23. PP. 8565–8573.
3. Kochervinskii V.V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it // *Russian Chemical Reviews*. 1996. Vol. 65. № 10.
4. Akimchenko I. O. et al. One-step production of 3D printed ferroelectric polymer forms using fused deposition modeling // *Applied Physics Letters*. 2021. Vol. 119. № 20.
5. Zadpoor A.A., Malda J. Additive Manufacturing of Biomaterials, Tissues, and Organs // *Ann Biomed Eng*. 2017. № 45, C 1–11.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПАУНД ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МУЛЬЧИРУЮЩЕЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Н.В. ГАЛКИНА¹, В.Д. НАЗАРОВА¹, Е.В. ПЕРУШКИНА¹, Р.Р. СПИРИДОНОВА¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: galkinatasha@yandex.ru

Мульчирование почвы - специальный агротехнический прием, который активно используется на протяжении нескольких десятков лет для повышения урожайности. Он позволяет уменьшить фактические затраты труда на процесс прополки, сохранения влаги и поддержание необходимого теплового режима при росте растений [1].

Существуют различные технологии мульчирования, однако на сегодняшний день пластиковая мульча является одним из наиболее популярных материалов. Это укрывные материалы на основе крупнотоннажных пластиков, таких как полиэтилен, пропилен. Недостатком таких материалов является неспособность разлагаться в условиях окружающей среды, накопление в почве и токсичность продуктов их ассимиляции.

В конце вегетации такая пластиковая пленка требует удаления. Во время уборочных работ существуют трудности обеспечения ее полного сбора без остатков, в результате при ее ежегодном использовании при выполнении агротехнических работ поверхность поля постепенно превращается в смесь мульчи с почвой.

В качестве альтернативы традиционной пластиковой мульче были разработаны оксодеградируемые пластики для производства пленки. Композиции данного типа не являются полностью биodeградируемыми, так как биологическому разрушению подвергается только природная составляющая. В результате после уборки урожая данный тип мульчи также остается в почве, но уже в виде микропластика. Накопление пластика на территориях интенсивного сельского хозяйства – это экологическая проблема, которая вызывает беспокойство [2].

Указанных недостатков лишены биологически разрушаемые мульчирующие пленки, так как они не требуют утилизации и полностью разлагаются в почве в течение сельскохозяйственного сезона, превращаясь в удобрение.

На сегодняшний день многие потребители обеспокоены экологической ситуацией и делают осознанный выбор в пользу экологически безопасной продукции. Цель настоящей научной работы - получение полностью биоразлагаемой полимерной пленкообразующей композиции на основе крахмала и его производных и разработка импортозамещающего компаунда для производства мульчирующей пленки для сельского хозяйства, как достойной альтернативы импортным аналогам. Поэтому разрабатываемый продукт будет не только

решать заявленные для него требования, но и получит актуальность и востребованность на рынке.

Для получения пленок на основе крахмала и его производных необходимо было установить характеристики аналогичных пленочных промышленных материалов. В качестве эталонного промышленного образца были выбраны пленки на основе компаунда Ecovio® производства фирмы BASF Societas Europaea, которые представляют собой образцы: 1 – ненаполненный белого цвета и 2 – саженая наполненный черного цвета. Однако на момент проведения эксперимента, природа и свойства данных пленок были неизвестны. Поэтому в первом этапе работы стояла задача расшифровать природу полимера и изучить свойства имеющихся материалов. Как видно из рисунка 1 ИК-спектры образцов идентичны друг другу, что говорит о том, что основным полимер у обоих образцов одной природы.

На ИК-спектрах отчетливо видны: валентные колебания ν СН в группе CH_3 : 2944 см^{-1} (симметричные колебания) и 2996 см^{-1} (асимметричные колебания); 1768 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$), и валентные колебания кислорода (в группе $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), которым соответствует ряд полос в диапазоне от 1091 см^{-1} до 1211 см^{-1} . Данные, представленные на рисунке 1, соответствуют данным из литературы [3], которые принадлежат полилактиду. Таким образом, основным материалом пленок, представленных для исследования, является полилактид.

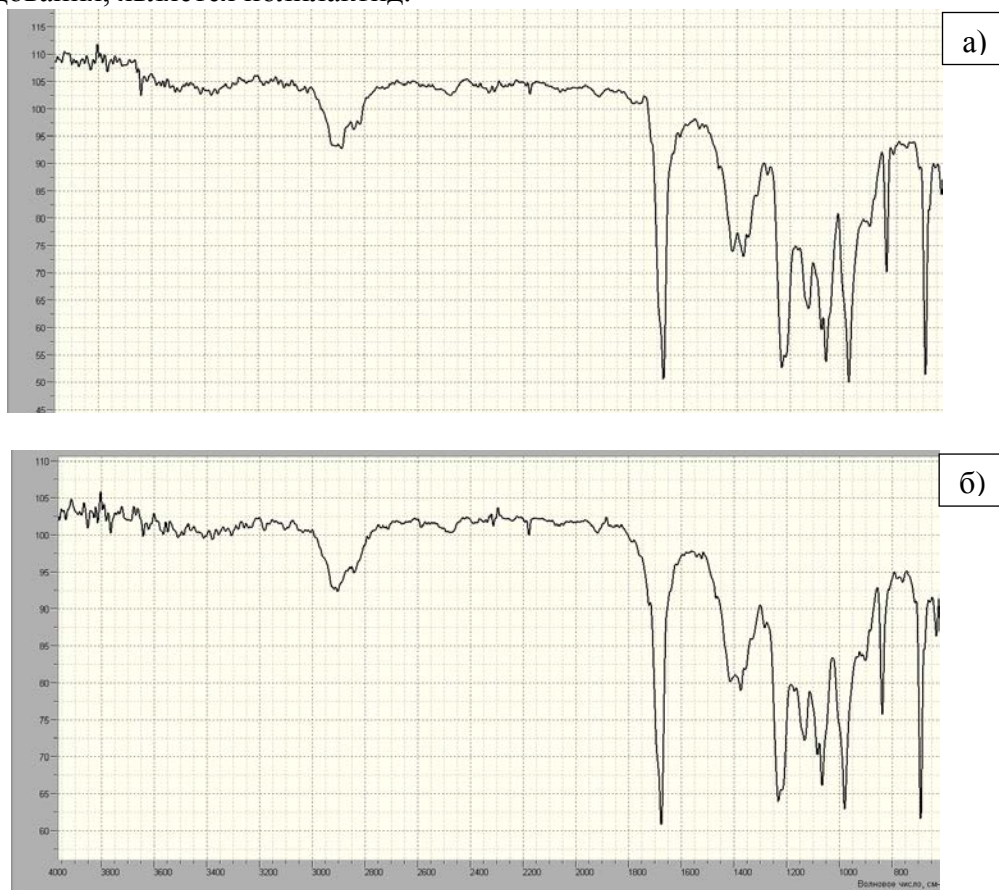


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов пленки на основе компаунда BASF: а) ненаполненный; б) саженая наполненный

В рамках научной работы был синтезирован лабораторный образец пленки на основе продуктов переработки крахмала, и проведены сравнительные исследования по оценке биоразлагаемости синтезированного образца и пленок на основе композита фирмы BASF белого и черного цвета.

Тестирование биологического разложения образцов проводили методом имитации естественных почвенных условий. Образцы плёнок поместили на поверхность почвы определенного биохимического состава и инкубировали при постоянной температуре (20-23°C) в условиях повышенной влажности (влажность почвы 50-65%). Биодеструкцию образцов оценивали по внешнему виду до и после инкубирования на почве.

Для проведения исследований использовали почвогрунт марки Питательный универсальный, состав которого сбалансирован по питательным веществам. Почвогрунт полностью готов к применению, используется без разбавления, обладает достаточной влагоемкостью и воздухопроницаемостью. Массовая доля питательных веществ в почвогрунте: общий азот – 50-150 мг/100 г, фосфор – 100-250 мг/100 г, калий – 150-300 мг/100 г, органическое вещество - не менее 70%, кислотность pH =5,5-6,5 (слабо кислая почва). Выбор почвы для тестирования образцов обусловлен назначением разрабатываемого продукта – плёнка для мульчирования. Данный почвогрунт подходит для большинства видов растений: для выращивания плодово-ягодных, овощных, цветочно-декоративных культур, заполнения посадочных ям при посадке плодовых и декоративных деревьев и кустарников, заполнения посадочных лунок при высадке рассады цветочных и овощных культур.

Инкубирование образцов на основе компаунда BASF проводили в течение 90 суток. На поверхности пленок были выявлены следующие признаки микробной деструкции: желтые и темные пятна на белой поверхности материала. На образцах с черным красителем наблюдали также разрыв единичных образцов, рисунок 2.

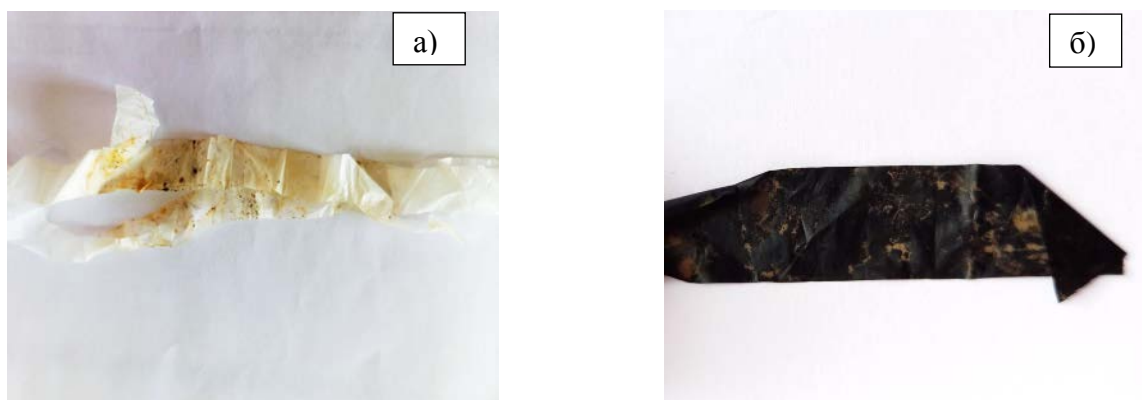


Рисунок 2 – Образцы плёнки на основе компаунда BASF после 90-суточной инкубации на поверхности почвы: а) ненаполненный; б) саженаполненный

На образцах пленок авторского состава через 30 суток наблюдали обрастание поверхности микроскопическими грибами и деформацию плёнок с их разрывом. Деградация полимерных молекул может быть обусловлена действием физических и химических факторов и/или гидролитическим распадом полимеров под действием экзоферментов микроорганизмов. Известно, что при деградации крахмала продукты его гидролиза (моно- и дисахариды) усваиваются микроорганизмами в качестве субстрата.

Проведенное исследование показало, что синтезированный образец пленки на поверхности влажной почвы подвержен воздействию микроскопических грибов, что приводит к ускорению разрушения образца. Поэтому необходимо проведение доработки рецептуры синтезированного состава путем введения добавок, обладающих фунгицидными свойствами.

Список литературы

1. Мульчирующая пленка [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://paket02.ru/mulchiruyuschaya-plenka/>.

2. АгроXXI агропромышленный портал. Пестициды в контакте с пластиковой мульчей разлагаются дольше [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.agroxxi.ru/gazeta-zaschita-rastenii/novosti/pesticity-v-kontakte-s-plastikovo-i-mulchei-razlagayutsja-dolshe.html>.
3. Игнатъева Д.А., Карулина Е.А., Чистякова О.В. Механизм релаксации электростатического состояния в пленках полилактида с дисперсным наполнителем // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. - 2015. - № 173. - С. 39-45.

ИННОВАЦИОННЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФОРМЫ ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

А.В. БЛИНОВ, А.Б. ГОЛИК, А.А. ГВОЗДЕНКО, А.А. БЛИНОВА
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
E-mail: lexgoldman@gmail.com

Повышение усвояемости микроэлементов – проблема, решением которой занимаются учёные различного уровня всей планеты. Как известно, ряд микроэлементов не синтезируются в организме, а попадают в него извне. Также микроэлементы подразделяются на токсичные, эссенциальные, то есть жизненно необходимые, и условно эссенциальные [1]. Цинк, марганец, медь, железо, кобальт, никель, молибден, йод и селен относятся к жизненно необходимым и в организме их содержится не более 0,2 %, однако они играют важнейшую роль в функционировании сотен процессов, протекающих в нашем теле.

Для формирования микроэлементного портрета человека проводится элементный анализ волос, так как волосы аккумулируют в себе все поступающие вещества, на основе статистической обработки возможно выявить, дефицит каких микроэлементов присутствует в том или ином регионе России. Таким образом удалось установить, что 98% населения страдают недостатком кобальта и селена, 97% – цинка, 75% испытывают недостаток марганца, железо недостаточно поступает в организм у 65% населения РФ, недостаток меди выявлен у 38% населения Российской Федерации [2-9]. В ряде работ отмечается, что недостаток йода выявлен у 70 % населения Российской Федерации [10].

Как уже было сказано, часть микроэлементов попадают в организм только извне, то есть, например, с пищей или через кожный покров, но так или иначе не все попавшие в организм микроэлементы усваиваются в должном объёме. На это влияет такой фактор, как форма микроэлемента – они бывают в виде солей, то есть неорганические соединения, в виде органических соединений, также существует новая форма – коллоидная, которая позволяет достичь наилучшего результата за счёт маленького размера частиц.

Существует теория, что микроэлементы, связанные с витаминами, обладают превосходной, по сравнению с другими формами, усвояемостью. Витамины выполняют каталитическую функцию в составе активных центров различных ферментов, но в случае, когда витамин связан с микроэлементом, а также аминокислотой, возможно зафиксировать биологическую активность, не свойственную витаминам по отдельности. Также и ионы металлов – микроэлементов – приобретают новые свойства как химические, так и биологические, например, приобретают способность катализировать некоторые реакции или становятся менее токсичными [11].

Такие комплексы, где витамин, микроэлемент и аминокислота связаны между собой в систему, относятся к относительно молодому направлению, их первые упоминания датируются 1953 годом, а первооткрывателем считается А. Albert, впервые доказавший образование комплексов между микроэлементами и витаминами B_2 и B_9 . Также он

подтвердил теорию, что соединения витамин-микроэлемент-аминокислота подчиняются общим законам координационной химии [12].

В рамках данной работы были разработаны комплексы витамина B_2 с микроэлементом цинк и незаменимыми аминокислотами лизин, валин, фенилаланин, треонин и метионин.

Исследованы их оптические свойства, структура и строение. Выявлено, что комплексы имеют 4 характерные для них полосы на спектре поглощения, а строение представлено преимущественно игловидными кристаллами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-478.2022.5).

Список литературы

1. Сальникова Е. В., Детков В. Ю., Скальный А. В. Аккумуляция эссенциальных и условно эссенциальных микроэлементов в волосах жителей России //Микроэлементы в медицине. – 2016. – Т. 17. – №. 2. – С. 24-31.
2. Сиротина З. В., Сенькевич О. А. Микроэлементный дисбаланс в формировании патологии маловесных новорожденных на Дальнем Востоке //Дальневосточный медицинский журнал. – 2010. – №. 4. – С. 47-50.
3. Московченко Д. В. Микроэлементы в водных источниках севера Западной Сибири и их влияние на здоровье населения //Микроэлементы в медицине. – 2004. – Т. 5. – №. 4. – С. 93-95.
4. Савченков М. Ф. и др. Йод и здоровье населения Сибири //Новосибирск: СО РАМН. – 2002.
5. Миняйло Л. А. Элементный состав волос жителей городов Северо-Западной Сибири с различной очисткой питьевой воды //Экология человека. – 2019. – №. 11. – С. 4-11.
6. Голубкина Н. А., Широков Д. В. Характеристика пищевой цепи переноса селена в условиях Чувашии //Микроэлементы в медицине. – 2003. – Т. 4. – №. 2. – С. 11-15.
7. Борисова Н. А., Рахимкулов А. С., Абдрахманова Е. Р. Содержание химических элементов в волосах человека в регионах Южного Урала //Вестник Оренбургского государственного университета. – 2011. – №. 15 (134). – С. 28-31.
8. Агаджанян Н. А. и др. Сравнительный анализ содержания макрои микроэлементов в волосах детей и подростков, проживающих в южных и северных регионах России //Новые технологии. – 2011. – №. 3. – С. 175-179.
9. Сальникова Е. В., Бурцева Т. И., Скальный А. В. Микроэлементный статус населения Оренбургской области //Экология человека. – 2019. – №. 1. – С. 10-14.
10. Беспалов В. Г., Туманян И. А. Дефицит йода в питании как мультидисциплинарная проблема //Лечащий врач. – 2019. – №. 3. – С. 8.
11. Голик А. Б., Оботурова Н. П., Блинов А. В., Нагдалян А. А. Разработка элементосбалансированного комплекса лизинаторибофлавината с эссенциальными микроэлементами // Инновационное развитие аграрно-пищевых технологий : Материалы международной научно-практической конференции, Волгоград, 17–18 июня 2021 года / Под общей редакцией И.Ф. Горлова. – Волгоград: Общество с ограниченной ответственностью "СФЕРА", 2021. – С. 221-225.
12. Albert, A. Quantitative studies on the avidity of naturally occurring substances for trace metals. III. Pteridines, riboflavin, and purines / A. Albert // Biochem. J. 1953. V. 54. P. 646 – 654.

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЕВРОПИЯ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ
ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ**

Д. Е. ДЕУЛИНА, В. Д. ПАЙГИН

Томский политехнический университет

E-mail: ded5@tpu.ru

Керамика на основе алюмомагниевого шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$) обладает уникальными свойствами: высокой твердостью, термической и химической стойкостью, она прозрачна для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн. Материалы на основе алюмомагниевого шпинели применяются в аэрокосмической и оборонной промышленности, в оптоэлектронных устройствах и в качестве сцинтилляторов [1,2].

В последние годы интерес ученых вызывают материалы на основе алюмомагниевого шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов, чаще всего которые вводят в матрицу в виде оксидов. Это улучшает или изменяет оптико-люминесцентные свойства $MgAl_2O_4$ и расширяет сферу применения такой керамики [3].

Основной проблемой при изготовлении такой керамики является низкая растворимость оксидов редкоземельных элементов в матрице алюмомагниевого шпинели [4].

Одним из перспективных методов изготовления керамики на основе $MgAl_2O_4$ является электроимпульсное плазменное спекание (SPS). Он позволяет получить керамику с плотностью близкой к теоретической и минимизировать рост зёрен в процессе спекания.

В данной работе исследовано влияние оксида европия на процесс электроимпульсного плазменного спекания алюмомагниевого шпинели.

В качестве исходных материалов использовали коммерческий нанопорошок алюмомагниевого шпинели (SC30R Baikowski, Франция) и микропорошок оксида европия (НеваТорг, Россия).

Смешивание проводили в изопропиловом спирте с использованием шаровой мельницы (соотношение мелящих тел к порошку по массе составляло 5:1) в течение 48 часов. После перемешивания полученную суспензию сушили при температуре 70 °С в течение 12 часов. В результате были получены порошковые смеси состава $MgAl_2O_4 - x \text{ мас. \% } Eu_2O_3$, где $x - 0,1; 1; 3; 8$.

Электроимпульсное плазменное спекание проводили на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония) в режиме: температура 1300 °С, давление 100 МПа, время выдержки 20 минут. Изменение линейных размеров образцов в процессе спекания регистрировали с помощью встроенных датчиков установки.

Механическую обработку образцов осуществляли при помощи шлифовально-полировальной установки EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия). Для определения массы образцов использовали лабораторные аналитические весы Shinko AJ-420CE (CAS, Россия) для измерения толщины - измерительную головку (толщиномер) ABSOLUTE Digimatic ID-F150 (Mitutoyo, Япония), для измерения диаметра - электронный штангенциркуль Frankford Electronic Digital Calipers (Battenfeld Technologies, Колумбия).

Плотность образцов рассчитывали по формуле:

$$\rho = m/V,$$

где ρ - плотность образца, г/см³; m - масса образца, г; V - объем образца, см³.

Относительная плотность определяли по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{теор}} \cdot 100\%,$$

где $\rho_{\text{отн}}$ - относительная плотность, %; ρ_{exp} - расчетная плотность, г/см³; $\rho_{\text{теор}}$ - теоретическая плотность, г/см³.

Теоретическая плотность рассчитана как:

$$\rho_{\text{теор}} = (\rho_{\text{таблX}} \cdot X) + (\rho_{\text{таблY}} \cdot Y),$$

где $\rho_{\text{таблX}}$ - табличное значение плотности основного компонента, г/см³; $\rho_{\text{таблY}}$ – табличное значение плотности добавки, г/см³; X - содержание основного компонента в исходной порошковой смеси, мас. %; Y - содержание добавки в исходной порошковой смеси, мас. %.

В таблице 1 представлены результаты измерения плотности образцов, изготовленных методом электроимпульсного плазменного спекания.

Таблица 1 – Результаты измерения плотности керамических образцов алюмомагниевого шпинели с различным содержанием оксида европия после механической обработки

№ образца	Eu ₂ O ₃ , мас. %	ρ , г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
1	0	3,52	99,3±0,5
2	0,1	3,48	97,9±0,5
3	1	3,47	96,7±0,5
4	3	3,5	95,6±0,5
5	8	3,6	93,6±0,5

С увеличением концентрации оксида европия от 0,1 мас. % до 8 мас. % наблюдается уменьшение относительной плотности от 97,9±0,5 % до 93,6±0,5 %. Наибольшую относительную плотность (99,3±0,5 %) демонстрирует образец №1, который не содержит оксида европия. Среди образцов, содержащих оксида европия наибольшей относительной плотностью обладает образец №2 (97,9±0,5 %), наименьшей относительной плотностью – образец №5 (93,6±0,5 %). Таким образом, добавление оксида европия в состав порошковой смеси на основе алюмомагниевого шпинели приводит к снижению относительной плотности. Это обусловлено дисперсностью добавки оксида европия, который состоит из агломератов размерами от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон. По-видимому, крупные агломераты Eu₂O₃, при указанных температурах, не спекаются до конца.

На рисунке 1 представлено изменение относительной усадки образцов в процессе электроимпульсного плазменного спекания до температуры 1300 °С под давлением 100 МПа.

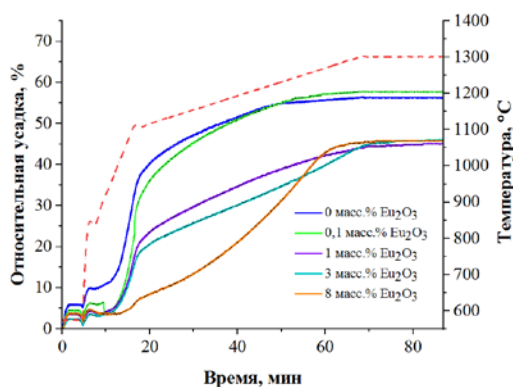


Рисунок 1 –Изменение относительной усадки образцов в процессе электроимпульсного плазменного спекания

До температуры 600 °С происходит неконтролируемый нагрев, при этом значительного изменения высоты образцов не наблюдается. В температурном диапазоне от 600 до 1100 °С происходит наиболее интенсивный нагрев порошков в процессе спекания. При данных температурах усадка протекает наиболее интенсивно для всех исследуемых образцов. На стадии нагрева от 1100 до 1300 °С усадка замедляется и практически прекращается, достигая максимального значения, в процессе выдержки при температуре 1300 °С.

Наиболее интенсивная усадка наблюдается у образца, содержащего 0,01 мас. % оксида европия, значение усадки этого образца значительно превышает значения усадки образцов с

добавлением от 1 до 8 мас. % оксида европия на стадии нагрева до 1100 °С и достигает максимального значения (58 %) на стадии нагрева до 1300 °С. Так же высокие значения относительной усадки наблюдаются у образца без добавления оксида европия (56 %), однако, на стадии изотермической выдержки усадка незначительно отличается от значения усадки образцов с содержанием оксида европия от 1 до 8 мас. %.

Для образцов с содержанием оксида европия от 1 до 8 мас. % наблюдается уменьшение значений относительной усадки на стадии нагрева до 1300 °С с увеличением концентрации добавки, на стадии изотермической выдержки наблюдается обратная зависимость – значения относительной усадки увеличиваются с увеличением добавки оксида европия. Для порошка с содержанием 8 мас. % оксида европия усадка протекает наименее интенсивно на стадии нагрева от 600 до 1300 °С.

В таблице 2 указана температура начала и окончания наиболее интенсивной усадки исследуемых порошковых смесей в процессе SPS.

Таблица 2 – Температура начала и окончания интенсивной усадки исследуемых образцов

№ образца	Eu ₂ O ₃ , мас. %	T _{начальная} , °С	T _{конечная} , °С
1	0	1035	1220
2	0,1	1027	1254
3	1	1045	1297
4	3	1034	1293
5	8	1107	1267

Для образца №2 усадка начинается раньше, чем для других образцов (при температуре 1027 °С), максимальной температурой окончания процесса усадки обладает образец №3. Наиболее широкий температурный диапазон усадки (259 °С) характерен для образца №4, наиболее быстрая усадка характерна для образца №5 (изменение температуры 160 °С).

В данной работе проведено электроимпульсное плазменное спекания порошков алюмомагниевого шпинели с добавлением оксида европия от 0,1 до 8 мас. %. Изучены закономерности протекания процесса усадки при спекании порошков; проведено измерение плотности полученных образцов после механической обработки.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 21-73-10100 на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Geng H., Wu D., Wang H. Experimental and simulation study of material removal behavior in ultra-precision turning of magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄) // Journal of Manufacturing Processes. – 2022. – V. 82. – pp 36–50.
2. Kaur P., Rani S. Defect induced emission of MgAl₂O₄ sintered at high temperature // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – V. 2267.
3. Kato T., Nakauchi D., Kawaguchi N. et al. Thermally-stimulated luminescence and optical properties of Eu-doped MgAl₂O₄transparent ceramics // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 251.
4. Yao Y., Zhang Y. Interior-collapsing mechanism by hydrothermal process of the MgAl₂O₄/MgO porous ceramic // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – V. 11. – № 5. – pp 814-824.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ V_4C-CrB_2 , СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Д.В. ДИК^{1,2}, Т.С. ГУДЫМА¹, Ю.Л. КРУТСКИЙ¹

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН

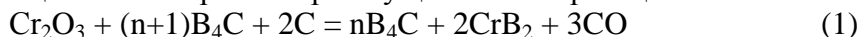
E-mail: dickdmit@yandex.ru

Сочетание высокой температуры плавления, высокой прочности и твердости, износостойкости, жаростойкости и химической инертности делает керамику на основе карбида бора привлекательным материалом для многочисленных применений [1]. Композиционные материалы на основе карбида бора с содержанием боридов металлов IV-VI групп таблицы Менделеева обладают хорошими механическими свойствами и являются весьма перспективными материалами в ряде областей современной техники. Известно, что даже незначительная растворимость металлов в карбиде бора существенно повышает микротвердость соединения [2], а равномерно распределенная вторая фаза (в виде боридов металла) препятствует росту зерен. Возможны следующие способы изготовления композиционных порошков, используемых для приготовления керамики V_4C-CrB_2 : а) смешивание карбида бора и диборида хрома [3]; б) смешивание бора, углерода и хрома [4]. Особенностью процессов а) и б) является необходимость тщательного смешения шихтовых материалов перед спеканием. При карбидоборном восстановлении оксида хрома при избытке карбида бора эта необходимость отпадает, поскольку образовавшиеся частицы его диборида хрома явно будут равномерно распределены в матрице карбида бора.

Получать керамику V_4C-CrB_2 можно следующими способами: а) горячее прессование порошков, полученных карбидоборным восстановлением с использованием нановолокнистого углерода; б) горячее прессование одновременно с реакцией карбидоборного восстановления. Свойства керамики, изготовленной такими способами, в литературе не описаны. Так же не изучены различия свойств керамики, полученной по методу а), и керамики, полученной по методу б).

Цель работы: изучение свойств композиционной керамики V_4C-CrB_2 , синтезированной с использованием нановолокнистого углерода.

В качестве исходных порошков для горячего прессования были выбраны шихты разного состава для получения композиционного порошка при осуществлении реакции



Высокотемпературный синтез порошков проводился в индукционной печи тигельного типа ВЧ-25АВ в среде аргона для предотвращения нежелательного азотирования карбида бора и образующегося диборида хрома. Содержание боридов хрома варьировалось от 0 до 30 мол. %.

Из данных термодинамического анализа следует [5], что реакция боридообразования при давлении, близком к атмосферному, происходит при температуре $1547^\circ C$. На практике это значение может быть выше из-за примесей в реагентах, поэтому была выбрана температура синтеза $1700^\circ C$.

На рисунке 1 приведены снимки растровой электронной микроскопии (РЭМ) образцов порошковых материалов, синтезированных при разном составе шихты. На снимках образцов можно наблюдать однородные агрегированные частицы, размер которых не превышает 5 мкм.

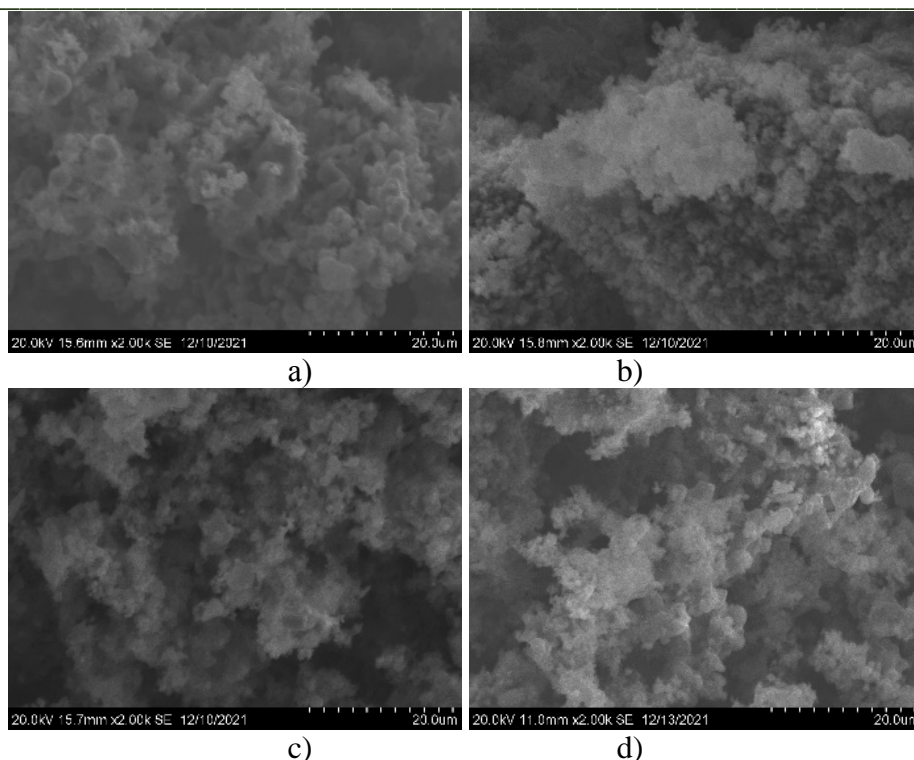
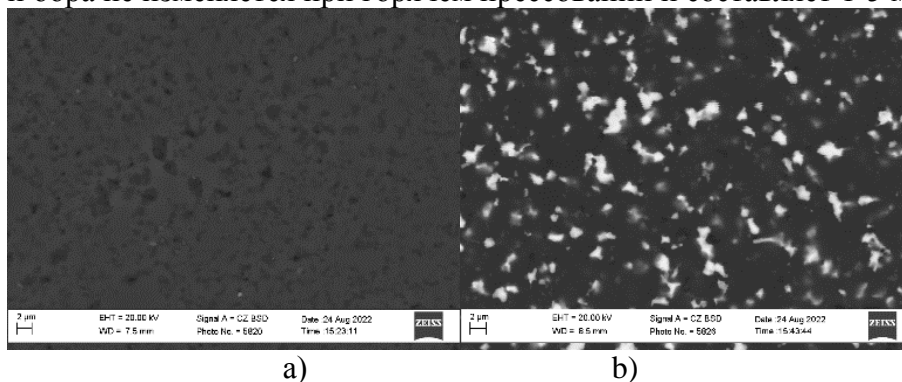


Рисунок 1 – Снимки РЭМ порошковых материалов B_4C-CrB_2 , мол.% CrB_2 : 10 (a), 20 (b), 30 (c), 70 (d)

Горячее прессование осуществлялось в цилиндрической графитовой матрице на компактном лабораторном горячем прессе (КТИ ИП СО РАН, Россия) для получения образцов цилиндрической формы диаметром 16 мм и высотой ~ 3 мм. Нагрев порошковой шихты осуществлялся в среде инертного газа со скоростью 50°/мин до достижения максимальной температуры. Осевое нагружение осуществлялось со скоростью 50 кг/мин. Максимальное усилие составило 17,1 МПа при максимальной температуре 2000 °С. Выдержка максимальных параметров составила 15 минут. Полученные образцы спеченного материала шлифовались алмазным кругом и полировались алмазными пастами.

На рисунке 2 приведены снимки растровой электронной микроскопии (РЭМ) образцов керамики B_4C-CrB_2 различного состава, изготовленных методом горячего прессования одновременно с реакцией карбидоборного восстановления. На снимках образцов можно наблюдать однородное распределение частиц диборида хрома в карбиде бора. Размер частиц карбида хрома и бора не изменяется при горячем прессовании и составляет 1-5 мкм.



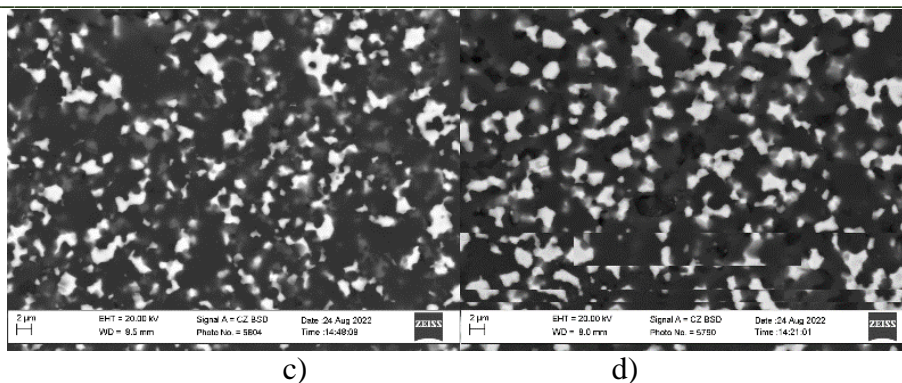


Рисунок 2 - Снимки РЭМ керамики B_4C-CrB_2 , мол.% CrB_2 : 0 (а), 10 (b), 20 (c), 30 (d)

Энергодисперсионный анализ полученных таблеток показал совпадение содержания исходных элементов в приготовленной шихте и спеченной таблетке.

Для определения фазового состава порошковых композиционных материалов, полученных из разного состава шихты, был проведен рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы образцов представлены на рисунке 3. Их анализ показывает, что при температуре $1700^\circ C$ процесс протекает полностью и присутствуют пики только целевых фаз.

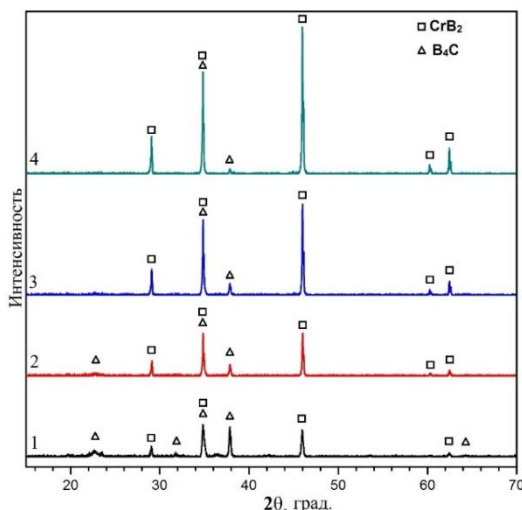


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов порошковых материалов B_4C-CrB_2 , разного состава

Список литературы

1. Zhang, X. // Effect of pressure on densification behavior, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing. X. Zhang, H. Gao, Z. Shang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che // *Ceramics International*. 2017. V. 43. P. 6345–6352.
2. Thévenot F. Boron carbide—A comprehensive review // *Journal of the European Ceramic Society*. 1990. № 4 (6). С. 205–225.
3. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y. and Kanzaki S. Sintering behavior of B_4C-CrB_2 ceramics. 2002. *J. Mater. Sci. Lett.* V. 21. P. 1445–7.
4. Suzuya Yamada, Kiyoshi Hirao, Yukihiro Yamauchi S. K. B_4C-CrB_2 composites with improved mechanical properties. 2003. *J. Eur. Ceram. Soc.* V. 23. P. 561–5.
5. Krutskii Y. L. , Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Netskina O.V., Iorkh A.E.. Synthesis of finely dispersed chromium diboride from nanofibrous carbon // *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2018. № 10 (61). С. 800–806.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ БрАМц9-2 С ДОБАВЛЕНИЕМ ТИТАНОВОГО СПЛАВА
BT20 МЕТОДОМ ДВУХПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО
АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

¹*А.Р.ДОБРОВОЛЬСКИЙ, ¹А.В.ЧУМАЕВСКИЙ, ¹А.П.ЗЫКОВА, ¹С.Ю. ТАРАСОВ*

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, тел.(3822)-286-863

E-mail: artdobrov@ispms.ru

Алюминиевая бронза марки БрАМц9-2 широко распространена различных производственных областях, включая приборостроение, машиностроение, строительство и другие. Данный сплав обладает высокими технологическими свойствами, в том числе хорошая обрабатываемость резанием и давлением как в горячем, так и в холодном состоянии, благодаря чему бронзовые ленты и листы часто применяют при штамповке деталей сложной конфигурации. Высокая стойкость к агрессивным средам позволяет применять детали, изготовленные из БрАМц9-2 в судостроении и химической отрасли. Благодаря высоким антифрикционным свойствам данная марка бронзы находит применение в изготовлении трущихся деталей таких, как муфты, втулки и вкладыши подшипников. Вследствие большого содержания меди в составе сплава, он обладает высокой электропроводностью и применяется в электротехнике для изготовления генераторов, электродвигателей и различных электрических соединений.

В настоящее время аддитивные технологии являются одной из наиболее перспективных технологий производства. Среди множества методов аддитивного производства можно выделить электронно-лучевое аддитивное производство. Данный метод позволяет изготавливать металлические изделия сложной конфигурации из порошков и проволок в вакуумной камере посредством послойного наплавления изделия с помощью электронного луча, избегая окисления металла кислородом воздуха. Одно из направлений современных исследований в данной области направлено на получение функциональных композиционных материалов с помощью одновременной подачи двух проволок в ванну расплава. Перспективность двухпроволочной электронно-лучевой аддитивной технологии заключается в возможности изготовления деталей с градиентной структурой, получения композиционных материалов с металлической матрицей, упрочнённых интерметаллидными фазами, и получистовых изделий с интерметаллидным упрочнением рабочих поверхностей.

В настоящей работе в качестве исходных материалов использовались проволоки алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и титанового сплава BT20. Сплавы меди с титаном в настоящее время являются одними из перспективных материалов, которые могут заменить бериллиевые бронзы, которые в свою очередь являются дорогостоящими сплавами и производятся с использованием токсичного бериллия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-1174.2022.4

Список литературы

1. Gibson I. et al. Additive manufacturing technologies. – Cham, Switzerland : Springer, 2021. – Т. 17.
2. Osipovich K. S. et al. Gradient transition zone structure in “steel–copper” sample produced by double wire-feed electron beam additive manufacturing //Journal of Materials Science. – 2020. Т. 55. – №. 22. – С. 9258-9272.
3. Zou J., Carlsson A. E. Medium-range interactions and structural complexity in aluminum-based intermetallic compounds //Physical Review B. – 1994. – Т. 50. – №. 1. – С. 99.

**MULTIFUNCTIONAL TITANIUM-CALCIUM PHOSPHATE GRAPHENE IMPLANT
ELECTRONICS FOR BONE TISSUE ENGINEERING**

E.M. DOGADINA, R.D. RODRIGUEZ, S.I. TVERDOHLEBOV, E.S. SHEREMET

National Research Tomsk Polytechnic University, Research School of Chemistry and Applied
Biomedical Sciences

E-mail: elizavetadogadina@gmail.com

Titanium implants are the most common implants for bone restoration. To improve their integration, various coatings, such as calcium phosphate, are used. However, in order to accelerate bone regeneration, patients should already put a load on the damaged bone in the first days [1]. Therefore, during postoperative recovery, it is important to choose the right load on the damaged limb. Built-in deformation sensors will help in determining the degree of bone recovery to determine the permissible load on it.

Moreover, titanium has a modulus of elasticity about 10 times greater than bone tissue [2], which is the main cause of deformation or failure of the implant. In this case, the deformation sensor will help to find out about the overload on the implant promptly.

In this work we perform laser processing of modified graphene (mod-G) on titanium substrates coating with calcium phosphate (CaP) for the fabrication of conductive implants with deformation sensor.

Titanium plates were coated with calcium phosphate by micro-arc oxidation method. Graphene was functionalized with diazonium salts during the oxidative electrochemical exfoliation of a graphite electrode in sulfuric acid. The resulting powder was diluted with ethanol with concentration of 4 mg/mL. Dispersion was deposited on top of titanium/CaP samples and dried in a hood. Further the samples were treated with a blue 3W laser (figure a).

As a result, a robust conductive structure was obtained which was stable after 5 minutes of ultrasound exposure. Calcium phosphate has a highly porous structure. Therefore, one of the reasons for the composite formation is the filling and covering of these pores with graphene. This hypothesis is confirmed by SEM and AFM images (figure b and g). Figures c-e present raman spectrums and raman map of titanium dioxide and G-band of graphene on the L-ModG/ModG interface after ultrasound exposure, which also confirm that graphene fills the pores.

The bending test confirmed that the L-modG/CaP/Ti structure can be used as a deformation sensor. The plot of resistance as a function of bends number is presented on figure h. The change in resistivity during cyclic load applying confirms the concept to use such composite as deformation sensor.

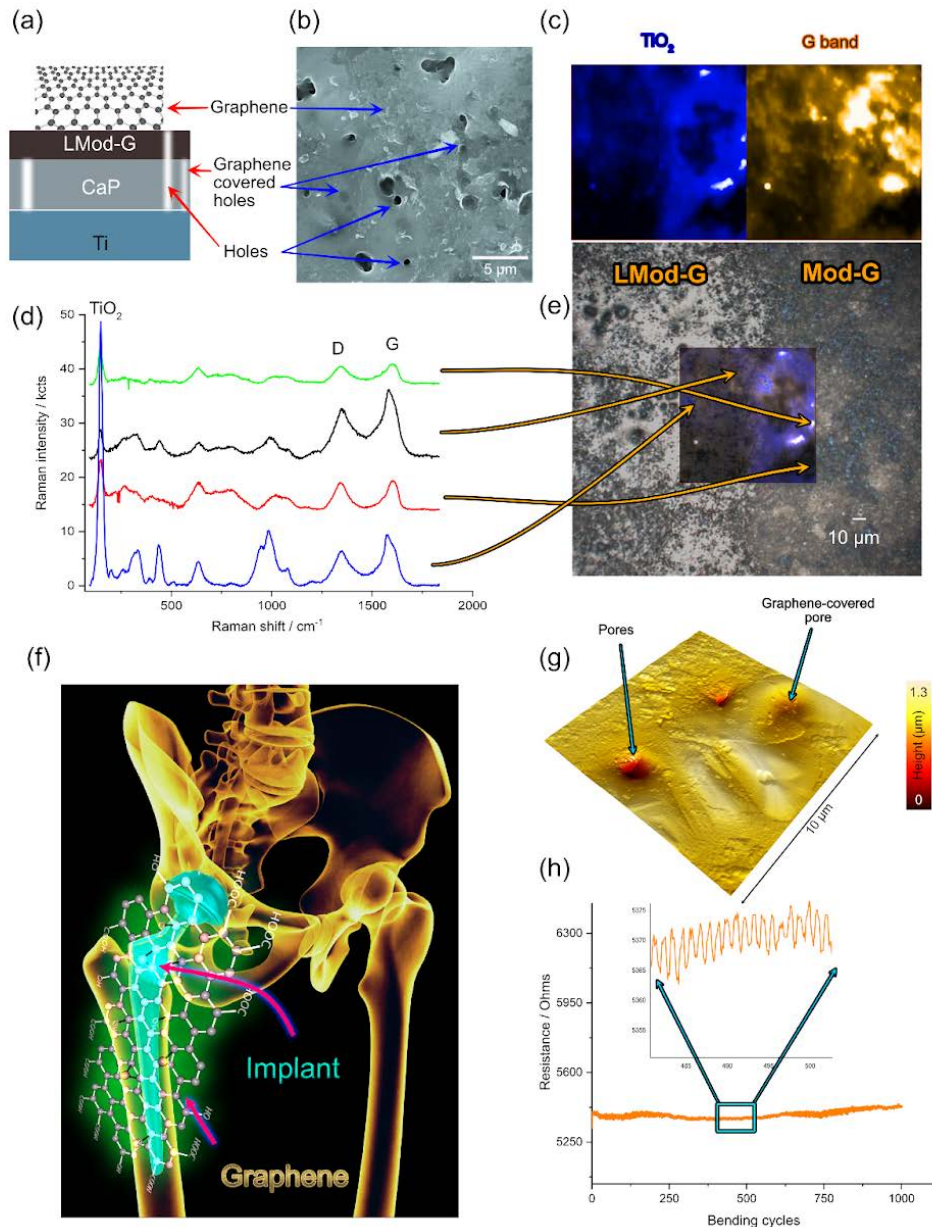


Figure 1 – (a) Samples structure; (b) SEM image; (c) Raman maps of TiO_2 and G-band; (d) Raman spectrums of the region of interest; (e) Overlap of TiO_2 and G-band raman maps on optical image; (f) Sketch of titanium-graphene implants application; (g) AFM topography covering the region of interest; (h) Bending test result shows the dependency between bends and resistivity

References

1. Goodship A.E, Lawes T.J, Rubin C.T. Low-magnitude high-frequency mechanical signals accelerate and augment endochondral bone repair: preliminary evidence of efficacy // J Orthop Res. – 2009. – № 27. – С. 922–930.
2. Garot C., Bettega G., Picart C. Additive Manufacturing of Material Scaffolds for Bone Regeneration: Toward Application in the Clinics // Adv Funct Mater. – 2021. – №31.
3. Colilla M., Manzano M., Vallet-Regí M. Recent advances in ceramic implants as drug delivery systems for biomedical applications // Int J Nanomedicine. – 2008. – №3. – С. 403–414.

**СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА НАКОПИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5},
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ АНОМАЛЬНОГО
ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

А.Е. ЖДАНОВ¹, Н.Е. КУРДЮМОВ¹, Т.Л. МУРАШКИНА¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aez14@tpu.ru

Водород является одним из наиболее перспективных носителей возобновляемой энергии и, возможно, способствует созданию низкоуглеродистого общества. Одной из актуальных целей на сегодняшний день, является поиск оптимальных материалов для хранения водорода, которые могли бы иметь более высокую объемную плотность, чем сжатый и/или жидкий водород. Кроме того, очень важным критерием для системы хранения водорода является цикличность сорбции/десорбции водорода [1]. Материалы для хранения водорода являются ключевыми для реализации возобновляемой энергии. Интерметаллиды могут более безопасно хранить высокую плотность водорода по сравнению с системами хранения газообразного и жидкого водорода при комнатной температуре [2]. Одними из наиболее перспективных материалов накопителей водорода являются интерметаллиды на основе Ti благодаря своей доступности в РФ и емкости по водороду, которая составляет около 3.5-4 масс%. [3]. Целью данной работы являлось синтез сплава TiVCr методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда и с помощью дугового плавления и исследование структурно-фазового состояния [4].

Соединения Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5} были получены двумя методами: метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда и с помощью электродуговой печи. Для синтеза методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда использовалась ионно-плазменная установка (разработана в Томском политехническом университете, Томск, Россия). Образцы, полученные с помощью электродуговой установки, были подготовлены сплавлением шихты из исходных компонентов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с не расходуемым вольфрамовым электродом (разработана в МГУ имени Ломоносова, Москва, Россия). На следующем этапе проводился 48-часовой отжиг при температуре 1400 °С.

На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения порошков, полученные методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда (рисунок 2а) и методом электродуговой плавки (рисунок 2б), отмечены области, в которых проводился элементный анализ энергодисперсионным методом. В обоих случаях показано, что сплав является достаточно однородным и соответствует стехиометрическому составу, близкому к Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5}. Небольшое отклонение содержания элементов в областях сплавов не превышает погрешность энергодисперсионного метода.

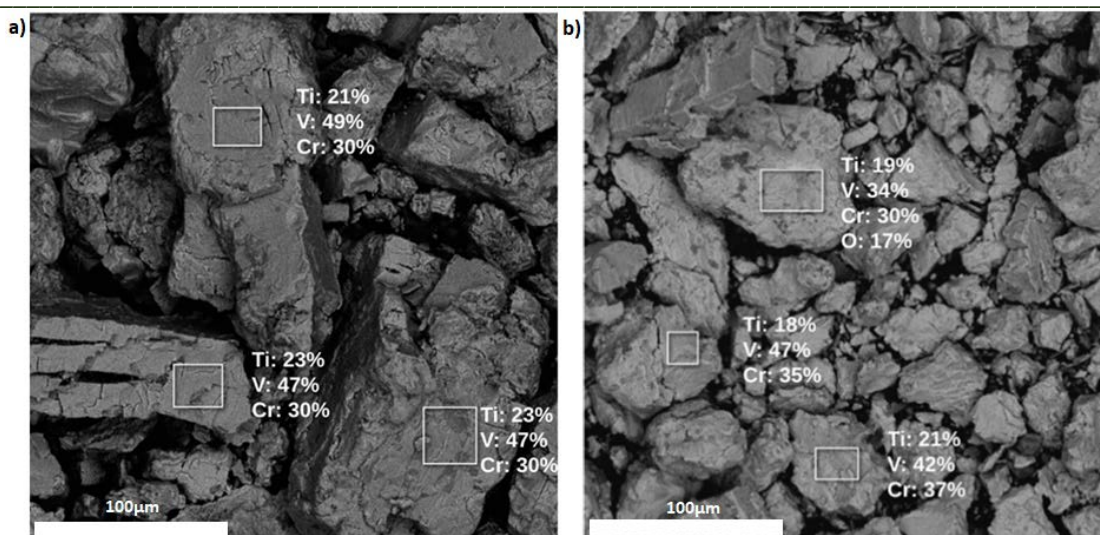


Рисунок 1 – СЭМ-изображения диспропорционированных порошков, полученных, а – методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, б – методом электродуговой плавки

Дифрактограммы образцов, полученных двумя методами представлены на рисунке 2.

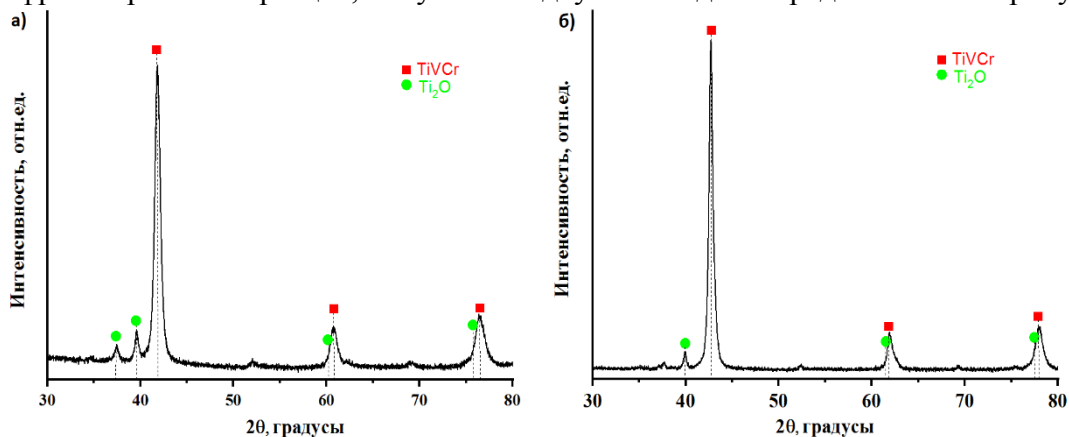


Рисунок 2 – Дифрактограммы сплавов $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ полученных методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда (а) и методом электродуговой плавки (б), после высокотемпературного отжига при 1400 °С в течение 48 часов

В результате синтеза методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда на дифрактограмме наблюдаются рефлексы, относящиеся к основной фазе $TiVCr$ с объемноцентрированной кубической решеткой (92.7%), а также фазы оксида титана Ti_2O с гексагональной плотноупакованной модификацией (7.3%). Дифрактограмма образца, полученного методом дуговой плавки, представлена такими же фазами: $TiVCr$ (88.6%) и Ti_2O (11.4%).

Циклические процессы сорбции/десорбции проводились непосредственно после активационной обработки в едином технологическом цикле в автоматическом режиме «РСІ» при температуре 30 °С. Давление водорода в процессе сорбции составляло ~ 35 атм.

На рисунке 4 представлены РСІ кривые первых трех циклов для образцов, изготовленных двумя методами, полученные в едином технологическом процессе.

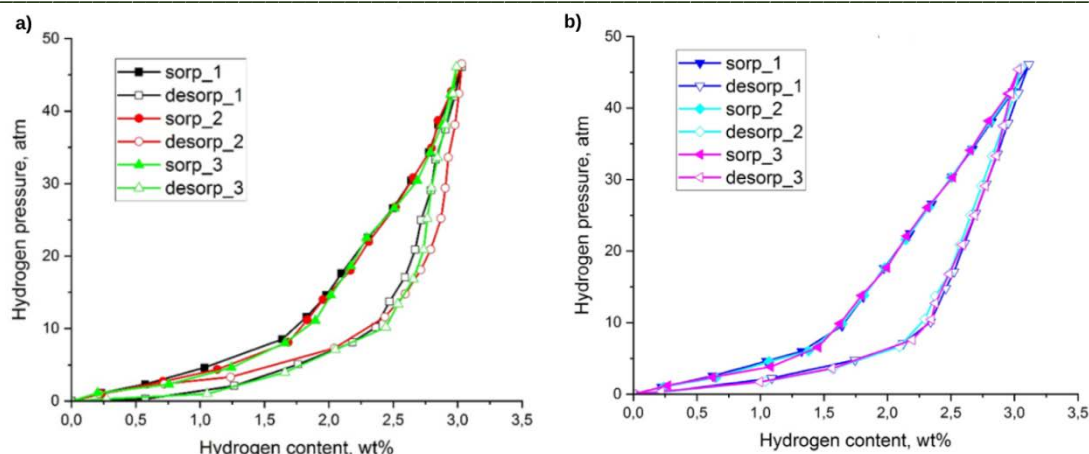


Рисунок 3 – P-CI кривые сорбции/десорбции сплава на основе Ti-Cr-V, а – полученного методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, б – полученного методом электродуговой плавки

Как видно из рисунков, максимальная сорбционная емкость составила 3 масс.% при первом наводороживании, в обоих случаях. Во время процесса десорбции при давлениях выше 15 атмосфер не наблюдается быстрый выход водорода из образца, активный выход начинается после снижения давления до 10-15 атмосфер. Дальнейшее циклирование не приводит к потере сорбционной емкости и составляет те же 3 масс.%

В ходе работы были синтезированы образцы $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ двумя различными методами: методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда и с помощью дугового плавления. Элементный анализ показал однородность полученного сплава по составу, для обоих методов получения материалов. Согласно фазовому анализу, в обоих методах получения, имеется основная фаза $TiVCr$ и вторичная фаза Ti_2O , которая оказывает влияние на сорбционные характеристики обоих порошков. Показано, что метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда для смеси металлических порошков титана, ванадия и хрома в сравнении с более распространённым методом электродуговой плавки, не уступает по всем полученным результатам и имеет максимальную сорбционную емкость равную - 3,0 масс.%..

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

Список литературы

- Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414. – P. 353-358.
- Yang J., Sudik A. et al. High-capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery // Chemical Society Reviews. – 2010. – Is. 2. – P. 656-675.
- Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
- Yukawa, H. Alloying effects on the hydriding properties of vanadium at low hydrogen pressures / H. Yukawa, A. Teshima, D. Yamashita [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. V. 337. – № 1–2. – P. 264-268.
- Iba H., Akiba E. The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys // J. Alloys Compd. 1995. T. 231, № 1–2. С. 508–512.
- Novaković N. Ab initio study of MgH_2 formation // Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol. 2009. T. 165, № 3. С. 235–238

7. Sen P.N. Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry // Concepts Magn. Reson. 2004. Т. 23А, No 1. С. 1–21.
8. Карпов Д.А., Литуновский В.Н. Водородная энергетика: Хранение водорода в связанном состоянии. СПб. АО “НИИЭФА”, 2016. – 94 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ SUPER C45 И ОКСИДА РУТЕНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

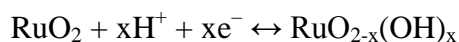
Ш.Ш. ИСОКЖАНОВ¹, Е.А. ЛЕБЕДЕВ^{1,2}, Р.М. РЯЗАНОВ², Е.П. КИЦЮК²

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,

²Научно-производственный комплекс «Технологический центр»,

E-mail: isakjanov2997@gmail.com

В последние годы с большим интересом изучаются различные электрохимические системы, пригодные для хранения электрической энергии. Особое место среди них заняли суперконденсаторы (СК), сочетающие в себе два механизма накопления электрической энергии: за счет образования двойного электрического слоя (ДЭС) и фарадеевской псевдоемкости обратимых окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Для практической реализации необходимо разработать метод формирования композитных электродных материалов, в которых разнородные компоненты будут отвечать за соответствующие механизмы накопления энергии [1]. Не так давно учеными были предприняты большие усилия, чтобы максимизировать их производительность с помощью оксидов переходных металлов, таких как RuO₂, MnO₂, NiO, ZnO, TiO₂ и т.д. [2]. Из этого списка можно выделить RuO₂, как первый широко исследованный электродный материал для суперконденсаторов. Во время процесса заряда/разряда обратимый процесс переноса электронов сопровождается электросорбцией протонов на поверхности частиц RuO₂, где степени окисления могут изменяться от Ru⁺² до Ru⁺⁴:



В настоящее время RuO₂ считается одним из наиболее перспективных материалов для электродов.

Полностью основанные на оксидах переходных металлов электроды, тем не менее, не особо эффективны из-за невысокой электропроводности, сложно управляемой площади поверхности и проблем с механической стабильностью в ходе зарядки-разрядки. Для их поддержки необходима матрица с развитой поверхностью, как правило, из высокопроводящих углеродсодержащих материалов, существующие в различных модификациях. Наличие различных модификаций углеродных наноструктур может обеспечить быстрый трансфер заряда в объеме электрода суперконденсатора, а в сочетании с оксидами металлов может увеличить основные свойства накопительного устройства. В дальнейшем это может позволить решить проблему низкой удельной емкости за счет псевдоемкости и стабильности при работе с высокими токами.

Одним из способов создания многокомпонентных электродных материалов для суперконденсаторов является электрофоретическое осаждение. Данный метод является простым и позволяет формировать на проводящих подложках слои с заданным составом, морфологией и пористостью [3-5]. Поэтому в рамках данной работы исследованы свойства

электродных композитов на основе Super C45 и RuO_2 , сформированные методом ЭФО, и определены их емкостные характеристики.

Процесс ЭФО проводился в электрофоретической ячейке, состоящей из двух электродов, суспензии и источника питания. Приготовление суспензий осуществлялось с помощью ультразвукового диспергирования компонентов в растворителе. Основными компонентами суспензии в данной работе были Super C45 и оксида рутения. В качестве растворителей использовали комбинацию ацетона и изопропилового спирта в соотношении 1:1. Концентрация Super C45 в суспензии составляла 0,2 г/л, оксид рутения варьировался в диапазоне – 0,05-0,3 г/л. В качестве подложки использовалась никелевая фольга размером 50x20 мм. Подложки маскировались с помощью накладных масок-шаблонов для осаждения на определенную площадь поверхности.

ЭФО электродных материалов производилось в потенциостатическом режиме, продолжительность процесса составляла 60 секунд. Для определения массы осадка образцы взвешивались до и после процесса осаждения. Морфологию и состав материалов контролировали с помощью РЭМ и энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа.

Просушенные после электрофоретического осаждения электроды подготавливались к серии электрофизических измерений. Экспериментальный образец СК состоял из двух электродов одинакового размера – сформированного с помощью ЭФО и чистой никелевой фольги, между которыми помещался сепаратор из пористого пропилена, пропитанного электролитом. Сэндвич-структура герметично упаковывалась в пластиковую пленку с помощью ламинатора во избежание испарения электролита.

Изучение емкостных характеристик осуществлялось на основании циклических разверток, которые снимались с разными скоростями (от 10 до 500 мВ/с) с помощью потенциостата Elins P-45x.

Была изучена морфология образца композита на основе Super C45 с добавлением оксида рутения концентрацией 0,25 г/л с помощью РЭМ изображения, рисунок 1 и ЭДРС картирования, рисунок 2.

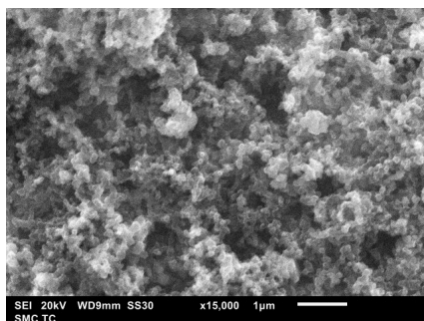
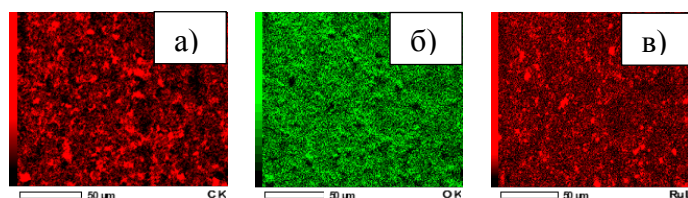


Рисунок 1 – РЭМ изображение образца композита на основе Super C45-RuO₂



а – углерод, б – кислород, в – рутений

Рисунок 2 – Карты распределения элементов образца композита на основе Super C45 - RuO₂

На полученных РЭМ изображениях композитного электродного материала видно, что осадок имеет пористую структуру, образованную мелкими частицами. Карты распределения элементов свидетельствуют о равномерном перемешивании материалов Super C45 и RuO_2 . Наличие микро- и макропор может положительно сказаться на емкостных и мощностных

характеристиках, т. к. электролит будет лучше проникать в поры, увеличивая площадь контакта между ним и электродным слоем. Полученные результаты свидетельствуют о равномерном распределении компонентов электродного материала на поверхности образца. Заметных отличий в морфологии всех образцов не наблюдалось.

На рисунке 3 (а) приведен график зависимости удельной емкости от концентрации оксида рутения. С увеличением концентрации RuO_2 было обнаружено увеличение удельной емкости образца. Промежуточный максимум удельной емкости наблюдался при концентрации RuO_2 0,15 г/л, после чего заметно резкое снижение значений, что объясняется следующим: 1) с увеличением содержания оксида рутения в суспензии происходит заполнение пор композита и, как следствие, уменьшение эффективной площади поверхности и увеличение диффузионного сопротивления; 2) происходит рост электрического сопротивления электродного материала, в том числе из-за утолщения пленки.

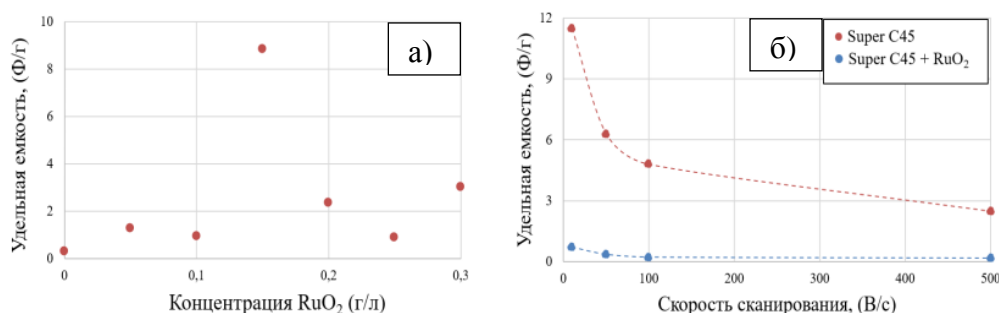


Рисунок 3 – Графики зависимости удельной емкости от концентрации RuO_2 (а) и скорости сканирования (б)

Рисунок 3 (б) показывает сравнение зависимостей удельной емкости образцов на основе чистого Super C45 и композитного материала с добавлением RuO_2 от скорости сканирования.

В случае с образцом на основе чистого Super C45 ростом скорости развертки от 10 до 500 мВ/с значения удельной емкости снизились с 0,72 Ф/г до 0,17 Ф/г. А в случае с образцом на основе композитного материала с добавлением RuO_2 с ростом скорости развертки значения удельной емкости снизились с 11,5 Ф/г до 2,5 Ф/г. Такое снижение может говорить о том, что для такой высокой скорости зарядки скорости ОВР в объеме оксида рутения слишком невысоки и значительный вклад в емкость идет за счет образования ДЭС. Таким образом, содержания RuO_2 в суспензиях вносит дополнительный вклад к общей удельной емкости за счет псевдоемкости ОВР.

В данной работе были исследованы свойства материалов на основе Super C45 и оксида рутения. Была продемонстрирована возможность управления пористостью структуры за счет функционализации углеродсодержащего компонента. Электрофоретическое осаждение позволило варьировать соотношение углеродсодержащего компонента и оксида металла в широком диапазоне, регулируя вклад каждого механизма накопления заряда. Была выявлена оптимальная концентрация компонентов и их соотношение. При концентрации оксида рутения 0,15 г/л была зафиксирована максимальная емкость объемного суперконденсатора в размере 11,5 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с. Тогда, как без добавления оксида рутения максимальная емкость составил 0,72 Ф/г, что практически в 16 раз меньше. Это свидетельствует о значительном влиянии оксида рутения на емкостные характеристики суперконденсатора.

Список литературы

1. Wang Y., Zhang L., Hou H. An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites // Journal of Material Science. – 2021. – Vol.56. – P. 173–200.
2. Ellis B.L., Knauth P., Djenizian T. Optical and Electrochemical Properties of Self-Organized TiO_2 Nanotube Arrays from Anodized Ti–6Al–4V Alloy // Advanced Materials. – 2014.

Vol.26. – P. 3368–3397.

- Xu S., Wei G., Li J. Preparation of MXene/N, S doped graphene electrode for supercapacitor application // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol.317. – P. 1026–1036.
- Argüello J. A., Rojo J. M., Moreno R. One-pot synthesis of manganese oxide/graphene composites via plasma-enhanced electrochemical exfoliation process for supercapacitors // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol.294. – P. 102–109
- Tjandra R., Liu W., Zhang M. Paper-based all-solid-state flexible microsupercapacitors with ultra-high rate and rapid frequency response capabilities // *Journal of Materials Chemistry*. 2016. – Vol.4. – P. 3754–3764.

ВЛИЯНИЕ СЕРПЕНТИНА И КАОЛИНИТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Ю.В. КАПИТОНОВА¹, Н.Н. ЛАЗАРЕВА¹, П.Н. ТАРАСОВА¹, А.А. ОХЛОПКОВА¹

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

E-mail: kapitonova-kirillina@mail.ru

Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) является перспективным направлением для создания антифрикционных материалов. Одними из наиболее распространенных типов наполнителей для ПТФЭ являются различные дисперсные неорганические частицы [1]. Подобные материалы широко известны и были подробно исследованы такими исследователями как Бузник В.М., Машков Ю.К., Виноградов А.В., Адрианова О.А., Охлопкова А.А., Гракович П.Н., Хатилов С.А., Баронин Г.С. и др. Однако, не менее эффективными модификаторами ПТФЭ, но значительно более привлекательными по стоимости и доступности могут стать минеральные слоистые силикаты (СС). Благодаря своей слоистой структуре, а также катионному составу, слоистые силикаты могут стать альтернативой дорогостоящим наномодификаторам ПТФЭ. Для получения надежных и долговечных полимерных композиционных материалов необходимо исследовать механизмы изменения структуры полимерных композитов и ее структурной организации как в процессе формирования, так и эксплуатации.

В данной работе были исследованы полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ПТФЭ, содержащие в качестве наполнителей слоистые силикаты – серпентин (СП) и каолинит (КТ), с массовым содержанием 2 – 4 мас. %. В качестве функциональной добавки была использована шпинель магния (ШМ) с содержанием 0,2 - 1 мас. %. Предпосылкой использования ШМ в качестве функциональной добавки является ее структурная активность, выявленная в работе [2], а также химический состав. Наполнители подвергались предварительной механоактивации с использованием планетарной мельницы «Активатор 2S» (Россия) при ускорении 150 g. Деформационно-прочностные характеристики определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине «Autograph AGS-J» («Shimadzu», Япония) при комнатной температуре. Триботехнические характеристики определяли на универсальном трибометре UMT-2 («СЕТР», США) по схеме трения «палец-диск», при линейной скорости 0,2 м/с, нагрузке 1,9 МПа. Контртело – диск из стали 40Х с твердостью 40-50 HRC и шероховатостью R= 0,06-0,08 мкм. Для структурных исследований поверхностей трения композитов применяли сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-7800F («JEOL», Япония).

В таблице 1 представлены физико-механические и триботехнические характеристики композитов. При введении ШМ комплекс свойств композитов с серпентином значительно

Секция 2 – Функциональные материалы

улучшается. Использование ШМ приводит к повышению модуля упругости по сравнению с исходным ПТФЭ, при этом прочность и эластичность сохраняют высокое значение. Износостойкость композитов возрастает примерно до 1200 раз по сравнению с износостойкостью исходного ПТФЭ. Полученные результаты возможны только в случае достижения высокого уровня адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

Особенностью композитов, содержащих каолинит является, то, что введение ШМ приводит к постепенному снижению предела прочности и эластичности, если добавить ШМ в суммарной концентрации СС+ШМ выше 5 мас. %. Однако, если введение ШМ в сумме с содержанием каолинита не превышает 2 мас. % прочность остается на уровне композитов без ШМ и достаточно высокой. Композиты обладают высокой износостойкостью, наблюдается ее улучшение до 900 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Снижение прочности композитов, содержащих каолинит и ШМ в пределах 5 мас. %, может быть связано с усилением эффектов агломерации наполнителей, которое сопровождается увеличением дефектности структуры и соответствующим ухудшением свойств материала.

Таблица 1 - Характеристики композитов ПТФЭ/слоистый силикат

Композит	Содержание, мас.%		σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа	I, мг/ч	f
	СС	ШМ					
ПТФЭ исходный	0	0	20±0,6	320±9,6	430±12,9	121±3,63	0,21
С серпентином	2,0	0	18±0,5	310±9,3	408±12,2	0,24±0,007	0,33
	1,8	0,2	21±0,6	329±9,8	523±15,7	0,10±0,003	0,24
	1,5	0,5	20±0,6	317±9,5	468±14,0	0,16±0,005	0,25
	1,0	1,0	22±0,7	356±10,7	490±14,7	0,21±0,006	0,32
	5,0	0	16±0,5	210±6,3	365±10,9	0,15±0,004	0,32
	4,8	0,2	19±0,6	336±10,1	576±17,3	0,10±0,003	0,27
	4,5	0,5	21±0,6	344±10,3	558±16,7	0,13±0,004	0,26
	4,0	1,0	20±0,6	320±9,6	539±16,2	0,14±0,004	0,26
С каолинитом	2,0	0	22±0,7	428±12,8	454±13,6	0,23±0,007	0,24
	1,8	0,2	20±0,6	375±11,2	447±13,4	0,18±0,005	0,22
	1,5	0,5	21±0,6	367±11,0	526±15,8	0,13±0,004	0,24
	1,0	1,0	20±0,6	370±11,1	559±16,8	0,17±0,005	0,25
	5,0	0	20±0,6	386±11,6	450±13,5	0,25±0,008	0,24
	4,8	0,2	16±0,5	344±10,3	441±13,2	0,15±0,004	0,23
	4,5	0,5	15±0,4	424±12,7	610±18,3	0,13±0,004	0,27
	4,0	1,0	14±0,4	456±13,7	857±25,7	0,12±0,003	0,27

Примечание: σ_p - прочность при растяжении, МПа; ϵ_p - относительное удлинение при разрыве, МПа; I – скорость массового изнашивания, мг/ч; f – коэффициент трения

Этап приработки характеризуется сглаживанием микронеровностей и установлением оптимальной шероховатости поверхностей, сопровождается пластической деформацией поверхностных слоев, разрыхлением и аморфизацией структуры материала.

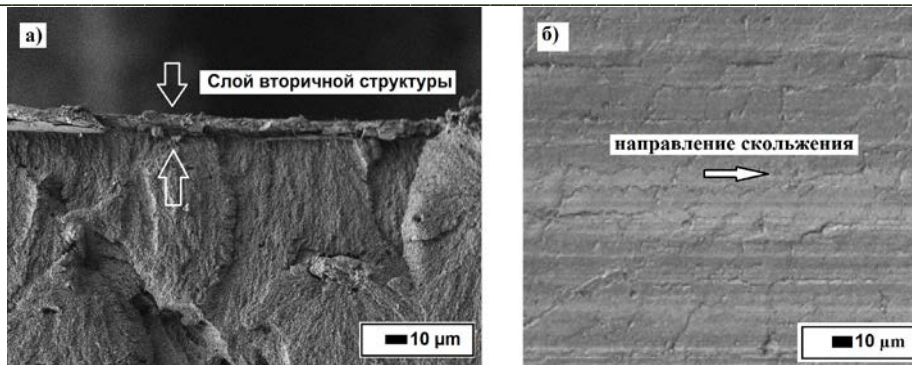


Рисунок 1 – Сформированный слой вторичной структуры на поверхности трения композитов с серпентином: а) вид сбоку, стрелкой показан защитный слой; б) вид сверху, стрелкой указано направление скольжения контртела

Эти процессы, наряду с высокой температурой приводят к тому, что на поверхности трения формируется слой вторичной структуры, отличающийся по своим физико-механическим, физико-химическим, теплофизическим свойствам от остальной части композитного материала, который определяет закономерности и механизм процесса изнашивания. Особенностью композитов, содержащих СС, является формирование на поверхности трения тонкого поверхностного вторичного слоя, отличающегося даже визуально по своей консистенции от самого материала (рисунок 1). Судя по микрофотографиям консистенция слоя напоминает мелкодисперсную массу и выполняют роль твердой смазки, защищающей поверхность материала от истирания. Слой сформирован, очевидно, в основном из частиц износа, появляющихся в большом количестве в начале истирания, и попадающих на поверхность трения [3]. Таким образом частицы износа на поверхности трения претерпевают механохимические процессы диспергирования, дефрагментации, активации, окисления. Одновременно поверхность трения обогащается частицами силикатов, которые ориентируются вдоль направления трения. При движении под нагрузкой трущихся поверхностей слоистые соединения, могут ориентироваться так, что основные оси становятся параллельными направлению скольжения. Формирующийся защитный слой, благодаря содержащимся в них частицам силикатов, обладает малым сопротивлением сдвигу, соответственно, способен скользить относительно поверхности контртела и поверхности композита по направлению сдвига. На рисунке 2 видно, что при скалывании образца поверхностный слой может довольно легко отделяться от поверхности материала под ним, а фрагменты соединены между собой фибриллами ПТФЭ.

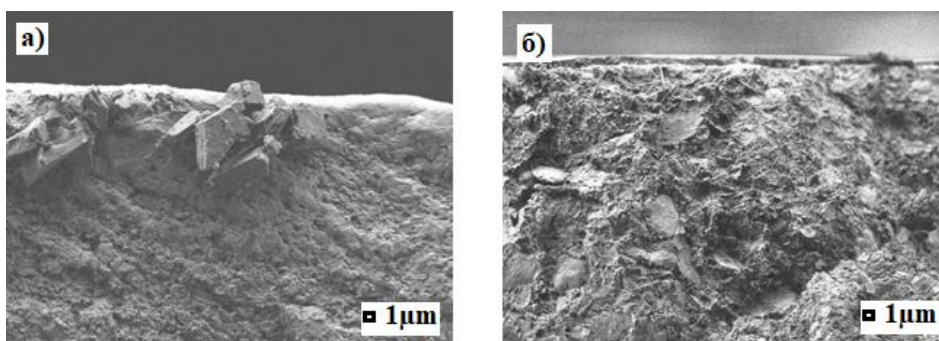


Рисунок 2 – Поперечный скол поверхности трения композитов ПТФЭ/каолинит: а) ПТФЭ + 1,5 мас. % КТ + 0,5 мас.% ШМ; б) ПТФЭ + 4 мас.% КТ + 1 мас.% ШМ

Края фрагментов ровные, что подтверждает плотность данного слоя. На второй фотографии четко видна граница между основным материалом и поверхностным слоем. Толщина слоя на обеих фотографиях примерно одинакова и равна ~1 мкм.

Таким образом, показано влияние слоистых силикатов на деформационно-прочностные, триботехнические характеристики и структуру поверхностных слоев ПКМ. Установлено, что композит, содержащий 4,8 мас. % серпентина и 0,2 мас. % ШМ показывает улучшение износостойкости до 1200 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Методом СЭМ установлено, что при трении композитов на основе ПТФЭ происходит текстурирование поверхностных слоев, связанное с их переориентацией по направлению скольжения. Показано формирование защитного слоя, которое образуется за счет изношенных частиц материала и частиц наполнителей, равномерно покрывающих поверхность трения.

Выполнено при поддержке Минобрнауки РФ (грант No.FSRG-2021-0016).

Список литературы

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.
2. Охлопкова, А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 1996. – 162 с.
3. Лазарева Н.Н. Разработка триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и механоактивированных слоистых силикатов: автореф... дис. кан. тех. наук. – Казань: 2019. – 20 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА РУДЫ В ОТКРЫТОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

А. И. КОКОРИНА

Томский политехнический университет

E-mail: aik48@tpu.ru

Карбид вольфрама WC характеризуется рядом перспективных физических и химических свойств: высокие твердость и износостойкость, высокая температура плавления, высокие электро- и теплопроводность, а также сопротивление коррозии и устойчивость к воздействию кислот и щелочей. Он активно применяется в сферах обрабатывающей промышленности, изготовления режущих инструментов, ядерной энергетики, а также в качестве носителя катализатора в реакциях получения водорода [1-2].

На данный момент актуальна проблема развития методов получения карбида вольфрама WC из руды, характеризующихся малым количеством стадий, в отличие от традиционных методов [3]. Одним из таких методов является электродуговой. В данной работе применяется перспективная модификация данного метода, отличающаяся отсутствием необходимости организации вакуума или защитной газовой среды в процессе синтеза [4].

Исходная руда содержала три основные фазы: шеелит CaWO_4 , гюбнерит MnWO_4 и ферберит FeWO_4 . С целью уменьшения содержания железа была проведена магнитная сепарация, затем руду перемалывали. Данные рентгенофлуоресцентного анализа

подтвердили уменьшение содержания железа и увеличение содержания вольфрама в руде в результате обработки.

Синтез карбида вольфрама WC из обработанной руды проводился на электродуговом реакторе с графитовыми электродами. Смесь исходных реагентов – обработанной руды и сибунита (сибирского углеродного носителя) – закладывали в полый катод, выполненный в форме тигля, в полости которого поджигался разряд. В процессе синтеза, согласно диаграмме состояний «вольфрам-углерод», достигаются условия для образования карбида вольфрама WC, так как температура в плазменном факеле составляет несколько тысяч градусов. При этом наблюдается интенсивное выделение угарного и углекислого газов, которые экранируют реакционный объем от кислорода воздуха. Благодаря данному явлению возможно реализовать электродуговой синтез в рассматриваемой системе, инициируя дуговой разряд в открытой воздушной среде.

В ходе данной работы были определены три параметра синтеза: соотношение исходных реагентов (обработанная руда и сибунит), ток и время. Соответственно, были проведены три серии экспериментов. Полученные порошки анализировали методом рентгеновской дифракции. Была построена зависимость фазового состава продукта синтеза от каждого из параметров.

В первой серии экспериментов изменяли соотношение масс сибунита и обработанной руды от 1:18.9 до 1:2.7, при этом были выбраны максимальные параметры тока $I=220$ А и времени $t=45$ с. В результате рентгенофазового анализа полученных образцов установлено, что соотношение 1:4.1 обеспечивает наибольший выход карбида вольфрама WC. При меньшем соотношении доминируют фазы, содержащиеся в исходной руде, при большем возникает избыток графита.

Далее с целью уменьшения энергозатрат в процессе синтеза была проведена серия экспериментов с определенным ранее соотношением исходных реагентов и силой тока $I = 220$ А, в которой изменяли время синтеза от $t = 15$ с до $t = 45$ с. Установлено, что время синтеза $t = 45$ с обеспечивает наибольший выход карбида вольфрама WC и наименьшую долю фаз, содержащихся в исходной руде. При меньшем времени синтеза велика доля фаз, содержащихся в исходной руде.

В третьей серии экспериментов при уже определенном соотношении исходных реагентов и времени синтеза $t = 45$ с изменяли силу тока от $I = 50$ А до $I = 220$ А. В результате рентгенофазового анализа полученных образцов установлено, что при силе тока $I = 220$ А наблюдается наибольший выход карбида вольфрама WC и наименьшая доля фаз, содержащихся в исходной руде. Аналогично времени, при меньшей силе тока фазы, содержащиеся в исходной руде, имеют значительную долю в продукте синтеза.

Таким образом, было установлено, что соотношение исходных сибунита и руды, равное 1:4.1, время $t = 45$ с и сила тока $I = 220$ А обеспечивают наибольшую долю карбида вольфрама WC в результате электродугового синтеза в открытой воздушной среде из смеси обработанного вольфрамового концентрата руды и сибунита (рисунок 1).

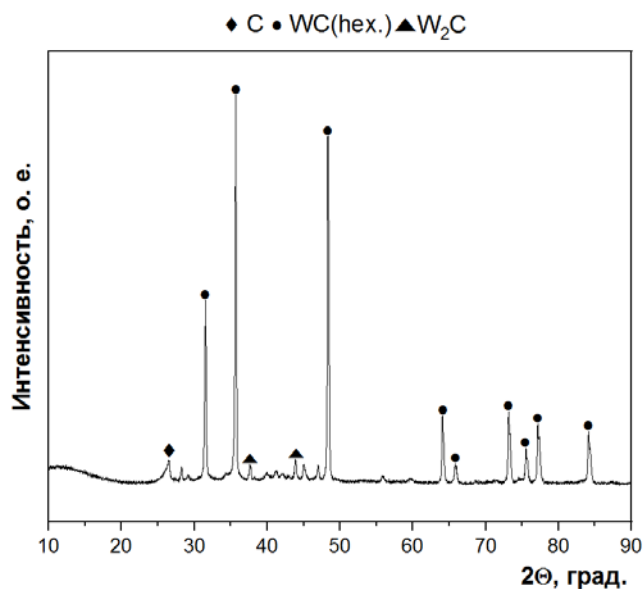


Рисунок 1 – Картина рентгеновской дифракции образца, полученного при определенных параметрах синтеза

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания FSWW-2023-0011.

Список литературы

1. Tripathy H., Sudha C., Thomas Paul V. et al. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 104. – P. 105804.
2. Sohail U., Pervaiz E., Ali M. et al. Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application- A comprehensive review // FlatChem. – 2022. – Vol. 35. – P. 100404.
3. Singh H., Pandey O.P. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – № 6. – P. 6703–6706.
4. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y. et al. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2020. – Vol. 93. – P. 105343.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Ю. А. КОЛЕСНИКОВА, Ф. А. ГУБАРЕВ, Е. Г. АБЫЗОВА, Е. С. ШЕРЕМЕТ

Научный руководитель – ph.d, профессор Е.С. Шеремет

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: yak35@tpu.ru

Углеродные материалы давно зарекомендовали себя как одни из наиболее перспективных нанонаполнителей, способных улучшить свойства композитных материалов на основе органических полимеров. Современные источники подтверждают, что такие композиты

являются перспективными многофункциональными материалами с широкой областью применения, в том числе в области биомедицины. Интеграция углеродных материалов, таких как графен (Г), оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ) в полимерную матрицу, позволяет не только улучшить характеристики материала, но и приводит к синергетическому эффекту. Наряду с улучшением механических свойств композита, возможно также улучшение электро- и теплопроводности, пьезорезистивного отклика, биосовместимости [1].

В данной работе исследовались плёнки ОГ на полимерных подложках под действием лазерного облучения с помощью метода высокоскоростной съёмки, в результате чего возможно формирование композитов. В качестве полимерных матриц были выбраны термопластичные полимеры, температуры плавления которых сравнимы с температурным диапазоном термического восстановления ОГ (250-600 °С). Выбор полимеров также основывался на исследованиях, которые ранее проводились в группе. Большое внимание было уделено биосовместимым материалам.

Плёнки ОГ наносились на полимерные подложки, затем сушились на открытом воздухе в течение трёх суток и облучались. Мощность лазерного излучения варьировалась для достижения восстановления ОГ.

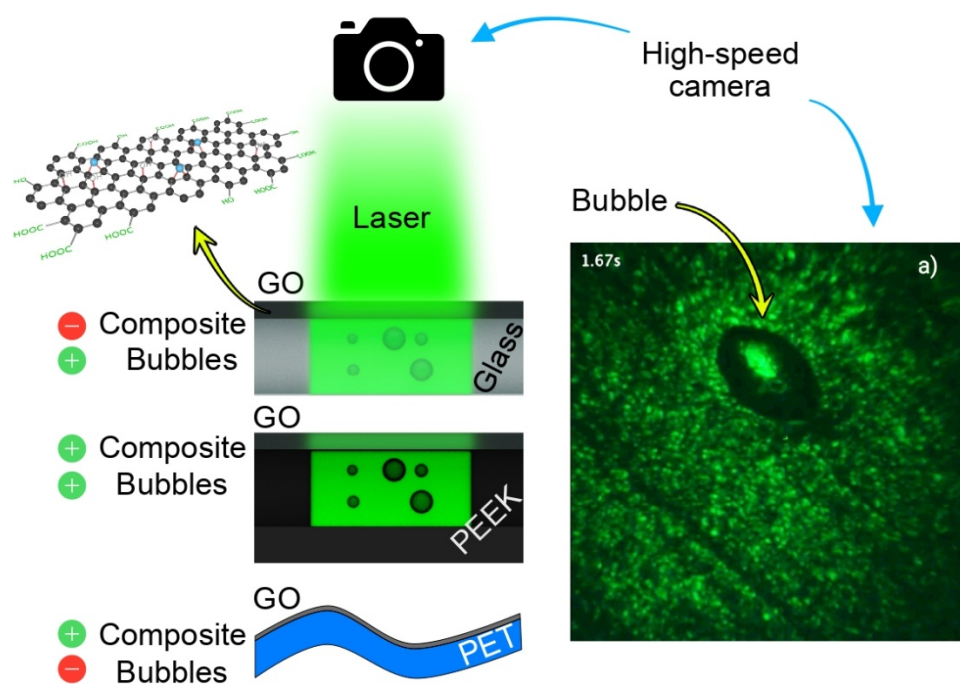


Рисунок 1 – Концептуальная схема эксперимента высокоскоростной съёмки на примере двух образцов: плёнки ОГ на предметном стекле и на подложке из полиэфирэфиркетона. а) Стоп-кадр записи облучения образца на полэфирэфиркетоне (PEEK) с чётко различимым образованием пузырька

Облучение плёнки ОГ на стекле сопровождается выделением газов, что приводит к образованию характерных «кратеров» [2].

Образец на основе ПЭТ визуально ведёт себя в соответствии с классическим описанием взаимодействия лазерного излучения с веществом. Наблюдается образование ванны расплава, движение конвективных потоков, чётко видна граница жидкости. Однако аналогичное поведение наблюдается не со всеми полимерными подложками. В ходе эксперимента в случае отдельных полимеров отмечалось образование пузырьков в жидкой

фазе, что свидетельствует о выделении газов и возможном испарении вещества, абляционные эффекты, деструкция, вплоть до полного сгорания в точке облучения, каскадный процесс деструкции вследствие образования кислоты и прочее.

Первоначально предполагалось, что интеграция осуществляется посредством перемешивания расплава полимера с ВОГ с образованием «sandwich structures», однако результаты эксперимента показывают, что модификация поверхности не всегда сопровождается фазовым переходом и возникновением жидкой фазы. В тоже время на примере полистирола (PS) предположение также опровергается, так как образование расплава не влечет за собой интеграции углеродного материала (структура нестабильна). Однако результаты на первый взгляд трудно поддаются описанию и требуют дополнительных исследований.

Исходя из полученных данных, можно классифицировать полимеры, основываясь на их термомеханических свойствах, как наиболее перспективные для создания проводящих композитов. Однако для полного понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование, в частности, растровая электронная микроскопия.

Список литературы

1. Du, J., & Cheng, H.-M. (2012). The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(10-11), 1060–1077.
2. Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering / A. A. Lipovka, I. S. Petrov, M. I. Fatkullin [et al.] // *Carbon* . – 2022 . Vol. 194 . – [P. 154-161] . – Title screen. – [References: 48 tit.].
3. Murastov G., Bogatova E., Brazovskiy K., Amin I., Lipovka A., Dogadina E., Cherepnyov A., Ananyeva A., Plotnikov E., Ryabov V., Rodriguez R. D., & Sheremet E. // *Biosensors & Bioelectronics*, 2020. – 112426. – 166.
4. Kim H., Macosko C.W., “Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites”, *Macromolecules* 41(2008)3317-3327.
5. Айзенштейн Э. М. Полиэтилентерефталат // *Химическая энциклопедия*: в 5 т. / Гл. ред.: И. Л. Кнунянц (Т.1–3), Н. С. Зефилов (Т.4–5). – М.: Советская энциклопедия (Т. 1–2); Большая Российская энциклопедия (Т. 3–5), 1988–1998.
6. Brech F. and Cross L. Optical Microemission Stimulated by a Ruby MASER // *Appl. Spectrosc.* – 1962. – № 16. – С. 59–61.
7. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // *Успехи физических наук*. – 2002. – № 127. – С. 301.
8. Сун Дж., Гао Х., Чжу Г., Цао Х., Ши Х., Ван Ю. Получение и характеристика биокompозитных каркасов из нановолокна из поликапролактон / оксида графена и их применение для управления поведением клеток. *Углерод*. 2015; 95 : 1039–1050.

КОМПОЗИТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ СВЕРХЪЯРКИХ СВЕТОДИОДОВ

Д.Ю.КОСЬЯНОВ¹, А.А.ВОРНОВСКИХ¹, О.О.ШИЧАЛИН¹, А.П.ЗАВЬЯЛОВ^{1,2}

¹Дальневосточный федеральный университет, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Россия

E-mail: kosianov.diu@dvfu.ru

Освоение твердотельной светотехники взамен традиционным источникам света является общемировым трендом последних десятилетий. Основными преимуществами

светотехнических устройств на основе современной фотоники являются их высокая световая эффективность и цветовая однородность, гибкость настройки цветовой температуры, возможность дизайна и миниатюризации в сочетании с длительным сроком службы, минимальным вредом окружающей среде в процессе эксплуатации и утилизации готовых изделий [1]. Наиболее успешной архитектурой для твердотельной светотехники при получении белого света различных оттенков являются белые светодиоды, ставшие сегодня важнейшими устройствами многих промышленных и коммерческих систем освещения [2]. Типичным методом получения белого света при этом является комбинирование коммерчески-доступных (In,Ga)N синих светодиодов с соответствующим желтыми люминофорами (конвертерами цвета) [3]. В качестве привлекательных источников возбуждения будущих поколений также предлагаются сверхъяркие синие лазерные диоды: комбинирование на их основе ставит целью достижение высокой эффективности и высокого качества белого света, что объясняется линейным возрастанием внешней квантовой эффективности лазерных диодов в зависимости от рабочего тока [4]. При этом, одним из базовых конструктивных требований в контексте разработки стабильного и высокоомощного яркого светодиодного или лазерного освещения является создание люминофорных конвертеров, способных выдерживать высокую мощность возбуждения и, следовательно, высокое тепловое воздействие от свето- и лазерных диодов [5].

В работе представлены результаты по созданию новых полностью неорганических и термически стойких конвертеров цвета в форме композитных керамик на основе бифазной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}^{3+}\text{:YAG}$ ($\text{RE} = \text{Ce}; \text{Ce}+\text{Gd}$). Формирование впервые осуществлено методом реакционного искрового плазменного спекания (ИПС) коммерчески доступных порошков исходных оксидов. Особое внимание уделено определению ключевых параметров спекания (температуры и времени изотермической выдержки, величины внешнего прикладываемого давления), а также установлению их влияния на фазовый состав, микроструктуру и фотолюминесцентные свойства синтезированных люминофорных конвертеров. Серии образцов (фаза $\text{Al}_2\text{O}_3 - 11.5$ вес.%) получены при $1350\text{-}1450^\circ\text{C}$ в течение 15-30 мин. и внешнем давлении 30-90 МПа. Содержание активирующих ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} составило 0.1 ат.% и 25 ат.%; спекающих добавок ТЭОС и MgO , – 0.8 вес.% и 0.08 вес.%, соответственно. Пост-отжиг керамик проведен в атмосфере воздуха при 1300°C в течение 5 ч.

Определено, что синтез керамических твердых растворов Ce:YAG и Ce:(Y,Gd)AG завершается при 1400 и 1450°C , соответственно ($t = 15$ мин., $P = 30$ МПа). При этом, спекание при 1450°C сопровождается интенсивной рекристаллизацией составных фаз композитов, возникающей при близости систем к плавлению – в данном случае, к эвтектическому плавлению в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$. Тогда как образцы керамик, полученные при промежуточной температуре 1425°C , характеризуются позитивной динамикой уплотнения на протяжении 30 мин. изотермической выдержки.

Показано, что увеличение величины прикладываемого давления от 30 до 90 МПа при использовании предварительно оптимизированных параметров консолидации ($T = 1425^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин.) сопровождается ингибированием роста зерен корунда в 2 раза и граната в 2.5-5 раз, распределение по размерам становится уже при более выраженном тренде для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ (соотношение гранат/корунд стремится к 1), рисунок 1а. Средние размеры составных фаз образцов «90 МПа» составляли ~1 мкм и ниже, вместе с тем фиксировалось искажение кристаллической решетки граната (для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$) либо наличие нескольких вариаций фазы типа граната (для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:(Y,Gd)AG}$). Дополнительно было показано, что влияние разуплотняющих механизмов на стадии пост-отжига (релаксация микроструктуры ввиду выпаривания углеродных примесей и снятия механических напряжений) имеет критический характер для композитов, синтезированных при давлении выше 60 МПа. В

образцах «90 МПа» наряду с локальными микровспучиваниями, были выявлены как внутри- и межзерновые, так и трансзерновые разрывы, рисунок 1б.

В заключении, чистые корунд–гранат бифазные керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:(Y,Gd)AG}$, синтезированные при $1425^\circ\text{C} / 30 \text{ мин.} / 30\div 60 \text{ МПа}$, обладали оптимальным балансом микроструктурных и фотолюминесцентных характеристик. Внешняя квантовая эффективность люминофорных конвертеров достигала 80.7% и 72% при близком времени жизни $\sim 63.8 \text{ нсек}$, аналогично коммерческим материалам Ce:YAG , что перспективно для применения в сверхъярких и высокомоощных твердотельных источниках белого света, рисунок 1в.

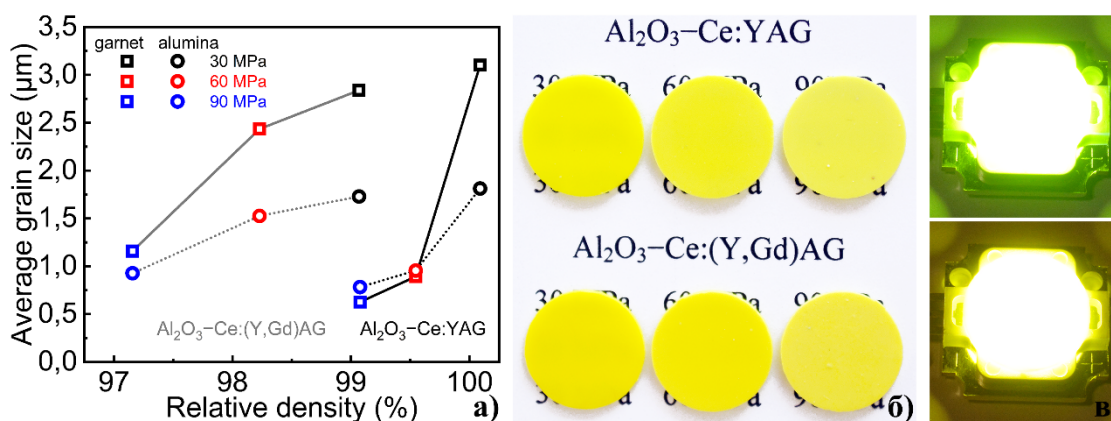


Рисунок 1 - Зависимости среднего размера составных фаз и относительной плотности керамик $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}^{3+}\text{:YAG}$ ($\text{RE} = \text{Ce}; \text{Ce+Gd}$), полученных методом реакционного ИПС при $1425^\circ\text{C} / 30 \text{ мин.} / 30\div 90 \text{ МПа}$ (а); внешний вид пост-отожженных керамик (б) и фотографии прототипов белых светодиодов на основе образцов «30 МПа» толщиной 1 мм (в)

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 20-73-10242).

Д.Ю.К. благодарен Совету по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия № СП-3221.2022.1). А.П.З. благодарен за финансовую поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Проект № FWUS-2021-0004).

Список литературы

1. Schubert E.F., Kim J.K. Solid-state light sources getting smart // *Science*. – 2005. – Т. 308. – С. 1274–1278.
2. Cho J., Park J.H., Kim J.K., et al. White light-emitting diodes: History, progress, and future // *Laser Photon. Rev.* – 2017. – Т. 11. – № 1600147.
3. Ye S., Xiao F., Pan Y.X., et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. – 2010. – Т. 71. – С. 1–34.
4. Wierer J.J., Tsao J.Y., Sizov D.S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting // *Laser Photon. Rev.* – 2013. – Т. 7. – С. 963–993.
5. Cozzan C., Lheureux G., O’Dea N., et al. Stable, heat-conducting phosphor composites for high-power laser lighting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – Т. 10. – С. 5673–5681.

**РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ
НОВООБРАЗОВАННОЙ СОСУДИСТОЙ ТКАНИ, СФОРМИРОВАННОЙ
НА ОСНОВЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ СОСУДИСТЫХ ПРОТЕЗОВ,
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В СОННУЮ АРТЕРИЮ ОВЕЦ**

Е.О.КРИВКИНА, Л.В.АНТОНОВА

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых
заболеваний», Кемерово, Российская Федерация
E-mail: leonora92@mail.ru

В связи с постоянным ростом частоты развития атеросклероза среди населения во всем мире, а также дефицитом аутологичных кровеносных сосудов для замещения поврежденных, перспективным является направление по созданию тканеинженерных сосудистых протезов [1-2]. Такие протезы должны обладать высокой проходимостью, атромбогенностью, биосовместимостью и способностью адаптивного роста. Модифицирование тканеинженерных протезов проангиогенными факторами и дополнительная модификация их поверхности лекарственными препаратами с антиагрегантной и антикоагулянтной активностью позволяет повысить долгосрочную проходимость и качество ремоделирования [3]. В идеале тканеинженерный сосудистый протез должен стимулировать формирование на своей основе новообразованной сосудистой ткани, максимально идентичной морфологическому строению сосуда, в который имплантирован протез.

Цель работы - оценка идентичности морфологии новообразованной сосудистой ткани, сформированной на основе биodeградируемых сосудистых протезов, с сонной артерией овцы.

Материалы и методы

Сосудистые протезы Ø 4 мм изготавливали методом двухфазного электроспиннинга на аппарате Nanon-01A (MECC, Япония) из композиции полимеров 5% поли(3-гидроксибутирата-ко-3-гидроксивалерата) (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate; PHBV; Sigma-Aldrich, США) и 10% поли(ε-капролактона) (poly-ε-caprolactone; PCL; Sigma-Aldrich, США), на аппарате Nanon-01A (MECC, Япония) в хлороформе, с включением в их состав биологически активных молекул (GFmix): VEGF (Sigma-Aldrich, США), bFGF (Sigma-Aldrich, США) и хемоаттрактантной молекулы SDF-1α (Sigma-Aldrich, США). Проведена дополнительная модификация поверхности изготовленных протезов антиагрегантами и антикоагулянтами по собственной оригинальной методике [4]. Модифицированные протезы PHBV/PCL/GFmix^{Нер/Ио} (n=8) имплантировали в сонную артерию овец сроком на 12 месяцев. В качестве группы сравнения выступила нативная сонная артерия овцы. По окончании срока имплантации были проведены гистологическое и иммунофлуоресцентное исследования, а также оценка генной экспрессии, материалом для которой послужили гомогенат иссечённых участков сосудистых протезов и интактных сонных артерий, а также смыв эндотелиальных клеток, полученный путем промывания сосудов и протезов лизирующим реагентом TRIzol (Invitrogen, США).

Результаты исследования

Спустя 12 месяцев имплантации проходимость биodeградируемых сосудистых протезов PHBV/PCL/GFmix с лекарственным покрытием составила 50%. По результатам гистологического и иммунофлуоресцентного исследований эксплантационных образцов протезов выявлено, что биodeградируемый каркас PHBV/PCL/GFmix с лекарственным покрытием практически полностью резорбировался. На его месте выявлено формирование трехслойного новообразованного сосуда, схожего по своему строению с нативной сонной артерией овцы. На внутренней стороне неоинтимы новообразованного сосуда

визуализировался слой эндотелиоподобных клеток. Медиа представлена клетками, по морфологии схожими с гладкомышечными. За гладкомышечным слоем следовал слой соединительной ткани и адвентиция, толщина которой содержала в себе фибробластоподобные и гигантские многоядерные клетки, большое количество новообразованных сосудов, лимфатические фолликулы, а также небольшое количество периваскулярной жировой ткани. Однако новообразованная сосудистая ткань отличалась от сонной артерии овцы отсутствием эластических волокон и четкой вытянутости цитоплазмы гладкомышечных клеток. Также в эндотелиальных клетках новообразованного эндотелиального монослоя на внутренней поверхности PNBV/PCL/GFmix с лекарственным покрытием выявлены признаки эндотелиально-мезенхимального перехода (одновременная экспрессия CD31 и α -актина, vWF). Базальная мембрана содержала коллаген I и IV типа, толщина стенки новообразованного сосуда - коллаген III типа. Профиль генной экспрессии в гомогенатах ткани, полученных из регенерированной артерии и нативной сонной артерии, характеризовался обилием транскриптов, связанных с воспалением (*IL1B*, *IL6* и *CXCL8*), ремоделированием экстрацеллюлярного матрикса (*MMP2*) и эндотелиально-мезенхимальным переходом (*SNAI2*). Эндотелиальный лизат был обогащен воспалительными транскриптами (*IL1B*, *IL6* и *ICAM1*) и признаками репрограммирования эндотелия (венозный транскрипт *NR2F2* и маркер эндотелиально-мезенхимального перехода *SNAI2*). Это позволяет предположить, что молекулярный ландшафт сосудистой ткани, формирующейся на месте биodeградируемого сосудистого протеза, может отличаться от соответствующих кровеносных сосудов даже при регенерации артерий в долгосрочной перспективе.

Выводы

Результаты проведенного исследования продемонстрировали хорошую пригодность сосудистых протезов PNBV/PCL/GFmix с лекарственным покрытием для формирования на его основе новообразованной сосудистой ткани, которая оказалась очень схожей по морфологии с протезируемым нативным сосудом (сонной артерией овцы).

Исследование выполнено в рамках Комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в области разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» (утв. Распоряжением Правительства РФ от 11 мая 2022 г. №1144-р).

Список литературы

1. Virani S.S, Alonso A., Aparicio H.J. et al. American Heart Association Council on Epidemiology and Prevention Statistics Committee and Stroke Statistics Subcommittee. Heart Disease and Stroke Statistics-2021 Update: A Report From the American Heart Association //Circulation. – 2021; Т.143. №8. – С.254–743.
2. Stowell C.E.T., Li X., Matsunaga M.H. et al. Resorbable vascular grafts show rapid cellularization and degradation in the ovine carotid //J Tissue Eng Regen Med. –2020. Т.14. – № 11. С.1673–1684.
3. Antonova L.V., Krivkina E.O., Resvova M.A. et al. Biodegradable vascular graft reinforced with a biodegradable sheath // Complex Issues of Cardiovascular Diseases. – 2019. Т.8. - №2. – С. 87-97.
4. Антонова Л.В., Севостьянова В.В., Резвова М.А., Кривкина Е.О., Кудрявцева Ю.А., Барбараш О.Л., Барбараш Л.С. Технология изготовления функционально активных биodeградируемых сосудистых протезов малого диаметра с лекарственным покрытием: пат. 2702239. Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт комплексных проблем

сердечно-сосудистых заболеваний» (НИИ КПССЗ) (RU); № 2019119912; заявл. 25.06.2019; опубл. 07.10.2019, Бюл. №28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ

Е.Д. КУЗЬМЕНКО¹, С.В. МАТРЕНИН¹, Е.С. ДЕДОВА^{1,2}

¹ Томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: edk10@tpu.ru

Для достижения возможности работы в экстремальных условиях, таких как сочетание высокого напряжения, агрессивной химической среды и температурного воздействия, применяются тугоплавкие соединения металлов с неметаллами. Одним из наиболее важных соединений, по наличию значимых практических свойств, является карбид циркония. Среди соединений циркония с неметаллами, карбид циркония имеет наибольшую температуру плавления и является высокотемпературным материалом, таблица 1 [1, 2].

Таблица 1 – Термодинамические и теплофизические свойства соединений карбида циркония

Свойства, ед. изм.	Zr	ZrC	ZrN	ZrO ₂
T _{пл} , К	2103	3803	3196	3173
T _{кип} , К	3173	5373	Нет данных	4573

Благодаря этому при достижении заданных механических свойств карбид циркония и соединения с ним являются перспективными термостойкими материалами, а также инструментальными материалами.

Для начала работы были подготовлены смеси керамических порошков карбида, нитрида и диоксида циркония. В работе рассматривается мокрое смешивание, которое проводится в бензине. Данное смешивание приводит к более равномерному распределению компонентов. Для подготовки образцов из шихт использовалось горячее прессование. При проведении данной операции были заданы следующие характеристики: температура 2000 °С, давление 30 МПа, время выдержки при данной температуре 15 минут.

Данные образцы были подготовлены для определения твердости и модуля упругости на приборе Nano Indenter G 200. Изучим полученные данные.

Рассмотрим образец – 50% ZrC 50% ZrN.

Для данного образца рассмотрим полученные данные по модулю упругости образца, рисунок 1.

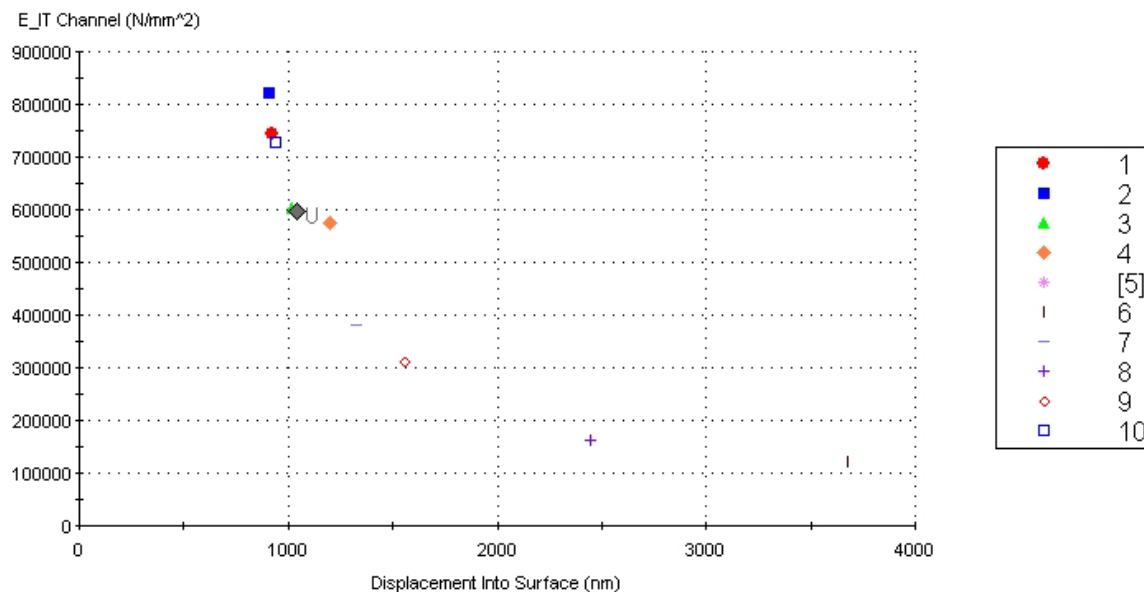


Рисунок 1 – Значения модуля упругости образца 50% ZrC 50% ZrN

Для рассматриваемого образца модуль упругости составил 504 ГПа. По полученным данным значение твердости по Мартенсу составило 21468 МПа.

Рассмотрим образец – 33% ZrC 33% ZrN 33% ZrO₂. Изучим полученные данные по модулю упругости образца, рисунок 2.

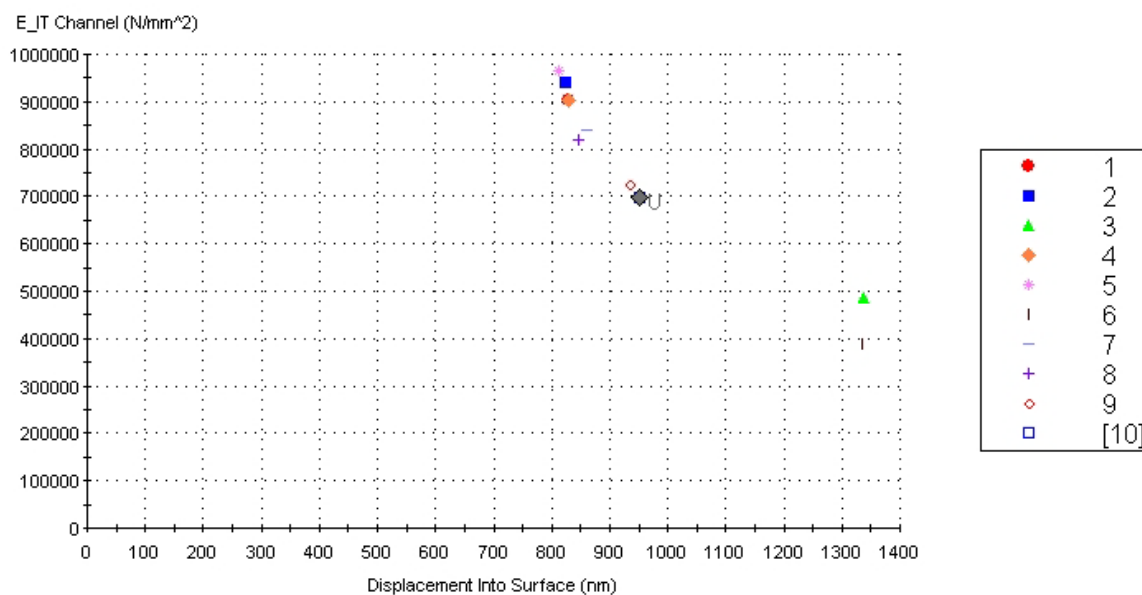


Рисунок 2 – Значения модуля упругости образца 33% ZrC 33% ZrN 33% ZrO₂

Для рассматриваемого образца модуль упругости составил 726 ГПа. По полученным данным значение твердости по Мартенсу составило 27775 МПа.

Были подготовлены снимки поверхностей образцов 50% ZrC + 50 % ZrN и 33% ZrC + 33% ZrN + 33% ZrO₂ на рэм, рисунки 3, 4.

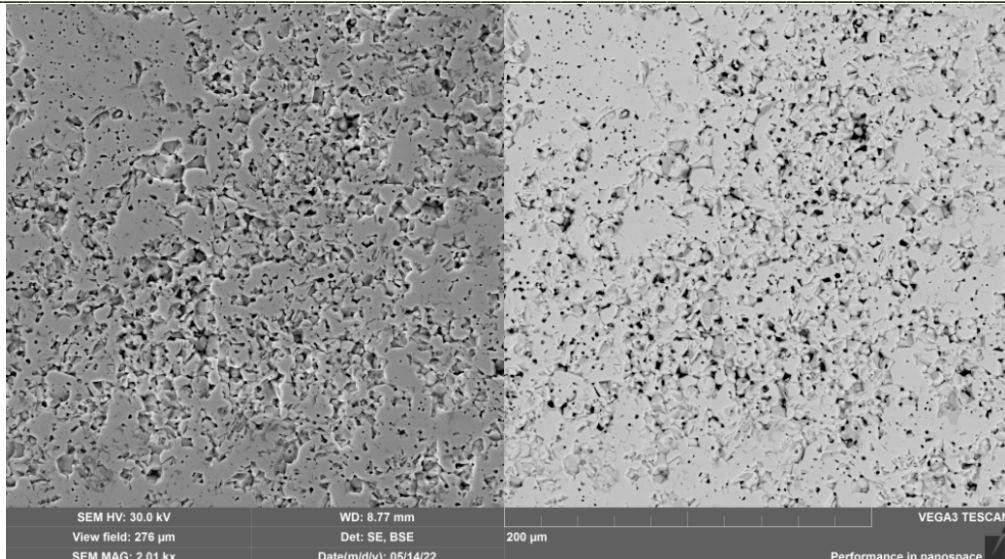


Рисунок 3 – Фотография поверхности образца 50% ZrC + 50 % ZrN при увеличении 1000x

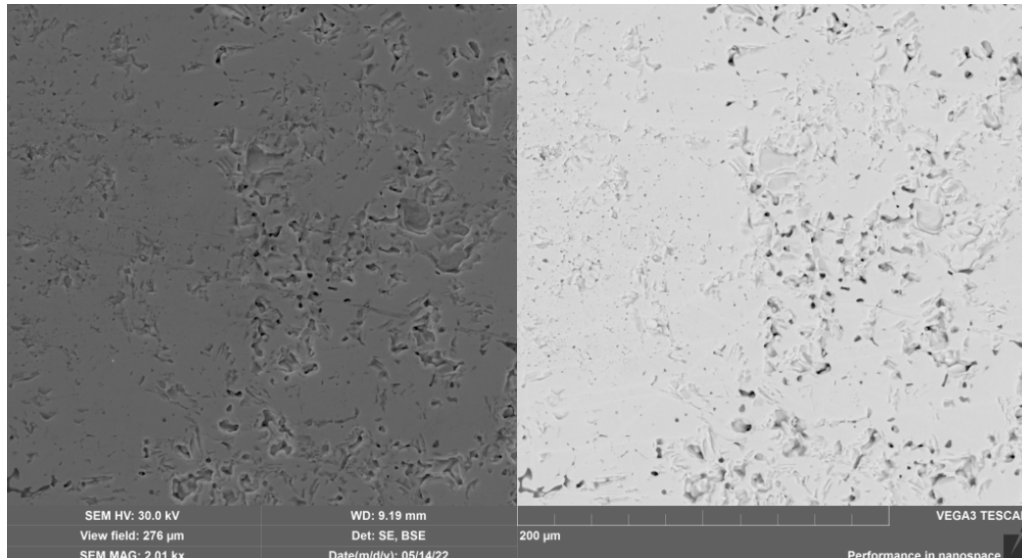


Рисунок 4 – Фотография поверхности образца 33% ZrC + 33% ZrN + 33% ZrO₂ при увеличении 1000x

Образцы 50% ZrC + 50 % ZrN имеют высокую пористость, её рекомендуется применять в качестве термостойкой керамики. Образцы 33% ZrC + 33% ZrN + 33% ZrO₂ имеют малую пористость, данная керамика является инструментальной.

Список литературы

1. Harrison R.W. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review / R. W. Harrison, W. E. Lee // *Advances in Applied Ceramics*. – 2016. – Vol. 115. – №5. – P. 294-307.
2. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. – P. 202–252.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ AISI 410

ЛИ ЛИНМО¹ О.Ю. ВАУЛИНА², И.Э.ВАСИЛЬЕВА², ЧЖАО ЦЗЭЮЙ^{1,2}

¹Шеньянский политехнический университет, г.Шеньян, Китай;

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск

E-mail: linmo1@tpu.ru

Сталь AISI 410 - это мартенситная нержавеющая сталь [1] с добавлением от 11,5% до 13,5% хрома. Сталь AISI 410 обладает хорошей коррозионной стойкостью и отличной обрабатываемостью, а также может приобретать широкий спектр свойств в результате различных термообработок, часто используется в производстве механических деталей и т. д.

Порошок также должен быть проанализирован перед прессованием и спеканием. Выбранные порошки представляют собой порошок железа марки ВМ, порошок хрома марки ПХ-1С и порошок 410, рисунок 1.

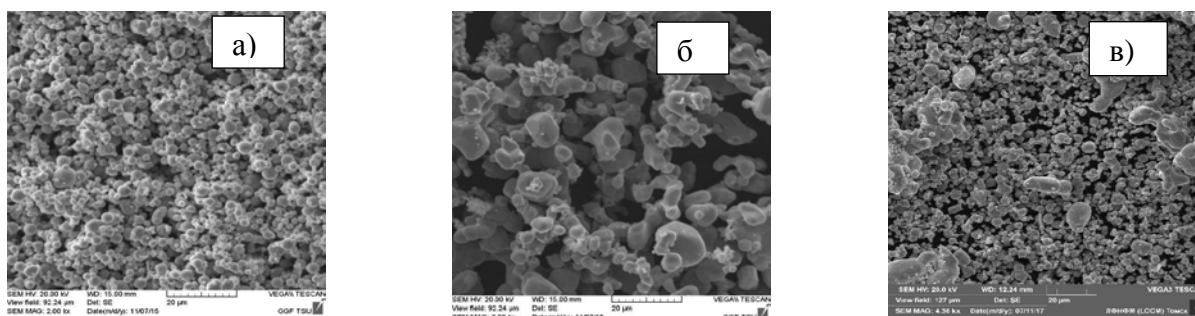


Рисунок 1 - Микроскопические изображения порошков железа и хрома: а) железный порошок; б) хромовый порошок; в) порошок 410- смесь порошков железа и хрома

Металлографические исследования (пористости и металлографического анализа) проводят на лабораторном микроскопе «Лабомет-И» [2].

Микроскопические исследования проводились на нетравленных полированных поверхностях образцов. Нетравленная структура образца стали из материала порошковой металлургии AISI 410, наблюдаемая в микроскоп, показана на рисунке 2.

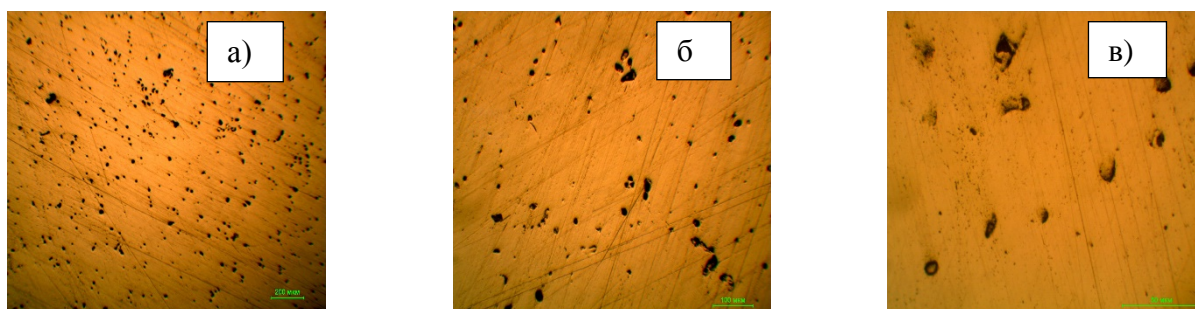


Рисунок 2 - Структуры поверхности нетравленных образцов стали 410: а) Увеличение - 40х; б) Увеличение - 200х; в) Увеличение - 400х

Для изучения микроструктуры стали AISI 410 порошковой металлургии необходим металлографический анализ образцов. Изображение структуры поверхности образца стали AISI 410 после травления показано на рисунке 3 [3].

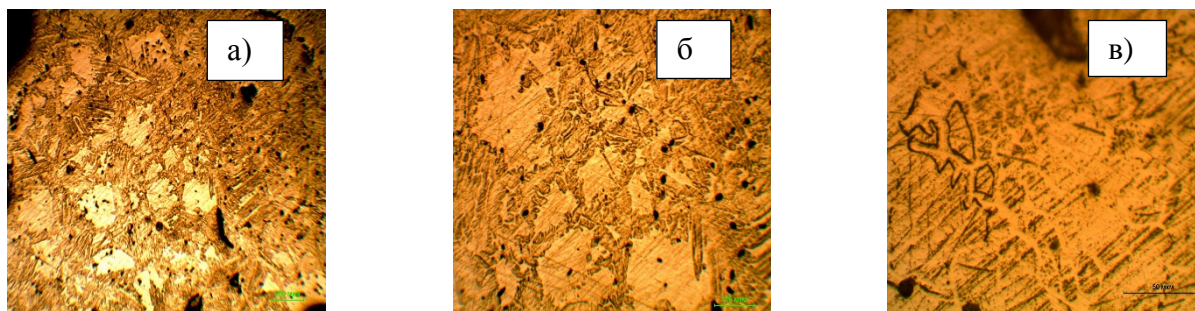


Рисунок 3 - Структуры поверхности травленных образцов стали AISI 410:
а) Увеличение - 40х; б) Увеличение - 200х; в) Увеличение - 400х

Микротвёрдость образцов трёх типов измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 50 г [4]. Измерения проводили при индентировании со стороны плоской грани. Для образца после обработки дополнительно был сделан поперечный шлиф, по которому оценивали изменение микротвёрдости по мере удаления от облученной поверхности, таблица 1.

Таблица 1 – Значение микротвёрдости

Тип образца	Твёрдость, МПа	Изменения твёрдости относительно исходного образца, %
Порошковая сталь AISI 410	94±10	↓112,8
Литая сталь 12X13	187–229	-

Измерение нанотвердости проводили с помощью нанотвердомера G-200, в качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г) [5]. Нанотвердость и модуль Юнга образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Нанотвердость и модуль Юнга образцов

Тип образца	Нанотвёрдость HV, ×10МПа	Модуль Юнга E, ×10МПа
Порошковая сталь AISI 410	2 488	203 143

Необходимы дальнейшие исследования для изучения структуры и свойств материала. Особенно структурные исследования - сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и инфракрасная спектроскопия. Кроме того, необходимо изучить методы улучшения плохих свойств деталей из материала образца, такие как термообработка, активация и т. д.

Список литературы

1. Материаловедение и технологии материалов: учеб. для студентов вузов /Гервасьев М. А. Омск: Изд-во ВПО ФГАОУ, 2015. – 19 с.
2. Vaulina O Y, Darenskaia E A, Myachin Y V, et al. Influence of mechanical activation of steel powder on its properties[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017, 175(1): 012038
3. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: Учебник. 4-е изд./ – М.: Металлургия, 1986 г., 480 с.

4. Паршев С.Н., Полозенко Н.Ю. Микротвердость материалов: Методические указания к лабораторной работе. – Волгоград: Волг ГТУ, 2004. – 15 с.
5. Мощенок В.И. Наноиндентирование и нанотвердость материалов // Автомобильный транспорт. 2008. Т. 22. С. 151–154.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДОВ ТИТАНА ЦИРКОНИЯ

ЛИ ЦЗЕ^{1,2}, С.В. МАТРЕНИН¹

¹Томский политехнический университет

²Шеньянский политехнический университет¹, г.Шеньян, Китай

E-mail: cze2@tpu.ru

Современная техника требует материалов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик, в том числе стойкостью к агрессивным средам и износу, а также широким диапазоном рабочих температур. Армирующие компоненты керамики в виде волокон, тканей и вискерсов позволили перейти к новому классу материалов — керамическим композитам (ККМ). Большим преимуществом керамических композитов является то, что механизмы их разрушения под нагрузкой отличаются от механизмов разрушения монолитных материалов, что привело к их растущему интересу и широкому спектру применения [1]. В матрицу добавляют армирующие ингредиенты для улучшения прочностных свойств материала и снижения хрупкости керамики. Работа посвящена исследованию свойств композиционной керамики на основе карбонитридов титана и циркония.

Целью работы является разработка полифункциональных керамических материалов нового поколения. В результате выполнения работы будут получены многокомпонентные керамические материалы и исследованы их физико-механические свойства.

В ходе выполнения работы методом горячего прессования было изготовлено 6 образцов композитной керамики различного состава, которые показаны на рисунке 1.

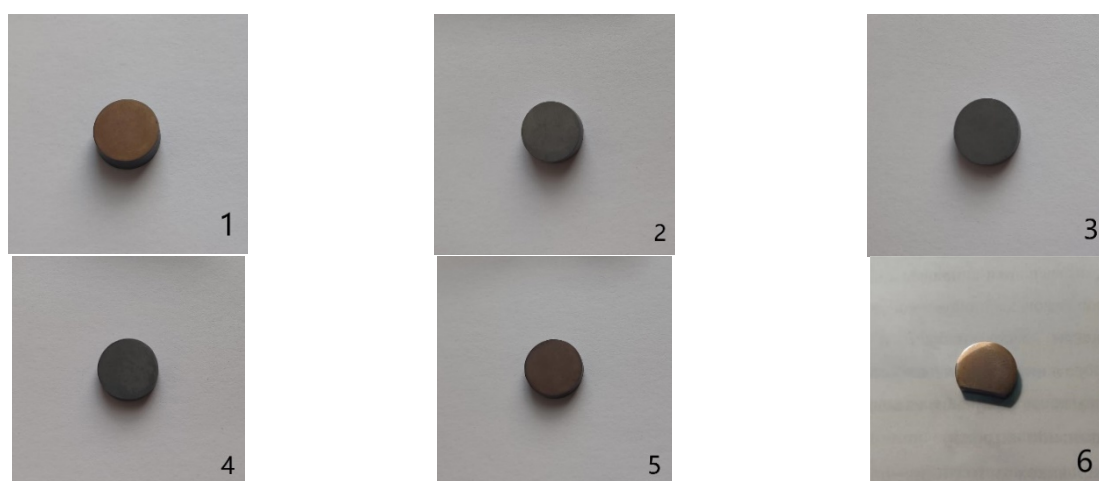


Рисунок 1 – Керамические образцы, полученные методом горячего прессования:

1 – 100% TiN, 2 – 100% TiC, 3 – 20% TiN - 80% TiC,
4 – 50% TiN - 50% TiC, 5 – 80% TiN - 20% TiC, 6 – 50% ZrN - 50% ZrC

Затем изготавливали микрошлифы поверхности керамических образцов с использованием алмазных паст с различной дисперсностью алмазных частиц.

Далее проводили индентирование полированных поверхностей в соответствии со стандартом ISO 14577 с применением прибора Nano Indenter G200, в качестве индентора использовали пирамиду Берковича. Усилие индентирования составляло 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет отображать кривые нагружения на мониторе в режиме реального времени и автоматически рассчитывать модуль упругости E_{IT} , твердость индентирования H_{IT} и твердость по Мартенсу HM [2]. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1 – Данные индентирования для керамических образцов

№	Состав, мас. %	Нагрузка, F_{max}	Глубина отпечатка h_{max}	Модуль упругости, E_{IT}	Твердость индентирования, H_{IT}	Твердость по Мартенсу, HM
		мН	нм	МПа	МПа	МПа
1	100% TiN	500.6	1360.3	416142	14623	10180
2	100% TiC	500.2	879.2	684669	49220	24297
3	80% TiC - 20% TiN	500.1	1010.1	604912	31269	18419
4	50% TiC - 50% TiN	500.6	818.7	961668	53617	28031
5	20% TiC -- 80% TiN	500.6	929.5	759598	37612	21762
6	50% ZrC - 50% ZrN	500.5	1575.1	304452	10769	18264

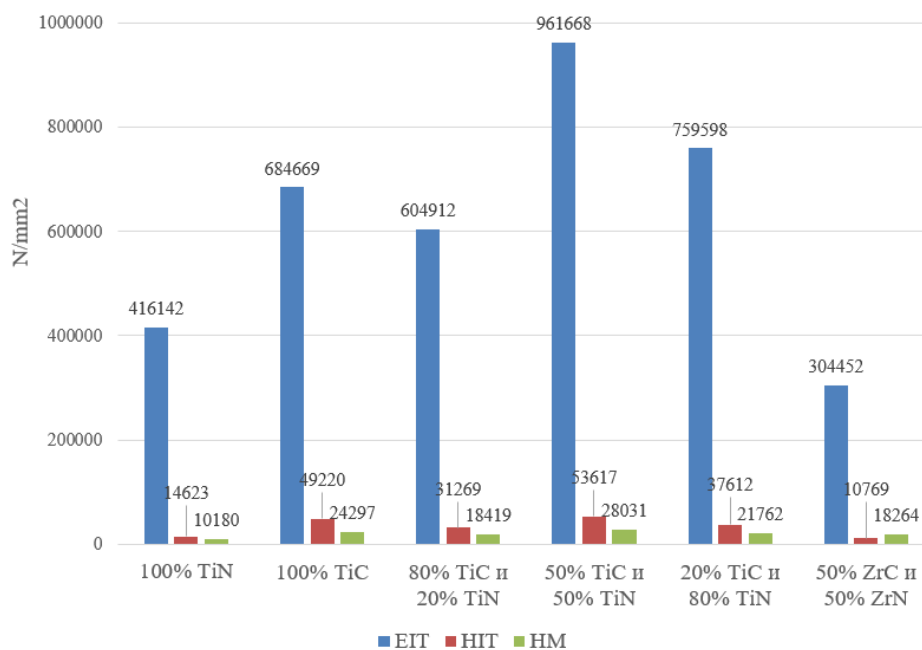


Рисунок 2 – Сравнение E_{IT} , H_{IT} , HM различных керамических образцов

По результатам экспериментов можно сформулировать следующие выводы:

1. В ходе эксперимента изучались физические и технологические свойства порошков карбидов и нитридов титана и циркония.
2. Исследованы физико-механические свойства керамических образцов после горячего прессования: плотность, модуль упругости, твердость индентирования, твердость по Мартенсу.
3. Среди всех образцов горячепрессованной керамики образец керамики состава 50%TiC - 50% TiN имеет самые высокие значения E_{IT} , H_{IT} и HM .

Список литературы

1. Alymov M.I. Poroshkovaya metallurgiya nanokristallicheskih materialov [Powder metallurgy of nanocrystalline materials]. Moscow, Nauka Publ., 2007. 169 p.
2. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) //Физика твердого тела – 2008 – том 50 – вып. 12.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $MgAl_2O_4$, АКТИВИРОВАННАЯ ИОНАМИ ДИСПРОЗИЯ ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

ЛИНЬ ЧАОЛУ¹, Д. Т. ВАЛИЕВ²

Шеньянский политехнический университет¹, г.Шеньян, Китай;

Национальный исследовательский Томский политехнический университет², г.Томск

E-mail: chaolu1@tpu.ru

Алюмомагниева шпинель ($MgAl_2O_4$) представляет собой кубическую кристаллическую структуру, в которой ионы Mg^{2+} занимают 8 тетраэдрических (T_d) позиций, а ионы Al^{3+} занимают 16 октаэдрических (O_h) позиций в кристаллической ячейке [1]. Dy^{3+} является отличной легирующей добавкой для люминесцентных материалов для получения длительного свечения [2]. Однако до сих пор очень мало исследований по керамике алюмомагниева шпинели, легированной Dy^{3+} . Цель работы заключается в исследовании влияния ионов диспрозия переменной концентрации на структурные и люминесцентные свойства керамических образцов $MgAl_2O_4: Dy^{3+}$.

Порошок шпинели, используемый в данной работе, представляет собой коммерчески доступный нанопорошок шпинели $MgAl_2O_4$ (Baikowski Malakoff Inc., США, чистота выше 99,999%, средний размер частиц 200 нм). Порошок оксида диспрозия для легирования (чистота 99,999 %, средний размер частиц 50 нм, Неваторг, Россия). Порошок образцов был приготовлен путем смешивания порошка оксида диспрозия с порошком шпинели. Затем порошок был спечен методом спарк-плазменного спекания (СПС) на установке спекания SPS 515S (Syntex Inc., Япония) с получением керамических образцов. Условия СПС были следующими: температура спекания $T=1400^\circ C$, вакуум $P=10^{-3}$ Па, давление 72 МПа, скорость нагрева $5^\circ C/мин$. В данной работе было приготовлено пять образцов с концентрацией легирования 0,1, 0,5, 1, 2,5, 7,5 и 10 вес. %. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился с использованием дифрактометра XRD-7000S Shimadzu (Японии). Для возбуждения импульсной катодолюминесценции образцов использовался сильноточный ускоритель электронов ГИН-600 ($t_{1/2-10}$ нс, средняя энергия электронов 250 кэВ, плотность энергии возбуждения ~ 23 мДж/см²) и записали спектр излучения образцов.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы керамических образцов, с переменным содержанием диспрозии. Все положения рефлексов соответствуют стандартным данным согласно PDF № 04-007-2712, PDF № 04-007-8739 и PDF № 04-010-3648 (PDF4-2009). Основной фазой керамики образца является фаза шпинели, другие фазы ($DyAlO_3$ и $Dy_4Al_2O_9$) появляются при концентрации легирования 1 вес. %. Образование фазы $DyAlO_3$ и $Dy_4Al_2O_9$ свидетельствует о том, что ионы Dy^{3+} занимают преимущественно узлы Mg решетки шпинели. По мере увеличения концентрации легирования все большее количество Dy замещает места Mg, и решетка шпинели разрушается, образуя новую фазу.

На рисунке 2а показан спектр излучения образца керамики $MgAl_2O_4: 0,1 - 7,5$ вес. % Dy_2O_3 . В спектре излучения можно выделить четыре полосы излучения, расположенных на

435 нм, 517 нм, 575 нм и 688 нм. Полоса излучения при 435 нм должен быть обусловлен врожденным дефектом вакансии Mg^{2+} в решетке $MgAl_2O_4$. Полоса излучения при 575 нм приписывается переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ионов Dy^{3+} [3]. Серия полос излучения в красной области спектра при 688 нм соответствует излучательным переходам в ионное Cr^{3+} [4].

На рисунке 26 показаны спектры излучения образцов керамики $MgAl_2O_4: Dy^{3+}$ с концентрациями легирования 7,5 вес. % и 10 вес. %. Когда концентрация легирования составляет 10%, излучения керамического образца претерпевает огромные изменения. Образец $MgAl_2O_4: 10\% Dy_2O_3$ показал новую полосу излучения с гораздо большей интенсивностью излучения, чем другие образцы. Излучение при 483 нм, 575 нм и 618 нм в области видимого света связано с переходами ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ионов Dy соответственно [5].

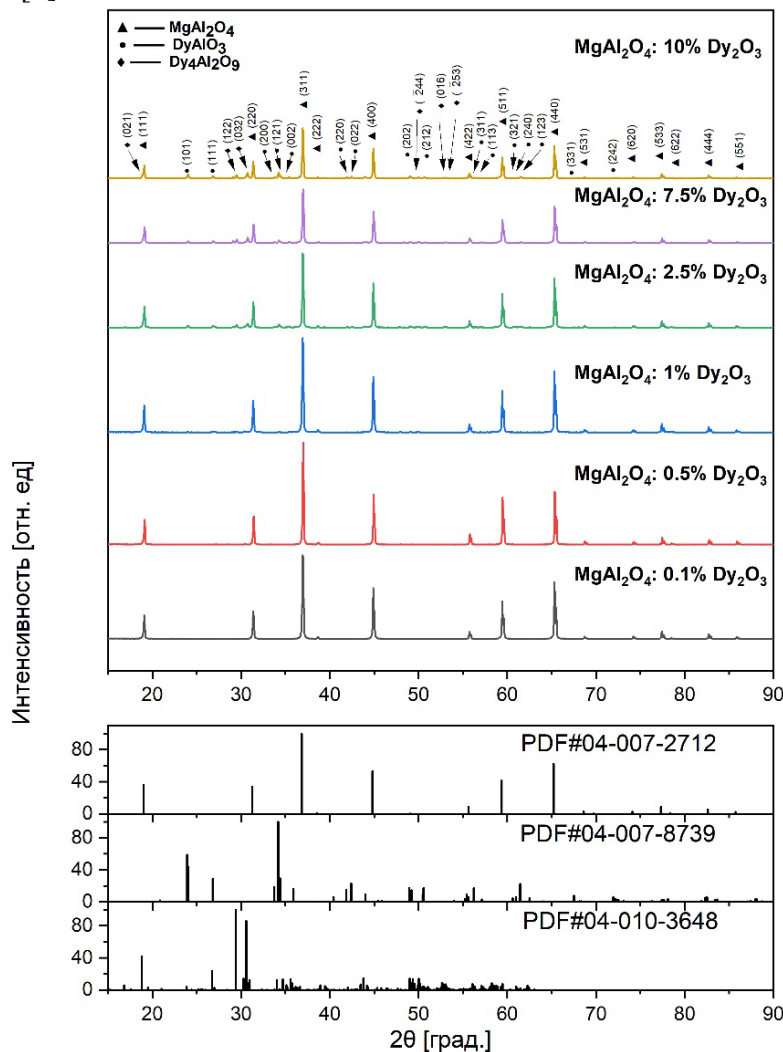


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы образцов керамики $MgAl_2O_4: x$ вес. % Dy_2O_3

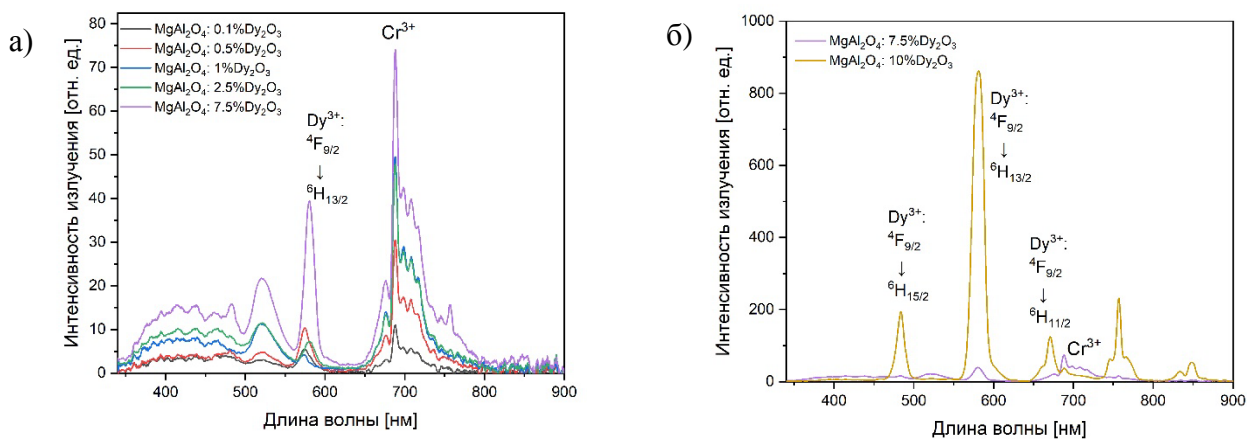


Рисунок 2 - Спектр импульсной катодолуминесценции образцов: а) MgAl_2O_4 : 0,1 – 7,5 вес. % Dy_2O_3 ; б) MgAl_2O_4 : 7,5 вес. %, 10 вес. % Dy_2O_3

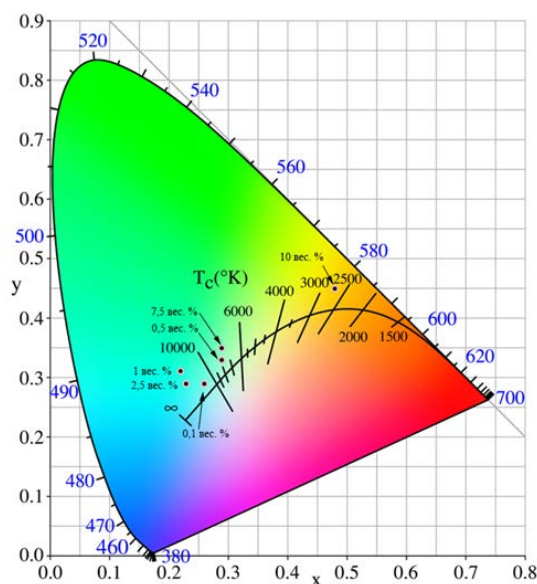


Рисунок 3 - Координаты цветности образцов MgAl_2O_4 : x% Dy_2O_3

Цвет излучаемого света образца керамики MgAl_2O_4 : x% Dy_2O_3 показан на рисунке 3. За исключением образца с концентрацией легирования 10 вес. %, цвет излучения других образцов находится в основном в области стыка красной, зеленой и синей областей. Образцы с концентрацией легирования 0,5 вес. % и 7,5 вес. % излучают вблизи зеленой области, в то время как другие образцы с концентрацией легирования излучают вблизи синей области. Образец с концентрацией легирования 10 вес. % излучает в оранжевой области.

В результате проведенных исследований были получены образцы керамики на основе MgAl_2O_4 . Были обнаружено влияние концентрации на структурные и люминесцентные свойства шпинели, активированной ионами диспрозия. Было обнаружено что, увеличения концентрации с диспрозия, наблюдается образование новых фаз. Когда концентрация легирования Dy_2O_3 составляет 10 вес. %, керамика испускает сильное характерное излучение Dy^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 21-73-10100. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Goldstein A. Correlation between $MgAl_2O_4$ -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review) //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Т. 32. – №. 11. – С. 2869-2886.
2. Kuang J., Liu Y., Zhang J. White-light-emitting long-lasting phosphorescence in Dy^{3+} -doped $SrSiO_3$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Т. 179. – №. 1. – С. 266-269.
3. Polisadova E. F., Vaganov V. A., Valiev D. T. et al. Influence of Temperature on the Luminescence Properties of $MgAl_2O_4: Dy^{3+}$ Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering //Physics of the Solid State. – 2019. – Т. 61. – №. 10. – С. 1829-1834.
4. Valiev D., Stepanov S., Khasanov O. et al. Synthesis and optical properties of Tb^{3+} or Dy^{3+} -doped $MgAl_2O_4$ transparent ceramics //Optical Materials. – 2019. – Т. 91. – С. 396-400.
5. Kumar S., Prakash R., Kumar V. A novel yellowish white Dy^{3+} activated $\alpha-Al_2O_3$ phosphor: Photoluminescence and optical studies //Functional Materials Letters. – 2015. – Т. 8. – №. 05. – С. 1550061.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ
МЕТАЛЛООБРАБОТКИ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ**

А.В.ЛИПЕЕВ^{1,2}, А.В. ЛЫСОВА^{1,2}, И.О. НИКОЛАЕВ², Е.Н. КОРОСТЕЛЕВА^{1,2}

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

E-mail: Alexeylipe@outlook.com

Одной из наиболее актуальных проблем последних десятилетий является эффективное использование ресурсов. Помимо энергоэффективности и возобновляемых источников энергии, также широко востребованы технологии утилизации и переработки отходов машиностроительных производств. Наибольший вклад в совокупный объем отходов производственных цепочек в машиностроении дает металлообработка на различных станках. Независимо от вида обработки, используемого инструмента, при изготовлении любой детали всегда образуется металлическая стружка. Чаще всего эта стружка утилизируется как металлический лом в металлургических процессах. В связи с этим при утилизации стружки основной задачей рассматривают возможность уплотнения стружечных отходов для минимизации объема с целью облегчения транспортировки [1-2]. Так как чаще всего для деталей используются заготовки из различных марок стали, то преимущественный объем отходов будет составлять стальная стружка. С другой стороны, стальную стружку можно рассматривать как самостоятельный материальный ресурс, который можно использовать в другом качестве, а не только в переплавке стальной шихты.

Во-первых, стальная стружка представляет собой уже отличный по структуре от исходной заготовки материал со своей сформированной в результате резания дефектной структурой. Во-вторых, большое значение имеет и возможное влияние среды обработки с охлаждающей жидкостью, окислительные процессы и т.п. В-третьих, стружка представляет собой достаточно активированный материал, который можно подвергнуть дальнейшему измельчению, доокислению и довести до порошкообразного вида. Это делает стальную стружку удобным сырьем для приготовления порошковых композиций с определенным сочетанием компонентов. В частности, достаточно активно изучается группа композиционных материалов на основе титана с различными тугоплавкими добавками из

соединений карбидов, нитридов, боридов, силицидов и оксидов [3]. Все эти материалы можно отнести к металломатричным композитам. Перспективы их использования весьма разнообразны, включают широкий спектр отраслей и производств. Причем, могут быть востребованы как плотные с низкой остаточной пористостью материалы, так и пористые с разветвленной поровой структурой. В связи с этим представляет интерес исследование порошка из стальной стружки как перспективного оксид-содержащего компонента, который может использоваться в порошковой смеси на основе титана и алюминия.

В представленном исследовании использовали металлическую стружку из отходов обработки заготовок стали 45, которую дополнительно подвергали процедуре окисления и измельчения. Для обеспечения более однородного перемешивания стружки в порошковой смеси ее измельчали в вибросмесителе в течение 4 часов. Измельчение в вибросмесителе со стальными шарами позволила фрагментировать куски стружки до порошкообразного состояния с дисперсностью до 315 мкм. Более мелкая фракция также присутствовала, но доля ее была существенно меньше. Окисление проводили в водной среде и отжиге на воздухе. Полученный порошок из обработанной стальной стружки стали 45 смешивали с порошками титана (ТПП-8) и алюминия (ПА-4) в нескольких вариантах: а) двухкомпонентные смеси 25 вес.% Al+75 вес.% стружки и 25 вес.% стружки+75 вес.% Ti; б) трехкомпонентная смесь 8 вес.% Al+69 вес.% Ti+23 вес.% стружки. Полученные смеси были спрессованы в виде цилиндрических образцов диаметром 10 мм и высотой 10-13 мм с остаточной пористостью не выше 30 %. Также были приготовлены прессовки из полученного порошка стружки. Спекание прессовок проводили в вакуумной печи при температурах 800-1100 °С с выдержкой 60 мин.

Для того, чтобы оценить, какие структурно-фазовые трансформации испытывает материал из стружки стали 45 после всех стадий механо- и термообработки, был проведен рентгеноструктурный анализ исходного состояния стальной стружки после станочной обработки фрезерованием без использования СОЖ и после соответствующих обработок (рисунок 1). Анализ показал, что фазовый состав стружки стали 45 практически не изменился и соответствует состоянию самой исходной заготовки из стали 45. Присутствие возможных окисных компонентов допускается, но их объемная доля очень незначительна, и не превышает область чувствительности рентгеновского аппарата.

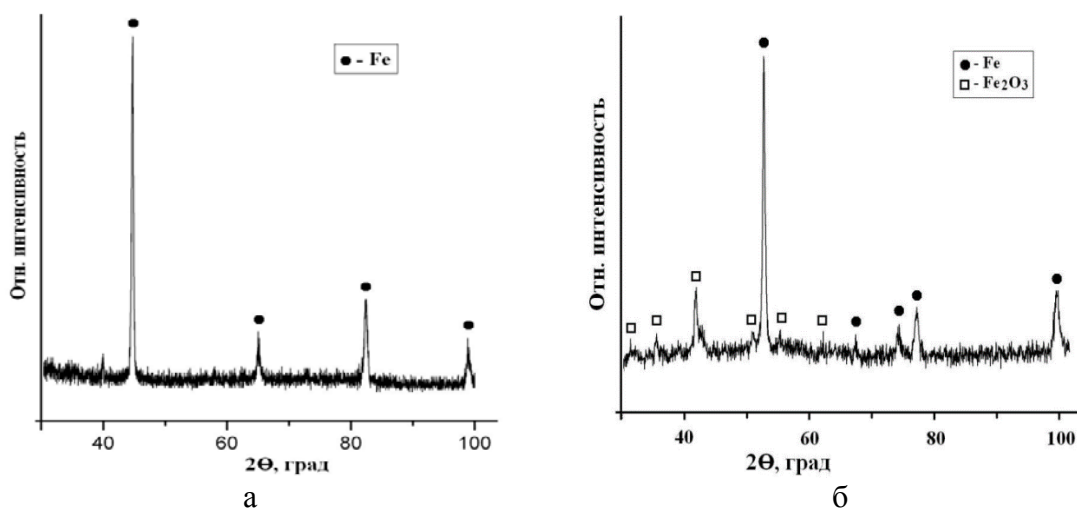


Рисунок 1 – Дифрактограммы металлической стружки из стали 45: а) исходное состояние; б) после выдержки в воде в течение 48 часов и сушке при комнатной температуре

Для формирования достаточного объема оксидной фазы стальная стружка была подвергнута нескольким простейшим вариантам окисления. Наиболее простые и доступные способы сочетали смачивание водой и нагрев на воздухе не выше 400 °С. Достаточно эффективным способом оказалась заливка горячей водой и остыванием при комнатной температуре в течение 24-48 часов. Отожжённая при 400°С стружка плохо измельчалась, так как фактически снимался наклеп, и она становилась более пластичной. Кроме того, РСА показал, что выдержка стружки 2-4 часа при 400°С на воздухе не обеспечивает формирование оксидной фазы на ее поверхности в заметных для рентгена объемах и фактически по своему составу идентична исходному состоянию стружки. При этом, смачивание водой и сушка фрагментированной стальной стружки на воздухе при комнатной температуре уже через 48 часов позволили зафиксировать до 28 об.% оксида Fe₂O₃ (рисунок 1, б). Этот порошок хорошо прессовался и продемонстрировал удовлетворительную спекаемость при 1000°С. Его РСА анализ после спекания показал, что исходный оксид железа (III) Fe₂O₃ переходит в монооксид FeO, а основной фазой является α-железо (рисунок 2, а).

Параллельно рассмотрен вариант получения порошкообразных фрагментов из отходов стружки путем осаждения взвеси продуктов размола стружки (ст45) из воды за счет ее испарения (рисунок 2, б). После высушивания водяного раствора был получен мелкий порошок, фазовый состав которого показал сложную конфигурацию дигидроксокарбоната железа Fe₂(OH)₂CO₃ в присутствии Fe₂O₃. Поскольку такой порошковый продукт имел очень сложный состав, требовал отдельного изучения и его продуктивность была существенно ниже, чем при обычной процедуре смачивания и динамического измельчения, то при составлении многокомпонентных композиций ограничились отсеянным порошком из измельченной в вибросмесителе после смачивания водой и сушки на воздухе стальной стружки.

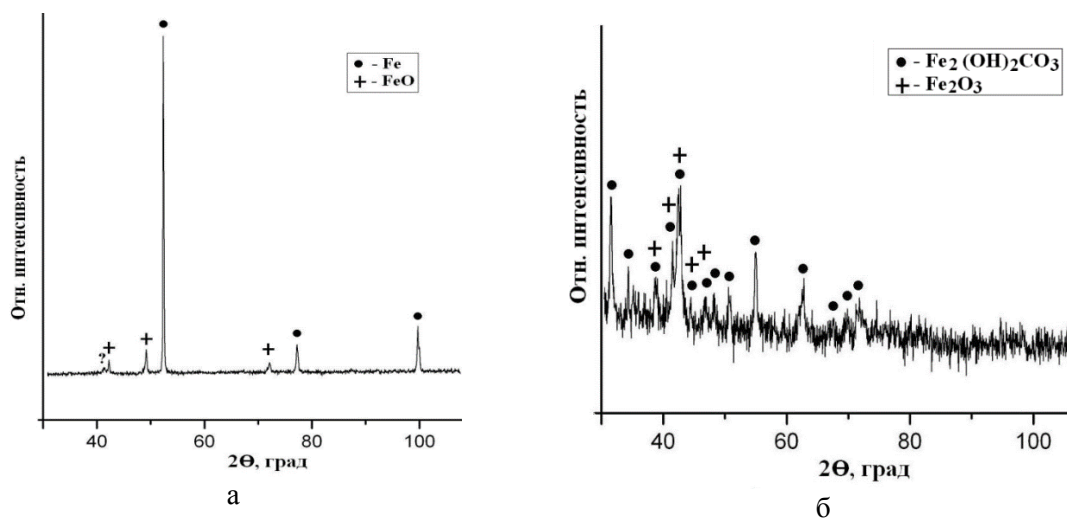


Рисунок 2 – Дифрактограммы порошкового материала из металлической стружки стали 45: а) после спекания при 1100°С; б) осажденного из водного раствора порошкового продукта из стальной стружки

Результаты спекания прессовок из исследуемых композиций показали, что в двухкомпонентном составе 25 вес.% Al+75 вес.% стружки реализуется комплекс параллельных реакций взаимодействия: Al+Fe и Al+Fe₂O₃. И та, и другая реакция высокоэкзотермичны. В перспективе этот продукт реакции может быть использован в качестве прекурсора для металломатричного композита. В отличие от этого состава, другая

композиция 75 вес.% Ti+25 вес.% стружки продемонстрировала хорошую спекаемость с высоким процентом уплотнения (усадки). В трехкомпонентной смеси 8 вес.% Al+69 вес.% Ti+23 вес.% стружки несмотря на заметное содержание титана, реакции взаимодействия между компонентами оказали свое влияние на структурообразование композита. В большей степени влияние оказывало взаимодействие алюминия с компонентами порошка стальной стружки (α -железо и Fe_2O_3).

Предварительное исследование порошковых продуктов из измельченной и обработанной стружки стали 45 показали, что эти отходы металлообработки могут использоваться в качестве оксид-содержащих компонентов или прекурсоров для получения металлматричных композитов на основе титана с добавлением оксидной фазы. Подбор соотношения компонентов, режимов обработки и спекания дает возможность получать композиционные материалы с использованием отходов машиностроительного производства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Администрации Томской области № 22-13-20031, <https://rscf.ru/project/22-13-20031>

Список литературы

1. Дьяконов О.М. Комплексная переработка стружки и металлосодержащих шламов. Минск: Технология, 2012. 262 с.
2. Ровин С.Л., Матюшенко В.М., Валицкая О.М. Чугунная стружка как шихтовой материал. Литье и металлургия. 2008. № 3. С. 158–161.
3. Яценко И.В., Самборук А.Р., Кузнец Е.А. Получение композита $\text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlFe}$ из гранулированной шихты методом СВС. Современные материалы, техника и технологии, №3 (6), 2016, 149-153.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ NCA И SUPER C45

Н.А. ЛИТОВЧЕНКО¹, Л.И. СОРОКИНА¹, Р.М. РЯЗАНОВ², Е.А. ЛЕБЕДЕВ¹

¹ Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

² Научно-производственный комплекс «Технологический центр»

E-mail: natlitovch@gmail.com

Одним из наиболее перспективных направлений в микро- и наноэлектронике является разработка и создание микроразмерных источников питания. В настоящее время существуют различные симметричные планарные суперконденсаторы, в которых электроды из одинаковых материалов расположены в одной плоскости, однако, недостатком таких устройств является сравнительно низкие ёмкостные характеристики. Одним из путей решения данной проблемы является создание микроразмерного литий-ионных аккумуляторов с разнородными электродами. В настоящее время нет простого способа локального формирования многокомпонентных материалов в едином топологическом цикле. Решением данной проблемы является использование процесса электрофоретического осаждения (ЭФО). В рамках данной работы исследовалась особенность осаждения слоев композитного катодного материала методом ЭФО, который позволяет без дорогостоящего оборудования производить на поверхности проводящих подложек формирование слоев материала с возможностью прецизионного контроля их состава и морфологии.

В настоящее время одним из наиболее перспективных катодных активных материалов является порошок NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$), который характеризуется высокой удельной ёмкостью и низкой стоимостью по сравнению с аналогами.

Для формирования композитных материалов методом ЭФО требуется электрофоретическая ячейка, состоящая из двух электродов, подключенных к источнику питания и погружённых в стакан с суспензией, рисунок 1. Осаждение происходит на отрицательно заряженную проводящую подложку в потенциостатическом режиме. Напряжение, подаваемое на источник питания, варьировалось от 30 В до 200 В, время протекания процесса 2 минуты. Суспензия, использованная в данной работе, содержит NCA и углеродную проводящую добавку Super C45 и приготовлена на основе изопропилового спирта и ацетона в соотношении 1:1. Для стабилизации коагулирующих частиц и улучшения электрофоретической подвижности активного материала были использованы диспергирующие и поверхностно-активные добавки (лаурилсульфат натрия, гексагидрат нитрата никеля, целлюлоза, лимонная кислота).

Для контроля состава полученных образцов, использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфология полученных слоёв исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа.

Для проведения исследования циклических зарядно-разрядных характеристик были подготовлены двухэлектродные ячейки, в которых анод изготавливался из лития марки ЛЭ-1, накатанного на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги, а качестве сепаратора использована пористая полипропиленовая пленка ПОРП (НПО «Уфим», Москва) толщиной 12 мкм. Выбранный электролит, 1М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (ЭК), диэтилкарбоната (ДЭК), диметилкарбоната (ДМК) (1:1:1), был использован во всех опытах.

Для изучения стабильности суспензии и скорости осаждения композитного катодного материала проводилось последовательное осаждение с интервалом равным 2 минутам. Для визуальной оценки стабильности была сделана серия снимков колб суспензий

В данной работе при исследовании стабилизирующих добавок лучшие показатели были выявлены во время использования целлюлозы 0,03 мг на 1 мл раствора. Она не позволяет взвешенным частицам коагулировать, тем самым, не происходит процесс седиментации, что даёт возможность использовать суспензию длительное время. Для увеличения скорости осаждения был выбран гексагидрат нитрата никеля 0,15 мг на 1 мл раствора, на основании зависимости плотности формируемого слоя от его концентрации. Влияние на скорость осаждения добавок при различных концентрациях отображено на рисунке 1.

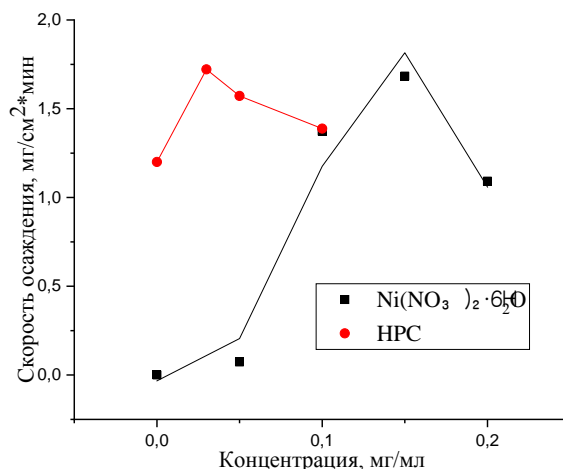


Рисунок 1 – График зависимости скорости осаждения от концентрации добавок

Также содержание Super C45 в суспензии влияет на стабильность суспензии, так был проведен аналогичный эксперимент, который показал, что при концентрации 0,1 мг/мл раствор обладает высокой стабильностью.

Исследование зависимости от состава исходной суспензии на состав компонентный состав слоёв показывает, что количество углерода в сформированном композите прямо пропорционально от концентрации углерода в суспензии, рисунок 2. Тем самым, можно прецизионно контролировать состав полученных слоёв. Такой контроль позволяет улучшать электронную проводимость катодного материала, но не снижать удельную ёмкость полученного электрода.

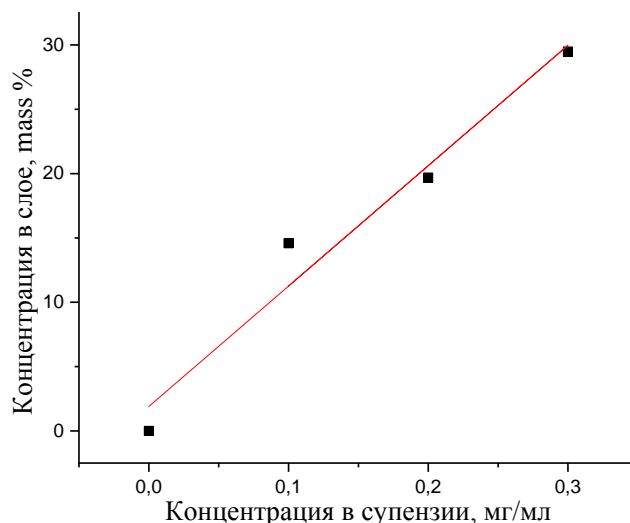


Рисунок 2 – График зависимости концентрации углеродной проводящей добавки в слое от её содержания в суспензии

Исследование влияния напряжённости электрического поля показало, что в диапазоне от 50 до 200 В/см скорость осаждения изменяется прямо пропорционально.

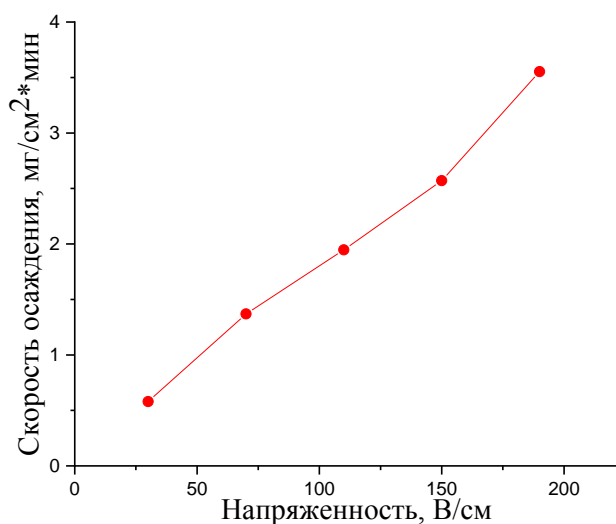


Рисунок 3 – График зависимости скорости осаждения от напряжённости электрического поля

Также были изучены ёмкостные характеристики электродов, полученных на основе сформированного композитного катодного материала, рисунок 4.

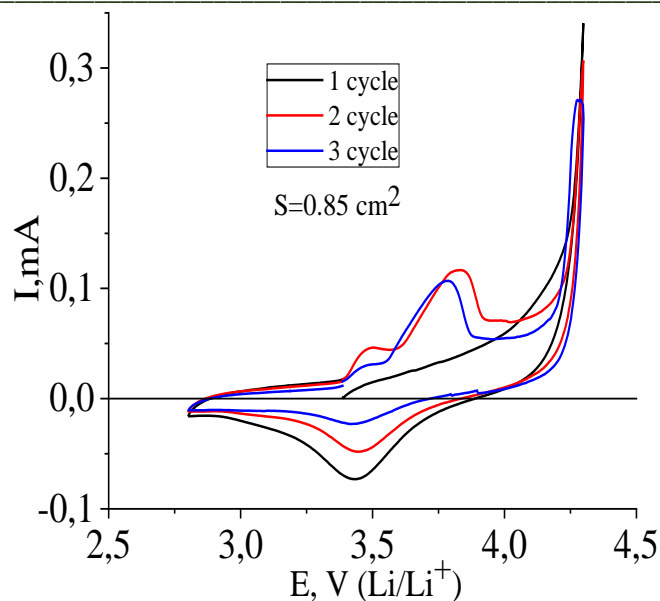


Рисунок 4 – Зарядно-разрядные характеристики полученных слоев катодного композитного материала

Данный композитный материал состоит из Super C45 и NCA в соотношении 1:9, а также использовалась добавка гексагидрат нитрата никеля, концентрация которого составила 0,15 мг/мл. Растворитель состоял из ацетона и изопропилового спирта в соотношении 1:1. По циклической зарядно-разрядной характеристике было установлено, что удельная ёмкость полученных катодов составляет 50 мАч/г.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (код темы [FSMR-2020-0018]).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Т.А. БРУСЕНЦЕВА, С.Э. ЛУКИН

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН

E-mail: s.lukin@g.nsu.ru

1. Аннотация

В данной работе получена зависимость твёрдости и модуля упругости фотолюминесцентного композитного материала на полимерной основе от массовой концентрации наполнителя. В качестве полимерной матрицы была выбрана эпоксидная смола Crystal 85-5, в качестве наполнителя - фотолюминесцентный микропорошок ФВ-530Д.

2. Введение

Композиционные материалы на основе полимеров с каждым годом находят всё более широкое применение [1]. Эпоксидные смолы, в силу своей структуры, обладают рядом выдающихся механических, электрических и иных свойств, что делает полимерные материалы на их основе незаменимыми во многих областях промышленности. Для улучшения определённых свойств композитных материалов на основе эпоксидных смол используются наполнители в виде неорганических мелкодисперсных частиц различной

природы. Такого рода наполнители могут также придавать композиту абсолютно новые, не свойственные эпоксидной смоле характеристики [2, 3].

Целью данной работы является исследование зависимости механических характеристик (твёрдости и модуля упругости) фотолюминесцентного композиционного материала на основе эпоксидной смолы от массовой концентрации наполнителя (фотолюминесцентного микропорошка).

3. Материалы и методы

В данной работе рассмотрен композиционный материал, изготовленный на основе эпоксидной смолы Crystal 85-5 с добавлением фотолюминесцентного микропорошка ФВ-530Д (размер частиц - 18-30 мкм) в качестве наполнителя.

Образцы композита изготавливались по следующей методике. Смола и отвердитель брались в соотношении 3:1 соответственно. Фотолюминесцентный порошок замешивался в менее вязкий отвердитель, а затем полученная смесь добавлялась в смолу. Итоговая трёхкомпонентная смесь перемешивалась механически в течение нескольких минут, после чего диспергировалась с использованием ультразвукового генератора Bandelin Sonopuls HD 3200. Данный метод позволяет получать высокодисперсные гомогенные смеси наполнителя в жидкости. Однако из-за больших размеров частиц наполнителя в отлитых образцах наблюдалось частичное оседание порошка под действием силы тяжести, из-за чего итоговое распределение наполнителя оказывалось слабо неравномерным. Отверждение смеси происходило при комнатной температуре.

Полученный композит обладает способностью к фотолюминесценции: излучению света в результате поглощения электромагнитных волн видимого и ближнего ультрафиолетового диапазонов длин волн. Изделия, выполненные из подобного материала, после воздействия на них дневного или искусственного освещения будут излучать свет в течение нескольких часов, тем самым будут видны в любое время суток.

При использовании стандарта испытаний ASTM D 790 были исследованы прочностные характеристики в режиме трёхточечного изгиба прямоугольных образцов материала со сторонами 4×10×80 мм. Эксперименты по определению модуля упругости композита при изгибе проводились на испытательной установке Zwick Roell Allround Z005. В проводимых экспериментах нагружение задавалось перемещением подвижной траверсы с постоянной скоростью деформации 2 мм/мин. Абсолютная деформация измерялась датчиком перемещения траверсы, приложенная сила – встроенным датчиком силы. Расстояние между опорами устанавливалось равным 65 мм. Испытание проводилось до 10 мм деформации или разрушения образца, если оно происходило до достижения данного предела деформации.

Приведённый модуль упругости и твёрдость определялись при помощи наноиндентирования согласно методике Оливера – Фарра [4]. Эксперименты по индентированию были проведены на наноиндентометре Наноскан 4D+. В качестве индентора использовался алмазный индентор Берковича (модуль упругости 1140 ГПа, коэффициент Пуассона 0,07). При вычислениях коэффициент Пуассона эпоксидной смолы в данной работе был взят равным 0,35.

В экспериментах задавалась сетка 5×5 по координатам X и Y с расстоянием между индентами 30 мкм. Количество индентов, таким образом, равнялось 25. В каждой точке индентирование проводилось с приложением максимальной нагрузки 30 мН.

4. Результаты экспериментов

4.1. Результаты испытания на трёхточечный изгиб

На рисунке 1 представлена полученная зависимость модуля упругости при изгибе от массовой концентрации наполнителя.

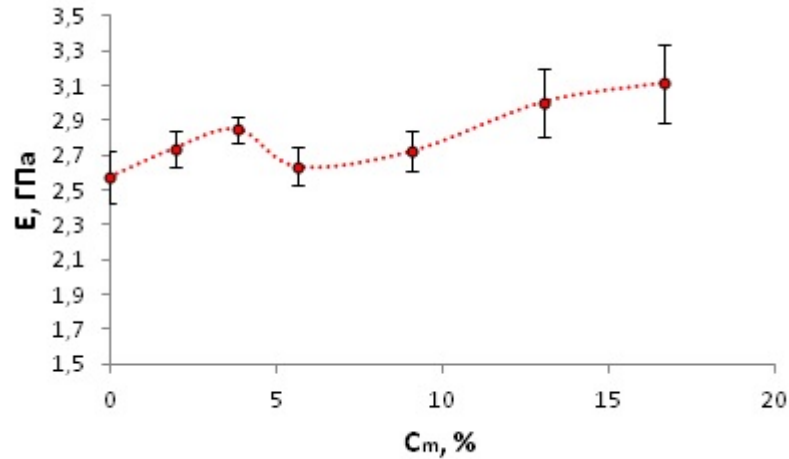


Рисунок 1 – Зависимость модуля упругости при изгибе от массовой концентрации наполнителя

Из полученной зависимости следует, что модуль упругости увеличивается с ростом массовой концентрации наполнителя в пределах 0-4 % от значения 2,6 ГПа до 2,8 ГПа. При 5,7 % массовой концентрации наблюдается локальный минимум представленной зависимости модуля упругости (снижение до значения 2,6 ГПа) с дальнейшим плавным ростом вплоть до 3,1 ГПа при 16,7 % массовой концентрации.

4.1. Результаты испытания на трёхточечный изгиб

На рисунке 2 представлено фото расположения индентов на поверхности образца композита с массовой концентрацией 5,7 %.

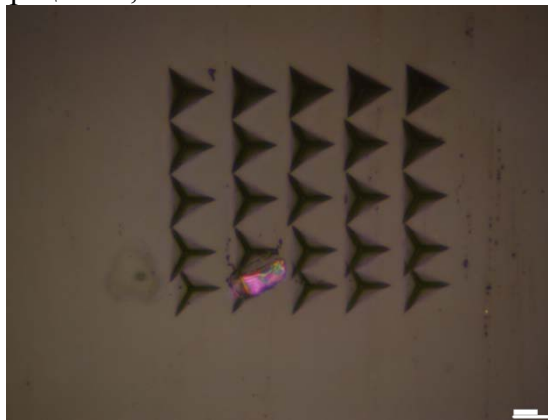


Рисунок 2 – Фото поверхности образца после индентирования, полученное с помощью оптического микроскопа

На рисунке 3 *а, б* представлены полученные зависимости приведённого модуля упругости и твёрдости от массовой концентрации наполнителя. При увеличении массовой концентрации в пределах 0-9 % наблюдается постепенное снижение значения приведённого модуля упругости от 4,3 ГПа до 3,9 ГПа. При 13 % массовой концентрации происходит повышение значения данной величины до 4,7 ГПа с последующим уменьшением до 4,2 ГПа при 16,7 % массовой концентрации.

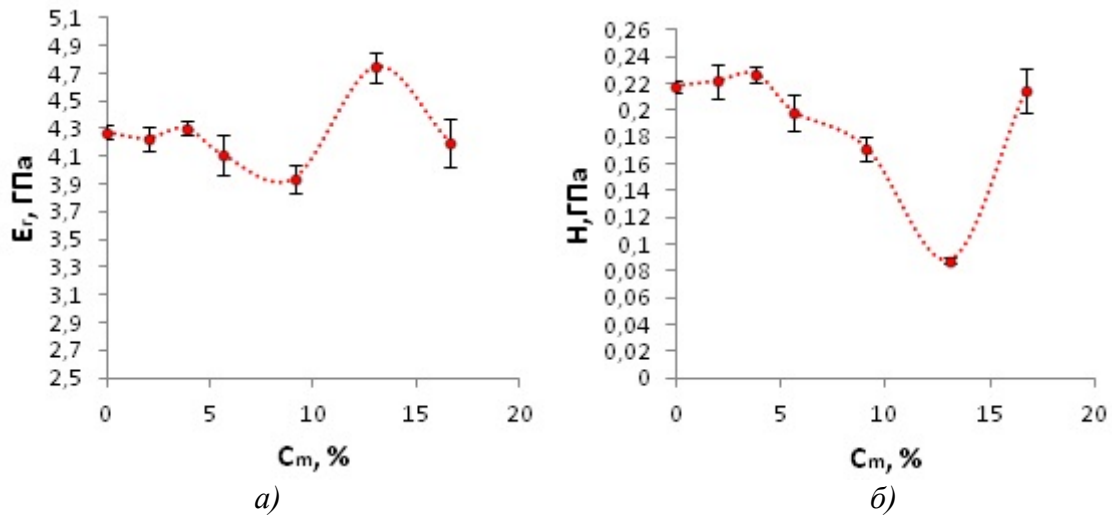


Рисунок 3 – Результаты индентирования: а) -зависимость приведённого модуля упругости от массовой концентрации наполнителя; б) - зависимость твёрдости от массовой концентрации наполнителя

Твёрдость композитного материала почти не изменяется при варьировании массовой концентрации наполнителя в пределах 0-4 %, принимая значения, близкие к 0,22 ГПа. Далее наблюдается постепенное уменьшение значения твёрдости с увеличением массовой концентрации наполнителя. Абсолютный минимум, соответствующий значению твёрдости 0,09 ГПа, достигается при 13 % массовой концентрации. При 16,7 % концентрации происходит последующее резкое увеличение твёрдости до 0,22 ГПа.

5. Заключение

В результате испытаний изготовленных образцов с помощью трёхточечного изгиба и инструментального индентирования, установлено, что при варьировании массовой концентрации наполнителя в пределах 0-6 % возможно создание композитного материала с механическими характеристиками, не уступающими характеристикам чистой полимерной матрицы. При дальнейшем увеличении концентрации происходит увеличение модуля упругости композита, но твёрдость начинает резко снижаться. Для объяснения полученных зависимостей требуется продолжения исследования.

Список литературы

1. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) //Труды ВИАМ. – 2020. – №. 6-7 (89). – С. 29-37.
2. Kakhramanov N. T. et al. On preparation of polymer composites with improved electro-physical and physical-mechanical properties //Kimya Problemleri. – 2019. – №. 1. – С. 26-40.
3. Тренисова А. Л. Получение композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера и нанонаполнителей : дис. – Москва : АЛ Тренисова, 2009.
4. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments //Journal of materials research. – 1992. – Т. 7. – №. 6. – С. 1564-1583.

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗВИТОЙ
МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ**

Ю.А. ЛУПИЦКАЯ, Д.А. ЗАХАРЬЕВИЧ, Е.М. ФИЛОНЕНКО, Ф.А. ЯРОШЕНКО

Челябинский государственный университет

E-mail: lupitskaya@gmail.com

На сегодняшний день наибольший интерес для создания низкотемпературных топливных элементов представляют композиционные материалы, состоящие из полимерной мембраны и неорганических частиц (гидратированных оксидов, твердых кислот и их кислых солей). Однако такие материалы имеют ряд недостатков (ограниченный интервал рабочих температур, снижение протонной проводимости при низкой влажности, отравление каталитического слоя СО содержащимся в топливе и др). Существующие недостатки препятствуют скорейшему развитию крупномасштабного производства топливных элементов и их повсеместному внедрению. В этой связи одной из актуальных задач современного материаловедения является синтез новых функциональных материалов, обладающих ионообменными свойствами, селективностью к различным ионам и высокой протонной проводимостью при низких температурах [1], что обусловлено перспективами развития альтернативных электрохимических источников.

Несмотря на большое количество исследований в области низкотемпературных протонных проводников за последние 30 лет не было найдено новых однофазных неорганических материалов, способных работать в составе электрохимических устройств в широких диапазонах внешних условий. В последнее время внимание исследователей привлекли композиционные материалы, одним из компонентов которых является протонный проводник, помещенный в матрицу, обеспечивающую стабильность его химического/фазового состава и/или выступающую в роли донора различных дефектов. Первые же исследования показали перспективность такого подхода, но и поставили вопросы, касающиеся механизма увеличения проводимости и способов управления ею.

К числу известных протонных проводников следует отнести гидратированные соединения пентавалентной сурьмы, которые практически не растворимы в воде и являются хорошими ионообменниками. В работе установлено, что значения удельной проводимости таких соединений существенно зависят от условий синтеза, хранения и влажности окружающей среды, в которой были проведены измерения, и могут достигать 0,75 См/см. Протонная проводимость обусловлена как переносом протонов в объеме кристаллов, так и по их поверхности (в межзеренном пространстве). Так, при степенях гидратации $2 \leq n \leq 3$ транспорт протонов преимущественно обусловлен подвижностью заряженных протонных группировок в объеме кристаллов. Образование непрерывных сеток (цепочек) таких водородных связей приводит к резкому возрастанию протонной проводимости при $n > 2$. Наиболее высокие значения проводимости достигаются для аморфных или слабокристаллических образцов полисурьмяной кислоты с высокими степенями гидратации, где реализуется механизм проводимости глобулярных гидратов [1].

В настоящей работе авторами предложен комплексный подход по созданию новых композиционных ионообменных материалов, обладающих высокой протонной проводимостью, способных работать при низких и средних температурах и пониженной влажности в топливных элементах и других электрохимических преобразователях и накопителях энергии. Образование в таких материалах дефектов на межфазной границе полимерной матрицы и неорганического допанта, и сетки водородных связей способствует протонному переносу по механизму Гротгуса, что, в свою очередь, обеспечивает высокую проводимость полимерных мембран.

Список литературы

1. Стенина И.А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53 – № 3. – С. 241-251.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА МАГНИЯ
НЕЗАМЕНИМЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ**

Д.Г.МАГЛАКЕЛИДЗЕ, А.А.БЛИНОВА, М.А.ТАРАВАНОВ, П.С.ЛЕОНТЬЕВ

ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет

E-mail: ogoniock2015@mail.ru

Каждый год увеличивается количество людей, сталкивающихся с травмами различного характера. К подобным травмам можно отнести ушибы, ожоги, раны, порезы, переломы. Одними из травм, сопровождающимися длительными болевыми ощущениями являются внутренние и внешние переломы костных тканей [1]. Так, для решения этой проблемы существуют множество методов, а в частности замещение поврежденных участков кости имплантатами [2,3]. Но у этого метода есть свои недостатки, такие как, длительный период биоинтеграции и послеоперационный период, а также возможность отторжения имплантата организмом [4]. Для решения данных задач, современными исследователями предложена возможность поверхностной модификации имплантата инновационными биологически активными веществами [5-8]. Так, благодаря своим уникальным физико-химическим и медико-биологическим свойствам, в качестве такого материала могут выступать наноразмерные формы эссенциальных макро- и микроэлементов, с использованием полифункциональных органических молекул – аминокислот [9]. В основе подобных материалов могут лежать наночастицы силиката магния ($MgSiO_3$), стабилизированные аминокислотами. Важно отметить, что элементы магний и кремний имеют большую роль в функционировании и развитии костных тканей человека, поэтому применение наночастиц $MgSiO_3$ в имплантации не только ускорит процесс биоинтеграции имплантата в организм с уменьшением риска отторжения, но также позволит обогатить организм жизненно необходимыми элементами и незаменимыми аминокислотами, выступая в роли дополнительного источника нутриентов.

Таким образом, ввиду перспективного применения данного материала, целью работы стало изучение процесса стабилизации наночастиц силиката магния незаменимыми аминокислотами.

Синтез наночастиц силиката магния осуществляли химическим методом в водной среде при комнатной температуре. В качестве магнийсодержащего прекурсора использовали нитрат магния ($MgNO_3$), а в качестве источника силикат-анионов – силикат натрия (Na_2SiO_3). Стабилизаторами являлись незаменимые аминокислоты: *L*-треонин, *L*-лизин, *L*-цистеин, *L*-изолейцин, *L*-валин, *L*-гистидин и *L*-метионин.

На первом этапе с помощью метода точной навески готовили растворы силиката натрия и нитрата магния с концентрацией 0,8 М. Далее, в раствор силиката натрия добавляли 0,27% масс. стабилизатора. На следующем этапе в систему добавляли раствор прекурсора магния. Полученные золи отмывали методом декантации дистиллированной водой с помощью центрифуги. Далее, отмытые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C.

На первом этапе изучали процесс взаимодействия аминокислот с поверхностью частицы силиката магния с помощью компьютерного квантово-химического моделирования, которое проводили в программе *QChem* с использованием молекулярного редактора *IQmol*. Для

изучения наличия колебаний связей функциональных групп в образцах, их исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ 1201 с преобразованием Фурье. Поверхность полученных образцов силиката магния исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMH* [10].

Для исследования кристалличности и фазового состава использовали метод рентгенофазового анализа на дифрактометре *Empyrean* [11,12]. Также, для изучения влияния вида аминокислоты на структуру и тепловые переходы $MgSiO_3$ использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на приборе *NETZSCH STA 449 F5 Jupiter* [13].

Таким образом, в ходе работы исследовали процесс взаимодействия наночастиц силиката магния с аминокислотами. Также изучили структуру, фазовый состав и физико-химические свойства полученных образцов. В дальнейшем планируются исследования медико-биологических свойств, а также остеогенной активности биопокрытия на основе наночастиц силикатов эссенциальных макро- и микроэлементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).

Список литературы

1. Саруханян О. О., Телешов Н. В. Эпидемиология и статистика неосложненных компрессионных переломов позвоночника у детей (обзор литературы) //Журнал им. НВ Склифосовского Неотложная медицинская помощь. – 2013. – №. 3. – С. 35-38.
2. Предеин Ю. А., Рерих В. В. Костные и клеточные имплантаты для замещения дефектов кости //Современные проблемы науки и образования. – 2016. – №. 6. – С. 132-132.
3. Guzeloglu-Kayisli O., Basar M., Arici A. Basic aspects of implantation //Reproductive biomedicine online. – 2007. – V. 15. – N. 6. – P. 728-739.
4. Тунева Н. А., Богачева Н. В., Тунева Ю. О. Проблемы дентальной имплантации //Вятский медицинский вестник. – 2019. – №. 2 (62). – С. 86-93.
5. Царева А. М. и др. Модификация поверхности ортопедических имплантатов на основе титановых сплавов //Биотехнология. – 2020. – Т. 36. – №. 5. – С. 31-40.
6. Кудряшов С., Колобов Ю., Лигачев А. Мультимасштабное фемтосекундное лазерное текстурирование и химическая модификация поверхности медицинских титановых имплантов //Фотоника. – 2014. – №. 3. – С. 14-22.
7. Васильев М. А., Нищенко М. М., Гурин П. А. Лазерная модификация поверхности титановых имплантатов //Успехи физики металлов. – 2010.
8. Зекий А. О., Утюж А. С., Юмашев А. В. Наноразмерные покрытия в дентальной импланталогии //Основные проблемы в современной медицине. – 2017. – С. 36-39.
9. Блинов А. В. и др. Наночастицы эссенциальных микроэлементов: синтез, свойства, применение //ГиМБО: ППИ. – 2016. – Т. 56. – №. 12. – С. 229.
10. Kuleshov D.S. et. al. Comparison of the efficiency of different detectors of the scanning electronic microscope "MIRA-LMH" for studying microstructure of nanomaterials //Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. – 2021. – N. 13. – P. 250-262.
11. Гвозденко А. А. и др. Рентгеноконтрастное магнитное диагностическое средство на основе трёхкомпонентной наносистемы //Российский химический журнал. – 2022. – Т. 66. – №. 1. – С. 76-85.
12. Букина О. С., Кукушкин И. М., Семенина А. В. Некоторые аспекты методики рентгеноструктурного фазового анализа образцов на дифрактометре *Empyrean* //Вестник НЯЦ РК. – 2019. – Т. 1. – №. 4. – С. 119-125.

13. Gvozdenco A. A. et al. Computer quantum-chemical simulation of multicomponent $\text{SiO}_2\text{-Me}_x\text{O}_y$ systems //Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. – 2020. – V. 12. – P. 394-404.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СМЕСИ ПОРОШКОВ FE И TI НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

МАНЬ ДИЭР, Ю.В.МЯЧИН

Томский политехнический университет

E-mail: dier1@tpu.ru

Объектом исследования является железо-титановый сплав [1] с содержанием 5% Ti. Цель работы – изучение свойства спеченных образцов с различными режимами механической активации исходной порошковой смеси.

Железо-титановый сплав наиболее распространен в сталелитейной промышленности. Он используется для раскисления и легирования сталей. Благодаря тем свойствам, которыми сплав обладает, продукция становится очень устойчивой к коррозии, поэтому нередко железо-титановый сплав применяется для производства нержавеющей стали, подшипников скольжения.

Исходный порошки железа и титана представлены на рисунке 1.

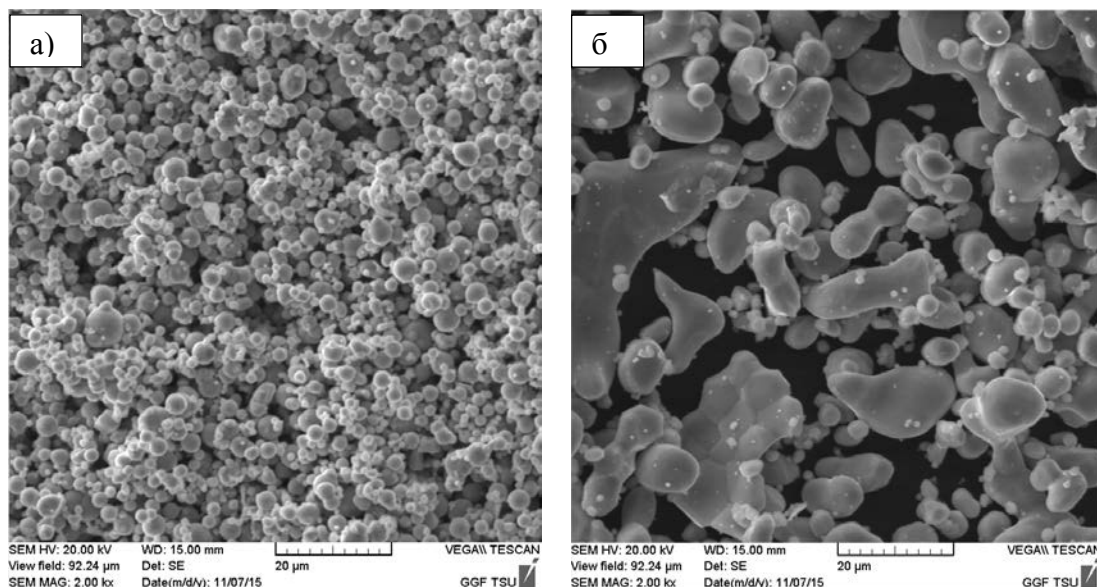


Рисунок 1 - Микроскопические изображения порошков железа и титан:
а) железный порошок ВМ; б) титановый порошок ПТОМ

Для приготовления порошковой смеси производили навески порошков железа и титана в соотношении 95:5 по массе соответственно. Смешивание проводили в смесителе Турбула С2.0 с частотой вращения барабана 50 об/мин без молющих тел в течение 24 часов.

Готовую смесь разделили на 5 частей. Одну часть оставили в исходном состоянии, остальные подвергали механической активации с различным временем процесса – 1, 5, 10 и 20 мин. Активация порошковой смеси производилась с помощью планетарной мельницы «Активатор-2SL» с использованием стальных шаров в качестве молющих тел. Частота вращения барабанов была постоянной – 1820 об/мин.

Формирование проводили методом холодного одностороннего прессования на гидравлическом прессе Р-20 в цилиндрической пресс-форме. Давление прессования составляло 420 МПа.

Спекание образцов проводили в вакуумной электрической печи сопротивления при температуре 1300°C и временем выдержки 2ч.

Металлографические исследования (пористости и металлографического анализа) проводили на лабораторном микроскопе «Лабомет-И» [2].

Снимки полированной нетравленной поверхности спеченных образцов, показаны на рисунках 2 и 3.

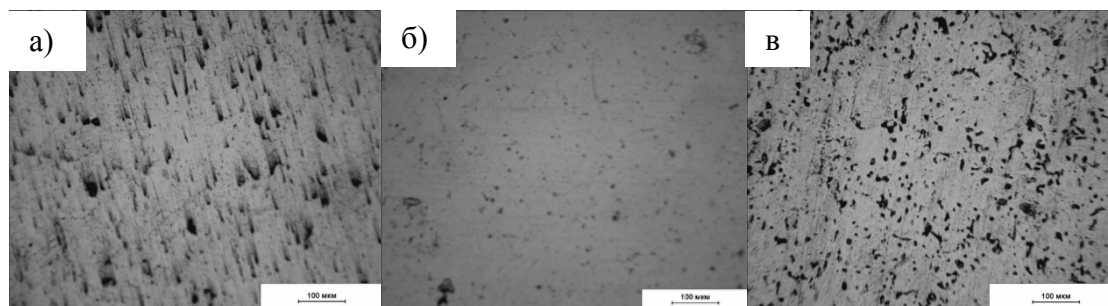


Рисунок 2 - Полированные нетравленные поверхности образцов спеченного сплава с временем механоактивации активации:
а) 0min; б) 1min; в) 5min

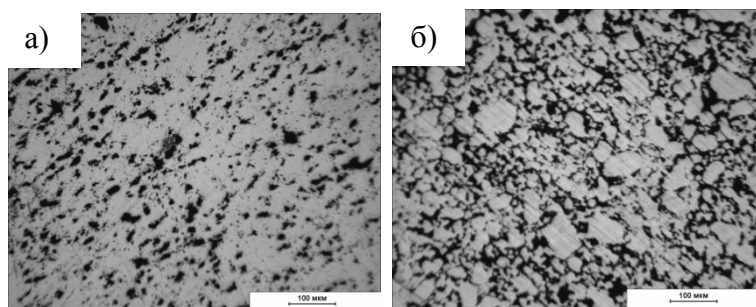


Рисунок 3 - Полированные нетравленные поверхности образцов спеченного сплава с временем механоактивации активации:
а) 10min; б) 20min

Стоит обратить внимание на рисунок 2б. Даже без дополнительных измерений видно, что этот образец имеет наименьший размер пор по сравнению с другими образцами. На рисунке 3б видны частицы крупные и более мелкие, свидетельствующие о том, что процесс спекания произошел не в полной мере.

Микротвердость спеченных образцов с разным временем активации измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3, с нагрузкой на пирамидку Виккерса 50 г и временем выдержки под постоянной нагрузкой 10 секунд [3]. По результатам измерений построили график влияния времени активации на среднюю микротвердость образцов (рисунок. 4).

Видно, что образцы без активации имеют микротвердость ~ 140 кг/мм². Спеченные образцы из смеси, активированной в течение 1 мин., имеют наибольшую микротвердость – порядка 200 кг/мм². Увеличение времени активации порошковой смеси более 1 мин. приводит к снижению микротвердости до 120-140 кг/мм², т.е. твердость таких образцов

становится сопоставимой с микротвердостью образцов спеченных из порошковой смеси без предварительной механической активации.

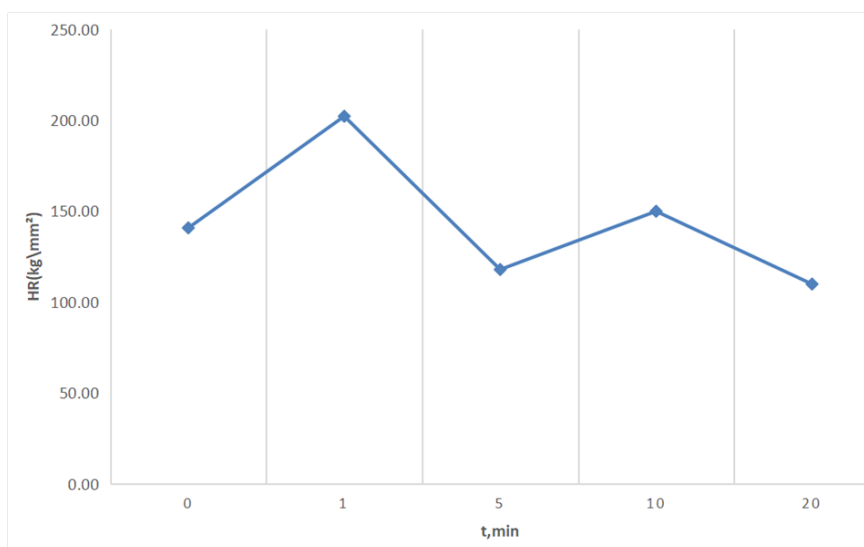


Рисунок 4 – Зависимость микротвердости от времени активации порошковой смеси

Таким образом, мы видим, что механическая активация приводит к увеличению частиц порошковой смеси с увеличением времени обработки более 5 минут. Частицы под действием молющих тел пластически деформируются и слипаются друг с другом, образуя конгломераты из слипшихся частиц. Деформация также приводит к увеличению твердости частиц. Все это приводит к снижению прессуемости порошковой смеси и ухудшению процесса спекания, т.к. большие частицы имеют меньшую удельную поверхность, соответственно меньше точек контакта друг с другом. Это приводит к увеличению количества и размера пор и увеличению времени на «залечивание» таких пор. То есть, увеличение времени активации свыше 1 мин. нецелесообразно.

Однако выявлено, что образцы с временем активации исходной порошковой смеси в течении 1 мин имеют наибольшую микротвердость и меньшую открытую пористость, что может свидетельствовать о том, что данный режим привел к активации процесса спекания.

Список литературы

1. Материалы с заданными свойствами / М.И. Алымов [и др.]. – М.:НИЯУ МИФИ.
2. Vaulina O Y, Darenskaia E A, Myachin Y V, et al. Influence of mechanical activation of steel powder on its properties[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017, 175(1): 012038
3. Паршев С.Н., Полозенко Н.Ю. Микротвердость материалов: Методические указания к лабораторной работе. — Волгоград: Волг ГТУ, 2004. – 15 с.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Е.Ю. МЕЛЬНИК¹, А.Л. ЗИНОВЬЕВ¹, Е. Я. ПОЛЕТЫКИНА¹, Е.Н. БОЛЬБАСОВ^{1,2}

¹ Томский политехнический университет, 634050, Томск, Российская федерация

² Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Со РАН, 634055, Томск, Российская федерация

E-mail: melnikevy@gmail.com

Благодаря высокой химической стойкости, термической стабильности, отличным диэлектрическим свойствам и биосовместимости мембраны из пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ) находят широкое применение в химической промышленности, водородной и атомной энергетике, авиационной и космической промышленности, реконструктивной хирургии и т. д. [1]. Хотя экспандирование оставалось одним из наиболее эффективных методов получения ПТФЭ мембран с заданными техническими характеристиками [2], электроспиннинг становится популярной альтернативой. Это двухстадийный метод, который включает изготовление композитной мембраны из полимера с хорошими волокнообразующими свойствами (например, поливинилового спирта (ПВС) или полиэтиленоксида с высокой молекулярной массой (ПЭО)) и частиц ПТФЭ (обычно водных суспензий ПТФЭ), который затем подвергается воздействию температур выше 330 °С. При тепловом воздействии ПВС/ПЭО удаляются из мембраны, что приводит к спеканию частиц ПТФЭ с образованием волокон ПТФЭ. В настоящее время изучается практический потенциал электроформованных мембран из ПТФЭ, в том числе их применение в процессах мембранной дистилляции [3], мембранного эмульгирования [4], самоочищающихся поверхностей [5], в качестве сепаратора для литий-ионных аккумуляторов [6], а также использование в области биоматериала [7].

Прядильные растворы готовили путем смешивания 10%-ного водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (ОАО «Вектон», Россия) с водной суспензией ПТФЭ (Галополимер, Россия) по методике, описанной ранее [7]. Использовали следующие соотношения ПВС/ПТФЭ: 50/50, 40/60, 30/70 и 20/80 мас.%. Мембраны из ПТФЭ были получены в два этапа. Первый этап – изготовление композиционных мембран ПВС/ПТФЭ на установке электроспиннинга НАНОН-01А (МЕСС СО, Япония). Параметры электроспиннинга: расстояние от инжектора (инжектор 22 G) до цилиндрического коллектора (диаметр - 100 мм, ширина - 200 мм) - 16 см, скорость вращения коллектора - 200 об/мин, скорость потока прядильного раствора - 1,2 мл/час, напряжение - 27 кВ. Второй этап включал термическую обработку композитных мембран в двух режимах, называемых закалкой и отжигом. При закалке композитные мембраны нагревали в течение 3 часов до 330 °С, выдерживали при 330 °С в течение 10 минут, затем вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры. При отжиге композитные мембраны нагревали в течение 3 часов до 330 °С, а затем охлаждали до комнатной температуры внутри печи в течение 14 часов. Для исключения влияния продуктов деструкции ПВС на результаты исследования все мембраны из ПТФЭ помещали в перфтордекалин (Экрос-1, Россия) и обрабатывали газовой смесью азота и фтора (концентрация фтора 10% об.) в течение 4 часов при комнатной температуре. После обработки мембраны промывали этанолом и помещали в вакуумную печь (Актан Вакуум, Россия), где выдерживали при 50°С и 15 кПа в течение 12 часов. Исследовано воздействие следующих агрессивных сред на мембраны из ПТФЭ: азотная кислота (HNO₃ 10,3 моль л-1), гидроксид калия (KOH 11,6 моль л-1), диметилсульфоксид (ДМСО), моторное масло и деионизированная вода (H₂O). В ходе эксперимента мембраны из ПТФЭ выдерживали в среде при 100°С в течение 48 часов.

В таблице 1 представлено влияние режима термообработки и состава прядильного раствора на прочность и относительное удлинение ПТФЭ мембран. Исследование

показывает, что увеличение содержания суспензии ПТФЭ в формовочном растворе приводит к снижению предела прочности и относительного удлинения сформированных ПТФЭ мембран независимо от режима термообработки. Полученные результаты можно объяснить повышенной подвижностью макромолекул ПТФЭ на поверхности частиц суспензии ПТФЭ за счет пластифицирующего действия продуктов деструкции ПВХ, выделяющихся при термообработке ПТФЭ/ПВХ мембраны. Пластифицирующий эффект облегчает спекание частиц ПТФЭ, способствуя формированию волокон с меньшим количеством дефектов [7].

Таблица 1 – Предел прочности и относительное удлинение мембран из ПТФЭ в зависимости от содержания суспензии ПТФЭ и режима термообработки

Содержание суспензии ПТФЭ, масс %	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Закалка		
50	2.32±0.08	324±39
60	2.14±0.17	309±37
70	1.90±0.14	268±52
80	1.65±0.13	226±16
Отжиг		
50	1.35±0.32	142±10
60	1.12±0.24	83±15
70	0.91±0.21	90±22
80	0.72±0.12	76±16

В то время как для мембран, подвергшихся как закалке, так и отжигу, наблюдается сходная тенденция изменения механических свойств в зависимости от содержания суспензии ПТФЭ, первые имеют более высокую прочность на растяжение и относительное удлинение по сравнению со вторыми (табл. 1). Это можно объяснить влиянием скорости охлаждения на степень кристалличности ПТФЭ при термообработке. Известно, что наибольшая скорость кристаллизации ПТФЭ наблюдается при ~300÷310 °С [8]. Поскольку при кристаллизации мембраны охлаждались медленно, они должны были иметь более высокую степень кристалличности и более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с мембранами, полученными после закалки. Кристаллизация сопровождается значительной усадкой и увеличением плотности полимера, что приводит к увеличению внутренних напряжений в волокнах, образующих мембрану. Что, в свою очередь, приводит к образованию значительного количества дефектов, снижающих предел прочности кристаллизованных ПТФЭ мембран. Следует отметить, что лучшими механическими свойствами из всех исследованных групп обладали закаленные мембраны, полученные из прядильных растворов, содержащих от 50 до 60 масс. % суспензии ПТФЭ (табл. 1).

Далее мы исследовали влияние агрессивных сред при высоких температурах на предел прочности при растяжении и относительное удлинение ПТФЭ-мембран, полученных при закалке, поскольку они показали лучшие механические свойства. В ходе исследования мембраны выдерживались в различных агрессивных средах в течение 48 часов при температуре 100 °С, после чего оценивались механические свойства. Таблица 2 суммирует полученные результаты.

Таблица 2 – Предел прочности и относительное удлинение мембран из ПТФЭ после воздействия агрессивных сред

Содержание суспензии ПТФЭ, масс %	Контроль	HNO ₃	DMCO	Моторное масло	KOH	H ₂ O
Относительное удлинение, %						
ПТФЭ 50	334±39	355±22	332 ±24	361±42	312±29	304±22
ПТФЭ 60	298±31	300±36	293±49	319±42	315±21	322±26
ПТФЭ 70	260±21	278±28	264 ±18	241±45	255±27	247±35
ПТФЭ 80	216±26	23 ±34	222±13	208±28	212±26	230±27
Предел прочности, МПа						
ПТФЭ 50	2.26±0.18	2.38±0.41	2.18±0.37	2.27±0.32	2.17±0.23	2.28±0.31
ПТФЭ 60	2.00±0.33	2.09±0.39	2.14±0.32	2.07±0.18	1.95±0.24	2.12±0.27
ПТФЭ 70	1.85±0.26	1.73±0.18	1.92±0.25	1.94±0.21	2.00±0.19	1.91±0.31
ПТФЭ 80	1.53±0.31	1.55±0.23	1.60±0.31	1.55±0.30	1.63±0.35	1.61±0.31

Согласно полученным данным, мембраны из ПТФЭ сохраняли свои механические свойства независимо от содержания суспензии ПТФЭ в прядильном растворе и используемой агрессивной среды (табл. 2). Отсутствие значительных изменений прочности и относительного удлинения сформированных ПТФЭ мембран обусловлено следующим. Поскольку при обработке газообразной смесью азота и фтора продукты термодегградации ПВХ полностью удалялись из мембран, агрессивная среда взаимодействовала с чистым ПТФЭ, известным своей химической стойкостью. Поскольку при воздействии агрессивной среды разрушения полимера не происходило, мембраны сохраняли свои механические свойства.

Таким образом, изучено влияние содержания суспензии политетрафторэтилена в формовочном растворе, теплового воздействия (закалка и отжиг) и агрессивных сред при высоких температурах на прочность при растяжении и относительное удлинение сформированных политетрафторэтилен мембран. Установлено, что снижение содержания суспензии политетрафторэтилена в формовочном растворе и закалка улучшают прочность на разрыв и относительное удлинение политетрафторэтилен мембран. Мембраны, изготовленные из формовочных растворов с содержанием суспензии политетрафторэтилена от 50 до 60 мас. %, подвергшихся закалке, имели лучшие механические свойства среди исследованных групп. Воздействие на сформированные политетрафторэтилен мембраны концентрированных минеральных кислот и щелочей, биполярного апротонного растворителя, моторного масла и деионизированной воды при 100 °С в течение 48 часов не ухудшило их прочности на разрыв и относительного удлинения, демонстрируя их высокую химическую стойкость.

Список литературы

1. Feng S. at al. Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications, J. Memb. Sci. 549 (2018) 332–349.
2. Ebnesajjad, History of Expanded Polytetrafluoroethylene and W.L. Gore & Associates, in: Introd. to S. Fluoropolymers, Elsevier, 2021: pp. 33–42.
3. Su C. at al. Novel PTFE hollow fiber membrane fabricated by emulsion electrospinning and sintering for membrane distillation, J. Memb. Sci. 583 (2019) 200–208.
4. Yu S. at al. Pore structure optimization of electrospun PTFE nanofiber membrane and its application in membrane emulsification, Sep. Purif. Technol. 251 (2020) 117297.

5. Zou F. et al., Dynamic hydrophobicity of superhydrophobic PTFE-SiO₂ electrospun fibrous membranes, *J. Memb. Sci.* 619 (2021) 118810.
6. Li J. et al. Electrochemical performance and thermal stability of the electrospun PTFE nanofiber separator for lithium-ion batteries, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46508.
7. Kolesnik I. et al. Characterization and Determination of the Biocompatibility of Porous Polytetrafluoroethylene Membranes Fabricated via Electrospinning, *J. Fluor. Chem.* 246 (2021) 109798.
8. Puts G.J. et al. Polytetrafluoroethylene: Synthesis and Characterization of the Original Extreme Polymer, *Chem. Rev.* 119 (2019) 1763–1805.
9. Feng Y. et al. Mechanical properties and chemical resistance of electrospun polytetrafluoroethylene fibres, *RSC Adv.* 6 (2016) 24250–24256.

ТЕКСТИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ЭКГ

В.А. МЕНЗЕЛИНЦЕВ, М.И. ФАТКУЛЛИН, Е.С. ШЕРЕМЕТ, Р.РОДРИГЕС

Научный руководитель – Ph.D, профессор Е.С. Шеремет

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: vmenzelincev@tpu.ru

Умная одежда – это та самая вещь, что вскоре сможет поднять качество жизни человека на новый уровень. Спектр применений неограничен: развлечение, коммуникации и связь, медицина и здравоохранение, спорт, мода, обеспечение личной безопасности и пр. Начиная с простых вещей, как отсутствие необходимости залезать лишний раз в карман за кошельком, заканчивая постоянным мониторингом показателей жизнедеятельности человека или созданием интерфейсов удаленного управления имплантатами и другой электроникой. И все это без громоздких устройств, мешающих комфорту.

Обычные электроды нельзя использовать для решения представленных выше задач, так как они должны отвечать определенным требованиям. Они должны быть эластичными, механически стабильными, не смываться водой и не терять своих свойств в процессе работы. Также стоит отметить, что материал электродов не должен быть токсичным для организма человека [1].

В данной работе исследовалась возможность создания текстильного электрода из восстановленного оксида графена, который представляет из себя «сэндвич», состоящий из 3 слоев: ткань, полиэтилентерефталат (ПЭТ), оксид графена.

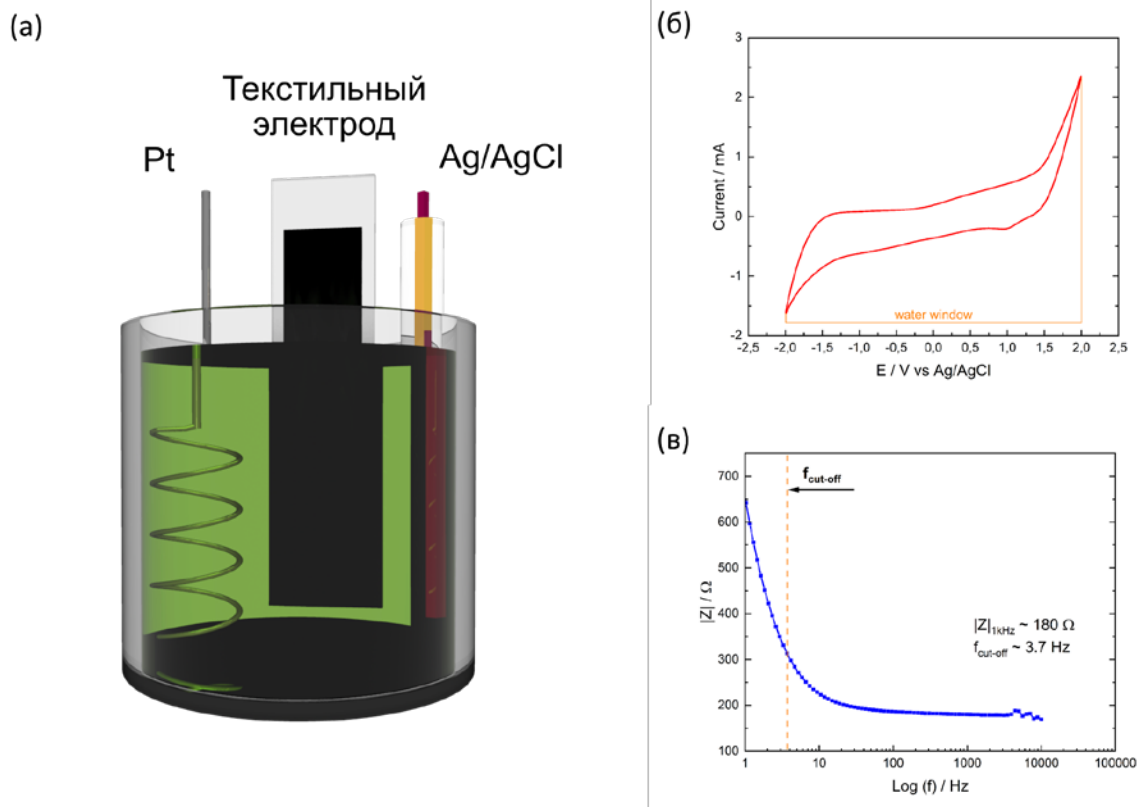


Рисунок 1 - Пример проводимых тестов: а) Схематическое изображение электрохимической ячейки, состоящей из рабочего электрода – ВОГ (круг диаметром 1 см), вспомогательного электрода – платиновый, электрода сравнения – хлорсеребряный, в фосфатно-буферном растворе; б); Циклическая вольтамперограмма с определенными границами гидролиза для образца P70 в) Электрохимическая импедансная спектроскопия с определенной частотой среза для образца P70

В ходе исследования проводился ряд тестов для выявления износостойкости электродов к бытовым условиям, а именно: тест на изгиб, выдержка в поте и стирка. Электроды показали свою стабильность, незначительно теряя в проводимости. Согласно статье, опубликованной в журнале *Nature Protocols* электрохимические характеристики электрода являются необходимыми для описания, при применении электродов в области “био”. Электрохимические свойства определяются с помощью методов измерения электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии и симуляции импульсной инъекции заряда[2]. Также, для сравнения с современными ЭКГ электродами, был проведен ряд тестов, описанных в *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation* [3]. Выяснилось, что электроды не выдерживают тест на дефибрилляцию, но имеют низкий уровень шума, а качество кардиограммы сопоставимо с коммерческими электродами. Для определения токсичности был проведен эксперимент с выращиванием клеток фибробластов мыши на образцах. После 24-часового инкубирования выяснилось, что культура прижилась на поверхности электродов, а токсических изменений и гибели клеток не отмечено, что говорит о безопасности электродов и дает возможность приступить к следующим этапам определения токсичности.

Список литературы

1. Zhe Yin, Muqiang Jian, Chunya Wang, et al. Splash-Resistant and Light-Weight Silk-Sheathed Wires for Textile Electronics // *Nano Letters* 2018 18 (11), 7085-7091. – 2018. – Vol. 18. – № 11. – P. 7085–7091.

- Boehler C. et al. Tutorial: guidelines for standardized performance tests for electrodes intended for neural interfaces and bioelectronics // Nature protocols. – 2020. – Vol. 15. – №. 11. – P. 3557-3578.
- McAdams E. Bioelectrodes // Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation. – 2006. – Vol. 1. – № 4. – P. 120–164.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ НА ОСНОВЕ БИОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

П.И. МИТКИНА^{1,2}, А.И. ПИСАРЦЕВА¹, О.Д. АРЕФЬЕВА^{1,2}, М.С. ВАСИЛЬЕВА^{1,2}

¹ Дальневосточный федеральный университет

² Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

E-mail: mitkina.pi@students.dvfu.ru

На сегодняшний день фотокатализ рассматривается как эффективная технология очистки промышленных сточных от загрязнителей различной природы. Основная задача гетерогенного фотокатализа заключается в разработке новых полупроводниковых материалов чувствительных к видимому свету. Материалы на основе вольфрамата висмута (Bi_2WO_6) активно исследуются благодаря низкой токсичности, высокой стабильности, узкой ширине запрещенной зоны (2,8 эВ) и простым способам получения [1]. Модифицирование Bi_2WO_6 аморфным диоксидом кремния позволяет изменять морфологию поверхности, которая влияет на фотокаталитическую активность образца [2].

Цель настоящей работы – получение золь-гель методом фотокатализаторов $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, модифицированных биогенным кремнеземом из плодовых оболочек риса, и исследование их фотокаталитической активности.

В данном исследовании образец фотокатализатора с мольным соотношением $\text{Si}/\text{Bi}/\text{W}=1:2:1$ синтезирован золь-гель методом на основе биогенного диоксида кремния, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с последующим прокаливанием при 500 °С в течение 4 ч (образец Si-Bi-W). Кремнезем был получен из рисовой шелухи сорта риса «Долинный» (Приморский край, п. Тимирязевский) окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М раствором соляной кислоты [3]. Контрольный образец был синтезирован аналогично без добавления кремнезема (образец Bi-W). Для улучшения морфологии поверхности Si-Bi-W был протравлен в течение 1 часа согласно [4] (образец Si-Bi-W-1).

Полученные катализаторы были исследованы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной спектроскопии, рентгенофазового, энергодисперсионного и рентгенофлуоресцентного анализов.

ИК- спектры всех образцов содержат полосы поглощения при 561 и 743 cm^{-1} , которые характерны для связей Bi-O и W-O в Bi_2WO_6 . В образцах, синтезированных с применением биогенного диоксида кремния, наблюдаются полосы поглощения при 474 и 1097 cm^{-1} , которые отвечают деформационным и валентным асимметричным колебаниям силоксановых связей Si-O-Si

Рентгенофлуоресцентным анализом установлено, что образец Si-Bi-W содержит в своем составе меньшее количество Bi_2O_3 и WO_3 по сравнению с Bi-W за счет введения в него кремнезема. После травления фотокатализатора Si-Bi-W содержание SiO_2 в нем уменьшается ~ в 3 раза. Согласно данным рентгенофазового анализа все образцы содержат орторомбический фотоактивный орторомбический Bi_2WO_6 .

Изучение морфологии показало, что поверхность Bi-W и Si-Bi-W состоит из множества микропластинок. Протравленный образец (Si-Bi-W-1) имеет мелкозернистую однородную пористую структуру.

Фотокаталитические свойства полученных образцов оценивали на примере реакции деградации индигокармина. Из рисунка 1 видно, что более высокой фотокаталитической активностью при воздействии УФ-светом обладает образец Si-Bi-W-1 (~98 %) с протравленным слоем диоксида кремния. Степень разложения индигокармина для непротравленного образца Si-Bi-W находится в пределах 38 %.

При облучении ксеноновым светом в присутствии Si-Bi-W разложение красителя практически не происходит (~2 %), на солнечном свете значение χ достигает 33 %. После травления образца эффективность деградации индигокармина при воздействии ксеноновым и солнечным светом возрастает в 18 и 3 раза соответственно.

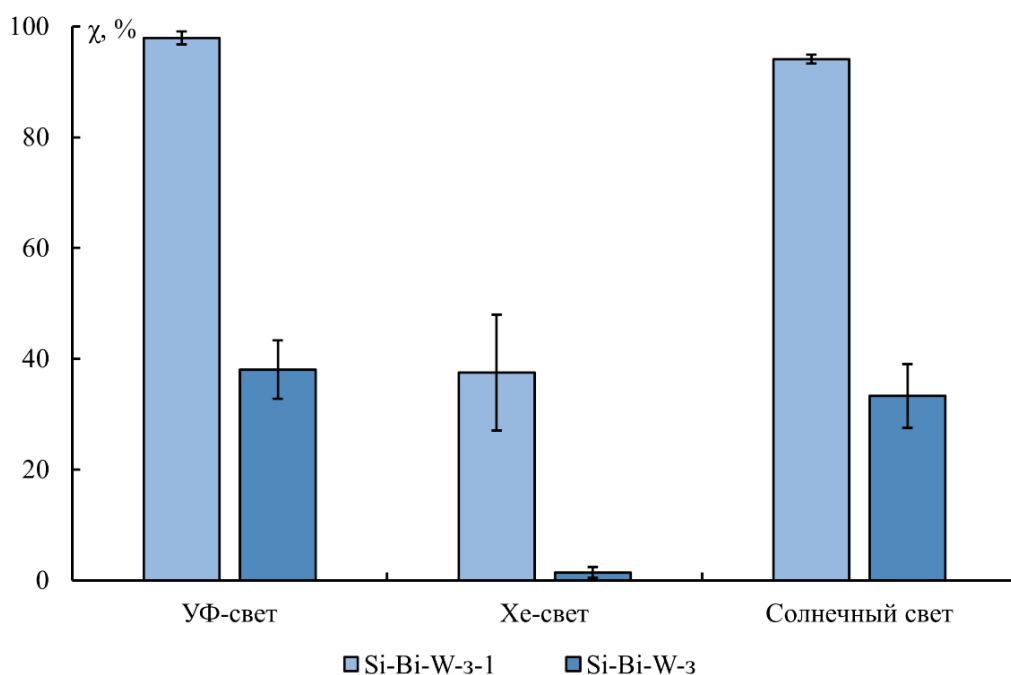


Рисунок 1 – Фотокаталитическая активность образцов Si-Bi-W и Si-Bi-W-1 в реакции разложения индигокармина в течение 3 часов при различных видах облучения

Для оценки устойчивости образцов Si-Bi-W и Si-Bi-W-1 было определено содержание висмута и вольфрама в растворе индигокармина после фотокаталитической деградации. Содержание висмута(III) в растворах находится в диапазоне от 2 до 7,5 мг/л, а вольфрама(VI), в основном, не превышает 5 мг/л. Следует отметить, что металлы из протравленного образца Si Bi W 3-1 выщелачиваются меньше.

Таким образом, получены фотокаталитически активные материалы $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ золь-гель методом. В качестве источника кремнезема использован биогенный аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи. Рентгенофазовым анализом установлено, что в состав образцов входит фотоактивная фаза Bi_2WO_6 . Травление слоя диоксида кремния в образцах $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ способствует увеличению их фотокаталитической активности и устойчивости в водных растворах за счет изменения морфологии поверхности.

Список литературы

1. Yi H., Qin L., Huang D. et al. Nano-structured bismuth tungstate with controlled morphology: Fabrication, modification, environmental application and mechanism insight // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 358. – P. 480-496.

2. Sivakumar N.T., Bajaj H.C., Tayade R.J. Synthesis of homogeneous sphere-like Bi_2WO_6 nanostructure by silica protected calcination with high visible-light-driven photocatalytic activity under direct sunlight // CrystEngComm. – 2015. – Vol. 17. – Iss. 5. – P. 1037-1049.
3. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 24-29.
4. He J., Wang W., Long F. et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical rose-like Bi_2WO_6 microspheres with high photocatalytic activities under visible-light irradiation // Materials Science and Engineering B. – 2012. – Vol. 177(12). – P. 967-974.

ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА НАНОЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ МОНОКЛИННОГО ОКСИДА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

А.А. НАШИВОЧНИКОВ, А.И. КОСТЮКОВ

Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет

E-mail: mataiassaiatam17@gmail.com

На сегодняшний день большое внимание направлено на разработку и оптимизацию свойств люминесцентных материалов. В частности, одной из наиболее актуальных задач в данной области является разработка эффективных нанолюминофоров. По сравнению с крупнокристаллическими аналогами, наноразмерные люминофоры способны существенно повысить пространственное разрешение в оптических устройствах, пригодны для биовизуализации и некоторых других приложений. Однако наночастицы обладают гораздо меньшим квантовым выходом люминесценции в сравнении с микропорошками, что затрудняет реализацию их широкого практического применения.

Одним из наиболее распространенных красных люминофоров в настоящее время является оксид иттрия, легированный европием, на основе кубической структуры оксида иттрия ($c\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$). Для наночастиц $c\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ удалось достичь квантового выхода 84 %, что является рекордным значением среди наноразмерных люминофоров [1]. Кроме кубической, оксид иттрия также может иметь моноклинную кристаллическую структуру ($m\text{-Y}_2\text{O}_3$). Однако синтез $m\text{-Y}_2\text{O}_3$ химическими методами осложнен крайне высокими давлением и температурой, необходимыми для получения данной фазы, поэтому люминесцентные свойства $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ изучены гораздо хуже по сравнению с $c\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Тем не менее, есть основания полагать, что люминофор на основе $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ может превзойти по своим характеристикам $c\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Например, максимум излучения $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ находится в более красноволновой области спектра по сравнению с $c\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, что имеет крайне важное значение при использовании $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в качестве светодиода, биомаркера и т.д.

Ранее нами был предложен подход к синтезу наноразмерного $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ методом лазерного испарения с конденсацией наночастиц в потоке буферного газа [2]. Однако исследование и оптимизация свойств $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ все еще остается актуальной задачей на сегодняшний день. Целью данной работы являлась оптимизация условий синтеза и отжига нанолюминофора на основе моноклинного $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ для достижения наилучших люминесцентных характеристик материала. В соответствии с этим, для синтезированных лазерным испарением наночастиц $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ было изучено влияние добавки кислорода к буферному газу во время синтеза, а также температуры и среды отжига на структурные и люминесцентные характеристики материала.

На рисунке 1 показаны снимки СЭМ и ПЭМ наноразмерного $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, полученного в атмосфере аргона с добавлением кислорода. Можно заметить, что нанопорошки представлены сферическими слабо агломерированными частицами. Средний размер полученных наночастиц $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ – около 19 нм. Установлено, что отжиг вплоть до 750 °С приводит лишь к незначительному увеличению размера частиц до 23 нм. Методом РФА показано, что наночастицы и до, и после отжига представлены моноклинной фазой Y_2O_3 .

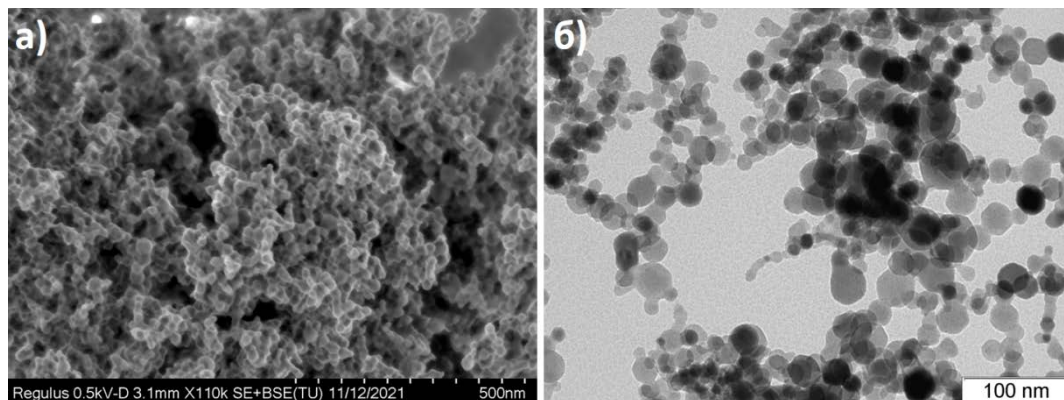


Рисунок 1 – Снимки СЭМ (а) и ПЭМ (б) наноразмерного $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, полученного с добавлением кислорода во время синтеза

На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) наноразмерного $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ после синтеза в атмосфере аргона с добавлением кислорода и после отжига данного образца на воздухе при 750 °С. Для сравнения также приведен спектр ФЛ $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ после синтеза в атмосфере аргона без добавления O_2 . Наиболее интенсивная полоса в спектре ФЛ расположена около 624 нм и соответствует $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходу в Eu^{3+} . Можно заметить, что добавка кислорода к буферному газу во время синтеза приводит к существенному уменьшению интенсивности излучения в области 400-550 нм, обусловленного свечением кислородных вакансий. В то же время, интенсивность излучения в области 575-720 нм, связанная со свечением Eu^{3+} , напротив, увеличивается. Известно, что кислородные вакансии являются эффективными тушителями излучения Eu^{3+} [3]. Добавка кислорода в состав газовой смеси во время синтеза позволяет получить наночастицы с меньшим числом кислородных вакансий, что и приводит к росту интенсивности свечения Eu^{3+} . Добавление кислорода во время синтеза $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ позволило добиться увеличения квантового выхода с 27 % до 36 % по сравнению с $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, полученным в атмосфере аргона без добавления O_2 .

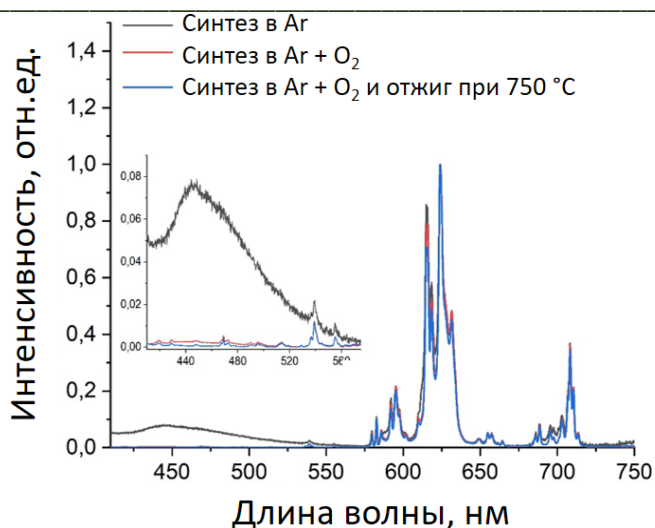


Рисунок 2 – Спектры ФЛ $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, синтезированного в аргоне с добавлением и без добавления кислорода, и после отжига на воздухе при 750 °С ($\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$)

На рисунке 3 представлена зависимость интенсивности полосы с максимумом около 624 нм от температуры отжига на воздухе и в вакууме. Можно заметить, что изменение интенсивности при отжиге в вакууме и на воздухе имеет схожую тенденцию, что указывает на общий механизм процессов, сопровождающих отжиг в данных средах. Так, отжиг до 550 °С приводит к уменьшению интенсивности, несмотря на десорбцию адсорбированных на поверхности ОН-групп, являющихся тушителями люминесценции Eu^{3+} . Предположительно, данное снижение интенсивности связано с миграцией европия к поверхности наночастиц, что приводит к концентрационному тушению ФЛ. Увеличение температуры отжига выше 550 °С, напротив, сопровождается повышением интенсивности ФЛ, что, по всей видимости, связано с ростом кристалличности наночастиц. Кроме того, спекание наночастиц уменьшает долю поверхностных центров излучения Eu^{3+} , что также приводит к росту интенсивности свечения люминофора. В результате, отжиг синтезированного с добавлением кислорода наноразмерного $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ при 750 °С позволяет добиться увеличения квантового выхода до 56 % и 61 % при отжиге на воздухе и в вакууме, соответственно.

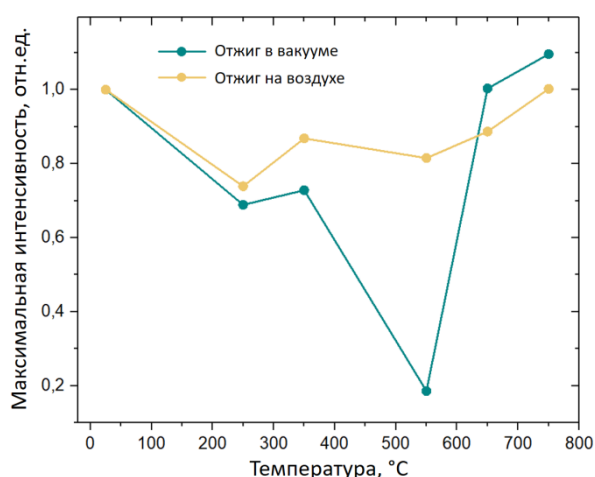


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности ФЛ от температуры и среды отжига

Рассчитанные цветовые координаты $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ после отжига при 750 °С имеют значения (0.66, 0.33), что гораздо ближе к эталонному красному цвету (0.67, 0.33) по сравнению с $c\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.64, 0.34). Таким образом, цветовые координаты, высокая чистота цвета (> 96 %) и высокий абсолютный квантовый выход ФЛ указывают на возможность использования полученного нанолюминофора в многочисленных люминесцентных приложениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-73-00106

Список литературы

1. Jadhav, J.P., Pawar, A.U., Pal U., et. al. Red emitting $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors with >80% down conversion efficiency // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – P. 496.
2. Kostyukov, A.I., Snytnikov, V.N., Snytnikov et. al. Luminescence of monoclinic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanophosphor produced via laser vaporization // Opt. Mater. – 2020. – V. 104. – P. 109843.
3. Nashivochnikov, A.A., Kostyukov, A.I., Zhuzhgov, A.V., et. al. Shaping the photoluminescence spectrum of $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor in dependence on the Eu concentration // Opt. Mater. – 2021. – V. 121. – P. 111620.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО НИТИНОЛА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Г.А. НИКИФОРОВ¹, Б.Н. ГАЛИМЗЯНОВ¹, А.В. МОКШИН¹

¹Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

E-mail: nikiforov121998@mail.ru

Сегодня активно набирают популярность умные материалы за счет своих уникальных физических свойств [1]. Большой интерес представляют материалы с эффектом памяти формы – способности под действием температуры восстанавливать форму после пластической деформации. Материалом с наиболее выдающейся способностью к эффекту памяти формы является интерметаллид никелид титана $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, также известный как нитинол. Вследствие этого нитинол нашел широкое применение во многих областях человеческой деятельности. Он используется в качестве актуаторов как в микроэлектромеханических системах [2]. Также благодаря сверхупругости нитинол применяется и в аэрокосмической промышленности [3]. Кроме того, нитинол обладает высокой коррозионной стойкостью и биоинертностью, поэтому находит широкое применение как материал для изготовления имплантов [4]. Особым интересом обладают материалы на основе пористого нитинола, т.к. они обладают большей удельной площадью поверхности и могут насыщены лекарственными препаратами [5]. Известно, что пористость имплантов позволяет организму лучше принимать материал за счет проникновения живых тканей в пространство пор [6]. Однако пористые материалы обладают более низкими значениями механических характеристик. Для решения этой задачи мы воспользовались методом моделирования молекулярной динамики, т.к. он позволяет получать структуры, которые на данный момент крайне сложно получить экспериментально или технологии получения таких структур еще не найдены

Для получения моделей пористого нитинола мы разработали оригинальную программу для создания моделей пористых материалов с заданными параметрами: размерами пор и показателем пористости. Принцип работы заключается в получении пористых структур по средством удаления атомов из сплошной кристаллической основы. Место генерации каждой поры выбирается случайным образом, что приводит к их перекрыванию с последующим

образованием перколяции модели. Форма каждой поры аппроксимируется эллипсоидом. Параметры эллипсоида выбираются случайным образом из области возможных значений, которая задается пользователем заранее. Значение пористости системы также определяется пользователем.

С помощью разработанной программы получили три модели пористого нитинола со значением пористости $\phi = 70\%$. Полученные модели приводили в состояние термодинамического равновесия с помощью метода моделирования молекулярной динамики при температуре 300 К и давлении 1 атм в течение 100 пс. Использовали потенциал межчастичного взаимодействия MEAM [7]. При достижении равновесия пористость стала $\phi = 53 \pm 1\%$. После этого полученные модели растянули со скоростью $\dot{\epsilon} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ до полного разрушения. Для анализа структуры полученных пористых моделей и ее изменении в ходе деформации нами разработана программа по вычислительной томографии объемных пористых и однородных материалов, позволяющая вычислять профиль плотности при деформации. Профиль плотности полученных моделей сильно неоднородный с ярко выраженными локальными минимумами и максимумами. В ходе анализа профиля плотности при растяжении было обнаружено, что в области локального минимума начинается образование шейки при деформации $\epsilon = 5\%$, что сопровождается изменением морфологии пористой системы. В следствие этого разрыв происходит в области глобального минимума профиля плотности.

Для улучшения механических свойств мы модернизировали изначальную программу для создания моделей пористых материалов с заданными параметрами, добавив возможность получать пористые модели с более однородным профилем плотности (рисунок 1 а) при одинаковых параметрах пор и пористости системы. Модели с однородным распределением кристаллической матрицы сохраняют морфологию пористой структуры до деформации $\epsilon = 15\%$, что видно из сохранения характера профиля плотности (рисунок 1 б). Также было отмечено, что предельная деформация возросла до двух раз по сравнению с системами со случайным распределением кристаллической матрицы. Из полученных результатов можно сделать вывод о большей устойчивости структур с равномерным распределением кристаллической матрицы относительно систем с ее случайным распределением.

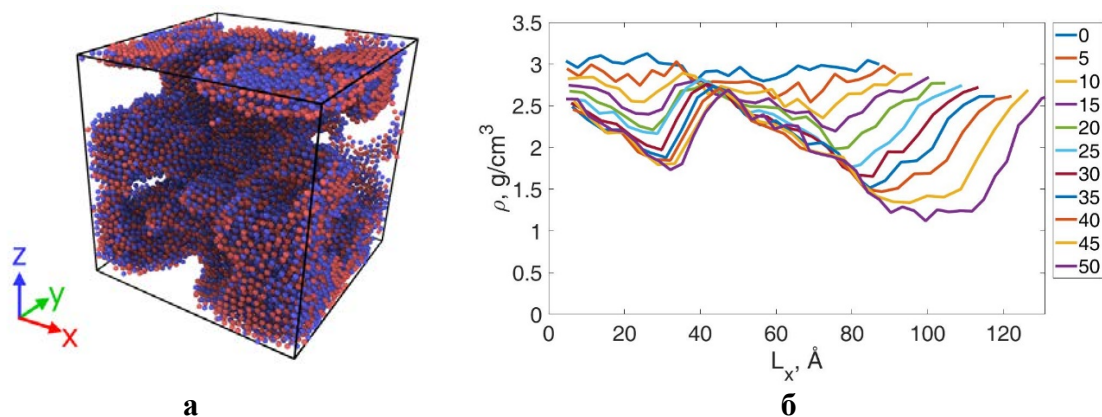


Рисунок 1 – а) Мгновенный снимок конфигурации кубической пористой системы размером 13.2 нм, пористостью 53 % и линейными размерами пор 2.1-5.7 нм;
 б) график профиля плотности при растяжении пористого образца нитинола с равномерным распределением кристаллической матрицы

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №19-12-00022-П). Мокшин А.В. выражает признательность Фонду развития теоретической физики и математики «Базис» (№ 20-1-2-38-1).

Список литературы

1. Bogue R. Smart materials: a review of capabilities and applications // *Assembly Automation*. 2014. – V. 34. – № 1. – P. 16-22.
2. Scoggin D., Wilson C. Shape Memory Alloys and Their Use in MEMS Capable Deployable Sensors // *17th Biennial University/Government/Industry Micro/Nano Symposium*. – 2008. - P. 239-241.
3. Hartl D.J. Aerospace applications of shape memory alloys // *Proc. IMechE Part G: J. Aerospace Engineering*, V. 221. – P. 540-548.
4. Duerig, T., Pelton A., Stöckel D. An overview of nitinol medical applications // *Materials Science and Engineering*. – 1999. – V. 273. – P. 149–160.
5. Wang C.K., Wang W.Y., Robert F. M. et al. A Rapid Method for Creating Drug Implants: Translating Laboratory Based Methods into a Scalable Manufacturing Process // *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. – 2010. – V. 93. – № 2. – P. 562-572.
6. Волчков С.Е., Шишковский И.В., Байриков И.М. Влияние пористых трехмерных имплантов из нитинола на культуру мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток // *Клеточная трансплантология и тканевая инженерия*. – 2013. – Т. 8. - № 1. – С. 52.
7. Ko W.-S., Grabowski B., Neugebauer J. Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition // *Phys. Rev. B*. 2015. – V. 92. – P. 134107.

DEVELOPMENT OF MULTICOMPONENT HYBRID POWDERS BASED ON TITANIUM AND NIOBIUM CARBIDES

A.V. OKULOV¹, O.D. BEZBORODOVA¹, N.V. KAZANTSEVA¹, O.S. IUSUPOVA¹

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the RAS

E-mail: okulovartem@imp.uran.ru

The development and production of metal powders with an improved complex of physicochemical and mechanical characteristics is an important and urgent task in a rapidly developing economy. One of the traditional and approved methods for obtaining multicomponent composite powders is mechanical alloying (mechanosynthesis) in vibratory ball mills [1, 2]. During mechanosynthesis, only 2-3% of useful energy is spent on mechanical dispersion, and 97-98% – on structural changes in the crystal lattice [3].

The goal of the present research is to obtain a multicomponent powder based on titanium and niobium carbides TiC-NbC(Zr, Si) by mechanosynthesis in a vibratory ball mill, as well as its certification by SEM and X-Ray diffraction analysis.

The high-purity fragmentation TiC, NbC, Si and Zr powders were chosen to obtain a multicomponent TiC-NbC(Zr, Si) powder. The above powders were mixed in a ratio of 60/15/15/10 at. %, respectively, and then placed in brass mortars with 12 brass balls for mechanosynthesis. The total mass of powder in one mortar is 3 g: $m_{\text{TiC}}=1.54$ g; $m_{\text{NbC}}=0.74$ g; $m_{\text{Si}}=0.23$ g; $m_{\text{Zr}}=0.49$ g. Several modes of mechanosynthesis were chosen for the experiment: 3, 6, 9 and 12 hours.

Figure 1 shows the results of X-Ray diffraction analysis of the obtained TiC-NbC(Zr, Si) powder after 3, 6, 9 and 12 hours of mechanosynthesis, respectively. The diffraction lines of the elements are signed with certain colors: TiC – red, NbC – blue, Zr – green and Si - orange.

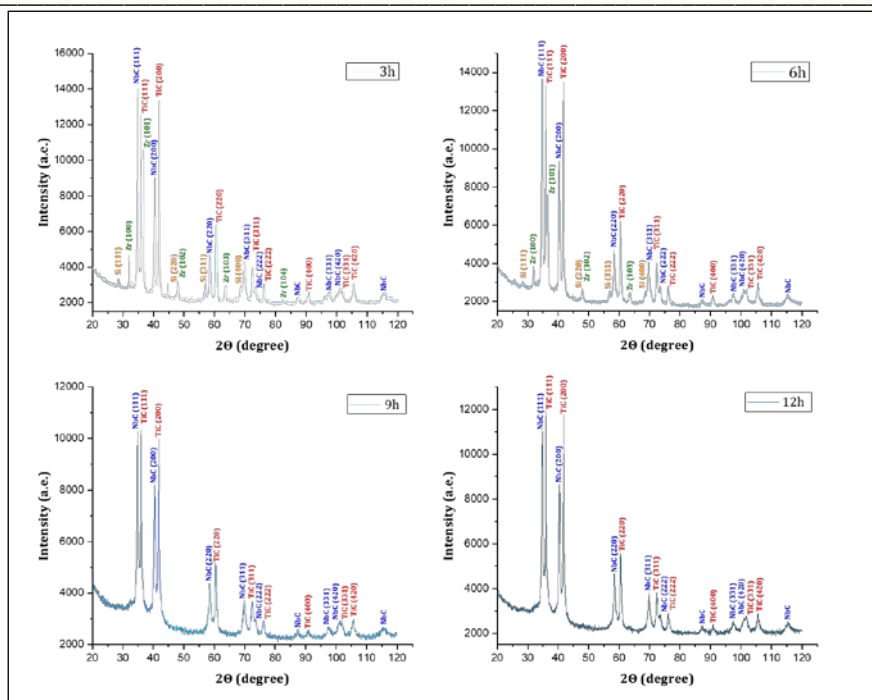


Figure 1 – X-Ray patterns of TiC-NbC(Zr, Si) powders obtained by mechanosynthesis during:
 a) 3 hours; b) 6 hours; c) 9 hours and d) 12 hours

The interpretation of X-Ray patterns showed the presence of all elements TiC, NbC, Si and Zr in TiC-NbC(Zr, Si) powder obtained by mechanosynthesis for 3 and 6 hours. However, after 9 and 12 hours of mechanosynthesis, the diffraction lines of Zr and Si are completely absent, which presumably occurs due to the dissolution of Si and Zr in titanium and niobium carbides.

The morphology of the TiC-NbC(Zr, Si) powders after 3, 6, 9 and 12 hours of mechanosynthesis is shown in Figure 2. The SEM analysis confirmed the presence of all components TiC, NbC, Si and Zr in the obtained powders regardless of the mechanosynthesis time.

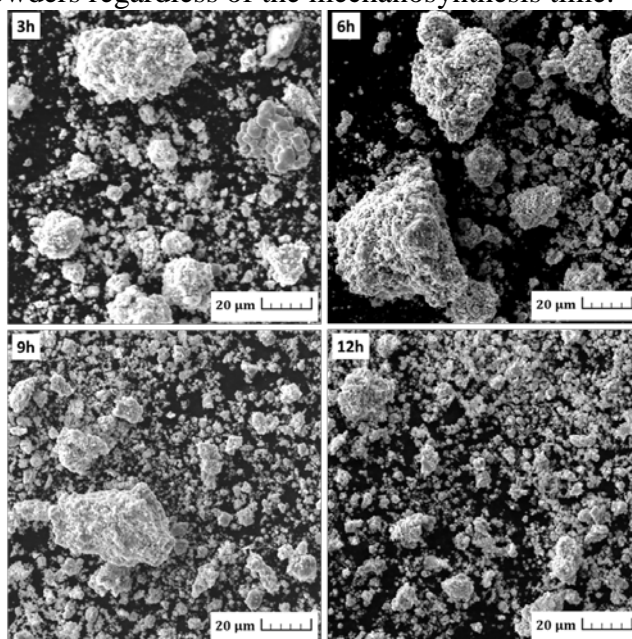


Figure 2 – SEM images of TiC-NbC(Zr, Si) powders obtained by mechanosynthesis during:
 a) 3 hours; b) 6 hours; c) 9 hours and d) 12 hours

In this work, the multicomponent TiC-NbC(Zr, Si) powder was obtained by mechanosynthesis and certified using SEM and X-Ray diffraction analysis.

The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (themes "Additivity" No. 121102900049-1 and AAAA-A18-118020790147-4). The experimental research was carried out by the equipment of the Center for Collective Use "Plastometriya" of IES UB RAS.

References

1. Matteazzi P., Caër G., Mocellin A. Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Alloying // *Ceramics International*. – 1977. – Vol. 23, No. 1. – P. 39-44.
2. Jingfeng Li, Toshiro Matsuki, R. Watanabe. Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti_3SiC_2 Powder // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85, No. 4. – P. 1004–1006.
3. Matteazzi P., Caër G. Room-Temperature Mechanosynthesis of Carbides by Grinding of Elemental Powders // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – Vol. 74, No. 6. – P. 1382–1390.

МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ КОМПОЗИТА 06X18H9T-25%BrAMц9-2, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ АДДИТИВНЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ

А.О. ПАНФИЛОВ¹, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ¹, А.В. ВОРОНЦОВ¹, А.П. ЗЫКОВА¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: alexpl@ispms.ru

Алюминиево-бронзовые сплавы, один из самых заметных медных сплавов, содержат до 12 вес.% Al и добавки Fe, Ni и Mn. Эти сплавы обладают умеренно высокой прочностью, отличной коррозионной стойкостью, хорошими формообразующими свойствами и электропроводностью. Кроме того, аустенитная сталь 06X18H9T обладает высокой прочностью и хорошей коррозионной стойкостью. Следовательно, композиты сталь-медь можно использовать не только для замены некоторых драгоценных металлов, но и для эффективного снижения общей стоимости и веса композитных материалов, так как они сочетают в себе хорошую обрабатываемость, коррозионную стойкость, высокотемпературную прочность и отличные механические свойства стали наряду с хорошей электро- и теплопроводностью бронзы [1, 2]. Для выявления наиболее важных факторов, ответственных за механические свойства композитов сталь/бронза, а также возможностей целенаправленного управления этими свойствами в данной работе проведены исследования структурно-фазовых состояний и механических свойств композита 06X18H9T-25%BrAMц9-2, полученного электронно-лучевой аддитивной технологией с одновременной подачей двух проволок.

Заготовки композитов 06X18H9T-25%BrAMц9-2 были изготовлены на лабораторной установке ЭЛАТ, оснащенной двумя податчиками проволоки. В качестве исходного материала использовались сварочные проволоки нержавеющей стали 06X18H9T и алюминиевой бронзы BrAMц9-2 диаметром 1,6 мм. Для формирования образцов использовалась подложка из нержавеющей стали 08X18H10T. Напряжение электронного пучка в процессе печати было постоянным и составляло 30 кВ. Для формирования первых слоев композитов ток пучка составлял 77 мА. По мере увеличения формирования высоты композитов, производилось изменение тока до 44 мА. Скорость перемещения стола составляла 400 мм/мин. Необходимое процентное соотношение 08X18H10T и BrAMц9-2 поддерживалось во время наплавки автоматическим регулированием соответствующего соотношения скоростей подачи проволок. В итоге был получен композит с объемным соотношением нержавеющая сталь/бронза 75:25

следующего состава: 13,9 вес.% Cr, 6,8 вес.% Ni, 24,8 вес.% Cu, 1,7 вес.% Al, 1,1 вес.% Mn, 0,3 вес.% Ti, 0,3 вес.% Si, 0,1 вес.% Zn, Fe – остальное.

Микроструктуру полученных композитов исследовали методом оптической микроскопии (Альтами MET 1С), растровой электронной микроскопии (РЭМ, Argeo 2S) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ, JEOL-2100). Фазовый состав исследовали на дифрактометре ДРОН-7. Испытания на одноосное растяжение проводили на универсальной испытательной машине УТС-110М.

Исследования методами рентгенофазового анализа, РЭМ и ПЭМ показали, что в композите 06X18H9T-25%BrAMц9-2 формируется однородная трехфазная структура, состоящая из зерен γ -Fe (объемная доля 43,9%), α -Fe (объемная доля 32,0%) и α -Cu (объемная доля 24,2%). Преобладающими фазами в композите 06X18H9T-25%BrAMц9-2 являлись зерна γ -Fe и α -Fe дисперсионно-упрочнённые частицами меди и NiAl соответственно. Введение 25 об.% BrAMц9-2 в 06X18H9T привело к увеличению микротвердости в среднем на 0,3 ГПа и повышению предела текучести и предела прочности в среднем на ~300 МПа и ~600 МПа соответственно. С учетом структурно-фазового состава и объемных долей фаз для оценки влияния механизмов упрочнения на предел текучести композита 06X18H9T-25%BrAMц9-2 целесообразно использовать соотношение:

$$\sigma_T = f_A \cdot \Delta\sigma_A + f_F \cdot \Delta\sigma_F + f_{Cu} \cdot \Delta\sigma_{Cu} \quad (1)$$

где f_A, f_F, f_{Cu} – объемные доли γ -Fe, α -Fe и α -Cu соответственно; $\Delta\sigma_A, \Delta\sigma_F, \Delta\sigma_{Cu}$ – предел текучести аустенита, предел текучести феррита и предел текучести бронзы соответственно, определяемые соотношением [3-5]:

$$\sigma_T = \Delta\sigma_{тв.р} + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_{д.ч} \quad (2)$$

где $\Delta\sigma_{тв.р}$ – прирост предела текучести за счет упрочнения твердого раствора растворенными в нем легирующими элементами и примесями; $\Delta\sigma_3$ – прирост предела текучести за счет зернограничного упрочнения; $\Delta\sigma_d$ – прирост предела текучести за счет дислокационного упрочнения; $\Delta\sigma_{д.ч}$ – прирост предела текучести за счет дисперсионного упрочнения.

Вклады различных механизмов упрочнения в предел текучести γ -Fe, α -Fe и α -Cu составили 959,3 МПа, 972,7 МПа и 408,7 МПа соответственно, таблица 1. С учетом объемной доли (f) фаз, согласно соотношению (1), получили расчетное значение предела текучести композита 06X18H9T-25%BrAMц9-2 831,2 МПа, таблица 1. Полученное расчетное значение предела текучести очень близко к экспериментальным значениям предела текучести образцов, которое составляет 840 МПа.

Таблица 1 – Предел текучести, предел прочности и вклады отдельных механизмов упрочнения композита 06X18H9T-25%BrAMц9-2

06X18H9T-25%BrAMц9-2	Экспериментальные значения		Расчетные значения						
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\Delta\sigma_{тв.р}$, МПа	$\Delta\sigma_3$, МПа	$\Delta\sigma_d$, МПа	$\Delta\sigma_{д.ч}$, МПа	$\Delta\sigma_T$, МПа	f	$\sigma_{Трасч.}$, МПа
γ -Fe	840±30	1200±47	118,3	439,7	188,1	213,2	959,3	0,439	831,2
α -Fe			233,9	448	171,4	119,4	972,7	0,320	
α -Cu			72,3	90,3	246,2	0	408,7	0,242	

Таким образом, оценка вкладов отдельных механизмов упрочнения для аустенита, феррита и бронзы показала различные их значения в общем упрочнении композита 06X18H9T-25%BrAMц9-2. Установлено, что основные значительные вклады в упрочнение предела текучести композита вносят зерна γ -Fe за счет зернограничного, дисперсионного и дислокационного упрочнений и зерна α -Fe за счет зернограничного, твердорастворного и дислокационного упрочнений. Показано, что зерна α -Cu вносят вклад в упрочнение предела текучести композита только за счет дислокационного упрочнения.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-1174.2022.4 и государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Список литературы

1. Dong L., Chen W., Hou L., Liu Y., Luo Q. Metallurgical process analysis and microstructure characterization of the bonding interface of QAl9-4 aluminum bronze and 304 stainless steel composite materials // Journal of Materials Processing Technology. – 2016. – Vol. 238. – P. 325-332.
2. Kalinin G.M., Krestnikov N.S., Jarovinskiy Yu.L., Makhin I.D., Nikolaev V.V., Skladnov K.S., Strebkov Yu.S., Zolotarev V.B. Microstructure investigation of bronze/steel brazed joints proposed for HNF components of ITER manufacturing // Journal of Materials Processing Technology. 2008. – Vol. 83. – Iss. 10-12. – P. 1521-1523.
3. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Э.П. Печковский, Горная И.Д., Васильев А.Д. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 248 с.
4. Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. – М.: Metallurgy, 1979. – 208 с.
5. Zhilyaev A.P., Shakhova I., Morozova A., Belyakov A., Kaibyshev R. Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy subjected to intense plastic deformation // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 654. – P. 131-142.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СПЛАВА UDIMET500 НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРАМц9-2 ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

А.О. ПАНФИЛОВ¹, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ¹, Д.А. ГУРЬЯНОВ¹, А.В. ВОРОНЦОВ¹, А.П. ЗЫКОВА¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: alexpl@ispms.ru

Разработка новых композиционных сплавов на основе меди и нержавеющей стали или суперсплавов на основе никеля дают возможность получить новую информацию для более новых технологичных разработок, заменяя традиционные материалы новыми, с целью повышения эффективности и увеличения срока службы изделий, конструкций и оборудования. Одним из эффективных и активно исследуемых способов получения композиционных материалов на основе медных сплавов являются аддитивные технологии, позволяющие создавать сложные детали посредством послойного выращивания и обладающие множеством преимуществ по сравнению с традиционными технологиями производства [1, 2]. С начала 20 века активизировались исследования в области медных бронз, основной добавкой которых является алюминий, благодаря отличной коррозионной стойкости. Коррозионная стойкость зависит от количества алюминия в сплаве. Эти бронзы также обладают высокой прочностью, износостойкостью и сопротивлением усталости [3]. С другой стороны, улучшить механические свойства, износостойкость и коррозионную стойкость алюминиевой бронзы можно за счет введения модифицирующей добавки, включающей Ni, Cr, Co, Mo и т. д. В качестве такого модификатора могут выступать никелевые сплавы Udimet, в состав которых входит до 17 вес.% Cr, 15 вес.% Co, 5 вес.% Mo, 5 вес.% Ti и других элементов. Никель имеет неограниченную растворимость в меди. Однако он сильно уменьшает растворимость алюминия в меди при понижении температуры. Такой эффект может способствовать подавлению β' и γ фаз в алюминиевой бронзе. При этом медные сплавы

могут существенно упрочняться за счет выделения интерметаллидов на основе Ni_xAl_y . Поэтому целью данной работы являлось установление влияния концентрации Udimet500 на механические свойства алюминиевой бронзы, полученной электронно-лучевой аддитивной технологией (ЭЛАТ) с одновременной подачей двух проволок.

Заготовки композитов БрАМц9-2/Udimet500 были изготовлены на лабораторной установке ЭЛАТ, оснащенной двумя подачиками проволоки. В качестве исходного материала использовались сварочные проволоки алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и никелевого сплава Udimet500 диаметром 1,6 мм. Печать образцов проводили в вакуумной камере. Для формирования образцов использовалась подложка из нержавеющей стали 08X18H10T. Напряжение электронного пучка в процессе печати было постоянным и составляло 30 кВ. Для формирования первых слоев композитов ток пучка составлял 72 мА. По мере увеличения формирования высоты композитов, производилось изменение тока до 44 мА. Скорость перемещения стола составляла 400 мм/мин. Необходимое процентное соотношение БрАМц9-2 и Udimet500 поддерживалось во время наплавки автоматическим регулированием соответствующего соотношения скоростей подачи проволок. В итоге были получены четыре различных композита с соотношением объемных долей БрАМц9-2/Udimet500 95:5, 90:10, 85:15, 75:25. Микроструктуру полученных композитов исследовали методом оптической микроскопии (Альтами МЕТ 1С), растровой электронной микроскопии (РЭМ, Argeo 2S) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ, JEOL-2100). Испытания на одноосное растяжение проводили на универсальной испытательной машине УТС-110М.

По данным рентгенофазового анализа было установлено, что в композитах БрАМц9-2/Udimet500 основными фазами являются α -Cu и NiAl. С увеличением концентрации Udimet500 в алюминиевой бронзе наблюдается уменьшение размеров зерен α -Cu и увеличение объемной доли мелкодисперсных и крупных частиц NiAl, рисунок 1. Методом РЭМ и ПЭМ было установлено, что в структуре композитов также присутствуют частицы карбида типа $M_{23}C_6$ (где М – это Cr и Mo) и происходит формирование пересыщенного твердого раствора Ni в α -Cu.

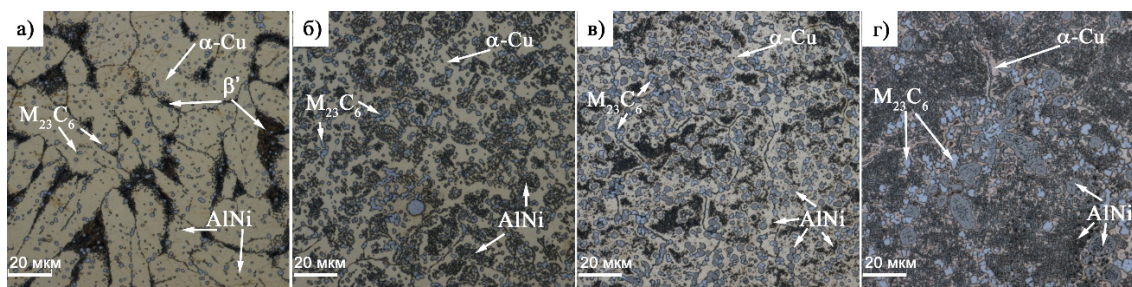


Рисунок 1 - Оптические изображения композитов БрАМц9-2/Udimet500: а) 5 об.% Udimet500; б) 10 об.% Udimet500; в) 15 об.% Udimet500; г) 25 об.% Udimet500

Чистая алюминиевая бронза, полученная ЭЛАТ, имеет значения предела прочности 480 ± 10 МПа и относительного удлинения 50-60 % [4]. Концентрационные зависимости предела прочности при растяжении и деформации до разрушения (ПРД) позволяют проследить тенденцию увеличения предела прочности и снижения относительного удлинения в композитах с ростом концентрации Udimet500, таблица 1.

Таблица 1 – Значения механических характеристик

Тип образца	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
БрАМц9-2 + 5 об.% Udimet500	$594,6 \pm 27$	$39,8 \pm 5,7$
БрАМц9-2 + 10 об.% Udimet500	$655,8 \pm 35$	$24,8 \pm 2,5$
БрАМц9-2 + 15 об.% Udimet500	$604,9 \pm 27$	$17,4 \pm 2,1$
БрАМц9-2 + 25 об.% Udimet500	$698,3 \pm 32$	$9,4 \pm 0,7$

Таким образом, в работе впервые получены композиты БрАМц9-2/Udimet500 с различным соотношением компонентов методом электронно-лучевой аддитивной технологии. Установлено, что с увеличением содержания Udimet500 в БрАМц9-2 происходит повышение предела прочности на 75% по сравнению с прочностью чистой алюминиевой бронзы за счет формирования пересыщенного твердого раствора Ni в α -Cu, интерметаллидной фазы AlNi и карбида $M_{23}C_6$.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-1174.2022.4 и государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Список литературы

1. Lu S.L., Meenashisundaram G.K., Wanga P, Nai S.M.L., Wei J. The combined influence of elevated pre-sintering and subsequent bronze infiltration on the microstructures and mechanical properties of 420 stainless steel additively manufactured via binder jet printing // Additive Manufacturing. – 2020. – Vol. 34. – Article number 101266.
2. Osipovich K.S., Astafurova E.G., Chumaevskii A.V., Kalashnikov K.N., Astafurov S.V., Maier G.G., Melnikov E.V., Moskvina V.A., Panchenko M.Yu., Tarasov S.Yu., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. Gradient transition zone structure in “steel–copper” sample produced by double wire-feed electron beam additive manufacturing // Journal Materials Science. – 2020. – Vol. 55. – P. 9258–9272.
3. Meigh H. Cast and Wrought Aluminium Bronzes: Properties, Processes and Structure. – USA: CRC Press, 2018. – 868 P.
4. Зыкова А.П., Панфилов А.О., Чумаевский А.В., Воронцов А.В., Никонов С.Ю., Москвичев Е.Н., Гурьянов Д.А., Савченко Н.Л., Тарасов С.Ю., Колубаев Е.А. Особенности формирования микроструктуры и механических свойств алюминиевой бронзы при различном тепловложении во время электронно-лучевой аддитивной печати // Известия вузов. Физика. – 2022. – № 5. – С. 45–51.

ГИБРИДНЫЕ СКЭФФОЛДЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ) И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА С УЛУЧШЕННЫМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ОТКЛИКОМ

И. ПАРИЙ, Р.В. ЧЕРНОЗЕМ, М.А. СУРМЕНЕВА, Р.А. СУРМЕНЕВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 43, Томск, Томская обл., 634034

Поли (l-молочная кислота) (PLLA) является широко известным биоразлагаемым и биосовместимым синтетическим полиэфиром, который может быть получен из возобновляемых источников [1, 2]. PLLA также является пьезоактивным полимером с пьезоэлектрическим коэффициентом $d_{14} \sim 10$ пКл/Н [3], что, однако, меньше, чем у PVDF и это ограничивает его широкое применение [4, 5]. Восстановленный оксид графена (ВОГ) является перспективным материалом, который может быть использован для увеличения пьезоэлектрических свойств, он вызывает большой интерес ученых в области тканевой инженерии благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и биосовместимости [6].

Данная работа сосредоточена на исследовании влияния восстановленного оксида графена (rGO) на морфологию, структуру, термическое поведение и пьезоэлектрические

характеристики PLLA скэффолдов. Для исследования образцов использовались сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеноструктурный анализ (РСА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), силовая микроскопия пьезоотклика (ПСМ).

По результатам СЭМ можно сделать вывод, что добавление ВОГ не приводит к появлению дефектов и агломератов. Результаты рамановской спектроскопии подтверждают наличие наполнителя в композитных волокнах и позволяют установить механизмы взаимодействия наполнителя и полимера. Результаты РФЭС показывают, что ВОГ находится преимущественно у поверхности волокон. По данным РСА все образцы имеют нанокристаллическую структуру, при этом данные ДСК показывают, что композитные скэффолды с 1.0% мас. ВОГ имеют наибольшую степень кристалличности (22 %). Эффективные вертикальный и латеральный пьезоотклики волокон PLLA усиливаются в 2,3 и 15,4 раза, соответственно, при добавлении 0,2 мас.% ВОГ по сравнению с чистыми PLLA волокнами.

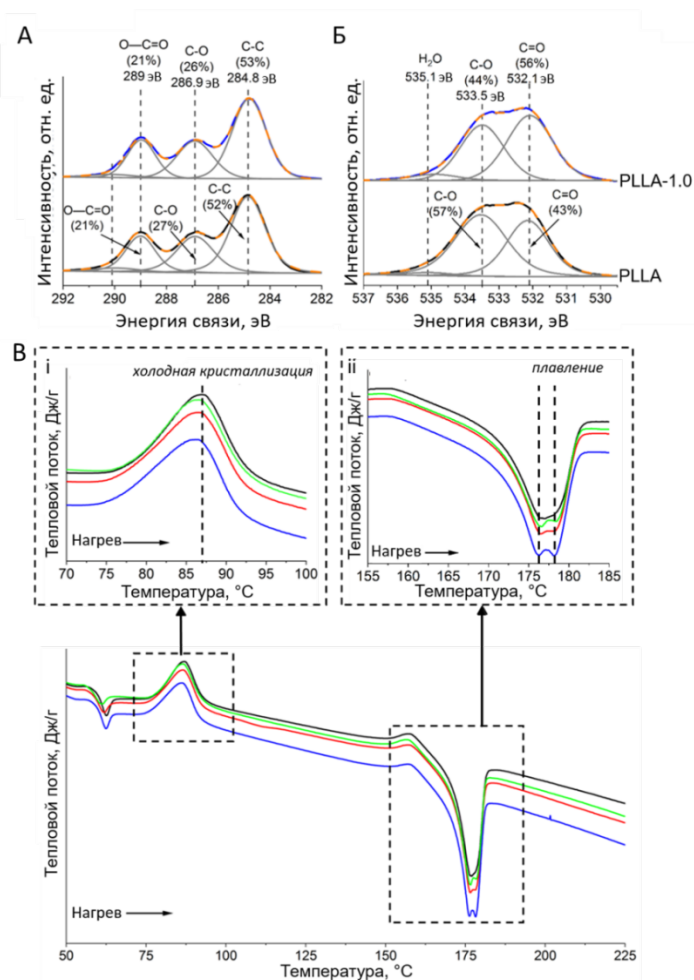


Рисунок 1 – (А, Б) РФЭС-спектры высокого разрешения для скэффолдов из чистого PLLA и PLLA-1.0 с относительной площадью пика (%) и (В) Кривые ДСК для PLLA и PLLA – ВОГ скэффолдов: (i) кривые холодной кристаллизации, (ii) кривые плавления

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 22-13-20043 <https://www.rscf.ru/project/22-13-20043/> и при финансовой поддержке Администрации Томской области. Авторы признательны за помощь А.М.С. Джехану в подготовке результатов.

Список литературы

1. Garlotta D., Journal of Polymers and the Environment, 9 (2001) 63-84.
2. Nijenhuis A.J., Grijpma D.W., Pennings A.J., Macromolecules, 25 (1992) 6419-6424.
3. Ochiai T., Fukada E., Japanese Journal of Applied Physics, 37 (1998) 3374-3376.
4. Weng W., Song S., Cao L., Chen X., Cai Y., Li H., Zhou Q., Zhang J., Su J., Journal of Nanomaterials, 2014 (2014) 1-7.
5. Hu Y., Kang W., Fang Y., Xie L., Qiu L., Jin T., Applied Sciences, 8 (2018) 836.
6. Shin S.R., Li Y.-C., Jang H.L., Khoshakhlagh P., Akbari M., Nasajpour A., Zhang Y.S., Tamayol A., Khademhosseini A., Advanced Drug Delivery Reviews, 105 (2016) 255-274.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ ВО ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТИ

А.В. ПЕРЕВАЛОВ, А.И. БЕРДЮГИН, А.В. БАДЬИН

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: a.v.perevalov@mail.ru

В настоящее время создание композитных материалов, пригодных для применения в радиоэлектронной аппаратуре крайневыхочастотного и сверхвысочастотного диапазонов, является важной научной задачей. На их основе возможно строить узлы аппаратуры с частотно-избирательными свойствами, или изготавливать поглотители электромагнитного излучения, обеспечивающие электромагнитную совместимость. Электродинамическое моделирование (ЭДМ) позволяет создавать модель трёхмерной структуры из композиционных материалов с заданными селективными свойствами и оценивать ее функциональные особенности [1].

В данной статье приведены результаты ЭДМ конструкции из композитного акрилонитрил бутадиен стирола (АБС-пластик), модифицированного многостенными углеродными нанотрубками (АБС/МУНТ). Данный материал отличается повышенной электрической проводимостью [2, 3]. Для получения частотных зависимостей коэффициентов прохождения и отражения в работе использовался метод конечных разностей во временной области (FDTD) [4], реализованный в разделе Microwave Studio (MWS) программного пакета CST Studio Suite. Целью работы является оценить пригодность АБС/МУНТ для изготовления поглотителей или фильтров КВЧ излучения диапазона 100-300 ГГц.

Для получения объёмного распределения электромагнитного поля (ЭМП) внутри материала и частотных характеристик S -параметров были разработаны две 3D-модели. Они представляют из себя диэлектрической подложку (основание) из АБС-пластика, на которую нанесены композиционные шайбы диаметром 2 мм и высотой 0,2 мм.

Для КВЧ диапазона используемый АБС/МУНТ можно считать однородным материалом, поэтому его параметры заданы при помощи частотной зависимости комплексной относительной диэлектрической проницаемости, как и у АБС-пластика. В таблице 1 представлены электрофизические параметры используемых материалов, полученные в результате измерения методом свободного пространства на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 при нормальном падении плоской электромагнитной волны.

Таблица 1 – Параметры используемых материалов

Материал	Действительная часть относительной диэлектрической проницаемости, отн. ед.	Тангенс угла диэлектрических потерь, отн. ед.	Частота, ГГц
АБС-пластик	2,64	0,016	180
АБС/МУНТ	6,0	0,478	180

На рисунке 1 представлено распределение среднеквадратичного значения модуля вектора напряжённости электрического поля внутри сечения образца, рассчитанное в MWS. Оно было получено путём расчёта прохождения плоской волны на частоте 200 ГГц. Перед поверхностью образца наблюдаются максимумы поля, которые соответствуют стоячей волне, а за поверхностью образца наблюдаются минимумы распределения напряжённости поля.

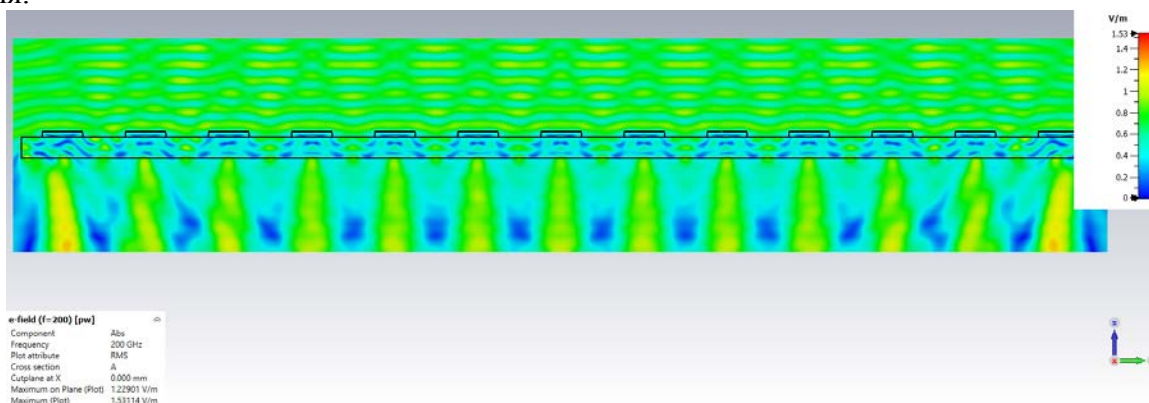


Рисунок 1 – Распределение среднеквадратичного значения модуля вектора напряжённости электрического поля плоской волны внутри сечения образца (частота 200 ГГц)

Далее были рассчитаны частотные характеристики S -параметров. На расстоянии 10 мм от лицевой и тыльной поверхностей модели установлены согласованные волноводные порты. Излучающий порт, направленный с лицевой структуры, генерировал импульсный сигнал. Отклик от образца фиксировался приемным портом с противоположной стороны. По записанной переходной характеристике были рассчитаны частотные зависимости коэффициентов прохождения и отражения (рисунок 2) в диапазоне 100-300 ГГц. Можно заметить, что частотная зависимость коэффициента передачи имеют пульсации с периодом 13,8 ГГц. Предположительно, пульсации могут быть вызваны объёмным резонансом, возникающем в следствии совпадения длины волны излучения с геометрическими параметрами цилиндров из АБС/МУНТ. Приведённые зависимости указывают на высокие поглотительные свойства материала в заданном диапазоне частот (100-300 ГГц).

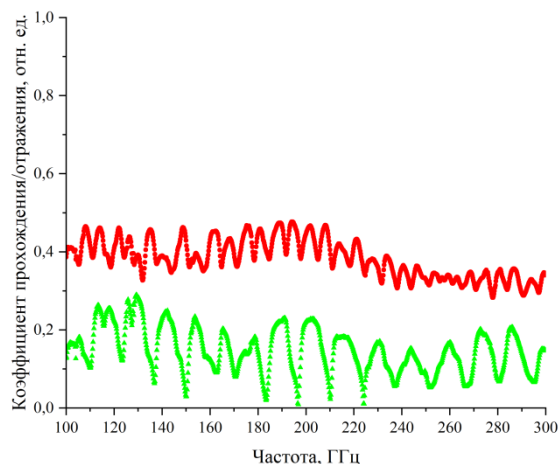


Рисунок 2 – Частотная зависимость коэффициентов прохождения (красным) и отражения (зеленым)

Параметры используемых в данной работе моделей были заданы согласно измеренным значениям соответствующих величин структуры, напечатанной на 3D-принтере. Для данного образца было проведено экспериментальное измерение частотной зависимости коэффициента прохождения на спектрометре СТД-21, результаты которого можно сравнить с результатами численного моделирования (рисунок 3).

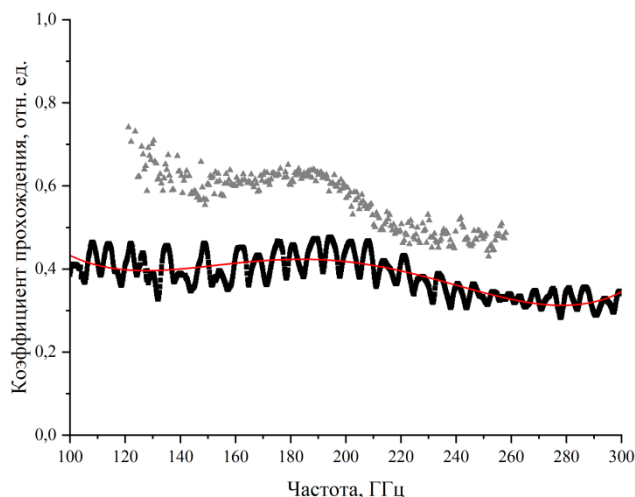


Рисунок 3 – Частотные зависимости коэффициентов прохождения, полученного при экспериментальном исследовании (серым) и при численном моделировании (черным); красной линией показана аппроксимация результатов ЭДМ полиномом 4-го порядка

Из приведённых зависимостей видно, что частотная характеристика, полученная с помощью ЭДМ, лежит несколько ниже экспериментальных данных, что говорит о более высоких поглотительных свойствах по сравнению с напечатанным образцом. Стоит отметить, что обе зависимости имеют подобную форму: локальный максимум в окрестности частоты 190 ГГц, и убывание при переходе в более высокочастотную область.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90125.

Список литературы

1. Зарайский С.А. Методика исследования электромагнитных характеристик и синтеза метаматериала / С.А. Зарайский, Р.Р. Мотигуллин // Наука без границ. – 2018. – №. 7 (24). – С. 40-47.

2. Chen, M., Tao, T., Zhang, L., Gao, W., & Li, C. (2013). Highly conductive and stretchable polymer composites based on graphene/MWCNT network. *Chemical communications*, 49(16), 1612-1614.
3. Кремзер, Р. А. Электрофизические свойства филаментов для 3D-печати в диапазоне частот 115-258 ГГц / Р. А. Кремзер, С. С. Зубцов, А. В. Бадьин // Труды Пятнадцатой Всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов, Томск, 17–19 мая 2018 года / Под редакцией В.В. Демина. – Томск: Издательство научно-технической литературы, 2018. – С. 35-39.
4. Kane Yee (1966). «Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media». *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 14 (3), с. 302–307.

ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

П.В.ПОВАЛЯЕВ^{1,2}, А.Я.ПАК¹, Е.В.ФРАНЦИНА^{1,3}, В.В.АРКАЧЕНКОВА³

¹Томский политехнический университет, Россия, г. Томск,

²Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, Россия, г. Кемерово

³Сургутский государственный университет, Россия, г. Сургут

E-mail: pvp13@tpu.ru

Увеличение объемов добычи нефти приводит к образованию большого количества различных видов нефтяных отходов, которые нуждаются в надлежащей утилизации [1]. В состав нефтяных отходов входит множество компонентов, например, самые тяжелые компоненты нефти – асфальтены, неподлежащие биологическому разложению. Большое содержание углерода в асфальтенах позволяет рассматривать их как сырье пригодное для получения углеродных материалов. Одним из возможных методов переработки асфальтенов для получения полезных продуктов можно считать метод безвакуумного электродугового синтеза материалов, который также пригоден для переработки различного типа отходов [2].

В настоящей работе описаны результаты по переработке асфальтенов в плазме дугового разряда с целью получения углеродных наноструктур и анализа газовой среды в зоне реакции.

Переработка асфальтенов производилась на атмосферном электродуговом реакторе постоянного тока с рабочим диапазоном тока от 20 до 200 А. Лабораторный реактор имеет горизонтально соосно расположенные электроды. Для обработки сырья плазмой исходный порошок был помещен в графитовый тигель с отверстиями под электроды. Тигель закрывался графитовой крышкой со сквозным отверстием, куда помещался тракт поточного газоанализатора.

По завершению подготовки образцов была произведена серия экспериментов с целью определения оптимального режима работы реактора при переработке асфальтенов, полученных из битума природного происхождения. В ходе серии экспериментов изменялась величина силы тока от 50 до 125 А с шагом в 25 А, время воздействия (30 с) не менялось. Полученные образцы исследованы методом рентгеновской дифракции (рисунок 1а). С использованием поточного газоанализатора получена концентрация газов метана и водорода, выделяющихся в процессе горения плазменной дуги при переработке асфальтенов (рисунок 1б).

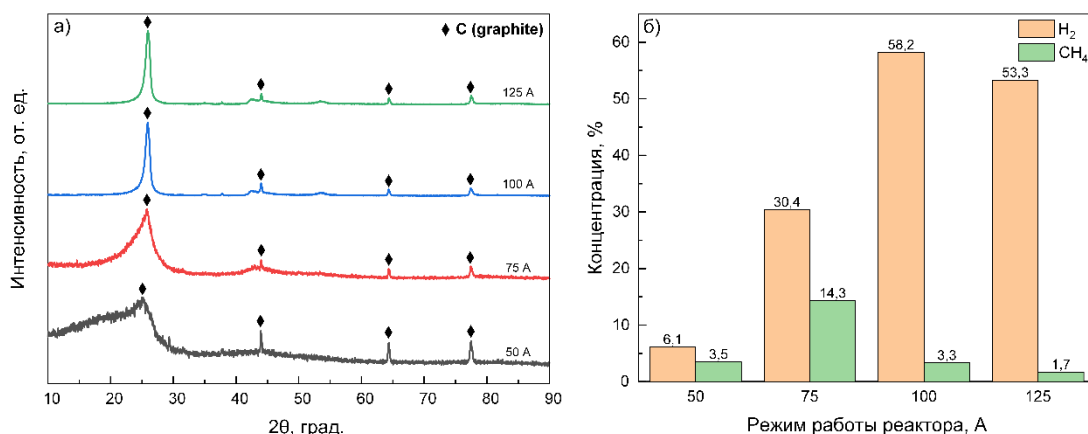


Рисунок 1 – а) Рентгенограммы образцов полученных в режиме с изменением силы тока; б) Процент выделения метана и водорода в зависимости от режима работы реактора

Далее возникла необходимость в определении оптимального режима работы реактора для переработки асфальтенов. Основными параметрами при выборе оптимального режима являлась полная переработка исходного сырья до кристаллической фазы, а также наибольший процент выделившихся в процессе горения газов – метана и водорода. На рентгенограммах, полученных при 100 и 125 А, явно выражена кристаллическая фаза углерода, при этом, стоит отметить, что образцы при режиме 50 и 75 А имеют рентгеноаморфное состояние. Наибольший процент выхода водорода наблюдается при режиме 100 А, при 125 А концентрация водорода снижается. При этом с увеличением режима уменьшается концентрация содержания метана, который разлагается на водород и углерод. Исходя из данных рентгеновской дифракции и данных газоанализа был выбран оптимальный режим работы реактора по переработке асфальтенов – сила тока 100 А и время воздействия 30 с.

С использованием разработанной ранее системы сбора данных были зарегистрированы вольтамперные характеристики (рисунок 2а) и рассчитаны энергетические показатели процесса для оптимального режима работы реактора (рисунок 2б).

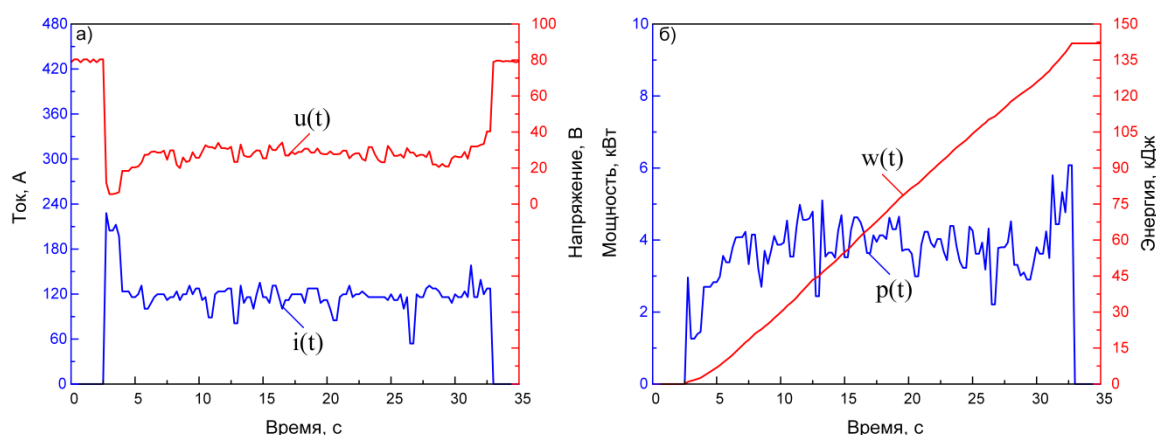


Рисунок 2 – а) Вольтамперные характеристики процесса; б) Энергетические показатели процесса

На осциллограммах можно выделить три основные стадии процесса обработки материала: инициация разряда, процесс горения дуги, в ходе которого происходит переработка асфальтенов, и момент погасания дуги. Суммарная энергия, выделившаяся в процессе горения электродугового разряда, составила $\approx 141,43$ кДж. Средняя мощность электродугового разряда составила $\approx 3,75$ кВт в зависимости от силы тока.

После определения оптимального режима работы реактора и расчета энергетических показателей плазменной обработке в оптимальном режиме подвергались асфальтены, выделенные из нефти с различных месторождений. Полученные образцы были также исследованы методом рентгеновской дифракции (рисунок 3), где 1 – асфальтены полученные из битума, 2 и 3 – асфальтены из нефти с различных месторождений.

На полученных рентгенограммах образцов наблюдается явно выраженный пик графита приблизительно на 26° , а также характерные для графитоподобной структуры пики на 44° , 54° и 77° . Следует отметить также кристаллическую структуру образцов, из чего следует, что выбранный режим работы реактора подходит для других типов асфальтенов, что обеспечивает полную переработку исходного сырья.

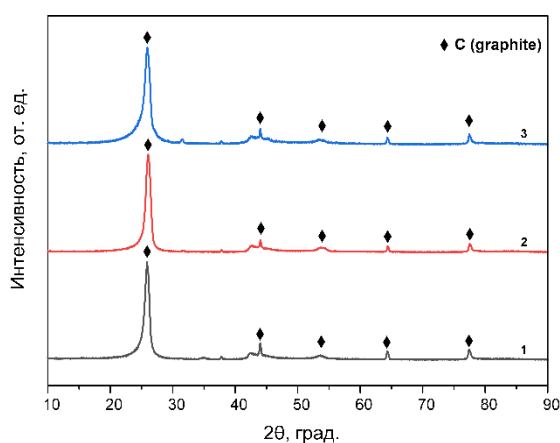


Рисунок 3 – Рентгенограммы: 1 – образец асфальтенов из битума, 2 и 3 – образцы асфальтенов из нефти

Проведение рентгенофазового анализа подтвердило преобладание углерода в составе исходного образца, что позволяет произвести дальнейшие анализы. В частности, полученный материал был исследован методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, в результате чего были выявлены углеродные наноструктуры, такие как: нанотрубки, нанолуковицы и полиэдрический графит.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20016, <https://rscf.ru/project/22-13-20016/>.

Список литературы

1. Asim N., Badiei M., Torkashvand M., Mohammad M., Alghoul M.A., Gasaymeh S.S., Sopian K. Wastes from the petroleum industries as sustainable resource materials in construction sectors: Opportunities, limitations, and directions // Journal of Cleaner Production. Elsevier, 2021. Vol. 284. P. 125459.
2. Pak A.Y., Larionov K.B., Kolobova E.N., Slyusarskiy K. V., Bolatova J., Yankovsky S.A., Stoyanovskii V.O., Vassilyeva Y.Z., Gubin V.E. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma // Fuel Processing Technology. Elsevier, 2022. Vol. 227. P. 107111.

ДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Al-SnO_2 : ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А.А.ПОДУРЕЦ, М.Г.ОСМОЛОВСКИЙ, О.М.ОСМОЛОВСКАЯ, М.А.ВОЗНЕСЕНСКИЙ

Институт химии СПбГУ

E-mail: anastasiia.podurets@gmail.com

Проблема загрязнения гидросферы промышленными отходами резко обострилась в последнее десятилетие в связи с ростом производства и процессами урбанизации. Основным путем поступления токсичных органических загрязнителей в окружающую среду являются сточные воды различных производств. В настоящее время традиционные методы, используемые в системах очистки сточных вод, необходимо адаптировать к новым вредным веществам, таким как антибиотики и органические красители, которые обнаруживаются в стоках химико-фармацевтических предприятий, а также текстильных производств. Для решения актуальных задач по созданию энергоэффективных систем для очистки сточных вод предлагается использовать процессы фотодегradации загрязнителей с использованием в качестве катализаторов полупроводниковых наночастиц.

Настоящая работа посвящена разработке подхода к регулированию фотокаталитической активности SnO_2 (широкозонного полупроводника n-типа, ширина запрещенной зоны 3.6 эВ) путем создания наночастиц допированных 3d элементами. Характерная для диоксида олова кристаллическая решетка типа рутила, толерантная к замещениям, позволяет изучать как процесс допирования, так и его влияние на фотокаталитическую активность в широких диапазонах концентраций допанта. Из литературы известно, что структура органического загрязнителя влияет на процесс его разложения. В цикле наших работ [1–4], посвященных допантам со степенью окисления 2+, наглядно продемонстрирован данный эффект, а также показано, что основное влияние на процесс фотодегradации оказывают морфологические параметры наночастиц, такие как форма, и структурные параметры, такие как «кислородные» вакансии и общие дефекты. Что касается допантов со степенью окисления 3+ одним из популярных допантов являются ионы Al^{3+} . Однако до сих пор неизученным остается вопрос влияния условий синтеза наночастиц Al-SnO_2 на их фотокаталитические свойства.

Целью данной работы является исследование взаимосвязи условий синтеза, структурных параметров и фотокаталитических свойств наночастиц Al-SnO_2 для химической очистки сточных вод.

Для этого нами были получены допированные Al наночастицы SnO_2 различной формы с применением метода осаждения в кислой и нейтральной средах для инициирования медленной и быстрой реакции формирования наночастиц, соответственно, а также с использованием пост-синтетической гидротермальной обработкой предварительно полученной суспензии. Концентрации допанта составляла 11 и 33 мол%. По данным РФА, все полученные образцы представляют собой SnO_2 (PDF 00-041-1445) без посторонних примесей. С использованием КР-спектроскопии и РФЭС спектроскопии был также подтвержден состав наночастиц и проведена оценка количества структурных дефектов и кислородных вакансий. Методом спектрофотометрии в УФ и видимой областях были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны, для всех образцов составляют около 3.70 эВ. Форма и размер частиц были охарактеризованы ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения и микродифракции, а также измерением удельной поверхности. Показано, что частицы, полученные методом осаждения, имеют сферическую форму, не превышающую 5 нм, а процесс ГТО инициирует процесс ориентационного присоединения и формирования стрежнеобразных частиц. Положение допанта в кристаллической структуре, плотность

состояний и зонная структура полученных наночастиц были определены квантово-химическим расчетом методом функционала плотности с использованием разработанного нами оригинального подхода. Установлено, что скорость формирования наночастиц оказывает влияние на их структурные параметры, а варьирование концентрации допанта позволяет регулировать количество дефектов, в том числе кислородных вакансий.

Органические красители широко используются в текстильной и бумажной промышленности благодаря низкой стоимости и простоте нанесения. Также красители широко применяются в качестве биологических красителей, химических индикаторов, в ветеринарной медицине и в качестве добавки к еде для предотвращения плесени, кишечных паразитов и грибков. Такой широкий спектр использования красителей приводит к сбросу больших объемов сточных вод, содержащих красители, в водные экосистемы. Большинство красителей, оказавшиеся в промышленных сточных водах, очень стабильны, устойчивы к реакциям с химическими реагентами и очень трудно поддаются биологическому разложению; кроме того, красители или побочные продукты их окисления опасны для человека и могут не только вызывать раздражение кожи, но и ингибировать многие жизненно важные биохимические процессы в организме.

Фотокаталитическая активность образцов была исследована на примере различных водных растворов органических красителей: метиленовый голубой, метиленовый фиолетовый, хромовый темно-синий, родамин 6G. В качестве источника излучения были выбраны доступные в любом хозяйственном магазине бытовые светодиодные лампы, стоимость которых не превышает 200 р. Спектр ламп был предварительно изучен с применением специальной установки. Помимо фотодеградации, была изучена «тневая» адсорбция органических молекул на поверхности наночастиц. Проведенное тестирование фотокаталитической активности образцов показало, что фотокаталитические свойства синтезированных наночастиц зависят от их химического состава, формы и структурных параметров. Для оптимального образца деградация красителей составляет 83% за 60 минут при использовании видимого излучения.

Таким образом, полученные нами наночастицы Al-SnO₂ являются перспективным материалом для энергоэффективной очистки сточных вод путем фотодеградации.

Список литературы

1. Kolokolov D.S. et al. SnO₂ nanoparticles with different aspect ratio and structural parameters: fabrication, photocatalytic efficiency dependences and fast organic dyes degradation // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2022. Vol. 599, № June. P. 153943.
2. Podurets A. et al. Experimental and Computational Study of Ni-doped SnO₂ as a Photocatalyst and Antibacterial Agent for Water Remediation: the Way for a Rational Design // J. Alloys Compd. 2022.
3. Podurets A.A. et al. Vis-driven Cu-SnO₂ nanoparticles for water remediation – Enhancing of photocatalytic efficiency and other defect-related properties // Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V., 2022. Vol. 290. P. 126589.
4. Podurets A. et al. The Strategy for Organic Dye and Antibiotic Photocatalytic Removal for Water Remediation in an Example of Co-SnO₂ nanoparticles // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2022. Vol. 436, № May. P. 129035.

Благодарности

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр Научного парка СПбГУ.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ 3D-ЭЛЕМЕНТАМИ
НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ: ОСНОВНОЙ
ВЛИЯЮЩИЙ ФАКТОР И ПУТИ ЕГО РЕГУЛИРОВАНИЯ**

А.А.ПОДУРЕЦ, Н.П.БОБРЫШЕВА, О.М.ОСМОЛОВСКАЯ, М.А.ВОЗНЕСЕНСКИЙ

Институт химии СПбГУ

E-mail: anastasiia.podurets@gmail.com

В последнее время значение очистки сточных вод, которая становится основным способом улучшения санитарно-эпидемиологического состояния окружающей среды, существенно возрастает. Потребность в новых экологических подходах к очистке воды обусловила активное развитие полупроводникового фотокатализа — передовой технологии очистки окружающей среды от циклических органических соединений под действием видимого света. Однако вопросы улучшения эффективности фотокатализа, особенно под действием видимого света, а также тема регулирования этой эффективности до сих пор остаются открытыми.

В связи с возросшим спросом на высокоэффективные фотокатализаторы внедрение широкозонных полупроводников на основе SnO₂ (ширина запрещенной зоны 3,6 эВ) оказалось эффективным в большом числе фотокаталитических систем. Согласно литературным данным, допирование полупроводниковой кристаллической структуры SnO₂ типа рутила 3d-металлами оказалось успешным решением для увеличения фотокаталитического отклика в области видимого света.

Поскольку влияние природы допантов, в частности величины ионного радиуса, на структуру и свойства диоксида олова остается до конца не изученным, целью настоящей работы является комплексное исследование взаимосвязи «химический состав - структурные параметры - фотокаталитические свойства» в наночастицах диоксида олова, допированных 3d-металлами.

Для решения данного вопроса нами были синтезированы сферические наночастицы SnO₂ методом осаждения, размером менее 5 нм с кристаллической структурой типа рутила, устойчивой к замещению даже при высокой концентрации допантов. Для регулирования структурных параметров наночастиц SnO₂ проводилось введение 11 и 33 мол. % ионов 3d металлов с одинаковой степенью окисления. В качестве допантов были выбраны ионы, широко используемые синтезе допированного SnO₂, а именно Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ с различным размером ионного радиуса. Регулирование скорости формирования наночастиц, происходило с помощью изменения pH раствора от 3 до 7. Полученные образцы были полностью охарактеризованы комплексом различных физико-химических методов. Как и ожидалось, данные рентгенофазового анализа (РФА) показали только пики рутила SnO₂ (ICDD 00-041-1445), размеры кристаллитов уменьшались с ростом значения pH синтеза, а изменения параметров решетки свидетельствуют об успешности процесса допирования. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и измерению удельной поверхности по методу БЭТ размер сферических наночастиц не превышает 5 нм. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) подтверждают неизменное валентное состояние олова и ионов допантов. Кроме того, на основании разработанных методик, с помощью данных спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) и РФЭС были установлены количества кислородных вакансий и структурных дефектов, соответственно. Значения ширины запрещенной зоны определяли по спектрам поглощения в УФ и видимой областях.

Положения атомов допантов в кристаллической ячейке, определяющие энергетический спектр, а также зонные структуры с плотностью состояний определены с помощью квантово-химических расчетов. Показано наличие низкоинтенсивного энергетического уровня в

запрещенной зоне, который может обеспечивать фотокаталитическую активность при облучении видимым светом.

Фотокаталитическая активность образцов была протестирована на примере раствора органического красителя метиленового голубого в качестве модельного загрязнителя под воздействием коммерчески доступной лампы видимого света с заданными спектром излучения (683 нм, 1.83 эВ), а также изучена «теневая» адсорбция метиленового голубого на поверхности наночастиц.

На основании детального изучения фотокатализа по предложенному нами протоколу, включая расчет энергий взаимодействия между поверхностью катализатора и молекулой загрязнителя с последующим глубоким исследованием образца и растворов после обработки, можно сделать вывод, что среди всех факторов, влияющих на фотокаталитическую активность, в случае допированного диоксида олова отношение кислородных вакансий к дефектам является основным параметром, позволяющим регулировать фотокатализ. Для образцов, допированных медью и никелем, зависимость процента фотодеградации от данного соотношения имеет линейный характер, а для образцов, допированных кобальтом, она имеет выпуклую форму. Для всех образцов вместе отчетливо видна тенденция к увеличению фотокаталитической активности с одновременным увеличением числа кислородных вакансий и уменьшением числа дефектов.

Для оптимального образца SnO₂, допированного Co, практически полная деградация красителя (84%) достигается через 60 минут при облучении коммерчески доступной дешевой лампочкой. Для образцов, допированных Ni, которые при облучении образуют в основном супероксидные радикалы, был продемонстрирован антибактериальный эффект на примере E.Coli.

Список литературы

1. Kolokolov D.S. et al. SnO₂ nanoparticles with different aspect ratio and structural parameters: fabrication, photocatalytic efficiency dependences and fast organic dyes degradation // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2022. Vol. 599, № June. P. 153943.
2. Podurets A. et al. Experimental and Computational Study of Ni-doped SnO₂ as a Photocatalyst and Antibacterial Agent for Water Remediation: the Way for a Rational Design // J. Alloys Compd. 2022.
3. Podurets A.A. et al. Vis-driven Cu-SnO₂ nanoparticles for water remediation – Enhancing of photocatalytic efficiency and other defect-related properties // Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V., 2022. Vol. 290. P. 126589.
4. Podurets A. et al. The Strategy for Organic Dye and Antibiotic Photocatalytic Removal for Water Remediation in an Example of Co-SnO₂ nanoparticles // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2022. Vol. 436, № May. P. 129035.

Благодарности

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00762 А. Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Культивирование микроорганизмов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.

**НАНОЧАСТИЦЫ Fe-SnO₂ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД:
ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
И БИОТЕСТИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ**

А.А.ПОДУРЕЦ, М.С.ЕМЕЛЬЯНОВА, Л.В.ЧИСТЯКОВА, О.М.ОСМОЛОВСКАЯ

Институт химии СПбГУ

E-mail: anastasiia.podurets@gmail.com

Экологическое состояние окружающей среды вблизи крупных городов и промышленных зон однозначно указывает на необходимость очистки сточных вод и их повторного использования. Очистка сточных вод является одним из основных факторов, определяющих санитарно-эпидемиологическое благополучие населения. Однако очистка воды традиционными методами сталкивается с серьезными проблемами, связанными с опережающими темпами развития промышленности и сельского хозяйства. В связи с этим необходима разработка быстрого и простого метода очистки воды от органических соединений, и наиболее перспективной для этой цели является технология фотокатализа на основе полупроводниковых наночастиц.

Необходимость снижения эксплуатационных расходов на очистку сточных вод и достижения низкого энергопотребления водоочистных сооружений повышает интерес к высокоэффективным фотокатализаторам, работающим под действием видимого света. В связи с этим последнее время появляется все больше работ по фотодеградации, где в качестве такого перспективного катализатора используют полупроводниковые наночастицы оксидов металлов, например SnO₂, широкозонного полупроводника n-типа, ширина запрещенной зоны 3.6 эВ.

Настоящая работа посвящена созданию допированных наночастиц SnO₂, обладающих фотокаталитической и антибактериальной активностью под действием видимого света для эффективной очистки сточных вод. Для регулирования фотокаталитической активности проводится допирование структуры SnO₂ типа рутила ионами 3d металлов с дальнейшим тестированием деградации модельного загрязнителя, раствора красителя метиленового голубого, концентрация которого может быть легко определена по окраске исследуемого раствора. Ранее в наших исследованиях [1–4], посвященных допантам со степенью окисления 2+, было показано влияние морфологические параметров, таких как форма наночастиц, а также структурные параметры, такие как «кислородные» вакансии и общие дефекты на фотокаталитические свойства наночастиц. Основными вопросами при разработке энергоэффективного катализатора в настоящей работе являются исследования влияния природы допанта со степенью окисления 3+, такого как Fe³⁺, радиус которого превышает радиус основного иона кристаллической решетки Sn⁴⁺, а также влияние условий синтеза наночастиц на фотокаталитические свойства материала.

Токсичные органические красители, использующиеся в производстве, в ходе обесцвечивания меняют свой состав, что затрудняет оценку их безопасности для объектов окружающей среды. Несмотря на большое количество опубликованных исследований по фотодеградации красителей в присутствии полупроводниковых катализаторов не изученным остается вопрос влияния побочных продуктов после фоторазложения на безопасность экосистемы. Поэтому необходимо дополнять фотокаталитические исследования токсикологическими методами контроля, такими как биотестирование.

Целью данной работы является исследование взаимосвязи условий синтеза, структурных параметров и фотокаталитических свойств наночастиц Fe-SnO₂ для химической и очистки сточных вод, а также проведение биотестирования качества очистки.

Синтез наночастиц SnO₂ осуществлялся с применением метода осаждения в кислой (pH = 3) и нейтральной (pH = 7) средах с использованием концентрации ионов Fe³⁺ в

диапазоне от 11 мол% до 33 мол%, а также с использованием гидротермальной обработки (ГТО) предварительно полученной суспензии. По данным РФА все полученные образцы представляют собой основную фазу SnO₂ (PDF 00-041-1445) без дополнительных примесей. Исходя из данных ПЭМ и значений удельной площади поверхности S_{уд} допированные наночастицы обладают различной формой. Диаметр наносфер, полученных методом осаждения не превышает 5 нм, в то же время синтез с применением ГТО способствует формированию стержнеобразных наночастиц, благодаря процессу ориентационного присоединения. Исследование структурных дефектов и определение концентрации кислородных вакансий проводилось с использованием КР и РФЭС спектроскопии. Изменение ширины запрещенной зоны оценивалось методом спектроскопии оптического поглощения, значения варьировались в диапазоне от 3 эВ для допированных наночастиц 11 мол% и ~2 эВ для 33 мол%. Разработан оригинальный теоретический подход по определению оптимальных положений замещения и энергии кристаллической решетки наночастиц на основе квантово-химических расчётов методом DFT, с учетом концентрации допанта.

Тестирование фотокаталитической активности было проведено с использованием дешевого источника излучения – доступной в магазинах шаговой доступности бытовой светодиодной лампы с предварительно установленным спектром, а также с применением магнитного перемешивания. Для фотокаталитического эксперимента был выбран раствор органического красителя метиленового голубого (2•10⁻³ г/л). Также получены результаты биотестирования по выживаемости инфузорий туфельек в пробе воды, очищенной фотокаталитическим методом с применением синтезированных наночастиц. Полученные результаты позволили установить, что фотокаталитические свойства зависят от природы и структуры наночастиц; при этом для оптимального образца Fe-SnO₂ 83% деградация красителя достигается через 60 минут под воздействием видимого излучения.

Список литературы

1. Kolokolov D.S. et al. SnO₂ nanoparticles with different aspect ratio and structural parameters: fabrication, photocatalytic efficiency dependences and fast organic dyes degradation // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2022. Vol. 599, № June. P. 153943.
2. Podurets A. et al. Experimental and Computational Study of Ni-doped SnO₂ as a Photocatalyst and Antibacterial Agent for Water Remediation: the Way for a Rational Design // J. Alloys Compd. 2022.
3. Podurets A.A. et al. Vis-driven Cu-SnO₂ nanoparticles for water remediation – Enhancing of photocatalytic efficiency and other defect-related properties // Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V., 2022. Vol. 290. P. 126589.
4. Podurets A. et al. The Strategy for Organic Dye and Antibiotic Photocatalytic Removal for Water Remediation in an Example of Co-SnO₂ nanoparticles // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2022. Vol. 436, № May. P. 129035.

Благодарности

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Культивирование микроорганизмов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.

**БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МАГНИЯ:
РАЗРАБОТКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

А.Ю. ДРОБЫШЕВ¹, Н.А. РЕДЬКО¹, А.А. КОМИССАРОВ², З.М. ГУРГАНЧОВА¹

¹Московский государственный медико-стоматологический университет,

²Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

E-mail: dr.redko@mail.ru

В настоящее время одной из главных проблем использования остеосинтеза при лечении переломов является использование нерезорбируемых фиксирующих конструкций. На сегодняшний день, в клинической практике наиболее часто применяются элементы, изготовленные из титановых сплавов. Основные ограничения в применении этих металлов обусловлены их нежелательными механическими свойствами, приводящими к серьезным проблемам ремоделирования кости, а также высвобождение токсичных ионов в результате коррозии и микрочастиц вследствие износа материала может вызвать воспалительный остеолит [1-4]. При длительном применении металлических фиксирующих конструкций в эпифизах костей отмечается высокая концентрация частиц металла в синовиальной жидкости и ткани вокруг конструкции, что является результатом непрерывного высвобождения частиц металла при механических нагрузках [5]. К тому же, применение фиксирующих конструкций из биоинертных металлов при остеосинтезе и отсутствие их биодеградации требует повторного оперативного вмешательства, направленного на удаление выполнивших свою роль металлических конструкций, и часто это является не менее травматичным процессом, чем сам остеосинтез, и влечет за собой увеличение общих сроков стационарного лечения и временной нетрудоспособности больных. Стоит отметить ограниченное применение таких конструкций у детей и подростков, связанное с ростом организма, а также возможность бактериального обсеменения биоинертных металлических имплантатов [6]. Также, к их недостаткам относится невозможность использования титановых имплантатов у онкологических больных, так как это может быть сопряжено с развитием осложнений на этапе лучевой и химиотерапии. Таким образом, возникает необходимость в разработке биоматериалов для имплантатов нового поколения, которые подвергаются биорезорбции и не требуют повторного хирургического вмешательства с целью их удаления, обладая при этом всеми прочностными характеристиками [7].

На сегодняшний день, магниевые сплавы считаются наиболее перспективными кандидатами для изготовления биорезорбируемых конструкций. Магний – жизненно важный химический макроэлемент (0,2% массы тела), который считается нетоксичным, депонируется в костной ткани [2], имеет хорошую биосовместимость, биодеградируемость, абсорбируемость, высокий предел прочности в сравнении с полимерами и более высокую эластичность в сравнении с керамикой. Магний и продукты его коррозии имеют отличную биосовместимость. Многие исследования показывают положительное воздействие продуктов биодеградации магния на остеогенез, но механизм их действия пока неясен. Согласно одной из теорий, на поверхности такого материала из биологического окружения адсорбируются определенные белки, стимулирующие рост костных клеток и процесс заживления. Этому предшествуют ионообменные реакции на поверхности внедрения и появление слоя фосфата магния [8]. Считается, что эта реакция способствует формированию прямых химических связей между магниевым имплантатом и минеральной фазой новообразованной костной ткани. Идеальные конструкции для фиксации костей должны обладать меньшей скоростью резорбции по сравнению с процессом ремоделирования кости. Биоразлагаемые магниевые сплавы могут позволить достичь синхронизации изменения их прочности и восстановления костной ткани, в то время как механические свойства постоянных имплантатов из титана и нержавеющей стали остаются практически неизменными в течение всего процесса

закрепления костного дефекта, что может вызывать явление, проявляющееся в виде неравномерного ремоделирования костной ткани: сочетания участков резорбции с гипертрофией костной ткани [9,10]. Магниево-титановые сплавы легкие, но они являются пригодными для изготовления различных типов имплантатов благодаря прочностным характеристиками. Также, модуль эластичности магния максимально приближен к эластичности кости (45 ГПа), в сравнении с модулями жесткости титановых сплавов и нержавеющей стали (115 – 200 ГПа) [8].

Но, несмотря на преимущества, существует и ряд нерешенных вопросов, связанных с перспективами применения биорезорбируемых магниево-титановых сплавов. К одним из основных недостатков относится выделение газообразного водорода в окружающие ткани при коррозии магния. Чистый магний и некоторые его сплавы подвержены слишком быстрой коррозии в физиологических условиях, что приводит к раннему разрушению или дезинтеграции имплантатов до того, как сформировалась новая костная ткань. Быстрая коррозия вызывает чрезмерное выделение водорода в области имплантации, что может оказывать негативное влияние на окружающие ткани и препятствовать восстановлению кости. [9,10] При коррозии магния в физиологической среде происходит выделение водорода и повышение уровня pH местных тканей. Решением данной проблемы предполагается использование легирующих элементов в сплаве. Добавление различных легирующих элементов может влиять на объем выделяемого водорода. Так, например, в различных исследованиях описано, что добавление Са в сплав, как легирующего элемента, увеличивает скорость деградации, повышает уровень pH и объем выделяемого при деградации водорода. Добавление Zn, например, может уменьшить выделение H₂ и снизить коррозионную стойкость сплава. Также, описано, что выделение водорода при коррозии, может оказывать и благоприятное воздействие, так как водород обладает антиоксидантной активностью, являясь поглотителем гидроксильных радикалов и пероксинитрита.

Таким образом, несмотря на огромный потенциал магния и его сплавов в качестве материалов для биоразлагаемых имплантатов, быстрая и неконтролируемая деградация в физиологической среде, сопровождающаяся высвобождением водорода, является основным ограничением использования этих материалов. [11] Но, в некоторых случаях данные ограничения удается преодолеть за счет подбора химического состава сплава и его термомеханической обработки, как, например, добавление Ga (галлий), как легирующего элемента в сплав Mg. Клинически доказано, что ионы галлия эффективны против резорбции костной ткани и применяются для лечения остеопороза и гиперкальциемии. А добавление Y (иттрий) в сплав значительно снижает скорость коррозии, а значит снижается и объем выделяемого водорода.

С целью изучения характеристик магния и возможности его применения для фиксирующих конструкций было проведено экспериментальное исследование на лабораторных животных (крысы), заключающееся в установке имплантатов из магниевого сплава Mg-2Zn-2Ga в бедренную кость животного с дальнейшим наблюдением в раннем послеоперационном периоде, рентгенологическим исследованием (КЛКТ, микро-КТ) и гистологическим исследованием биоптата. Для исследования микроструктуры имплантатов использовалась сканирующая электронная микроскопия (SEM) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX). Исследование проводилось на электронном микроскопе VEGA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия проводилась с применением спектрометра, интегрированного в программу управления микроскопом TESCAN.

Результаты

В течение первых двух недель осуществлялось ежедневное наблюдение за животными в раннем послеоперационном периоде для исследования общего состояния. В первые дни после операции визуализировались незначительный отек и гиперемия в послеоперационной

области. Все клинические признаки разрешились в течение 2 недель после операции. 2 из 3 животных полностью восстановили нагрузку на оперированную лапу. Другие клинические признаки местных воспалительных реакций не проявлялись в течение основного периода после имплантации. Кроме того, не определялись существенные газовые полости, которые можно было бы обнаружить путем наблюдения и пальпации. По результатам анализов крови и мочи не выявлено существенного отклонения от нормы.

По данным прицельной рентгенографии и КЛКТ фрагментов бедренной кости через 1 месяц визуализируются не деградированные имплантаты. По данным прицельной рентгенографии и КЛКТ бедренной кости через 3 и 6 месяцев имплантаты не визуализируются.

По данным микро-КТ визуализируется значительное снижение средней плотности имплантатов через 3 и 6 мес. по сравнению с не деградированным имплантатом животного, выведенного через 1 месяц.

При анализе данных SEM особое внимание обращалось на область контакта кости с имплантатом. Проводилось напыление на поверхность непроводящего образца тонкой проводящей пленки из золота для получения более качественных изображений SEM, так как непроводящие образцы при сканировании электронным зондом заряжаются и изображение засвечивается. Через 1 месяц визуализируется имплантат, частично покрытый продуктами взаимодействия его резорбции и костной ткани. На поверхности имплантата формируется слой продуктов коррозии как результат взаимодействия жидкостей организма и металла имплантата. Сформированный слой продуктов коррозии постепенно растворяется в жидкостях организма. Через 3 месяца с трудом можно определить место установки магниевого имплантата. В предполагаемом месте установки наблюдаются поры и органические выделения округлой формы. Похожие результаты можно обнаружить и с образцом кости через 6 месяцев. На месте импланта нет видимых его следов, а присутствуют лишь органические выделения сферообразной формы, состоящих из множества острых пластинок. При изучении химического состава становится ясно, что они состоят из включений Mg, O, P и в меньшей степени Na. Данные кристаллы сигнализируют о прохождении биорезорбции магния. Однако, данный процесс еще не завершен, и распределение элементов неравномерное и представлено разной морфологией.

По данным EDX-анализа можно увидеть, что через 1 месяц уже прослеживается остеокондукция на начальном этапе. Большую долю (в вес. %) составляют выделения кислорода, фосфора, углерода и магния; в меньшей – кальция и алюминия. Из чего можно сделать вывод, что вокруг имплантата сформировалась кислородсодержащая область, включающая органические соединения. Через 3 и 6 месяцев мы обнаруживаем похожие результаты. На месте имплантата нет видимых его следов, а присутствуют лишь органические выделения сферообразной формы. На карте распределения элементов не обнаружилось Mg его соединений. А среди обнаруженных элементов снова есть C, O, Na, P, Ca, Au, среди которых больше всего в весовых процентах C и O, что указывают на стандартные минеральные составляющие кости – гидроксиапатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) и фосфат кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Причем распределение элементов относительно предыдущих образцов достаточно равномерное, что может говорить о практически полностью замещенной и однородной костной ткани.

По данным гистологического анализа образцов через 3 и 6 месяцев мы наблюдаем, что «ложе» имплантата заполнено волокнистой фиброзной тканью с обилием капилляров и кольцевидной формы участком компактной зрелой кости. Воспалительная инфильтрация при этом отсутствует.

По результатам проведенного экспериментального исследования и полученных данных можно сделать вывод, что установка имплантата из магниевого сплава Mn-2Zn-2Ga не привела к значительным изменениям показателей крови, не привела к образованию

значительных газовых полостей и, на основе проведенных исследований, можно сделать вывод, что достигнута хорошая биосовместимость и остеокондуктивность имплантата Mn-2Zn-2Ga без острых, подострых или хронических токсических эффектов.

Список литературы

1. Kannan M.B., Raman R.K. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium containing magnesium alloy in modified simulated body fluid. *Biomaterials* 2008; 29: 2306–2314.
2. Lukyanova E., Anisimova N., Martynenko N., Kiselevsky M., Dobatkina S., Estrin Yu. Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43. *Mater Lett* 2018; 215: 308–311.
3. Wang H.X., Guan S.K., Wang X., Ren C.X., Wang L.G. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process. *Acta Biomater* 2010; 6(5): 1743–1748.
4. Wolff M., Luczak M., Schaper J.G., Wiese B., Dahms M., Ebel T., Willumeit-Römer R., Klassen T. In vitro biodegradation testing of Mg-alloy EZK400 and manufacturing of implant prototypes using PM (powder metallurgy) methods. *Bioact Mater* 2018; 3(3): 213–217
5. Киселевский М.В., Анисимова Н.Ю., Полоцкий Б.Е., Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Ситдикова С.М., Добаткин С.В., Yu.Z. Estrin. Биоразлагаемые магниевые сплавы перспективные материалы медицинского назначения (обзор)// *Современные технологии в медицине – 2019. – том 11, № 3.*
6. Музиченко П.Ф. Проблемы биоматериаловедения в травматологии и ортопедии// *Травма. – 2012. - № 1. – с. 94-98.*
7. Sepideh Kamrani, Claudia Fleck. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review / *J. Biometals – 2019. – Vol. 23, № 2. – P. 185-193.*
8. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: a review// *Acta Biomater – 2010. № 6. – P. 1680–1692.*
9. Uddin M.S., Hall C., Murphy P. Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants. *Sci Technol Adv Mater* 2015; 16(5): 053501.
10. Gonzalez J., Hou R.Q., Nidadavolu E.P.S, Willumeit-Römer R., Feyerabend F. Magnesium degradation under physiological conditions — best practice. *Bioact Mater* 2018; 3(2): 174–185.
11. Nene S.S., Kashyap B.P., Prabhu N., Estrin Y., Al-Samman T. Biocorrosion and biodegradation behavior of ultralight Mg–4Li–1Ca (LC41) alloy in simulated body fluid for degradable implant applications. *J Mater Sci* 2015; 50(8): 3041–3050.

ПРИМЕНЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПВА-ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Е. РУМЯНЦЕВА, И.П. ТРИФОНОВА, В.А. БУРМИСТРОВ

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: trifonova@isuct.ru

Полимеры являются наиболее перспективными материалами для создания вибропоглощающих композиций, поскольку обладают большим внутренним рассеиванием энергии механических колебаний[1]. Дисперсии полимеров с точки зрения технологических и эксплуатационных свойств имеют хороший потенциал за счет простоты регулирования вязкоупругих свойств путем введения в композицию пластификаторов и наполнителей.

Физическая модификация дисперсии поливинилацетата (ПВА) путем введения пластификатора флотореагента Оксаль и наполнителей природного происхождения

(пеностеклокерамика (ПСК) и трепел) была использована для получения композиций с высокой адгезией к различным поверхностям и хорошим уровнем демпфирующих свойств.

Дисперсность наполнителей и свойства их поверхности были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3. Было установлено, что у трепела преобладают частицы с размером до 0,063 мм (71%). Размеры пор частицы трепела (диатомита) составляют от нескольких микрон до 1 мкм, что значительно увеличивает внутреннюю поверхность материала и, соответственно, поверхность взаимодействия с матричным полимером. Для ПСК наибольшую массовую долю имеют фракции с размером частиц от 0,2 до 0,8 мм (до 92%).

Образцы в виде пленок формовали из композиций на основе дисперсии ПВА, пластификатора Оксаль и наполнителей. Методом динамического механического анализа на приборе «EPLEXOR 20» фирмы «NETZSCH» были получены зависимости модуля Юнга E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от температуры при частоте 1 Гц (рисунок 1).

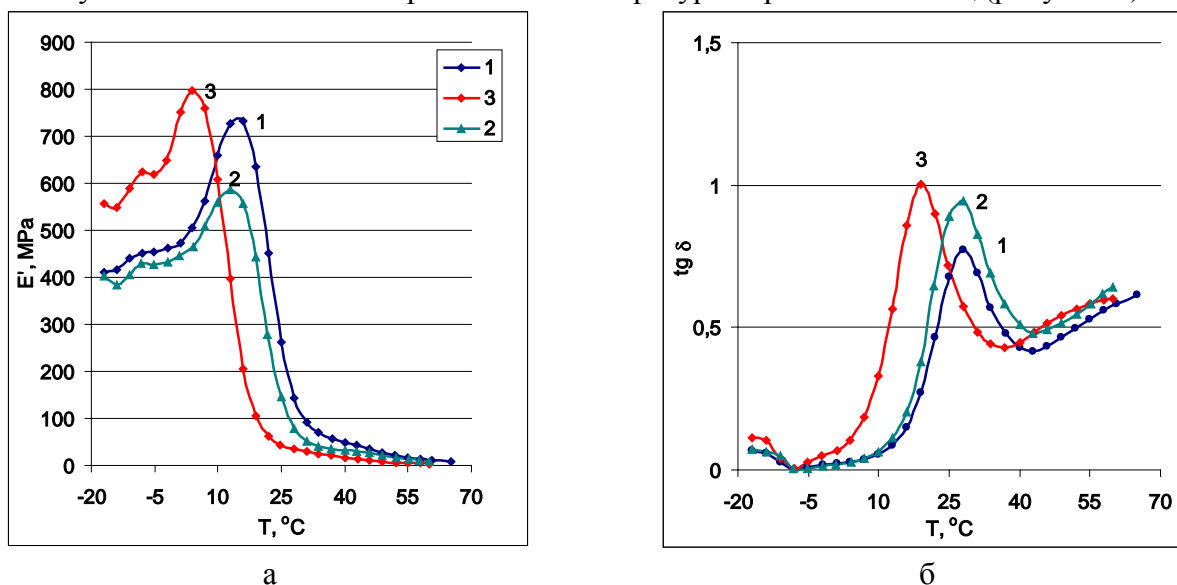


Рисунок 1 – Зависимость модуля упругости E' (а) и $\tan \delta$ (б) от температуры для образцов: 1- ПВА-ПСК-Оксаль 70-15-15; 2 ПВА-трепел-Оксаль 72,25-15-12,75; 3 - ПВА Оксаль 85-15

Установлено, что физическая модификация ПВА путем введения пластификатора Оксаль приводит к расширению температурного и частотного диапазона эффективного демпфирования. Образец, содержащий 15% пластификатора Оксаль, имеет температуры стеклования более низкие по сравнению с непластифицированным ПВА, 19°C и 43°C соответственно. Введение наполнителя сдвигает температуру стеклования композиций в область более высоких температур. Считается, что для эффективного демпфирования, коэффициент механических потерь должен быть не менее 0,5[2]. Поэтому эффективного вибропоглощения наполненных трепелом и ПСК пластифицированных Оксалем композиций следует ожидать в температурном интервале от 20°C и выше.

Демпфирующие свойства наполненных композиций были оценены путем сравнения механических потерь на октавных частотах (таблица 1).

Таблица – Механические потери $\tan \delta$ композиций ПВА на октавных частотах при 25°C

Состав, %	8Гц	16Гц	31,5Гц	63Гц	125Гц	250Гц	500Гц
ПВА-Оксаль- 85-15	0,93	0,89	0,78	0,66	0,20	0,57	1,71
ПВА-Оксаль-трепел 72,25-12,75-15	0,49	0,65	0,6	0,5	0,44	0,4	3,87
ПВА-Оксаль-ПСК 70-15-15	1,3	1,24	1,09	0,9	0,73	0,69	2,51

Результаты, приведенный в таблице 1, свидетельствуют о большей эффективности образцов, содержащих наполнитель ПСК. Таким образом, пластифицированные Оксалем композиции на основе ПВА, как содержащие наполнитель, так и ненаполненные могут быть использованы для создания вибропоглощающих материалов.

Список литературы

1. Соломатов В.И., Черкасов В.Д., Фомин Н.Е. Вибропоглощающие композиционные материалы. – Саранск: Издательство Мордов. ун-та, 2001. – 96 с.
2. Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Тюменева Т.Ю., Большаков В.А. Влияние состава вибропоглощающих материалов на коэффициент механических потерь. // Труды ВИАМ. – 2015 – № 10. – С.63-69.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № [075-15-2021-671](#))

ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

А.Н. САФОНОВ^{1,2}, П.В. КОРНИЕНКО¹

¹АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: safonov@nicp.ru

В создании многих композитных конструкций широкое применение находят многослойные детали и элементы, состоящие из внешних слоев жесткого пластика и внутренних слоев легкого заполнителя. В качестве материалов-заполнителей широко используются различные жесткие пенопласты на основе полиуретана и полистирола, однако в последнее время им на смену приходят полиимидные пенопласты. Они обладают уникальным набором температурно-деформационных и физико-механических параметров, что делает их максимально эффективными по сравнению с традиционными заполнителями. Современные конструкционные пенопласты с успехом используются в производстве корпусов и внутренней отделки авиационной и морской техники, лопастей вертолетов и ветроэлектростанций, различных элементов радиоэлектронного оборудования, обтекателей двигателей и многих других ответственных конструкциях. Долгое время материалы такого типа выпускались исключительно за рубежом, однако, около десяти лет назад была разработана отечественная технология получения листовых конструкционных поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе блочных сополимеров акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК) [1, 2]. Исследования в данном направлении сейчас ориентированы на получение различных функциональных материалов на основе полиимидных пенопластов. Целью данной работы являлось изучение температурно-деформационных характеристик полиимидных пенопластов на основе сополимеров АН и МАК, полученных различными технологическими способами – формование пеноблока из монолитного листа сополимера и формование пеноблока из дисперсного (гранулированного) сополимера.

В ходе исследований установлено, что эффективное формирование ячеистой структуры пенопластов на основе диспергированного сополимера АН-МАК возможно в интервале

температур от 170 до 210 °С, при этом, при температурах ниже 170 °С вспенивание материала практически не происходит (кратность вспенивания $K_{всп} \sim 1,3$ при 160 °С) либо не происходит вовсе.

Термостабильность и теплостойкость пеноматериалов, полученных при различных температурах вспенивания, определяли на приборе Netzsch TG 209 F3 Tarsus методом термогравиметрического анализа (ТГА), рисунок 1.

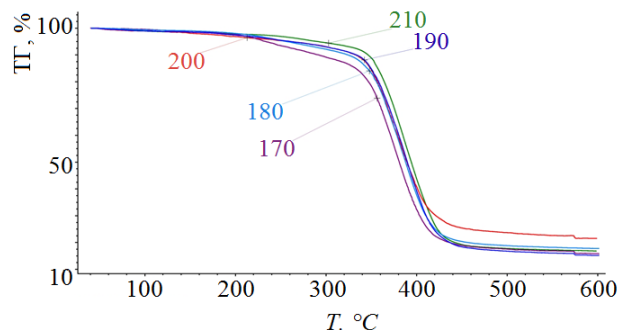


Рисунок 1 – Термогравиметрия образцов полиимидных пенопластов, полученных при различных температурах вспенивания

Все полученные пенопласты обладают высокой термостабильностью. Так, начальная температура разложения составляет ~ 350 °С. Потеря массы в области до ~ 300 °С обусловлена наличием влаги, поглощенной материалом из атмосферы. Также, температуры потери 5 и 10 % массы сильно зависят от температуры вспенивания материала. Так, температура потери 5 % и 10 % массы увеличивается с 233,5 до 260,0 и с 292,1 до 346,4 °С соответственно при увеличении температуры вспенивания от 170 до 210 °С. Данное явление, вероятно, связано с разложением остаточных количеств вспенивающих агентов.

Полученные пенопласты исследованы (изменение массы и габаритных размеров) в условиях постоянного термического воздействия, рисунок 2.

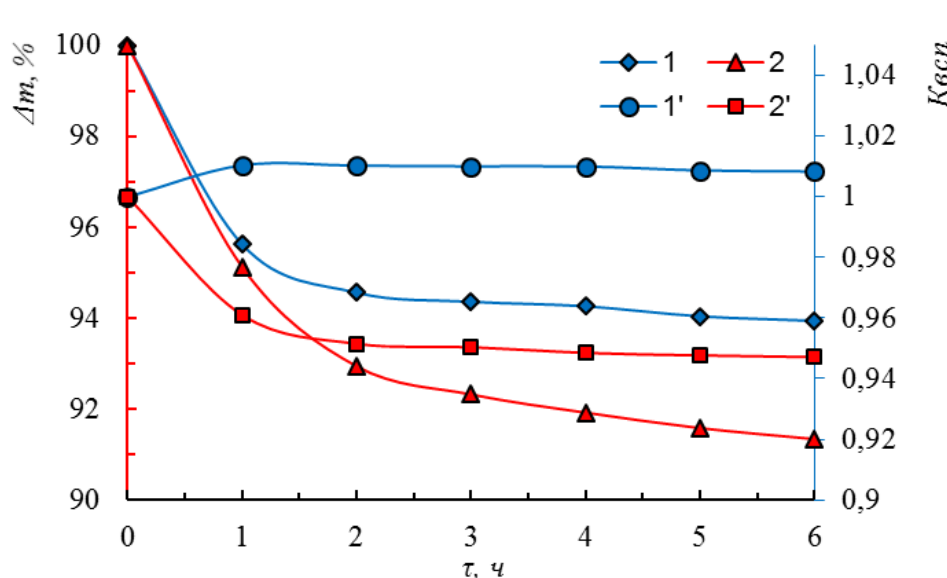


Рисунок 2 – Зависимость изменения массы Δm (%) и кратности вспенивания $K_{всп}$ от времени выдержки τ (ч) для гранулированного (1, 1') и блочного (2, 2') полиимидных пенопластов при температуре 170 °С

Исследования показали, что образцы пенопласта на основе гранул сополимера проявляют склонность к небольшой потере массы (~6 %) и увеличению габаритных размеров, в то время как образцы монолитного пенопласта обладают несколько большей потерей массы (~9 %) и уменьшением габаритных размеров при термической обработке. С учетом изменения массы и геометрических размеров материала в процессе термообработки было установлено изменение кажущейся плотности материалов $\Delta\rho$ (%). Для гранулированного материала эта величина составила ~-2,3 %, а для монолитного ~+3,3 %. Показано, что оба материала обладают достаточными высокими температурно-деформационными характеристиками, что позволяет рассмотреть возможность их применения в условиях высокотемпературных процессов склейки углепластиковых и стеклопластиковых композитов.

Список литературы

1. Корниенко П.В., Горелов Ю.П., Ширшин К.В. Получение и свойства вспененных материалов на основе сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 1. – С. 96–100.
2. Корниенко П.В., Горелов Ю.П., Ширшин К.В. Получение конструкционных пенополиметакрилпимидов на основе сшитых сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 11. – С. 1842–1846.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Au-Ti, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ

Д.Д. СЕМЕЙКИНА¹, В.А. КЛИМЕНОВ¹, И.Л. СТРЕЛКОВА¹, М.А. ХИМИЧ^{2,3},

¹ Томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

³ Томский государственный университет

E-mail: dds15@tpu.ru

Титан является наиболее подходящим материалом для многих медицинских изделий, таких как имплантаты, эндопротезы, пластины для остеосинтеза и краниопластики черепов, а также различные крепежные элементы (мосты, скобы, винты и т.д.), в травматологии и стоматологии благодаря его хорошему сочетанию физических, механических и биомедицинских свойств [1-4]. В то же время повышение, как прочности, так и коррозионной стойкости таких изделий в настоящее время является актуальной задачей [5, 6].

Биомедицинские сплавы титана с благородными металлами (в первую очередь с золотом) изучены достаточно подробно [7-8]. Влияние составов сплавов Ti-Au на их микроструктуру, формирующие фазы и сообщалось о механических свойствах для довольно широкого планирования диапазона концентраций золота (как правило, до 40% по массе) [7] и даже от 0 до 100% [8]. Сплавы Au-Ti представляют собой материалы, которые отличаются высокими физико-механическими характеристиками. Отличительными свойствами данных сплавов являются высокие значения твердости, коррозионной стойкости, а также биосовместимость.

В процессе выполнения работы был проведен анализ отечественной и зарубежной литературы по вопросу исследования, изучение современных методов для проведения заданного эксперимента, измерение твердости с применением метода инструментального индентирования в микро- и нанодиапазонах, исследование микроструктуры и элементного состава образцов на основе Au-Ti с применением методов оптического и рентгеноструктурного анализа.

В данном исследовании сплав Ti-Au получили с помощью контактной точечной сварки, между двумя титановыми пластинами (BT1-0) толщиной 0,3 мм помещалась золотая фольга (99,99 %) толщиной 50 мкм. Диаметр электродов из сплава БрХЦР 4 мм, радиус рабочей поверхности 15 мм, усилие сжатия 300 Н.

На рисунке 1 представлены режимы импульсов тока: 1 образец 12 мс; 2 образец 17 мс, 3 образец 22 мс, 4 образец 27 мс, 5 образец 32 мс, 6 образец 37 мс.

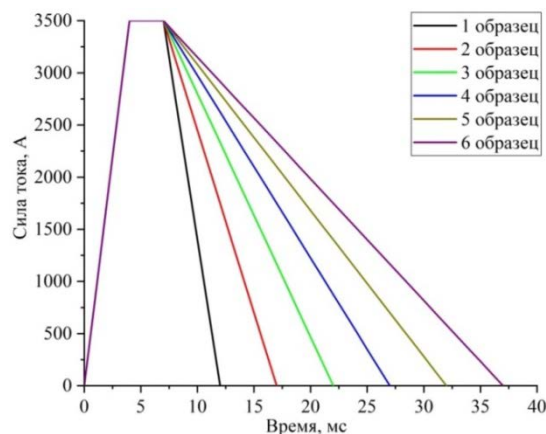
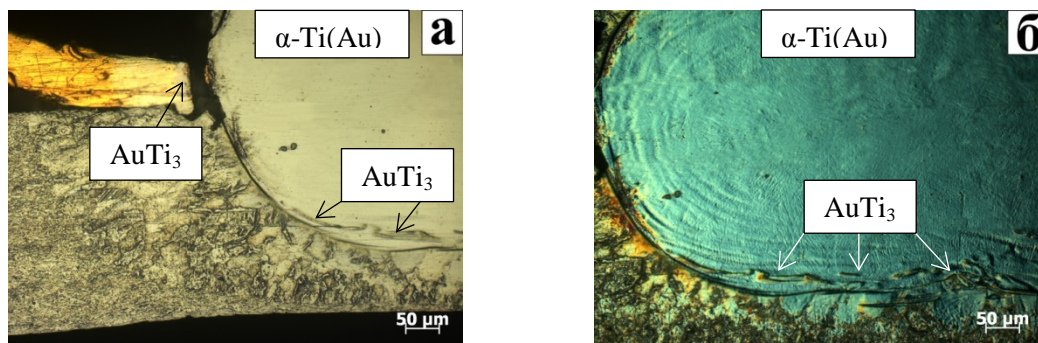


Рисунок 1 – Схема подсчете режимов импульсов течение тока

В результате контактной сварки пластин Ti и фольги Au формируется неравновесная литая структура, состоящая из двух фаз: твердого раствора α -Ti(Au) и интерметаллидов $AuTi_3$.

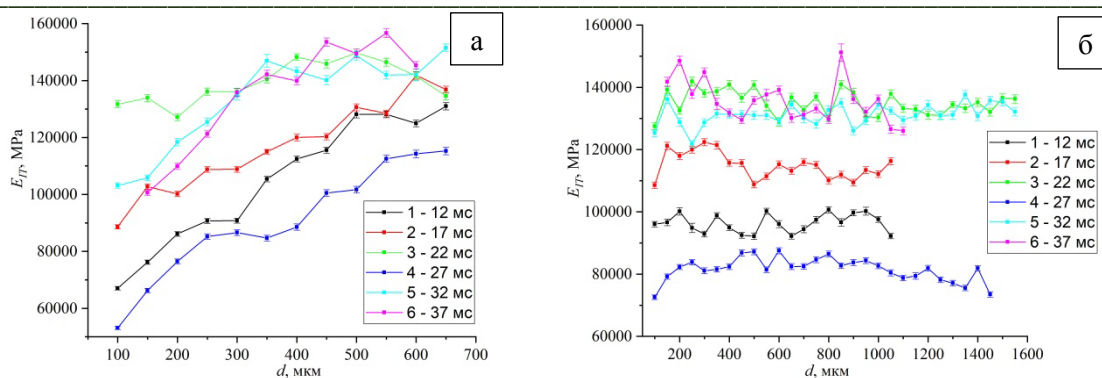
Основная доля интерметаллидной фазы $AuTi_3$ с меньшей травимостью ярко выделяется светло-серым цветом даже на полированном шлифе, указана на рисунке 2.



а) изображение при светлом поле, б) изображение с ДИК

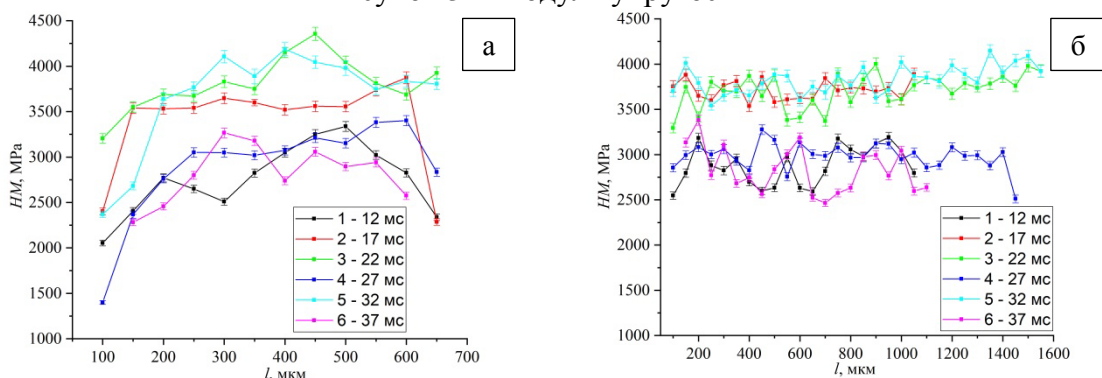
Рисунок 2 - Твердый раствор α -Ti(Au) и интерметаллидов $AuTi_3$

Исследуемые сплавы в ходе эксперимента были подвергнуты индентированию. Полученные результаты (по оси x и y), иллюстрируют, что модуль Юнга (E_{IT} , МПа) и твердость по Мартенсу (НМ, МПа) имеют различные показатели и закономерности, что отображается на построенных графиках, рисунки 3 – 4.



а) модуль упругости по оси y, б) модуль упругости по оси x

Рисунок 3 – Модуль упругости



а) твердость по Мартенсу по оси y, б) твердость по Мартенсу по оси x

Рисунок 4 – Твердость по Мартенсу

В ходе выполнения скретч-тестирования были получены экспериментальные кривые результатов проникновения индентора в поверхность образцов, также был подсчитан предел прочности материалов. Результаты скретч-тестирования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значение предела прочности

Образец	Предел прочности σ_s , МПа
1 образец (12 мс)	1538,46
2 образец (17 мс)	6592,86
3 образец (22 мс)	2684,56
4 образец (27 мс)	8695,65
5 образец (32 мс)	5714,29

Рентгеноструктурный анализ осуществлялся на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Напряжение, подаваемое на трубку, ставило 40 кВ, ток – 30 мА. Диапазон съемки углов 2θ составил $10-90^\circ$, шаг сканирования – $0,02^\circ$, время экспозиции – 1 секунда. В таблице 2 представлены полученные данные рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2 – Расчетные значения, полученные при обработке дифрактограммы образца сплава Ti-Au

Фаза	Содержание фазы, об. %	Параметры решетки, Å и объем элементарной ячейки, Å ³	Размеры ОКР, нм	Микроискажения, $\Delta d/d$
α -Ti	86	$a = 2.9396 \pm 0.0008$ $c = 4.7141 \pm 0.0007$ $c/a = 1.6037 \pm 0.002$ $V = 35.2782 \pm 1.5$	37 ± 20	$1.8 \cdot 10^{-3}$
AuTi_3	14	$a = 4.0799 \pm 0.0001$ $V = 67.9123 \pm 0.002$	37 ± 16	$6.3 \cdot 10^{-3}$

Список литературы

1. Leyens C., Titanium and Titanium Alloys / C. Leyens, M. Peters // Fundamentals and Applications. – 2003. – Т. 1, № 1. – P. 423-451
2. Froes F.H., Titanium – Physical Metallurgy, Processing, and Applications / F.H. Froes, M. Peters. – United States of America : ASM International, 2015.– 11 p.
3. Wataha J.C., Dental alloys, Biocompat / J.C. Wataha, G. Schmalz // SA.GE. – 2009. – Т. 13, № 2. – P. 221-254
4. Chen Q., Metallic implant biomaterials / Q. Chen, G.A. Thouas // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2015. – Т. 87, № 2. – P. 1-15
5. Zhang L. C., A Review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect /L. C. Zhang, L.-Y. Chen // Adv. Eng. Mater. – 2019. – Т. 21, № 4. – P. 160
6. Eliaz N., Corrosion of metallic biomaterials: a review / N. Eliaz, L.- Y. Chen // Materials. 2019. – Т. 12, № 3. – P. 407
7. Microstructure of hard biocompatible Ti1-x.Aux alloys / Xin, Y [и др.] // Materials Characterization. – 2019. – № 149. – P. 133–142
8. Донцов, Д. Ю. Формирование структуры и свойств титано-стальных слоистых интерметаллидных композитов: диссертация кандидата технических наук: 05.16.09: защищена 28.12.2010 / Донцов Дмитрий Юрьевич; [Место защиты: Волгогр. гос. техн. ун-т].- Волгоград, 2010.- 174 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО ГИДРОГЕЛЯ С ВЗАИМОПРОНИКАЮЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТЬЮ НА ОСНОВЕ ФИБРИНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ (ПИЛОТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

Е.А. СЕНОКОСОВА, М.А. РЕЗВОВА, Т.В. ГЛУШКОВА, В.Г. МАТВЕЕВА
НИИ КПССЗ

E-mail: sergea@kemcardio.ru

Фибрин – неглобулярный белок плазмы крови, являясь природным полимером, крайне привлекателен с точки зрения создания тканеинженерных конструкций, в том числе протезов сосудов малого диаметра. К уникальным качествам фибрина можно отнести наличие сайтов клеточной адгезии, возможность связывания ростовых факторов с их последовательным пролонгированным высвобождением, а также относительную простоту метода получения фибрина из собственной крови пациента [1,2]. Однако низкая прочность фибрина и склонность к усадке ограничивает его использование в качестве основы протезов сосудов и требует модификаций, позволяющих усилить каркасные свойства. Возможным вариантом может стать создание гибридного гидрогеля на основе фибрина и поливинилового спирта (ПВС). Использование метода криоструктурирования при полимеризации ПВС позволяет регулировать прочность и добиваться желаемых показателей без применения агрессивных сшивающих агентов, что является несомненным преимуществом [3]. Однако, отсутствие сайтов клеточной адгезии на полимере ПВС обуславливает его биоинертность [4]. Мы полагаем, что формирование гибридного гидрогеля со взаимопроникающей полимерной сетью (Interpenetrating polymer network, IPN-гидрогель) на основе фибрина и ПВС позволит преодолеть недостатки каждого из полимеров и получить гибридный функционально активный материал.

Цель –. выполнить последовательную полимеризацию фибрина и ПВС для получения IPN-гидрогеля и изучить его свойства.

Материалы и методы

Фибриноген получали из плазмы крови пациентов НИИ КПССЗ методом этаноловой преципитации. Раствор ПВС готовили путем его растворения в 0,9 % NaCl. Для получения образцов IPN-гидрогелей в преципитат фибриногена вносили ПВС в соотношении 1:1, перемешивали и инициировали полимеризацию фибриногена $CaCl_2$. Итоговые концентрации фибриногена и ПВС в образцах составили по 30 мг/мл. Далее выполняли криоструктурирование ПВС тремя циклами заморозки/оттаивания. Также изготавливали контрольные образцы чистого фибрина и чистого ПВС с концентрациями 30 мг/мл каждый. Структуру IPN-гидрогелей и контрольных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Гистологические образцы окрашивали гематоксилином и эозином с визуализацией на световом микроскопе. Химическую структуру IPN-гидрогелей характеризовали с помощью ИК-спектроскопии. Исследовали механические характеристики и усадку образцов. Методами флуоресцентной и конфокальной микроскопии изучали жизнеспособность и пролиферативную активность культуры гибридомы эндотелиальных клеток пупочной вены человека (EA hu. 926) после культивирования на матрицах в течение 72 часов, далее образцы окрашивали Hoechst 33342/этидиум бромидом и Click-iT™ Plus EdU Cell Proliferation Kit согласно протоколам. Статистическую и графическую обработку результатов проводили в программе Prism 6. Достоверность различий между группами оценивали с помощью U-критерия Манна-Уитни и ANOVA. Статистическая значимость определена как $p < 0,05$ во всех тестах.

Результаты

СЭМ показала, что структура IPN-гидрогеля включала трубчатые, полигональные структуры, предположительно ПВС, которые были покрыты сетью тонких переплетающихся волокон фибрина. Гистология образцов подтвердила результаты СЭМ: толща IPN-гидрогеля состояла из равномерно распределенных волокон фибрина и трубчатых структур ПВС. Однако, в краевой зоне превалировал ПВС, рисунок 1. ИК-спектроскопия разломов IPN-гидрогеля и контрольных образцов так же продемонстрировала различия в содержании компонентов в толще и на поверхности.

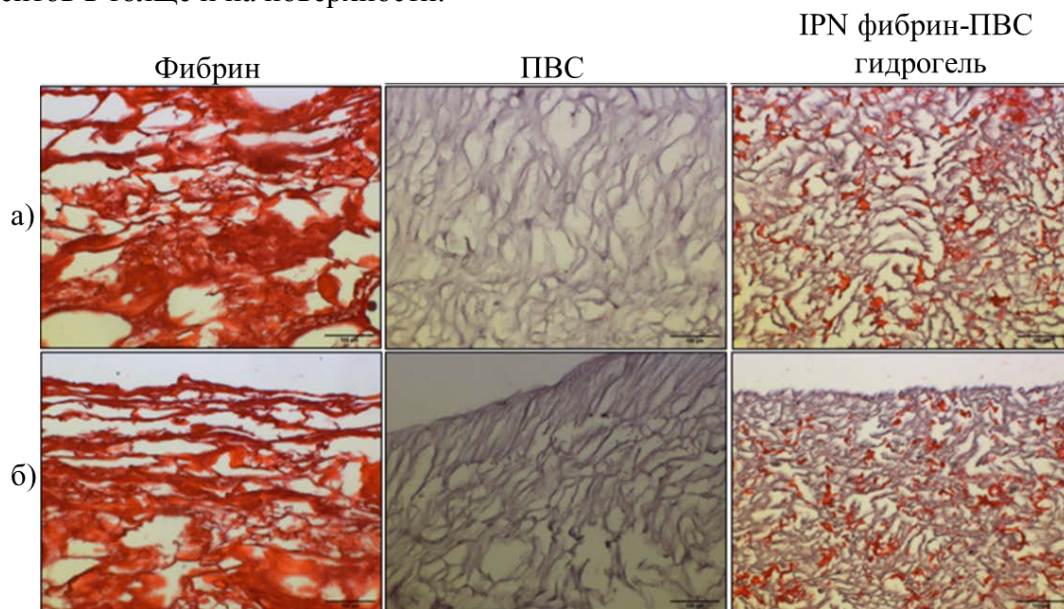


Рисунок 1 – Световая микроскопия структуры гидрогелей (ув. об. × 20); а) – толща образца; б) – край образца. Красный цвет– фибрин; сиреневый – ПВС

IPN-гидрогель по своим биологическим свойствам занимал промежуточное положение между ПВС и фибрином. Так, количество адгезированных клеток на матрицах из IPN-гидрогеля было в 8 раз выше, чем для ПВС-образцах, но в 10 раз меньше, чем на образце из чистого фибрина. Пролиферативная активность клеток на ПВС отсутствовала, на IPN-гидрогеле отмечено 13,6 % пролиферирующих клеток, максимальные показатели зарегистрированы на фибрине. При этом жизнеспособность клеток, адгезированных на всех изучаемых материалах, была высокой и не различалась в группах.

Были достигнуты хорошие каркасные свойства IPN-гидрогелей, которые аналогично гидрогелю ПВС практически не подвергались усадке. Тогда как, образцы фибрина дали усадку более чем в 11 раз. Прочность и удлинение до разрушения образцов IPN-гидрогеля была выше по сравнению с фибрином и ниже, чем гидрогель ПВС. При этом Модуль упругости у IPN-гидрогелей и ПВС не различался и был выше, чем у фибрина.

Заключение. Предложенный способ последовательной полимеризации IPN-гидрогеля фибрина и ПВС позволяет получать матрикс с равномерным распределением волокон в толще, улучшенными механическими свойствами и отсутствием склонности к усадке. Однако перераспределение компонентов на поверхности IPN-гидрогеля в пользу ПВС поддерживает относительно низкую адгезию клеток и диктует необходимость проведения дальнейших экспериментов, направленных на создание условий для улучшения жизнедеятельности клеток на поверхности IPN-гидрогеля.

Благодарность. Коллектив авторов выражает глубокую признательность Большасову Евгению Николаевичу кандидату технических наук, научному сотруднику Научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга, научному сотруднику Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета, за консультативную помощь и проведение ИК-спектроскопии образцов IPN-гидрогеля.

Исследование выполнено в рамках Комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в области разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» (утв. Распоряжением Правительства РФ от 11 мая 2022 г. №1144-р).

Список литературы

1. Chlupac J., Filova E., Riedel T., et al. Attachment of human endothelial cells to polyester vascular grafts: pre-coating with adhesive protein assemblies and resistance to short-term shear stress // *Physiol Res.* – 2014. № 63(2). – С. 167–177.
2. Morin K.T., Tranquillo R.T. In vitro models of angiogenesis and vasculogenesis in fibrin gel // *Exp Cell Res.* – 2013. – № 319(16). – С. 2409–2417.
3. Kumar A., Han S.S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review // *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* – 2017. № 66 (4). – С. 159–182.
4. Gupta S. T. G., Basu B., Goswami S., et al. Stiffness- and wettability-dependent myoblast cell compatibility of transparent poly(vinyl alcohol) hydrogels // *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* – 2013. № 101 (B). – С. 346–354.

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ**

П.В. СМЕРНОВА, И.В. СМЕРНОВ, А.Ю. ТЕТЕРИНА, В.С. КОМЛЕВ

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

E-mail: smirnova-imet@mail.ru

Разработка биоматериалов, предназначенных для восстановления функций и регенерации поврежденной костной ткани, на сегодняшний день являются одной из важнейших и актуальных задач современного материаловедения. Наиболее перспективным подходом к ее решению является создание персонализированных биоинженерных конструкций на основе материалов и структур, обеспечивающих эффективность процессов неоостеогенеза *in vivo* в организме человека. На основании накопленного клинического опыта, биологических знаний и опыта работы с биоматериалами были сформулированы основные общие требования к биоматериалам, а именно: соответствие костной ткани по минеральному составу и механическим характеристикам; скорость резорбции должна коррелировать (с кинетикой образования костной ткани *de novo* (для биodeградируемых материалов); быть остеокондуктивными, а в идеальном случае – и остеоиндуктивным, т.е. формирующими биологические стимулы для остеогенеза, и быть пригодными для комбинирования с биологически активными компонентами, усиливающими регенеративный потенциал имплантируемой системы. На данный момент известно, что керамические КФС-материалы, полученные в условиях высокотемпературного синтеза, являются безопасными, нетоксичными и даже биостойкими, однако полностью лишены потенциала биоинтеграции и не только не инициируют процессы регенерации, но и вызывают фиброзную инкапсуляцию материала. Помимо этого, данные материалы обладают сравнительной хрупкостью, по сравнению с нативной костной тканью, вследствие чего не могут быть использованы с целью установки дентальных имплантов или эндопротезов. Таким образом, использование высокотемпературной ГАп-керамики в большинстве оперативных вмешательств является не актуальным. В свою очередь, одним из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся подходов является использование низкотемпературных фосфатов кальция, максимально соответствующих естественным КФС нативной костной ткани, в частности, апатитоподобному фосфату кальция (ГАп) и его прекурсорах (ТКФ, ДКФД, ОКФ), синтезируемых в условиях, максимально отражающих естественный (физиологический) процесс биоминерализации, так как постулируется, что как и нативные КФС, данные соединения могут обладать прямым индуцирующим действием. Известно, что в условиях осаждения из внутренней среды организма данные прекурсоры выступают центрами кристаллизации гидроксиапатита кости и зубной эмали, в результате чего формируется осажденный аморфный ГАп и впоследствии ГАп с высокой степенью кристалличности. К таким материалам относят, прежде всего, октакальциевый фосфат (ОКФ), который, в отличие от известных аналогов, обладает большей скоростью биорезорбции и выраженными остеоиндуктивными потенциалами. Интерес к указанным материалам также связан с возможностью внедрения биологических агентов и проведению направленной химической функционализации КФС непосредственно в процессе их синтеза, с дальнейшим контролируемым высвобождением необходимых элементов для активации и поддержания регенеративных процессов организма.

Создание имплантов на основе октакальцийфосфата и дикальцийфосфат дигидрата является сложной задачей ввиду нестабильности данных ФК соединений при температурах, превышающей физиологическую (37°C). Применение стандартных подходов формования изделий на основе ДКФД и ОКФ, таких как прессование, точение, шликерное литье и др. с применением этапа термической обработки, невозможно ввиду их разложения на более

стабильные ФК, но зачастую не биосовместимые. Перспективным подходом для создания материалов для регенеративной медицины является использование низкотемпературных кальцийфосфатных соединений (КФС), максимально соответствующих естественным компонентам кости, в частности гидроксиапатит (ГАп) и его прекурсоры – дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и октакальциевый фосфат (ОКФ)[1, 2].

Формирование керамических структур на основе ДКФД, с последующим его гидролизом в ОКФ, реализуется за счет фазового превращения исходного порошка α -ТКФ. Выдержка α -ТКФ проводится в буферном растворе состава ацетата натрия и L-глутаминовой кислоты с доведенным до необходимого значения рН ортофосфорной кислотой. Создание материалов состава ОКФ реализуется за счет выдержки полученного ДКФД в буферном растворе ацетата натрия. Исследования полученных порошков представлены на рисунках 1,2.

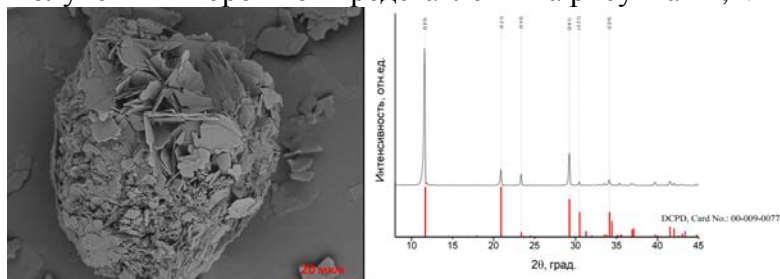


Рисунок 1 – Сканирующая электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ полученных низкотемпературных порошков дикальций фосфат дигидрата

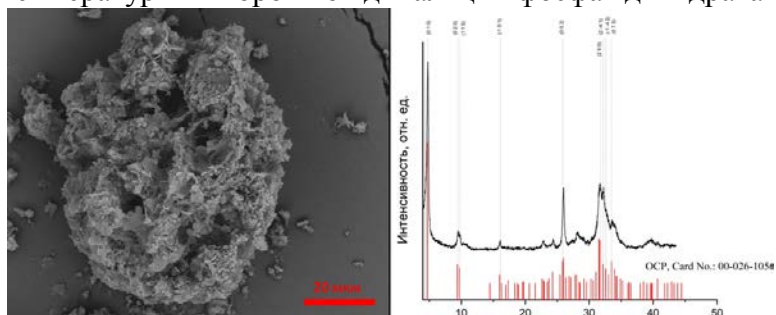


Рисунок 2 – Сканирующая электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ полученных низкотемпературных порошков октакальциевого фосфата

При определенных условиях кристаллы ДКФД могут срачиваться между собой при встречном направлении взаимного роста или же прорасти сквозь частицы α -ТКФ. За счет данного процесса кристаллообразования возможно получение объемных материалов из порошков или гранул α -ТКФ. Формирование объемных керамических материалов состава 100% ДКФД является необходимым промежуточным этапом в технологии создания ОКФ материалов (рисунок 3). В качестве исходного материала может быть выбрана однофазная α -ТКФ керамика или же α -ТКФ/ДКФД, полученная методом срачивания.

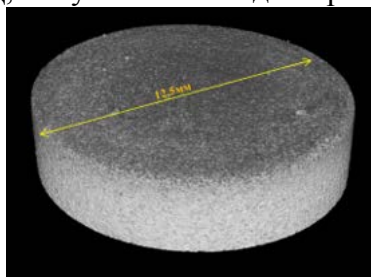


Рисунок 3 – Фотография объемного образца октакальциевого фосфата

Таким образом, в работе были изготовлены низкотемпературные порошки составов 100% ДКФД и 100% ОКФ, а также опробована технология получения объемных образцов данных составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 21-73-20251 «Влияние структурных и фазовых трансформаций кальцийфосфатных соединений на механизмы биоинтеграции или отторжения материалов, предназначенных для регенерации костной ткани»)

Список литературы

1. Samavedi S., Whittington A.R., Goldstain A.S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior // Acta Biomater. 2013. Vol. 9. P. 8037-45.
2. Bioceramics composed of octacalcium phosphate demonstrate enhanced biological behavior / V. S. Komlev et al. // American Chemical Society. 2014

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОКСОРУБИЦИНА И ВОРИНОСТАТА В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М.Б. СОКОЛ¹, М.Р. МОЛЛАЕВА¹, И.А. ГУЛЯЕВ^{1,2}, Е.Д. НИКОЛЬСКАЯ¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: mariyabsokol@gmail.com

Объектами данного исследования являются наночастицы на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA), нагруженные противоопухолевым препаратом доксорубицином (DOX-NP) и ингибитором гистоновых деацетилаз - вориностатом (SAHA-NP), разработанные для лечения рака молочной железы. PLGA является биосовместимым и биоразлагаемым полимером, разрешенным регуляторными органами США и Европы для медицинских применений. Инкапсулирование лекарственных средств в матрицу PLGA и получение наночастиц на его основе позволяет улучшить профиль безопасности препаратов и преодолеть множественную лекарственную устойчивость. В настоящем исследовании была проведена разработка методики высокоэффективной жидкостной хроматографии совместного определения DOX-NP и SAHA-NP с помощью планов Бокса-Бенкена, валидация методики и определение стабильности наночастиц после стерилизационной обработки гамма-излучением.

Хроматографирование проводили с использованием колонки Nucleodur C-18 Gravity (250 мм × 4.6 мм × 5 км), в качестве подвижной фазы использовали 10 мМ дигидрофосфат калия pH 3.9 : ацетонитрил (90:10 v/v). Детекцию обеих субстанций проводили на длине волны 240 нм. Предварительную пробоподготовку образцов проводили, осаждая PLGA с помощью противорастворителя - диметилсульфоксида (ДМСО). С целью определения наиболее оптимальных условий хроматографирования были проанализированы три независимые переменные: концентрация метанола (%), X1, 0-20%), pH (X2, 2.5-4.5) и скорость потока подвижной фазы (мл/мин, X3, 0.8 -1.2 мл/мин). С помощью планов Бокса-Бенкена оценивали вклад данных переменных в значения разрешения пиков (Rs, Y1) и времени удерживания последнего пика аналита (RT SAHA, Y2). Математическая взаимосвязь модели и переменных была оценена с помощью программы Stat-Ease design expert (V 7.0.0) и изображена на рисунке 1 (представлены закодированные значения, где -1 = минимальное значение, 1 = максимальное значение). Все переменные оказывали значительное влияние на разрешение пиков и время удерживания вориностата.

Далее с помощью функции желательности, предложенной Деррингером и Суичем, была проведена одновременная оптимизация всех зависимых переменных. Функция желательности находится в диапазоне от 0 до 1, при этом значение 1 указывает на достижение целевого значения зависимой переменной. Определение значения желательности проводили с помощью программного обеспечения Stat-Ease design expert (V 7.0.0). Максимальная желательность 0.954 соответствовала условиям 0% MeOH, скорость потока = 1.2 мл/мин и pH = 3.9 и значениям зависимых переменных: разрешение = 2.8 и время удерживания пика вориностата = 7.0 мин. При использовании оптимизированных условий экспериментальные значения R_s (Y1) и RT of SAHA (Y2) составили 2.6 ± 0.02 и 7.2 ± 0.02 мин, соответственно, что схоже с предсказанными значениями. Оптимизированные условия позволили получить хорошо разрешенные пики доксорубина и вориностата на хроматограмме, рисунок 2.

Оптимизированная методика была валидирована по параметрам точность, сходимость и внутрилабораторная прецизионность. Подтверждена линейность методики в диапазоне 4.2-52.0 мкг/мл для обеих субстанций ($R^2 = 0.9999$ для вориностата и $R^2 = 0.9988$ для доксорубина).

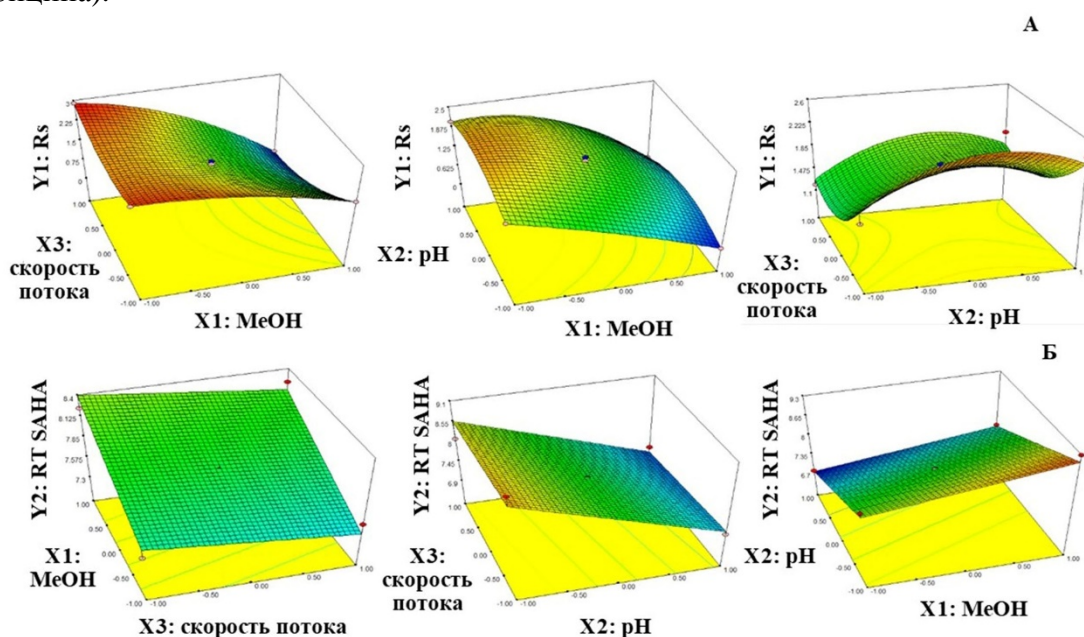


Рисунок 1 – Графики поверхности отклика, показывающие влияние переменных на разрешение пиков (Y1) и время удерживания вориностата (Y2).

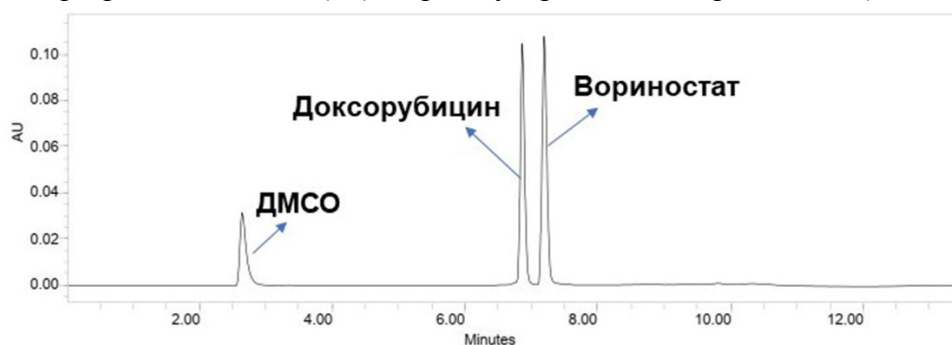


Рисунок 2 – Хроматограмма стандартного образца смеси, содержащей 25 мкг/мл доксорубина и 25 мкг/мл вориностата.

В данной работе было изучено влияние стерилизующего гамма-облучения на стабильность субстанций и наночастиц. При облучении дозой 25 кГр суммарное количество примесей DOX-NP не превышало 5%, в то время как количество примесей SAHA-NP

составило 88%. Полученные результаты свидетельствуют о нестабильности SAHA-NP после облучения в дозе 25 кГр. DOX-NP и SAHA-NP до облучения обладали удовлетворительными размерами (<300 нм) и полидисперсностью (<0.2; PDI), обеспечивающими высокую вероятность накопления наночастиц в клетках-мишенях. Значение дзета-потенциала (ζ) DOX-NP было низким (<|15|), однако наночастицы продемонстрировали хорошую коллоидную стабильность в водном растворе в течение 15 мин, что было достаточно для проведения экспериментов. Значение дзета-потенциала (ζ) DOX-NP было низким (<|15|), однако наночастицы продемонстрировали хорошую коллоидную стабильность в водном растворе в течение 15 мин, что было достаточно для проведения экспериментов. Несмотря на то, что гамма-облучение привело к значительному ($p < 0.05$) увеличению размеров и PDI DOX-NP, эти параметры по-прежнему соответствовали требуемым критериям. В случае SAHA-NP значения размера и PDI, хоть и имели тенденцию к увеличению, не претерпели существенных изменений. Оба нанопрепарата продемонстрировали значительное ($p < 0.05$) увеличение значения ζ . Поскольку облучение SAHA-NP приводило к значительной деградации вориностата данный метод стерилизации не пригоден для дальнейшего использования и должен быть заменен на альтернативный. В случае DOX-NP стерилизация гамма-излучением не вызывала значительной деградации субстанции и может быть использована в дальнейшем.

Таким образом, разработанная методика совместного определения доксорубина и вориностата пригодна для количественного анализа как смеси препаратов в свободном виде, так и для полного количественного анализа в полимерных наночастицах, в том числе, и для анализа примесей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-25-00293, <https://rscf.ru/project/22-25-00293/>.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ С УПРАВЛЯЕМОЙ ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Л.И. СОРОКИНА, П.И. ЛАЗАРЕНКО, С.В. ДУБКОВ, Д.Г. ГРОМОВ

Национальный Исследовательский Университет «МИЭТ»

E-mail: larasork@gmail.com

Фотокаталитически активные материалы активно применяются для решения различных проблем, связанных с уменьшением загрязнения воздуха и воды, а также используются для генерации энергетического топлива [1-4]. Среди множества различных фотокатализаторов материалы на основе TiO_2 наиболее актуальны из-за его сильной окислительной способности, супергидрофильности, химической стабильности, длительного срока службы, нетоксичности, низкой стоимости и прозрачности для видимого света. Основным недостатком этого материала является широкая запрещенная зона, которая ограничивает его поглощение УФ-светом. Одним из способов повышения фотокаталитической активности в видимом диапазоне излучения является модификация поверхности TiO_2 другими полупроводниками. В данной работе представлены результаты формирования композитов $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ методом электрофоретического осаждения.

В качестве подложек для формирования слоев использовались нержавеющая фольга и кремниевые пластины КДБ-12. Для изготовления суспензии использовались нанопорошки TiO_2 с размером частиц ~25 нм, CuO_x с размером частиц ~50 нм, лаурилсульфат натрия. В качестве растворителя использовалась смесь ацетона и изопропанола в соотношении 1:5. Загрузка нанопорошков во всех случаях составляла 1г/л, общий объем суспензии - 50 мл.

Суспензия обрабатывалась ультразвуком с помощью погружного диспергатора при температуре не более 22 °С. Процесс электрофоретического осаждения проводился в потенциостатическом режиме при напряженности электрического поля в диапазоне 30-200 В/см.

Морфология поверхности, толщина и стехиометрия полученных образцов исследовались на растровом электронном микроскопе с приставкой энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа. Измерение ширины запрещенной зоны композитов $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ проводилось методом оптического поглощения.

Электрофоретическое осаждение частиц происходит за счет миграции заряженных частиц в суспензии к электроду под воздействием электрического поля. Для достижения равномерного распределения частиц CuO_x во всем объеме слоя TiO_2 необходимо чтобы частицы CuO_x и TiO_2 обладали высокой электрофоретической подвижностью. Поверхностно-активное вещество лаурилсульфат натрия использовалось для стабилизации поверхностного заряда частиц. Содержание частиц CuO_x в композите регулировалось соотношением частиц CuO_x и TiO_2 в суспензии. На рисунке 1 представлены зависимость влияния содержания частиц CuO_x в суспензии на содержание CuO_x в осажденном слое (а) и карта распределения элементов полученного композита $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ (б).

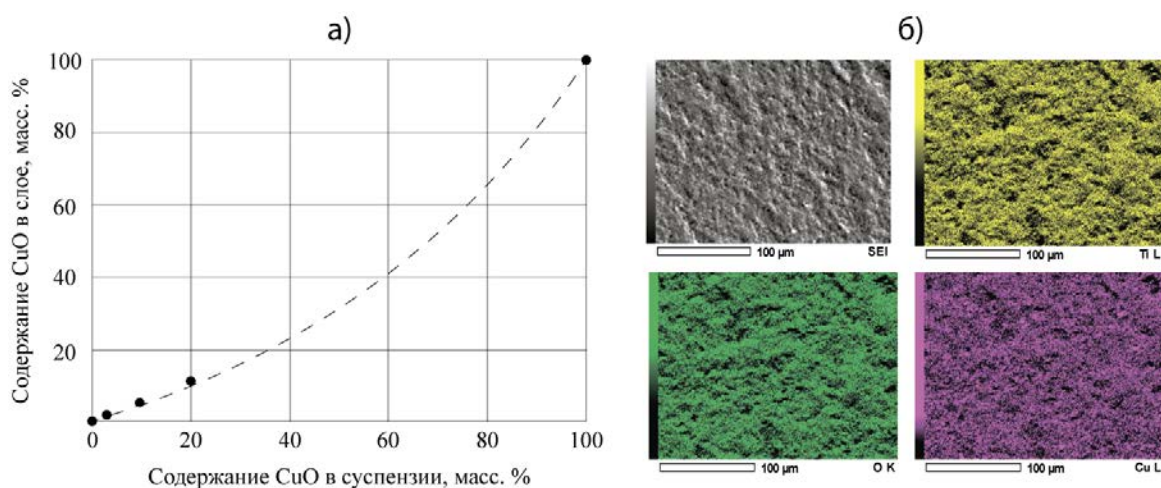
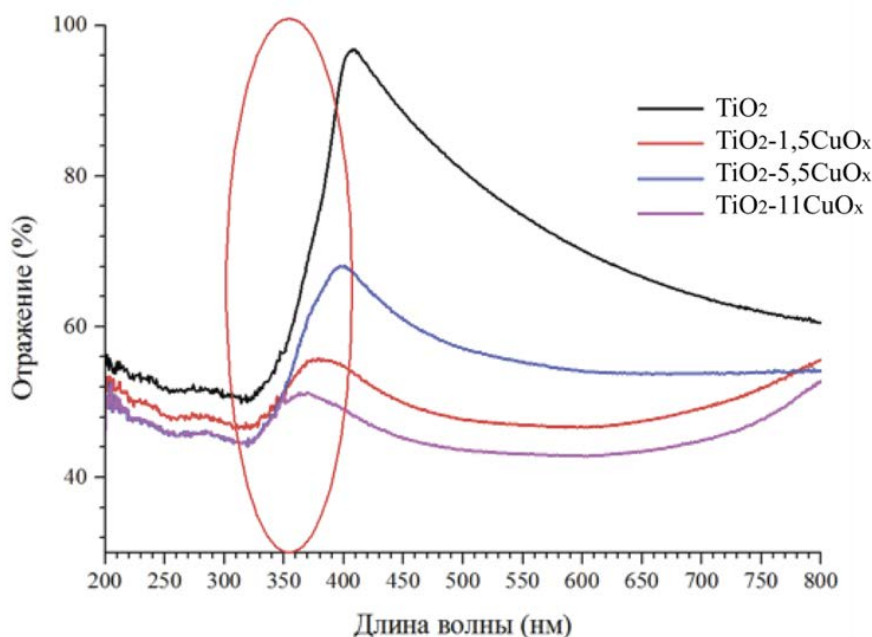


Рисунок 1 – Зависимость влияния содержания частиц CuO_x в суспензии на содержание CuO_x в осажденном слое (а); карта распределения элементов $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ (б)

Данная зависимость позволяет спрогнозировать стехиометрию осажденного слоя. Зависимость изменяется не линейно, что говорит о различии электрофоретической подвижности частиц TiO_2 и CuO_x . Суспензии с содержанием 3; 10; 20 масс. % CuO_x позволяют получить слои $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ с содержанием CuO_x 1,5; 5,5; 11 масс. % соответственно. На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента отражения слоев $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$, сформированных электрофоретическим осаждением, от длины волны.

Рисунок 2 – Зависимость коэффициента отражения слоев $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ от длины волны

Значения ширины запрещенной зоны слоев $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения ширины запрещенной зоны слоев $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$

Состав	Ширина запрещенной зоны, эВ
TiO_2	3.20
$\text{TiO}_2\text{-1,5CuO}_x$	3.15
$\text{TiO}_2\text{-5,5CuO}_x$	2.80
$\text{TiO}_2\text{-11CuO}_x$	2.76

В данной работе продемонстрирована возможность регулирования состава нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ путем изменения содержания суспензии. Были проведены процессы электрофоретического осаждения $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ при разных электрофизических параметрах и выявлен оптимальный режим. С увеличением содержания CuO_x в композите наблюдалось уменьшение ширины запрещенной зоны композита, что говорит о потенциальном применении полученных фотокатализаторов в видимом диапазоне излучения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00654).

Список литературы

1. Al Jitan S., Palmisano G., Garlisi C. Synthesis and surface modification of TiO_2 -based photocatalysts for the conversion of CO_2 // *Catalysts*. – 2020. V. 10. – № 2. – P. 227.
2. Ismael M. A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped- TiO_2 nanoparticles // *Sol. Energy*. – 2020. – V. 211. – P. 522–546.
3. Mamaghani A. H., Haghghat F., Lee C.-S. Role of titanium dioxide (TiO_2) structural design/morphology in photocatalytic air purification // *Appl. Catal. B*. – 2020. – V. 269. №118735. – P. 118735.

4. Salazar H. Photocatalytic and antimicrobial multifunctional nanocomposite membranes for emerging pollutants water treatment applications // Chemosphere. – 2020. – V. 250. – №126299. – P. 126299

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СЕРДЕЧНО СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Е.Н. СТРЕБКОВА¹, Е.Ю. МЕЛЬНИК¹, Е.Н. БОЛЬБАСОВ^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет;

²Институт оптики атмосферы имени В. Е. Зуева СО РАН, г.Томск

E-mail: Ens17@tpu.ru

Полимерные мембраны, полученные методом электроспиннинга [1, 2] стали предметом исследований благодаря своей высокопористости и соотношению поверхности к объему и нашли применение в тканевой инженерии, биомедицинской промышленности, в перевязочных материалах для ран, фильтрации, в косметологии, фармацевтическом производстве, сердечно сосудистой хирургии и т. д.

Особенностями, вызвавшими интерес ученых, являются высокая структурная стабильность и способность длительное время работать в организме человека без деформации, им присущи хорошие механические характеристики материалов. Например, прочность на разрыв, на изгиб и на сжатие. Они легко поддаются контролю, имеют высокую стабильность качества, просты в обработке, устойчивы к воздействию микробов и гидролизу, устойчивы к старению, не выделяют токсичных ионов способных спровоцировать воспаление, отторжение или некроз тканей вокруг имплантата [3, 4, 5], что делает их привлекательными в производстве искусственных кровеносных сосудов. Опытным путем определили, что с уменьшением диаметра волокна возрастает модуль упругости и достигает своего максимума при приближении к наноуровню. Благодаря большому количеству методов синтеза и обработки материалов можно легко получить как необходимую форму, так и широкий спектр физико-химических свойств матриц [6].

О первой попытке протезирования сосудов стало известно еще в 1882 г., тогда Th. Gliick посредством металлических и костяных трубочек соединил концы аорты, а Alexis Carrel в 1910 г. предложил синтетические сосуды в качестве заменителей сосудов [1]. Основа, положенная в изучение таких фторсодержащих полимеров, как поливинилиденфторид, сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом была взята из работ и изучений академика В. А Каргина [7].

Поливинилиденфторид является полукристаллическим, высокочистым термопластичным фторполимером, температура эксплуатации, которого достигает до 150 °С. Благодаря высокой механической прочности, хорошей химической стойкости и перерабатываемости его можно использовать при получении биомедицинских мембран и мембран для обработки сточных вод. Однако у таких мембран есть недостатки, такие как смачиваемость и загрязнение, которые можно решить за счет повышения шероховатости поверхности или увеличения гидрофильной природы мембраны, но полного исключения вероятности возникновения таких проблем невозможно даже после модифицирования.

Для изготовления полимерных мембран использовали рассчитанных пять групп прядильных растворов с различным процентным соотношением компонентов полученных путем смешивания Диметилацетамида (ГОСТ/ТУ 2636-113-44493179-08, АО "ЭКОС-1»), Ацетона чистого для анализа (ЧДА, ГОСТ 2768-84, АО "ЭКОС-1») и фторсодержащего

полимера поливинилиденфторида (PVDF), винилиденфторида с тетрафторэтиленом (VDF-TeFe).

Для получения полимерных мембран машинным способом была использована установка электропрядения (Electrospinning) NANON – NF 101 (Япония) с заданными параметрами электроспиннинга, в качестве осадительного электрода использовался вращающийся сборочный цилиндрический коллектор.

Исследование морфологии мембран и определение среднего диаметра волокон полученных полимерных мембран в зависимости от состава прядильного раствора и термической обработки проводили по СЭМ изображениям при 3000 кратное увеличение с помощью программы Image J 1.38 (National Institutes of Health, США. В таблице 1 приведены средние параметры диаметра волокон полимерных мембран и стандартные отклонения, полученные в программе OriginPro 2021(OriginLab Corporation, США) исходных и отожженных образцов.

Таблица 1 – Средний диаметр волокон и стандартное отклонение

Содержание PVDF, %	Исходный образец, мкм	Отожженный образец, мкм
0	0,520 ± 0,07	0,509 ± 0,057
5	0,502 ± 0,058	0,494 ± 0,058
10	0,411 ± 0,069	0,431 ± 0,058
20	0,384 ± 0,049	0,368 ± 0,050
40	0,358 ± 0,055	0,354 ± 0,043

Для изучения влияния термической обработки на прочность и относительное удлинение полимерные мембран выдерживали в камерной печи при температуре 100 °С в течение 12 часов.

Сравнительную оценку влияния режима термической обработки и продолжительности отжига на прочность и относительное удлинение полимерных мембран проводили с помощью универсальной электромеханической разрывной машины Instron 3369 (Instron, США) с датчиком нагрузки 50 Н при скорости растяжения образца 10 мм/мин. Испытания на растяжение проводились по ГОСТ Р 50111-92. Образцы для исследований представляли собой полоски размером 100*500 мм. В испытаниях использовалось по 4 образца для каждой группы мембран, всего 40 образцов, результаты исследования прочности и относительного удлинения полимерных мембран представлены в таблицах 2,3.

Таблица 2 – Среднее значение относительного удлинения и стандартное отклонение полимерных мембран

Содержание PVDF, %	Исходный образец, %	Отожженный образец, %
0	106,399 ± 6,314	49,347 ± 5,854
5	111,785 ± 2,506	59,438 ± 2,604
10	71,791 ± 3,386	42,683 ± 4,095
20	62,572 ± 4,389	58,311 ± 4,034
40	65,058 ± 2,461	46,133 ± 1,639

Таблица 3 – Среднее значение предела прочности и стандартное отклонение полимерных мембран

Содержание PVDF, %	Исходный образец, МПа	Отожженный образец, МПа
0	16,171 ± 0,463	12,320 ± 0,496
5	11,433 ± 0,443	14,356 ± 0,848
10	11,931 ± 0,775	16,035 ± 0,337
20	14,407 ± 0,615	18,104 ± 0,968
40	13,292 ± 0,618	15,340 ± 0,467

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния режима термической обработки, продолжительность отжига и соотношения фторсодержащего полимера поливинилиденфторида (PVDF) и винилиденфторида с тетрафторэтиленом (VDF-TeFe) на структуру и механические свойства полимерных мембран. Установлено, что увеличение концентрации PVDF в прядильных растворах приводит к уменьшению среднего диаметра волокон, формирующих мембрану, относительное удлинение исходных образцов уменьшается, тогда как у отожженных образцов показатель остается практически неизменным. Средний предел прочности образцов, подвергшихся термической обработке в целом выше, чем у исходных. Разница в толщине между исходными образцами и подвергшихся термической обработке составляет около 1 мкм.

Список литературы

1. Филатов Ю.Н., Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Под редакцией В.Н. Кириченко. - М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Карпова Л.Я., 2001, 203 с.
2. Bolbasov E.N., Buznik V.M., Stankevich K.S., Goreninskii, S.I. Ivanov, Y.N. Kondrasenko A.A., Gryaznov V.I., Matsulev A.N., Tverdokhlebov S.I., Composite Materials Obtained via Two-Nozzle Electrospinning from Polycarbonate and Vinylidene Fluoride/Tetrafluoroethylene Copolymer, *Inorg. Mater. Appl. Res. Vol. 9, 2018, 184–191 p.* <https://doi.org/10.1134/S2075113318020065>
3. Bolbasov E.N., Stankevich K.S., Sudarev E.A., Bouzник, V.M. Kudryavtseva V.L., Antonova L. V., Matveeva V.G., Anissimov Y.G., Tverdokhlebov S.I., The investigation of the production method influence on the structure and properties of the ferroelectric nonwoven materials based on vinylidene fluoride - tetrafluoroethylene copolymer, *Mater. Chem. Phys. Vol. 182, 2016, 338–346 p.* <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.041>
4. Badaraev A.D., Koniaeva A., Krikova S.A., Shesterikov E.V., Bolbasov E.N., Nemoykina A.L., Bouzник 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. Vol. 504, 2020, 144068.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144068>
5. Большасов Е.Н., Эластичные интрамедуллярные имплантаты с остеоиндуктивными композиционными покрытиями на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом и гидроксипатита. Т.: автореферат, 2018, 22 с. http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/52876/1/thesis_tpu-2018-32.pdf
6. Кузнецова Д.С., П.С. Тимашев, Баграташвили В.Н., Е.В. Загайнова, Костные имплантаты на основе скаффолдов и клеточных систем в тканевой инженерии (обзор). *Современные технологии в медицине (СТМ), 2014, том 6, №4, 201-212 с.*
7. Gilbert, W. De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure (On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth), London, Peter Short, 1628.

**ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ДВОЙНОЙ
КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ**

М.Р.СУХОВА¹, В.В.ШМАКОВ^{1,2}, А.С.БУЯКОВ^{1,2}, С.П.БУЯКОВА^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: mrs5@tpu.ru

Керамические материалы обладают рядом уникальных свойств, таких как низкий удельный вес, высокая твердость, высокая температура плавления, высокое сопротивление абразивному и абляционному износу. Комбинация этих свойств позволяет использовать высокотемпературную керамику, к которой относятся карбиды, бориды и нитриды переходных металлов IV и V групп, в качестве термобарьерных материалов для высокоэнергетических установок, работающих в условиях высоких температур. Вместе с тем, недостатком керамических материалов является их высокая хрупкость и, как следствие, низкая надежность при эксплуатации в условиях динамических, в том числе термических, нагрузок [1].

Известно, что некоторые свойства композиционных керамических материалов являются структурно зависимыми, то есть определяются не только свойствами отдельных компонентов, но и внутренней структурой материала. В последние годы исследователями активно развиваются направления структурного дизайна композиционных материалов, сконцентрированные на улучшении функциональных характеристик материалов известных компонентных и фазовых составов. Одним из таких подходов является формирование двойной композиционной структуры.

Эксплуатационные дефекты в керамических материалах способны привести к потере прочности и разрушению всей конструкции. Устранение дефектов, вызванных механическим износом, или воздействием ударных и динамических нагрузок может быть реализовано за счет способности некоторых материалов к проявлению механизма самовосстановления. Известно, что в кислородсодержащей среде при высоких температурах, в материалах на основе ZrB_2 и SiC , образуется боросиликатное стекло, заполняющее дефекты [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния структурного фактора на эксплуатационные характеристики композитов на основе диборида циркония, карбида кремния и диборида тантала, структура которых представлена по типу «композит в композите».

В работе исследованы композиционные керамические материалы системы $ZrB_2-SiC-TaB_2$, где матрица была представлена ZrB_2-SiC в соотношении 80-20 об. %, а включения TaB_2-SiC , соотношение которых составляло 80 и 20 об. % соответственно. Всего было получено 6 составов: пять из них с двойной композиционной структурой, с содержанием включений 10, 20, 30, 40 и 50 об. % и контрольный состав с гомогенным распределением ZrB_2 и SiC . Образцы были получены методом горячего прессования при температуре 1800 °C в течение 45 минут. Структура образцов исследована с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3, рисунок 1. Микротвердость по Виккерсу определена с помощью микротвердомера ПМТ 3-М по ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78) [3], рисунок 1.

В результате проведенных исследований обнаружено, что у образцов с двойной композиционной структурой происходит увеличение микротвердости на 32-43% по сравнению с образцом с гомогенным распределением компонентов. Для исследования критического коэффициента интенсивности напряжений проводились испытания на трехточечный изгиб по стандарту ASTM C1421 [4]. Было обнаружено, что у образцов с двойной композиционной структурой происходит увеличение вязкости разрушения на 22-60% по сравнению с образцом с гомогенным распределением компонентов, таблица 1.

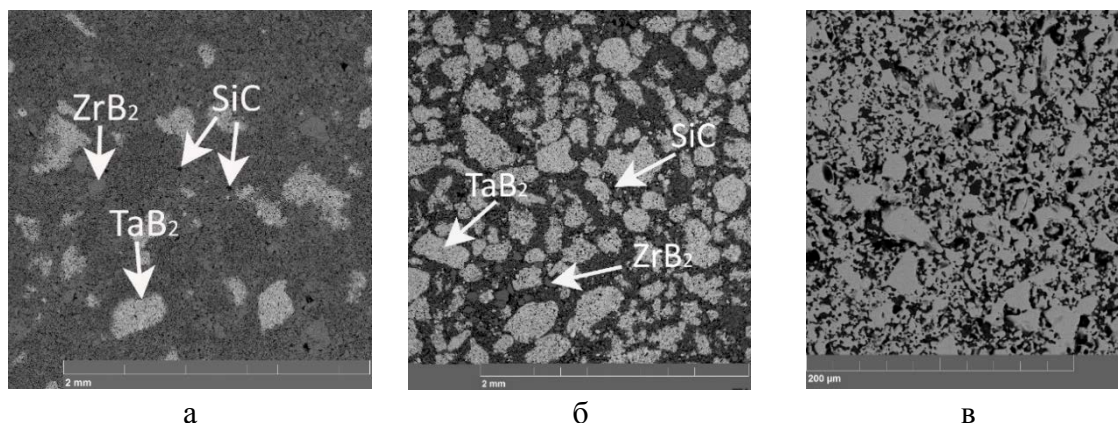


Рисунок 1 – Снимки микроструктуры образцов:
 а) композит ZrB_2 -SiC-TaB₂ 90/10, б) композит ZrB_2 -SiC-TaB₂ 50/50, в) композит ZrB_2 -20%SiC с гомогенным распределением компонентов

Таблица 1 – Значения микротвердости и вязкости разрушения исследуемых материалов

Образец	Среднее значение микротвердости, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{-1/2}
ZrB_2 -SiC-TaB ₂ 90/10	23,82±2,33	4,16±0,08
ZrB_2 -SiC-TaB ₂ 80/20	23,79±5,07	4,67±0,08
ZrB_2 -SiC-TaB ₂ 70/30	23,72±6,00	7,57±0,17
ZrB_2 -SiC-TaB ₂ 60/40	23,03±4,04	8,08±0,28
ZrB_2 -SiC-TaB ₂ 50/50	19,96±4,09	8,2±0,08
Контрольный состав ZrB_2 -20%SiC	13,43±2,24	3,22±0,16

Для исследования кинетики самозалечивания образцов на образцах делали пропилы. Условием для эффективного самовосстановления была высокая температура. Образцы нагревались в воздушной печи до температур 1000 °С, 1200 °С, 1400 °С и 1500 °С, со скоростью нагрева 200 °С·час⁻¹ в час без изотермической выдержки, с последующим охлаждением вместе с печью. На рисунке 2 представлен процесс самовосстановления дефектов на примере образца с составом ZrB_2 -SiC-TaB₂ 90/10.

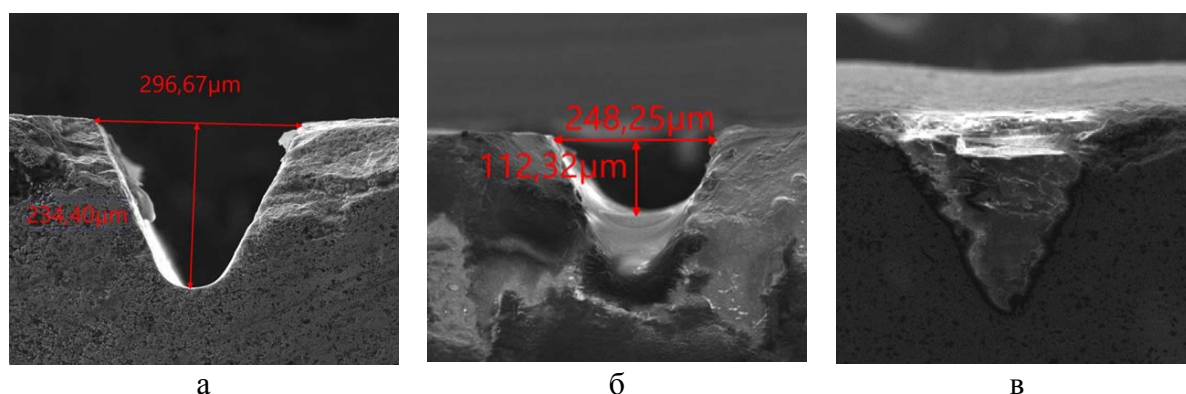


Рисунок 2 – Процесс самовосстановления дефекта на образце с составом 90/10:
 а) изображение дефекта при комнатной температуре, б) при 1400 °С, в) при 1500 °С

На рисунке 3 представлены зависимости процесса самозалечивания дефектов в образцах: изменение глубины дефекта от температуры и изменение массы от температуры соответственно.

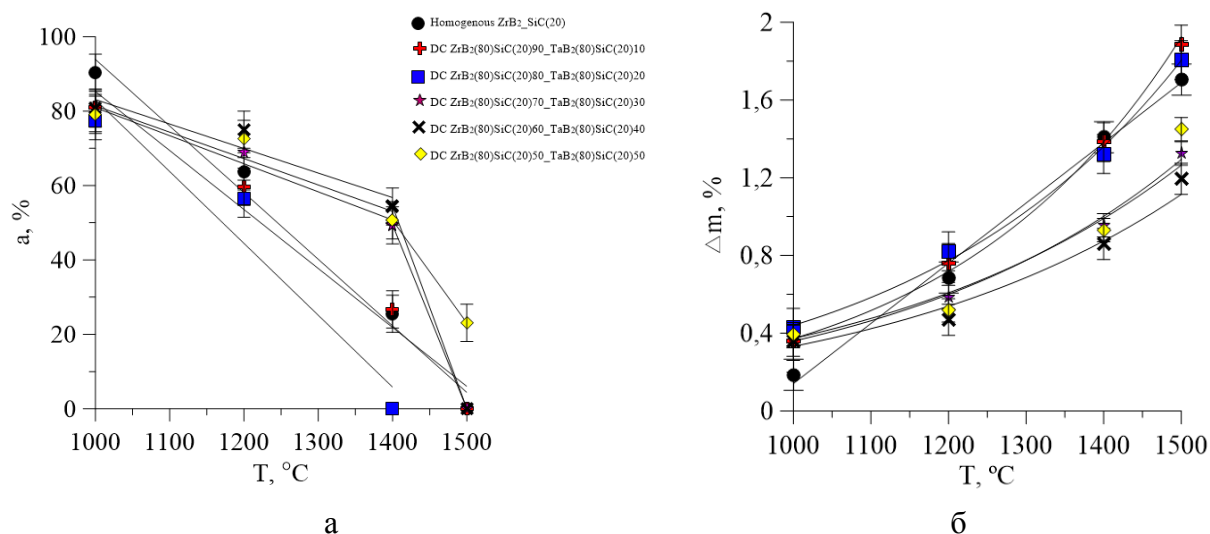


Рисунок 3 – Графики зависимости процесса самозалечивания дефектов в образцах: а) изменение глубины дефекта от температуры, б) изменение массы от температуры

Таким образом, в результате было обнаружено, что все исследуемые материалы демонстрируют устойчивую тенденцию к самозалечиванию. Наименьший прирост массы произошел у образца с составом 60/40. Наибольшая эффективность отклика исследуемых керамик на эксплуатацию в окислительной среде соответствует составу 80/20. Увеличение вязкости разрушения наблюдается у всех образцов с двойной композиционной структурой относительно образца с гомогенным распределением компонентов в матрице. Наибольшая устойчивость к распространению трещины наблюдается у образцов с большим содержанием включений (составы 60/40 и 50/50).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Панова И. М. Особенности конструирования изделий из керамических материалов // Известия вузов // Машиностроение. – 2013. – №4. – С. 46.
2. Симоненко Е.П. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции // Москва. – 2020. – С. 324.
3. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78) Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
4. ASTM C1421, Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ НА НАНОНИТЯХ TiO₂А.М. ТАРАСОВ¹, С.В. ДУБКОВ¹, Д.Г. ГРОМОВ¹¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

E-mail: blogger4@gmail.com

Фотокаталитическое восстановление CO₂ привлекает большое внимание за счёт возможности получения множества углеводородов, которые возможно использовать в качестве топлива для мобильных и автономных устройств [1]. Одним из перспективных фотокаталитических материалов является TiO₂ в виде нанонитей. Нанонити обладают высокой удельной поверхностью и хорошим транспортом заряда, что положительно сказывается на протекании фотокаталитических реакций [2].

Нанонити TiO₂ формировались из коммерческого порошка TiO₂ (Deguss P-25) гидротермальным методом синтеза. В автоклав объёмом 100 мл, выполненный из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием внутри, вносили 0,6 г порошка TiO₂ и добавляли 50 мл 10 М водного раствора NaOH. После приготовления раствора, автоклав закрывали и нагревали в муфельной печи до температуры 250 °С и выдерживали в течении 3, 6, 9 и 12 часов. После истечения времени синтеза нагрев выключался и автоклав охлаждался до комнатной температуры.

Полученные нанонити помещали в лабораторный стакан с 400 мл деионизованной воды и перемешивали на магнитной мешалке до полного разбития агломератов из нанонитей. Далее в стакан добавляли порядка 40 мл 0,1 М раствора HCl для нейтрализации остатков щелочного раствора и удаления натрия из кристаллической решетки нанонитей. Перемешивание проводили в течении 30 минут. После нейтрализации щелочи нанонити промывались от остатков HCl и продуктов реакции. Для этого нанонити профильтровывались при помощи вакуумной фильтрации и снова помещались в 400 мл деионизованной воды и перемешивались. Перемешивание проводилось с нагревом воды до 80 °С в течении 30 минут и цикл фильтрации нанонитей до нейтрального pH.

Морфология нанонитей исследовалась на растровом электронном микроскопе Helios Nanolab 650. После 3 часов синтеза наблюдается большое число агломератов с образованием единичных нанонитей. С ростом времени синтеза наблюдается уменьшение числа агломератов и рост числа нанонитей. При этом наблюдается увеличение длины нанонитей. Так, средняя длина нанонитей составила 6, 7 и 8 мкм для 6, 9 и 12 часов синтеза соответственно. Таким образом, для дальнейшего исследования был выбраны нанонити, полученные после 12 часового синтеза.

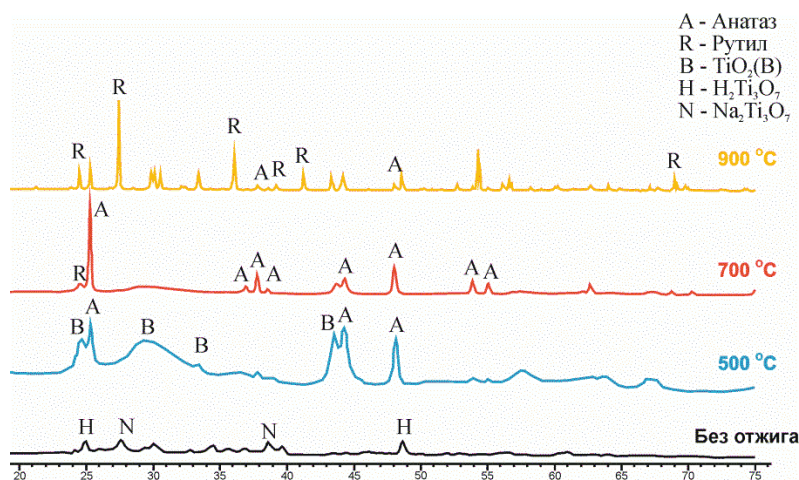


Рисунок 1 – Рентгенофазовый анализ нанонитей TiO₂, прошедших отжиг при различной температуре

После синтеза и промывки для получения кристаллических нанонитей TiO_2 необходимо провести их термическую обработку. Нанонити отжигались на воздухе при температуре 500, 700 и 900 °С в течение 4 часов. Фазовый состав нанонитей, прошедших термическую обработку исследовались на дифрактометре Malverin PanAnalytical Emirean. На спектрах (рисунок 1) видно, что без термической обработки отсутствуют основные пики, характерные для кристаллического TiO_2 , однако наблюдаются пики характерные для $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. При 500 °С появляются пики характерные для TiO_2 -В и анатаза. Анатаз становится доминирующей фазой после отжига при 700 °С. Смесь фаз рутил и анатаз появляется при температуре 900 °С.

Исследование фотокаталитической активности нанонитей проводили путём восстановления CO_2 в проточном реакторе под воздействием ультрафиолетового излучения ртутной лампы высокого давления. Площадь освещения нанонитей составляла 10,18 см². Температура реактора была постоянной и составляла 30 °С. В реактор поступает газовая смесь с расходом 0,8 мл/мин состоящая из 5% H_2O и 95% CO_2 . Первые измерения проводились спустя 2 часа продувки газовой смеси через реактор с образцом. Анализ продуктов реакции проводился на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP PLOT/Q.

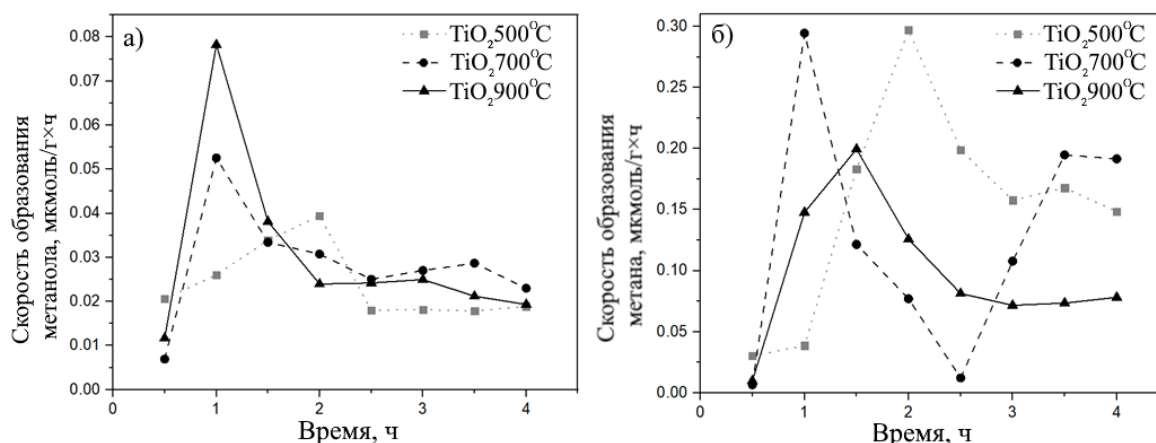


Рисунок 2 – Фотокаталитическая активность нанонитей TiO_2 : скорость образования а) метанола; б) метана

Результаты измерения фотокаталитической активности образцов (рисунок 2) показали, что они могут значительно варьироваться в зависимости от температуры отжига и времени нахождения в потоке газовой смеси. Высокая активность наблюдалась в начале процесса. Основными продуктами восстановления CO_2 были метан и метанол. Другие органические соединения и CO при этом не наблюдались. С ростом температуры отжига наблюдается снижение фотокаталитической активности и изменение селективности выработки продуктов реакции. Так, нанонити, отожжённые при 700 и 900 °С показали увеличение скорости образования метанола в 1,4 и 1,7 раз соответственно. Объяснение данного эффекта требует дальнейших исследований, в частности исследование удельной поверхности и ширины запрещённой зоны нанонитей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00654, <https://rscf.ru/project/22-19-00654/>.

Список литературы

1. Vu N. N., Kaliaguine S., Do T. O. Critical aspects and recent advances in structural engineering of photocatalysts for sunlight-driven photocatalytic reduction of CO_2 into fuels // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29. – №. 31. – P. 1901825.

2. Tetteh E. K., Rathilal S., Asante-Sackey D., Chollom M. N. Prospects of synthesized Magnetic TiO₂-based membranes for wastewater treatment: A review // Materials. – 2021. – Vol. 14. – №. 13. – P. 3524.

КОМПОЗИТНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ, ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА, ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГНОЙНЫХ РАН

Т.С.ТВЕРДОХЛЕБОВА¹, Л.С. АНТИПИНА²

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации

E-mail: aramat_tts@mail.ru

В настоящее время стратегия лечения повреждений кожи основана на предотвращении или искоренении инфекций в месте поражения в сочетании с ускорением процесса заживления для максимального структурного и функционального восстановления [1]. Полупроницаемые полимерные мембраны, изготовленные методом электроспиннинга, вызывают значительный интерес в качестве многофункциональных перевязочных средств для лечения ран, благодаря тому, что они позволяют контролировать кинетику высвобождения антибактериального компонента, легко моделируются под контур раны, обеспечивают и длительно поддерживают необходимый уровень газообмена и высокую способность сорбировать раневый экссудат, а также имитируют структуру внеклеточного матрикса, что позволяет ускорять процесс регенерации раны. Особенно актуальным на данный момент является использование для лечения ран сегнетоэлектрических мембран, изготовленных методом электроспиннинга. Такие полимерные мембраны способны обеспечить электростимуляцию поврежденных тканей за счет воздействия на мембрану механических, тепловых или электромагнитных полей, не требуя внешних источников электрической энергии.

На первом этапе изготовления мембран готовили прядильный смесевой растворитель для приготовления прядильного раствора. Для этого с помощью магнитной мешалки (ЭКОС-1, Москва, Россия) смешивали 80 масс % ацетона (ЭКОС-1, Москва, Россия) и 20 масс % изопропилового спирта (ЭКОС-1, Москва, Россия). Далее готовили суспензию порошка наночастиц оксида цинка (ZnO) в диметилформамиде (ДМФА) (ЭКОС-1, Москва, Россия). Затем добавляли смесевой растворитель ацетон/изопропиловый спирт, массовое содержание которого составило 80/20 соответственно.

Для приготовления прядильных растворов использовали нанопорошок ZnO полученный методом лазерной абляции цинковой мишени на воздухе. В качестве полимеров использовали сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ) (ГалоПолимер, Москва, Россия) и поливинилпирролидона (ПВП) (Kollidon® 17 PF, BASF, Ludwigshafen am Rhein, Германия). Для проведения экспериментов было подготовлено пять типов прядильных растворов с содержанием ПВП: 0,5, 10, 20 и 40 масс %.

Изготовление ФПМ осуществляли методом электроспиннинга (NANON 01A MECC Co., Япония). Напряжение на инжекторе – 30 кВ. Расстояние между инжектором и сборочным

коллектором – 40 мм; Сборочный коллектор – алюминиевый цилиндр длиной 200 мм диаметром 100 мм. Тип инжектора игла 22 G. Скорость подачи прядильного раствора – 4 мл/ч; Скорость вращения коллектора – 200 об/мин. После формирования образцы помещали в камерную печь (ИТМ, Томск Россия) и выдерживали в течение 12 часов при температуре 105°C для удаления остаточных органических растворителей из сформированных мембран.

Увеличение содержания ПВП в прядильном растворе до 5 масс % приводит к увеличению показателя динамической вязкости раствора ~ на 14 % по сравнению с контролем. Это изменение быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями полимеров и используемых растворителей. Дальнейшее увеличение содержания ПВП в прядильном растворе приводит к уменьшению показателя динамической вязкости прядильного раствора, что обусловлено уменьшением доли компонента ВДФ-ТеФЭ, имеющего большую молекулярную массу. При этом увеличение содержания ПВП в прядильном растворе снижает значения проводимости прядильного раствора.

Таблица 1 – Значения показателей вязкости и проводимости прядильных растворов и механические свойства сформированных ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ZnO мембран в зависимости от содержания ПВП

Содержание ПВП, масс %	Динамическая вязкость, 10^{-3} Па × сек	Проводимость, мкСм/см	Средний диаметр волокон, мкм	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение, %
0	$51,9 \pm 4,3$	$43,5 \pm 1,0$	$0,36 \pm 0,09$	$13,4 \pm 0,8$	$70,0 \pm 6,8$
5	$60,3 \pm 2,5$	$38,2 \pm 0,6$	$0,47 \pm 0,11$	$10,9 \pm 0,7$	$42,6 \pm 4,7$
10	$52,8 \pm 3,9$	$33,9 \pm 0,7$	$0,41 \pm 0,12$	$8,6 \pm 1,1$	$59,9 \pm 6,4$
20	$28,0 \pm 1,5$	$32,8 \pm 0,5$	$0,40 \pm 0,08$	$9,2 \pm 0,4$	$41,0 \pm 3,4$
40	$6,3 \pm 0,4$	$34,5 \pm 0,5$	$0,32 \pm 0,09$	$6,8 \pm 0,7$	$36,8 \pm 6,6$

Проведенные исследования показывают, что максимальными значениями показателей прочности и относительного удлинения обладают мембраны из контрольной группы не содержащие в своем составе ПВП.

Элементный состав мембран контрольной группы, не содержащий ПВП, представлен углеродом и фтором – основными элементами, формирующими макромолекулу сополимера ВДФ-ТеФЭ. Кислород и цинк, наблюдаемые в составе мембран – основные элементы минерального наполнителя ZnO. Увеличение содержания ПВП в прядильных растворах приводит к обогащению элементного состава мембран азотом – основным элементом ПВП. Кроме этого происходит обогащение мембран кислородом с уменьшением значения отношения F/C и F/O, что свидетельствует о формировании композитных волокон, при этом вне зависимости от содержания ПВП содержание Zn в мембранах достоверно не изменяется. Полученные результаты свидетельствуют о формировании композитных ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ZnO мембран с постоянной концентрацией ZnO вне зависимости от содержания ПВП в сформированной мембране.

Независимо от содержания ПВП в прядильных растворах все мембраны образованы цилиндрическими волокнами правильной формы, беспорядочно переплетающимися друг с другом. При этом наибольшим диаметром сформированных волокон обладают

ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ZnO мембраны, полученные из прядильных растворов с содержанием ПВП равным 5 масс % и имеющим наибольшую вязкость. ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ZnO мембраны, полученные из растворов, содержащих 40 масс % ПВП и обладающих наименьшей вязкостью и проводимостью, сформированы волокнами с наименьшим средним диаметром.

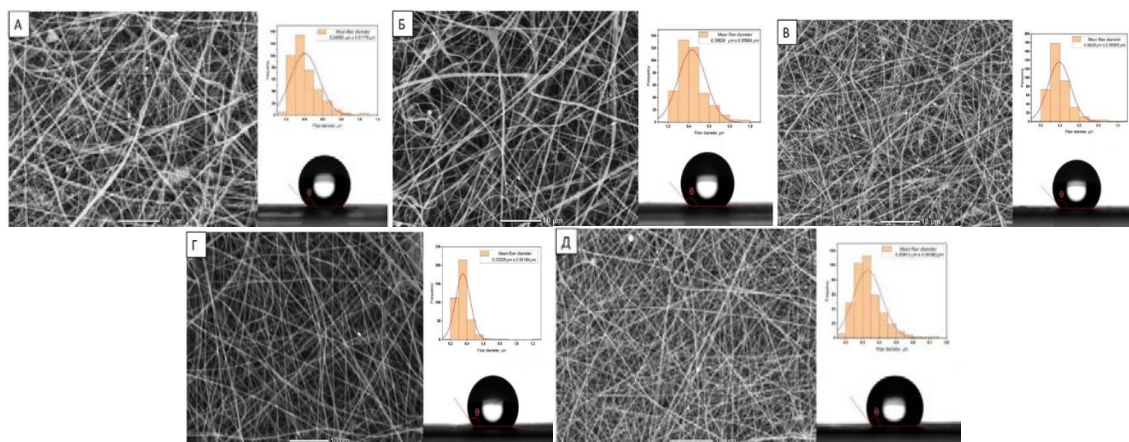


Рисунок 1 – Изображения поверхности ВДФ-ТеФЭ/ ПВП/ZnO мембран и краевой угол смачиваемости в зависимости от содержания ПВП:
 А – 0 масс %, Б – 5 масс %, В – 10 масс %, Г – 20 масс %, Д – 40 масс %

Изучение способности композитных мембран восстанавливать кожный покровы в случае инфицированной раны проводили на половозрелых лабораторных крысах линии Wistar массой 180 - 200 грамм. Для проведения исследований у животных формировали полнослойную кожно-мышечную гнойную рану. Для этого у животных под общим наркозом в межлопаточной области удаляли лоскут кожи прямоугольной формы размерами 20 × 20 мм вместе подкожно-жировой клетчаткой. Края ран и подлежащие мышцы раздавливали зажимом Кохера. Полученную рану инфицировали микробной взвесью, содержащей 10^6 КОЕ *Staphylococcus aureus*, затем поверхность инфицированной раны на 72 часа укрывали полиэтиленовой пленкой для формирования очага острого воспаления.

Сформированная гнойная рана представляет собой очаг острого воспаления гнойно-некротического характера, о чем свидетельствует налет серо-зеленого цвета с характерным неприятным запахом на поверхности раны. Площадь раны составила 85 ± 12 мм².

При использовании ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ZnO мембраны содержащей 5 масс % ПВП на 10 сутки эксперимента площадь раны составила 24 ± 4 мм². Дно раны очищено, отмечалась активная эпителизация раны по периферии и формирование умеренной грануляции. При снятии повязки травматизации раны не наблюдалось. Наблюдается небольшой фрагмент фиброзной клеточной ткани, по периферии которого отмечается небольшая инфильтрация нейтрофилами. В фиброзной ткани в большом количестве капилляры и фибробластоподобные клетки.

При использовании для заживления раны “классической” марлевой повязки пропитанной раствором хлоргексидина площадь раны под повязкой составила 38 ± 6 мм². Снятие повязки вызывало травматизацию раны. Дно раны очищено. По периферии раны наблюдалась активная эпителизация, формирование грануляций и небольшое количество фибрина. Гистологически отмечается фрагмент фиброзной клеточной ткани с наличием фибробластоподобных клеток, групп гемосидерофагов, мелких очагов лимфоидной инфильтрации с примесью плазмоцитов. Выраженный ангиогенез. По периферии отмечается наличие грануляционной ткани с нитями фибрина, формированием капилляров и инфильтрацией макрофагами.

Проведенные исследования продемонстрировали, что композитные ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ZnO мембраны по сравнению с классической марлевой повязкой, пропитанной раствором антибактериального агента, обеспечивают лучшие условия для регенерации тканей в зоне повреждения. При этом наилучшей способностью восстанавливать кожные покровы в случае обширной раны обладают композитные ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ZnO мембраны, содержащие от 5 до 10 масс % ПВП. Это обстоятельство может быть обусловлено возможностью этого типа мембран сохранять структурную целостность при длительной выдержке в модельных жидкостях, имитирующих пребывание мембраны в ране и при этом обеспечивать необходимый транспорт наночастиц ZnO в зону контаминации для подавления паталогической микрофлоры. Обладая такими свойствами мембраны этого типа позволяют сохранять оптимальную влажность раны, обеспечить хороший газообмен с внешней средой, высокую способность сорбировать раневой экссудат при низкой способности мембраны к адгезии к раневой поверхности, что обеспечивает оптимальные условия для заживления.

В настоящий момент опытные образцы разработанных антибактериальных мембран переданы для проведения ограниченных клинических исследований на кафедру “Госпитальной хирургии с курсом сердечно-сосудистой хирургии” ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России.

Список литературы

1. Naskar, A.; Kim, K. Recent Advances in Nanomaterial-Based Wound-Healing Therapeutics // *Pharmaceutics*, 2020 – 499 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90159.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

П.М. ТЮБАЕВА^{1,2}, А.А. ОЛЬХОВ^{1,2}, А.А. ПОПОВ^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова»

² ФГБУН «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН

E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

Создание современных композиционных волокнистых материалов с ценными функциональными свойствами на основе биоразлагаемых полимеров и модифицирующих добавок позволит не только решить экологические проблемы и снизить загрязнение окружающей среды, но и разработать новые подходы к созданию инновационных материалов для регенеративной медицины [1-2].

Целью работы является исследование нового класса волокнистых материалов на основе биополимеров и модифицирующих добавок для регенеративной медицины. В работе рассмотрен метод модификации волокнистых композиционных материалов на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), полученных методом электроформования, за счет использования молекулярных комплексов гемина [3]. Строение новых материалов исследовано такими методами, как оптическая и сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, метод электронного парамагнитного резонанса, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Микрофотографии поверхности образцов нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ приведена на рисунке 1.

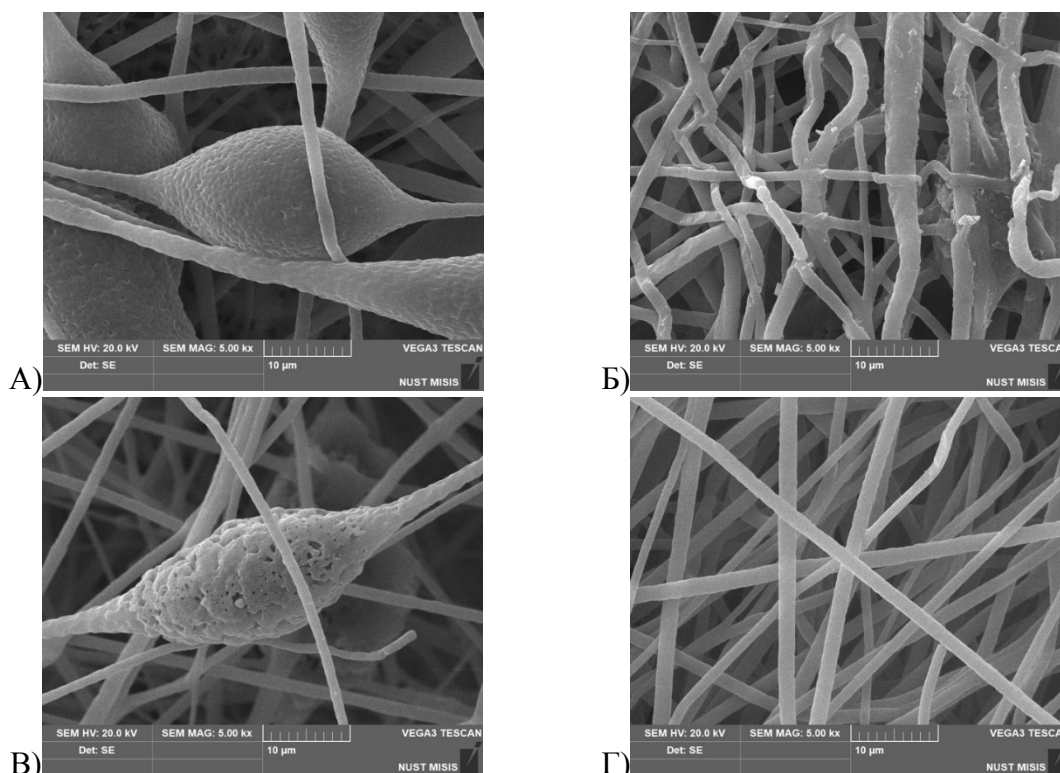


Рисунок 1 - Микрофотографии поверхности образцов нетканых материалов на основе ПГБ с различным содержанием гемина: а) 0%; б) 1%; в) 3%; г) 5%.

В ходе работы было установлено, что введение 1-5% мас. гемина оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру, морфологию и свойства волокон на основе ПГБ. Введение даже малых концентраций металлосодержащей добавки оказывает значительное влияние на формовочные свойства раствора, что позволяет получить более равномерные волокна с меньшим числом дефектов.

Таблица 1 – Характеристики морфологии нетканых материалов на основе ПГБ с различным содержанием гемина

Тип образца	Плотность, г/см ³ Δ ±0,01 г/см ³	Средний диаметр волокна, мкм Δ ±0,04 мкм	Размер пор, мкм
ПГБ с 0% масс. гемина	0,30	3,50	15±10
ПГБ с 1% масс. гемина	0,20	2,06	109±10
ПГБ с 3% масс. гемина	0,20	1,77	83±10
ПГБ с 5% масс. гемина	0,17	1,77	52±10

ПГБ представляет собой полукристаллический полимер, кристаллиты которого склонны укладываться в ламели. При достаточном времени и оптимальных условиях повторной холодной кристаллизации возможно образование регулярных кристаллических структур [4]. Рост концентрации гемина приводит к уменьшению доли кристаллической фазы на 8-10%, что соответствует уменьшению плотности аморфной фазы на 15-70% соответственно.

Добавление гемина приводит к улучшению прочностных характеристик материала: относительное удлинение при разрыве увеличивается в 1,5 раза, а предел прочности при

растяжении увеличивается в 3 раза, таблица 2. Данный эффект может быть обусловлен, как улучшением морфологии нетканого материала и отдельных волокон, так и улучшением организации надмолекулярной структуры полимера за счет роли гемина в процессе кристаллизации на этапе электроформования волокон.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики нетканых материалов на основе ПГБ с различным содержанием гемина

Тип образца	Прочность при разрыве, МПа $\Delta \pm 0,02$ МПа	Относительное удлинение, % $\Delta \pm 0,2$ %
ПГБ с 0% масс. гемина	1,7	3,6
ПГБ с 1% масс. гемина	0,7	4,7
ПГБ с 3% масс. гемина	1,9	4,7
ПГБ с 5% масс. гемина	5,5	6,1

Кроме того, подтверждена высокая антимикробная активность геминсодержащих композиционных материалов в отношении *E. coli* и *S. Aureus*. Данные материалы могут найти применение в изделиях для регенеративной медицины в виду их высокой биосовместимости, а также улучшенных эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена при поддержке РФФ проект № 22-73-0038.

Список литературы

1. Almaguer-Flores A., Silva-Bermúdez P., Rodi S.E. Nanostructured Biomaterials for Regenerative Medicine. In Nanostructured Biomaterials for Regenerative Medicine. // Woodhead Publishing: Cambridge, England – 2020. – С. 81–137.
2. Chifiriuc M.C., Ficaí A., Grumezescu A.M., Ditu L.M., Popa M., Iordache C., Lazar V. Soft tissue engineering and microbial infections: Challenges and perspectives. Nanobiomaterials Soft Tissue Eng. Appl. // Nanobiomaterials – 2016 – С. 1–29.
3. Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications. // Chem. Rev. – 119 (8), 2019 – С. 5298–5415.
4. Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I. Treatise on Solid State Chemistry, crystalline and noncrystalline solids, 3rd ed.; Plenum Press, New York – 1976. – С. 497–498.

DEVELOPMENT OF CHITOSAN NANOPARTICLES FOR ANTI-CANCER DRUG DELIVERY SYSTEMS

L.A. FATKULLINA¹, M.E. SHMELEV², V.E. SILANT'EV², V.V. KUMEIKO²

¹ Almazov National Medical Research Centre

² Far Eastern Federal University

E-mail: larisafatkullina335@gmail.com

Nanoparticles are a group of substances ranging in size from 1 to 1000 nm which offer suitable means of time-controlled or site-specific drug and bioactive agent delivery [1].

Polysaccharides are a sizable class of hydrophilic polymers with natural origin and biocompatibility that are frequently used in nanotechnology. This is mainly because they have beneficial characteristics in biological systems, such as biodegradability, biocompatibility, and low toxicity [2]. Chitosan (a derivative of the natural polymer chitin) is widely used polysaccharide. The major drawbacks affecting efficiency of chitosan include its insolubility at physiological pH and the

deficient release of the cargo in the cytosol [3]. And the goal of our study was to optimize the technology for obtaining chitosan nanoparticles under physiological conditions. The nanoparticles were produced by ionotropic gel formation using the sol-gel transition of chitosan polymers in the presence of a polyanionic crosslinking agent.

We studied the aggregation of chitosan particles in different buffers at different pH. The samples were examined using an atomic force microscope (AFM bioscope resolve, Bruker, USA). In Figure 1, we see that the aggregation of chitosan strongly increases depending on pH. Particles dissolved in PBS form small aggregates, and we did not see particles smaller than one micron. And in the borate buffer we see the formation of stable large clusters of aggregates, which do not decrease even after treatment with ultrasound.

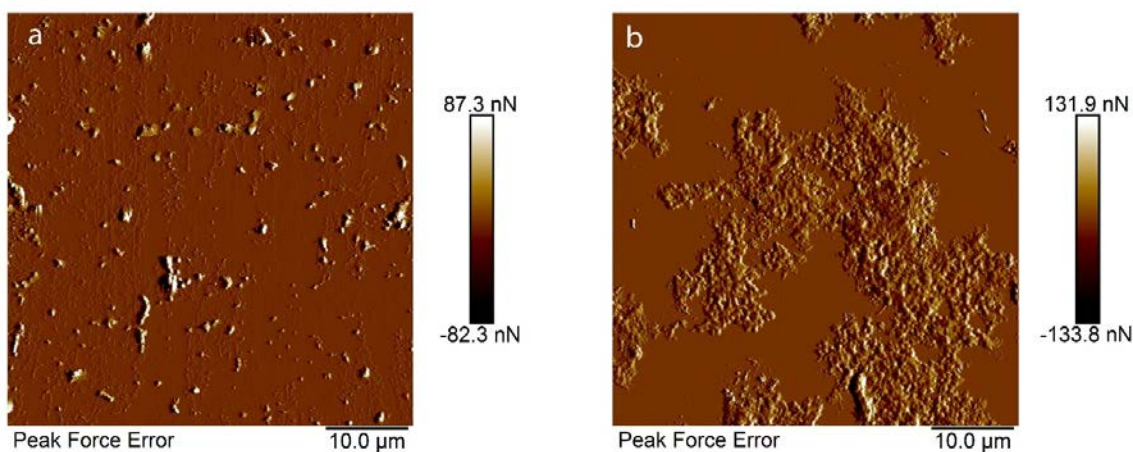


Figure 1 - Study of the aggregation of chitosan particles in different buffers by atomic force microscopy. a- phosphate-buffered saline (pH-7.4). b- borate buffered saline (pH-8.01)

The most optimal buffer for our purposes was 25 mM MES [2-(N-morpholino) ethane sulfonic acid], pH 6.3 buffer, in which we recorded minimal aggregation of chitosan and the formation of stable nanoparticles about 100-200 nanometers in size (Figure 2). The obtained nanoparticles were also modified by sorption with BSA and treatment with ultrasound, which significantly reduces the aggregation of nanoparticles.

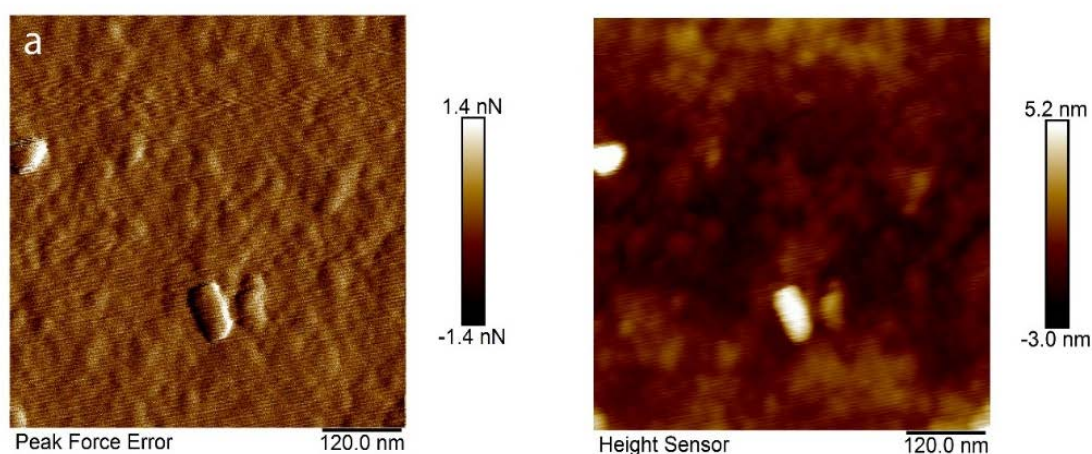


Figure 2 – A size study of chitosan nanoparticles by AFM in 2-(N-morpholino) ethane sulfonic acid (25 mM MES buffer pH-6.3)

The nanoparticle size was investigated using a ZEISS Sigma scanning electron microscope (ZEISS, Germany). The samples were prepared using the critical point drying technique. In Figure 3, we observe the formation of stable nanoparticles with sizes in the range of 100-200 nanometers under optimized conditions, which corresponds to the AFM results.

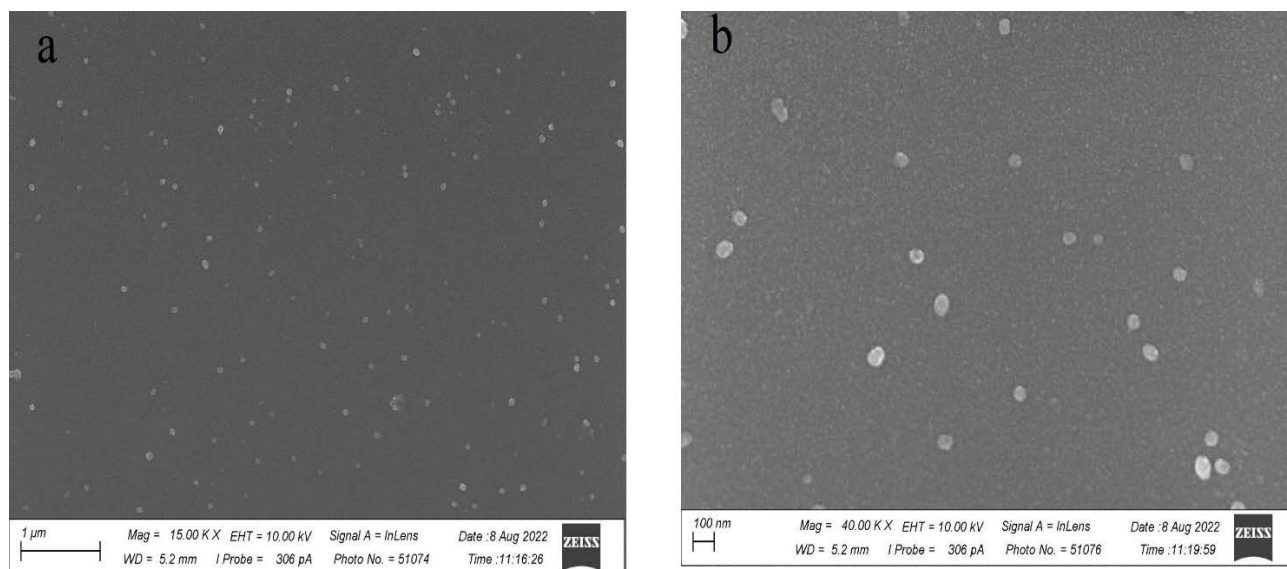


Figure 3 – SEM image of the nanoparticle at 15,000x (a) and 40 000x (b) magnification

The loading of drugs into chitosan NPs systems was performed by incorporation, i.e., during particle preparation. We chose etoposide as the drug, it inhibits DNA topoisomerase II, thereby inhibiting DNA re-ligation. This causes critical errors in DNA synthesis at the premitotic stage of cell division and can lead to apoptosis of the cancer cell [4].

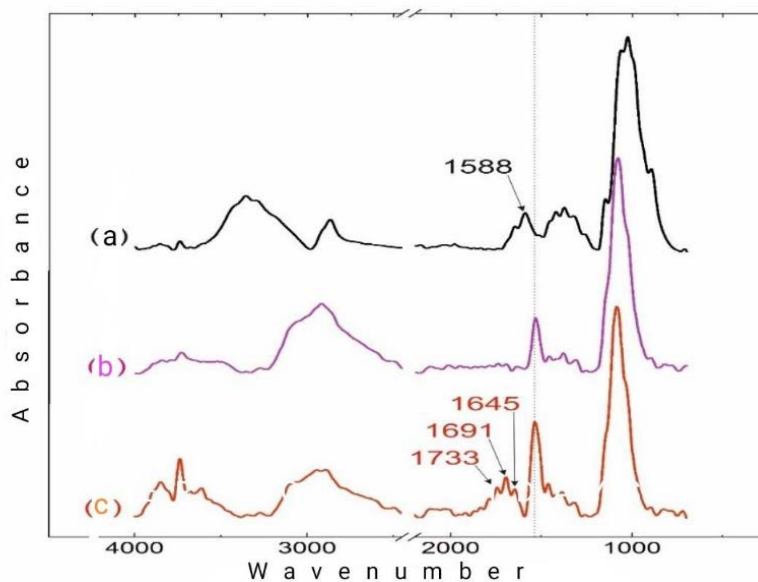


Figure 4 – IR spectra of the original chitosan powder (a), chitosan nanoparticles without the addition of additional substances (b) and with the addition of etoposide (c). The dotted line shows the $\delta(N-H)$ band position of the polysaccharide after nanoparticle formation

Based on the obtained infrared spectroscopy data, we can assume that etoposide is incorporated into the mesh structure of polysaccharide nanoparticles, but the electrostatic interactions of its functional groups with NH₃⁺ are virtually absent and binding occurs by a different mechanism.

According to our data, the obtained chitosan nanoparticles can be used for drug delivery in cancer treatment and are considered promising materials for biomedical applications.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project # 0657-2020-0004).

Literature list

1. Wu, J. The Enhanced Permeability and Retention (EPR) Effect: The Significance of the Concept and Methods to Enhance Its Application // J. Pers. Med.– 2021.– V.11.– P. 771.
2. Seidi F, Jenjob R, Phakkeeree T, Crespy D. Saccharides, oligosaccharides, and polysaccharides nanoparticles for biomedical applications // J Control Release. – 2018.– V. 284.– P. 188-212.
3. Fernandez-Megia, E., Novoa-Carballal, R., Quiñoá, E., & Riguera, R. Conjugation of Bioactive Ligands to PEG-Grafted Chitosan at the Distal End of PEG // Biomacromolecules. – 2007.– V.8.–P. 833–842.
4. Kluska M, Woźniak K. Natural Polyphenols as Modulators of Etoposide Anti-Cancer Activity // Int J Mol Sci.– 2021. – V.22.– P.6602.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТКАНЕВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ТРОФИЧЕСКИХ И ДИАБЕТИЧЕСКИХ ПОРАЖЕНИЙ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ

В.Э. ФЕТИСОВА, А.Ю. ТЕТЕРИНА, В.С. КОМЛЕВ

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

E-mail: victoria.phetisova@yandex.ru

В повседневной жизни каждый из нас регулярно попадает в ситуации, когда повреждаются кожные покровы. Это могут быть как механические повреждения (порезы, царапины), ожоги и обморожения, так и серьёзные заболевания (например, трофические язвы, вызванные сахарным диабетом). Зачастую для небольших механических травм кожных покровов лечение не требуется. Однако при существенных повреждениях, когда возникает непосредственная угроза жизни и здоровью человека, требуется использование материалов, которые могли бы заместить повреждённую поверхность.

Выбор материалов для замещения кожных покровов играет важную роль в лечении. «Золотым стандартом» для регенерации кожных покровов является пересадка кожи человека, однако она не всегда выполнима по причине отторжения материалов [1]. Альтернативным решением этой проблемы является создание матриц на основе полимеров. Предпочтение отдаётся полимерам растительного происхождения, поскольку они не могут быть переносчиками инфекций и аллергенов [2].

Для эффективного замещения кожных дефектов требуется модель, которая будет иметь возможность имитировать функции кожного покрова. По этой причине были созданы двухслойные эквиваленты с пористым нижним слоем и плёночным верхним. Такой материал будет имитировать функции эпидермиса и дермы за счёт своего строения: пористый слой будет обеспечивать водопоглощение и активное прорастание сосудов ткани реципиента, а плёночный будет поддерживать температуру и выполнять защитную функцию [3].

В некоторых случаях для эффективного лечения дефектов требуется точечное применение антибактериальных препаратов в месте лечения [4]. Их применение обусловлено тем, что регенеративные ресурсы организма не очень высоки и высока вероятность заражения раны. Стоит отметить, что применение антибактериальных препаратов зачастую приводит к выработке резистентности у микроорганизмов, что усложняет подбор лекарственных средств. Альтернативой антибактериальным препаратам являются парабены, поскольку не вызывают такого эффекта и так же хорошо справляются с микроорганизмами.

В данной работе для создания искусственных эквивалентов был использован полисахарид растительного происхождения – альгинат натрия. Функционализация была проведена метилпарабеном и пропилпарабеном в концентрациях от 0,01 до 0,1 мг/мл.

Схема изготовления материалов представлена на рис. 1. Образцы получали на основе 2%-го водного раствора альгината натрия. К раствору альгината натрия по капельно добавлялся додецилсульфат натрия (ПАВ) и метил- или пропилпарабен при активном перемешивании верхнеприводной мешалкой. Из смеси формировали образцы и поэтапно замораживали, этапы заморозки отображены в схеме. После заморозки образцы лиофильно высушивали и сшивали. Сшивка происходила в сшивающем водно-спиртовом растворе 10% масс. хлорида бария с соотношением воды к спирту 70:30. Далее образцы промывались дистиллированной водой, ещё раз лиофильно высушивались, после чего на пористую структуру наносили тонкий слой 2%-го раствора альгината натрия для получения двухслойного эквивалента. Материал высушивали при +37 °С, производили сшивку плёночного слоя в сшивающем растворе и отмывку остатков спирта и соли, после чего лиофильно высушивали.



Рисунок 1 – Схема изготовления двухслойных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия с включением парабенов

Перед формированием матриц из гелей на основе альгината натрия, ПАВ и парабенов были отобраны пробы и измерены их вязкости с помощью ротационного вискозиметра «Brookfield Ametek» при 20°C, а также измерялась вязкость геля 2% раствора альгината натрия. Результаты измерений приведены в таблице 1. Изменение вязкостей гелей от введения парабенов укладывалось в пределы погрешностей, поскольку количество введённого раствора парабенов было мало.

Микроструктура изготовленных матриц была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA II (Чехия), используя датчик SE (10–20 кВт).

Выявлено, что матриксы имеют пористую структуру с тонкими стенками в 2-3 мкм. Размеры пор варьируются от 150 до 350 мкм, а пористость тканевых эквивалентов составляет от 95 до 98%. Результаты исследований для каждого состава представлены в таблице 1.

Прочностные характеристики материалов каждого состава были исследованы на испытательной машине Instron ElectroPuls E3000 (США) при скорости нагружения 1,0 мм/мин, с использованием 3 образцов гантелеобразной формы для каждой серии. Результаты данных исследований приведены в таблице 1. Исходя из полученных данных, был сделан вывод, что введение метилпарабена и пропилпарабена в гель на основе альгината натрия несущественно ухудшает прочностные характеристики материалов.

Таблица 1 – Характеристики матриксов на основе альгината натрия с введением парабенов в состав материалов

	Вязкость геля, МПа*сек	Размер пор, мкм	Пористость, %	Прочность на разрыв, МПа
Альгинат натрия	2210 ± 150	250 ± 100	98 ± 1	5,0 ± 0,2
0,01 мг/мл метилпарабена	2150 ± 150	230 ± 100	97 ± 1	4,9 ± 0,2
0,1 мг/мл метилпарабена	2200 ± 150	220 ± 100	95 ± 1	4,8 ± 0,2
0,01 мг/мл пропилпарабена	2160 ± 150	240 ± 100	96 ± 1	5,0 ± 0,2
0,1 мг/мл пропилпарабена	2210 ± 150	250 ± 100	95 ± 1	4,9 ± 0,2

После исследования физико-химических характеристик была проведена оценка антибактериальной активности полученных материалов. Исследование проводилось на двух бактериальных линиях – Rosetta (рисунок 4А) и Mach1 (рисунок 4Б). На обеих фотографиях образцы, находящиеся на левой стороне чашки Петри, являются материалами с включением метилпарабена, а на правой – пропилпарабена. Числа означают концентрацию парабенов в материале: 1 - 0,01 мг/мл; 3 - 0,03 мг/мл; 5 - 0,05 мг/мл; 7 - 0,07 мг/мл; 10 - 0,1 мг/мл. Выявлено, что бактериостатический эффект проявляется в материалах с концентрациями парабенов от 0,05 мг/мл.

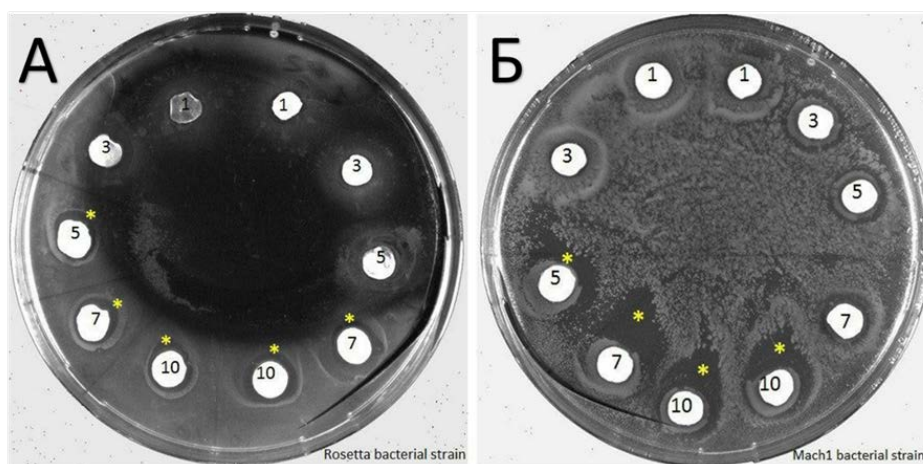


Рисунок 2 – Оценка бактериостатического эффекта материалов с введением парабенов. А – на бактериальной линии Rosetta; Б – на бактериальной линии Mach1. В левой части каждой чашки Петри находятся материалы с метилпарабеном, в правой – с пропилпарабеном

Исходя из полученных данных, был сделан вывод о целесообразности использования материалов на основе альгината натрия с введением парабенов для замещения кожных покровов. В дальнейшем будут произведены исследования по кинетике деградации в буферном растворе, имитирующем плазму крови, таких материалов и оценка токсичности таких материалов для организма человека.

Список литературы

1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 304 с.
2. Peng H.T. Hemostatic agents for prehospital hemorrhage control: a narrative review // *Military Medical Research.*– 2020.– Т. 7. - № 1. – С. 1-18.
3. Solovieva E. V., Teterina A. Y., Klein O. I., Komlev V. S., Alekseev A. A., & Panteleyev A. A. Sodium alginate-based composites as a collagen substitute for skin bioengineering // *Biomedical Materials.* – 2020. – Т. 16. - №1. – С. 015002.
4. Кузнецова Т.А., Беседнова Н.Н., Усов В.В., Андрюков Б.Г. Биосовместимые и биодеградируемые раневые покрытия на основе полисахаридов из морских водорослей (обзор литературы) // *Вестник хирургии имени И.И. Грекова.* – 2020. – Т. 179. - №4. – С. 109-115.

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ СОСУДИСТЫЙ ПРОТЕЗ МАЛОГО ДИАМЕТРА С АТРОМБОГЕННЫМ И ПРОТИВОМИКРОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ: РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТИРОВАНИЯ IN VITRO

М.Ю.ХАНОВА, Л.В.АНТОНОВА, Е.О.КРИВКИНА, Л.С.БАРБАРАШ

Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-
сосудистых заболеваний, Кемерово, Россия

E-mail: khanovam@gmail.com

Введение. Одним из направлений тканевой сосудистой инженерии является разработка сосудистых протезов с высокопористой структурой из биодеградируемых полимеров [1]. Подобная структура привлекательна для формирования новообразованной сосудистой ткани, однако способна провоцировать тромбообразование и является удобной площадкой для микробного обсеменения. Решением может стать введение непосредственно в структуру протеза антибактериального препарата – катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ) до момента формирования бактериальной биопленки. Из-за физического воздействия КПАВ на мембрану микроорганизмов, у них не развивается устойчивость, что делает их перспективными соединениями с антимикробной эффективностью [2]. Для придания атромбогенных свойств поверхности сосудистых протезов возможно применение илопроста, способного на начальном этапе ингибировать адгезию, агрегацию и активацию тромбоцитов к полимерной поверхности [3].

Целью исследования является разработка способа формирования атромбогенного и противомикробного покрытия на поверхности PNBV/PCL сосудистых протезов, а также in vitro тестирование физико-механических свойств, гемосовместимости, PNBV/PCL адгезии и жизнеспособности эндотелиальных клеток.

Материалы и методы. Методом электроспиннинга изготовлены две разновидности полимерных трубчатых каркасов диаметром 4 мм: из 12 % раствора поли(ε-капролактона) (PCL) и из полимерной композиции 2 % раствор поли(3-гидроксибутирата-ко-3-

гидроксивалерата) (PHBV) и 12 % раствор поли(ϵ -капролактона) (PCL) в соотношении 1:2. В качестве растворителя использовали 1,1,1,3,3,3-гексафлуоро-2-пропанол. Электроспиннинг проводили на приборе Nanop-01A (MECC).

Гидрогелевое покрытие из 5 % поливинилпирролидона (PVP) на внутренней поверхности полимерного протеза формировали с помощью метода радиационной прививочной полимеризации с общей поглощенной дозой 15 кГр с использованием импульсного линейного ускорителя ИЛУ-10 с энергией пучка 5 МэВ 50 кВТ (ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН).

Лекарственное покрытие включало два вещества – илопрост (По) и катионный амфифил 1,5-Бис-(4-тетрадецил-1,4-дiazониабцикло[2.2.2]октан-1-ил)пентан тетрабромид (А), которые присоединялись к гидрогелевому покрытию посредством комплексообразования, в концентрации 0,2 мкг/мл и 0,25 мг/мл, соответственно.

Были выделены следующие группы образцов: в качестве немодифицированных контролей выступили образцы PCL и PHBV/PCL, в качестве групп сравнения образцы, полученные при промежуточном этапе прививки PVP – PCL/PVP и PHBV/PCL/PVP, также образцы, модифицированные илопростом и катионным амфифилом посредством комплексообразования с PVP – PCL/PVP/По/А и PHBV/PCL/PVP/По/А.

Качество прививки PVP оценивали методом ИК-спектроскопии в спектральной области 4000-500 см^{-1} на приборе Bruker Vertex 80v с приставкой ATR.

Скорость высвобождения илопроста из матриц с лекарственным покрытием была изучена методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Инфралюм-ФТ-08 (Люмекс). Спектр регистрировался в спектральном диапазоне 620-4000 см^{-1} при разрешении – 4 см^{-1} , число сканов – 64. Были исследованы образцы матриц, изъятых спустя 1, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 и 90 суток инкубирования в стерильном PBS при 37°C, а также аналиты по 1 мл.

С целью оценки присутствия амфифила в составе модифицированного полимерного матрикса по наличию Вг использовали метод электронно-зондового микроанализа, осуществленного с помощью энергодисперсионного спектрометра XFlash 4010 (Bruker), входящего в состав сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi).

Кинетику высвобождения катионного амфифила в фосфатный буфер оценивали путем анализа элюатов спустя 1, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 и 90 суток инкубирования в стерильном PBS при 37 °С матриц PHBV/PCL/PVP/По/А с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1100 (Agilent Technologies) с масс-селективным детектором.

Физико-механические свойства всех групп образцов проводили в условиях одноосного растяжения на универсальной испытательной машине серии Z (Zwick/Roell).

Оценка гемосовместимости включала исследования гемолиза эритроцитов, агрегации и адгезии тромбоцитов согласно стандарту ISO 10993.4.

Для определения влияния атромбогенного и антимикробного покрытия на адгезию и жизнеспособность эндотелиальных клеток *in vitro* использовали гибридную культуру Ea.hy 926. По истечению срока культивирования проводили прижизненное окрашивание ядерными красителями Hoechst 33342 и этидиум бромид и анализировали на инвертированном микроскопе Axio Observer Z1 (Carl Zeiss) в 5-ти случайных полях зрения.

Статистическая обработка проведена с помощью программы Graph Pad Prism.

Результаты

Результаты прививочной полимеризации полученные методом ИК-спектроскопии. Полученные данные показали постепенное увеличение содержания илопроста на поверхности матриц с максимумом на 20 сутки, затем наблюдалось плавное снижение и исчезновение сигнала спустя 90 суток.

Хромато-масс-спектрометрический анализ PHBV/PCL/PVP/По/А-образцов в PBS, в котором проводили экспозицию матриц, не выявил наличие катионного амфифила. С

учетом низкой растворимости катионного амфифила в воде, можно предположить, что амфифил в условиях проведения экспериментов, в фосфатный буфер не переходит. Для подтверждения данного предположения образец PNBV/PCL/PVP/По/А, выдержанный в фосфатном буфере 90 суток, был выдержан в 1 мл метилового спирта при 40°C в течение 6 часов. В анализе катионный амфифил отсутствовал. Таким образом, можно сделать вывод о том, что антибактериальный препарат на основе катионного амфифила остается на поверхности полимера на протяжении всего эксперимента.

Масс-спектрометрия. Электронно-зондовый микроанализ PNBV/PCL/PVP/По/А-матрицков, модифицированных катионным амфифилом, продемонстрировал наличие Br, что подтвердило присутствие в их составе амфифила. Аморфный катионный амфифил, не присоединенный к поверхности матрицков, имел характерный пик Br на 1,5 keV и менее выраженный на 12 keV. Также выявлено присутствие амфифила по наличию Br при хранении матрицков при -20°C и 5°C в течение суток, и после 6 месяцев хранения матрицков при -20°C.

Физико-механические исследования. В качестве контроля была использована интактная сонная артерия овцы, так как на этой модели запланировано проведение преклинических испытаний. Полимерные трубчатые каркасы характеризовались более высоким пределом прочности и относительным удлинением, а также большей жесткостью в сравнении с сонной артерией овцы, однако обладали допустимыми физико-механическими свойствами для применения в тканевой сосудистой инженерии ($p < 0,05$). Промежуточная модификация PVP с помощью ионизирующего излучения повлияла на физико-механические свойства полимерных матрицков. Так прививка PVP к PNBV/PCL-матрицкам привела к повышению Модуля Юнга в 1,9 раза ($p < 0,05$), на PCL-матрицках отразилась снижением в 1,6 раза предела прочности и повышением в 1,4 Модуль Юнга ($p < 0,05$). Модификация лекарственными препаратами не повлияла на прочностные характеристики матрицков, но снизила жесткость матрицков PNBV/PCL, приобретенную в процессе полимеризации с PVP. Таким образом, физико-механические свойства полимерных трубчатых каркасов модифицированные лекарственным покрытием претерпели незначительные изменения.

Гемосовместимость. Статистически значимые отличия агрегации тромбоцитов выявлены во всех группах исследуемых матрицков в сравнении с интактной обогащенной тромбоцитами плазмой ($p < 0,05$). Однако на этапе формирования лекарственного покрытия, агрегация тромбоцитов снизилась в 6-7 раз ($p < 0,05$), что вероятно связано с воздействием илопроста. Все группы матрицков показали допустимые 2 % гемолиза эритроцитов без межгрупповых различий. Модификация илопростом и катионным амфифилом снизила адгезию тромбоцитов для PNBV/PCL/PVP/По/А в 1,5 раза, для PCL/PVP/По/А в 1,3 раза, по сравнению с модификацией PVP соответствующих полимерных аналогов. Также наблюдалось снижение индекса деформации тромбоцитов в 1,5 раза ($p < 0,05$).

Адгезия и жизнеспособность. Применение PVP в качестве модифицирующего компонента как PCL-, так и PNBV/PCL-матрицков улучшило адгезию и жизнеспособность эндотелиальных клеток. Дальнейшее модифицирование матрицков лекарственными препаратами позволило получить функционально активную поверхность, препятствовавшую прикреплению эндотелиальных клеток. Общее количество адгезированных клеток на PNBV/PCL/PVP/По/А и PCL/PVP/По/А статистически значимо снизилось по сравнению с другими группами сравнения ($p < 0,05$). Однако малочисленные клетки, обнаруженные на матрицках с лекарственными препаратами, были 100 % жизнеспособными.

Выводы. Выбранный двухэтапный способ формирования лекарственного покрытия, посредством гидрогелиевого слоя из PVP, обеспечил эффективное присоединение илопроста и катионного амфифила к внутренней поверхности сосудистых протезов, а также не оказал критично значимого негативного воздействия на показатели гемосовместимости и физико-механические свойства.

Финансирование. Исследование поддержано грантом РФФИ №20-15-00075 «Разработка биodeградируемого сосудистого протеза малого диаметра с атромбогенным и противомикробным покрытием».

Список литературы

1. Dikici S., Claeysens, F., MacNeil S. Pre-Seeding of Simple Electrospun Scaffolds with a Combination of Endothelial Cells and Fibroblasts Strongly Promotes Angiogenesis // *Tissue Eng Regen Med.* – 2020. № 17. – С. 445–458.
2. Molchanova N., Hansen P.R., Franzyk H. Advances in development of antimicrobial peptidomimetics as potential drugs // *Molecules.* – 2017. № 22(9). – С. 1430.
3. Gąsecka A., Banaszkiwicz M., Nieuwland R., et al. Prostacyclin Analogues Inhibit Platelet Reactivity, Extracellular Vesicle Release and Thrombus Formation in Patients with Pulmonary Arterial Hypertension // *Journal of Clinical Medicine.* – 2021. № 10(5). – С. 1024.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ТРЕЙСЕРОВ НА РЕОЛОГИЮ БУРОВОГО РАСТВОРА НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ

В.В. ХМЕЛЬНИЦКИЙ¹, Х.С. АЛЬКАХТАНИ², В.А. СОЛОВЬЕВА¹

¹ ООО «Арамко Инновейшнз», Международный исследовательский центр Арамко в Москве. 119234 Москва., Ленинские горы, дом 1, строение 75В.

² ЕКСПЕК АРК, Сауди Арамко, 31311, Дахран, Саудовская Аравия, Почтовый ящик 18328,

E-mail: vladimir.khmelnitskiy@aramcoinnovations.com

Использование трейсеров - это эффективный инструмент для описания нефтяных скважин, который широко используется в нефтегазовой индустрии. Трейсеры добавляют к нагнетаемым флюидам, таким как вода или газ, для отслеживания движения жидкости или определения свойств резервуаров. После закачки отбирают пробы для анализа наличия и концентрации трейсеров в добываемых флюидах. Существует два подхода работы с трейсерами: в первом случае они вводятся в виде отдельных импульсов, во втором случае - в виде непрерывного потока. Технология использования трейсеров охватывает множество задач практического применения, они позволяют улучшить понимание путей движения подземных жидкостей и направлений потока; они позволяют определять межскважинные взаимосвязи и обнаруживать значительные неоднородности геологии ствола скважины. Получаемые с помощью трейсеров данные могут помочь в характеристике скважины и уменьшить неопределенности при ее моделировании. При добыче трейсеры могут помочь в определении эффективности повышения нефтеотдачи пластов. При бурении трейсеры позволяют определить глубину залегания бурового шлама.

Неопределенности при планировании бурения скважин могут существенно повлиять на нефтеотдачу, что особенно важно для горизонтальных стволов. Своевременная корректировка траектории бурения, исходя из геохимических особенностей пласта позволит оптимизировать размещение ствола скважины в наиболее продуктивной нефтеносной зоне. Для этого требуется соотнесение состава бурового шлама с глубиной его залегания в режиме реального времени. Данное исследование посвящено разработке новых флуоресцентных трейсеров для разметки шлама в процессе бурения скважин. Предложенные трейсеры позволят повысить точность и ускорить геонавигацию.

В данной работе представлен синтез и масштабирование получения флуоресцентных маркеров, в качестве которых использовалась комбинация флуоресцентных красителей и

адсорбирующих матриц. Было получено несколько классов трейсеров на основе различных матриц. За счет использования различных органических красителей полученные трейсеры демонстрировали специфичные длины волн излучения в УФ-свете (рис. 1). Дальнейшие исследования трейсеров включали этап подбора материалов и описание их свойств, также в работе определено влияние трейсеров на свойства бурового раствора на углеводородной основе РУО.

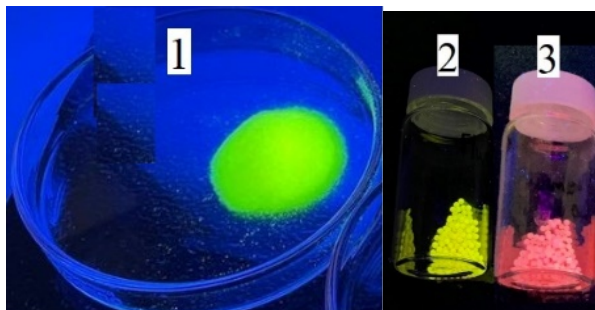


Рисунок 1 – Полученные флуоресцентные трейсеры: (1) - трейсеры на основе SiO₂, флуорофор - флуоресцеин, (2) трейсеры на основе суперабсорбирующего полимера, флуорофор - флуоресцеин, (3) трейсеры на основе суперабсорбирующего полимера, флуорофор – родамин-Б

На первом этапе были отобраны подходящие флуорофоры среди ряда органических красителей и пигментов, для каждой комбинации флуорофор-адсорбент была проведена оценка устойчивости в условиях, имитирующих скважинные. Для дальнейшей работы были отобрано две матрицы это суперабсорбирующий полимер (САП) и SiO₂ (силикагель), в качестве флуорофоров использовали Родамин-Б и Флуоресцеин. Трейсеры были протестированы при высокой температуре (90 °С) и высокой солености; проверены на устойчивость к воздействию органических растворителей (ТГФ, диэтиловый эфир, дизельное топливо) также были проведены тесты на старение в буровых растворах на водной и углеводородной основе. Эти тесты позволили выбрать стабильные комбинации матриц красителей для следующего этапа работы.

На втором этапе трейсеры были охарактеризованы с использованием флуореметрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа. С помощью флуореметрии были проведен сравнительный анализ длин волн эмиссии органических красителей и трейсеров, было обнаружено отсутствие влияния матрицы на длины волн эмиссии трейсеров. На ИК-спектрах были обнаружены характеристические сигналы как для органических красителей, так и для матриц-носителей. С помощью ТГА определили термическую стабильность полученных трейсеров. Трейсеры на основе САП продемонстрировали устойчивость к высокой температуре до 170 °С тогда как, трейсеры на основе SiO₂ показали еще лучшую термостойкость до 400 °С.

Третий этап включал определение влияния трейсеров на буровой раствор. Так как трейсеры являются добавкой к буровому раствору, мы провели оценку влияния трейсеров на реологию РУО согласно стандартам ISO 10414. Важно обеспечить, чтобы присутствие трейсеров в составе бурового раствора не прерывало ход бурения скважины, для этого необходимо чтобы трейсеры влияли на реологию бурового раствора сверх нормы стандартного отклонения. С этой целью трейсеры добавляли к РУО и оценивали изменение реологических параметров. Был выбран широкий диапазон концентраций (от 1 до 20% масс), для которого определяли пластическую вязкость, статическое и динамическое напряжение сдвига.

Было обнаружено, что добавление САП трейсеров в сухом виде не влияло на пластическую вязкость РУО во всем диапазоне концентраций (до 20% масс.). Набухшие в воде трейсеры на основе САП незначительно изменили пластическую вязкость до 20% и 45% при концентрации 5 массовых % и 20 массовых % соответственно. Наибольшее влияние на пластическую вязкость РУО оказали трейсеры с большой удельной поверхностью на основе SiO₂, для которых наблюдали увеличение пластической вязкости до 88% при максимальной загрузке 20 массовых %. (рис. 2).

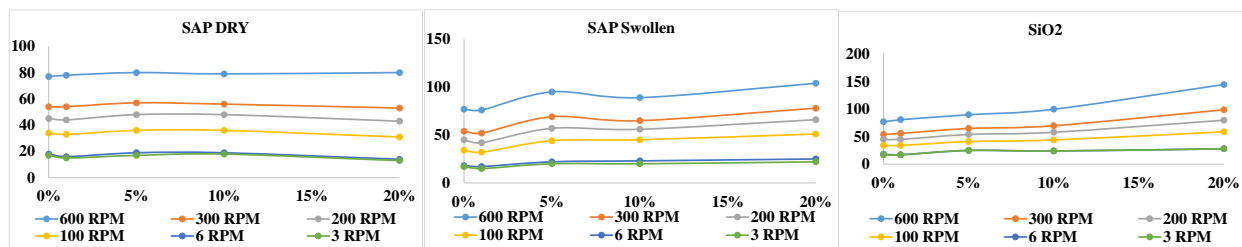


Рисунок 2 – Пластическая вязкость РУО с добавленными трейсерами

Кроме того, мы исследовали влияние трейсеров на тиксотропные свойства РУО. Тиксотропия отражает формирование внутренней структуры бурового раствора в присутствии добавок. Для этих исследований, мы проводили измерения статического напряжения сдвига при 49 °С после 10-секундной и 10-минутной экспозиции бурового раствора с трейсерами. Установлено, что трейсеры на основе сухого САП снижают оба параметра статического напряжения до 25%. САП, содержащие воду, оказывают наибольшее влияние на тиксотропию РУО и увеличивают статическое напряжение сдвига до 300% от исходного значения при максимальной загрузке 20 массовых %. Трейсеры на основе SiO₂ умеренно увеличивают статическое напряжение сдвига до 50 % от первоначального значения при максимальной загрузке 20 массовых % (рис. 3). Аналогичное поведение было обнаружено для динамического напряжения сдвига ДНС в присутствии трейсеров. ДНС представляет собой величину стабильности внутренней структуры РУО, и таким образом отвечает за шлам выносящие свойства бурового раствора (рис. 3).

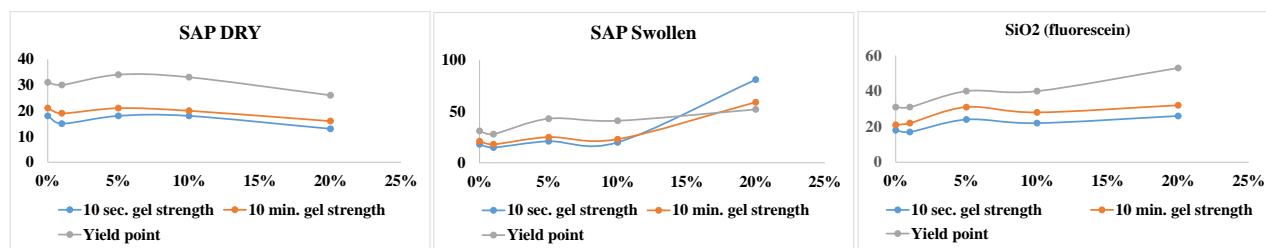


Рисунок 3 – Статическое и динамическое напряжение сдвига РУО с добавлением трейсеров

Таким образом, мы разработали новые высокостабильные в скважинных условиях флуоресцентные трейсеры на основе САП и SiO₂, с абсорбированными флуорофорами. Для полученных материалов была проведена комплексная характеристика физико-химических свойств. Предназначенные для маркировки бурового шлама трейсеры имеют различные длины волн флуоресцентного излучения, что позволяет проводить многоцветную маркировку. Поскольку введение меток предполагается проводить с буровым раствором, нами было исследовано влияние трейсеров на реологию РУО. Исследованные параметры включали пластическую вязкость, статическое и динамическое напряжение сдвига и предел текучести. Было определено, что наименьшее влияние на реологические свойства РУО оказывают трейсеры на основе сухих суперабсорбирующих полимеров, однако все разработанные нами маркирующие материалы также были пригодны для использования в

скважинных условиях и не оказывали влияния на реологию РУО сверх стандартного отклонения, определенного ISO.

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД КРУПНОСЕРИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНЫХ НАНОЛЕНТ

ЧАН ТУАН ХОАНГ¹, МУХАММАД АВАЙС АСЛАМ², ЕВГЕНИЯ ШЕРЕМЕТ¹, РАУЛЬ Д. РОДРИГЕС¹

Научный руководитель – Ph.D, профессор Е.С. Шеремет

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет

² Университет Леобена

E-mail: cungbinh9327@gmail.com

В последнее десятилетие было проведено множество исследований, связанных с графеновыми нанолентами из-за их огромного потенциала в области квантовой физики [1]. Однако в отношении нанолент из других двумерных материалов было проведено мало экспериментальных работ из-за отсутствия способов их синтеза. Чтобы полностью реализовать потенциал нанолент, методы их изготовления из двумерных материалов должны легко производиться в большом масштабе, обладать прямой и легкой интегрируемостью в устройства, иметь узкие размеры и контролируемый тип края. Наиболее широко используемыми методами являются химический синтез «снизу вверх» и литография «сверху вниз» [2–4]. Химический синтез нанолент предлагает точный контроль краев; однако каналы устройства страдают от проблем с просачиванием и высоким переходным сопротивлением [5]. Кроме того, синтез методом «снизу вверх» сосредоточен почти исключительно на графеновых нанолентах, и не подходит для работы с более сложными двумерными материалами или другими гетероструктурными нанолентами. Наоборот, методы, основанные на литографии, могут производить наноленты из различных двумерных материалов в больших масштабах. Однако эти подходы не обеспечивают прямого контроля над выравниванием нанолент относительно направления симметрии 2D-материала и вызывают загрязнение интерфейса, что ухудшает работу устройства [6].

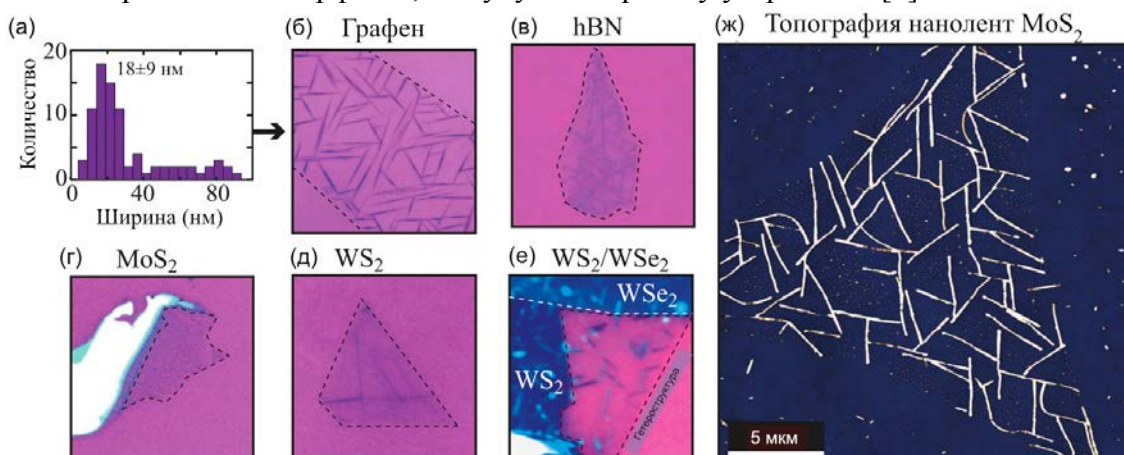


Рисунок 1 – (а) Распределение ширины графеновых нанолент на рисунке (б), (б) оптические картины графеновых нанолент, (в) нанолент hBN, (г) нанолент MoS₂, (д) нанолент WS₂, (е) гетероструктуры нанолент WS₂/WSe₂, (ж) Топография нанолент MoS₂

Здесь мы представляем универсальный подход для синтеза нанолент с высокой упорядоченностью, представляющих из себя «сети», из различных двумерных материалов. Опираясь на самособирающиеся и самовыравнивающиеся органические наноструктуры в

качестве защитного слоя, мы демонстрируем возможность контролировать кристаллографическое направление краев наноленты. Широкая применимость этого метода демонстрируется изготовлением полевых электрических транзисторов из MoS₂, WS₂, WSe₂ и графеновых нанолент (смотреть рисунок 1), которые по своей природе не страдают от переходного сопротивления и проблем с перколяцией сети. Полученные наноленты демонстрируют отличные оптические и электрические свойства, присущие их монокристаллической структуре. Электрические характеристики показывают высокую подвижность и очень большие токи для различных дихалькогенидов переходных металлов, несмотря на их экстремально маленькую ширину ($W < 20$ нм).

Также, мы исследуем возможность нанесения на края наноленты плазмонных частиц, прокладывая путь к разработке плазмонных сенсорных и оптоэлектронных устройств на основе нанолент.

Список литературы

1. Yagmurcukardes M, Peeters FM, Senger RT, Sahin H. Nanoribbons: From fundamentals to state-of-the-art applications. Applied Physics Reviews. 2016;3: 041302.
2. Houtsma RSK, de la Rie J, Stöhr M. Atomically precise graphene nanoribbons: interplay of structural and electronic properties. Chem Soc Rev. 2021;50: 6541–6568.
3. Jolly A, Miao D, Daigle M, Morin J-F. Emerging bottom-up strategies for the synthesis of graphene nanoribbons and related structures. Angew Chem Weinheim Bergstr Ger. 2020;132: 4652–4661.
4. Chen S, Kim S, Chen W, Yuan J, Bashir R, Lou J, et al. Monolayer MoS₂ Nanoribbon Transistors Fabricated by Scanning Probe Lithography. Nano Lett. 2019;19: 2092–2098.
5. Chen Z, Narita A, Müllen K. Graphene nanoribbons: On-surface synthesis and integration into electronic devices. Adv Mater. 2020;32: e2001893.
6. Zhou Y, Loh KP. Making patterns on graphene. Adv Mater. 2010;22: 3615–3620.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВОГО ЛАКА ОТ КОРРОЗИИ СТАЛИ Ст3

ЛЯНСИ ЧЭНЬ, И.Н. ШЕВЧЕНКО

Томский политехнический университет

E-mail: clx02121818@163.com

В настоящее время активно разрабатываются ингибиторы коррозии, в состав которых включают наночастицы металлов и их соединений. Наночастицы включают в состав полимерных покрытий, создают многослойные органо-неорганические покрытия, добавляют в состав жидких ингибиторов [1 – 4]. Наночастицы усиливают барьерные свойства ингибиторов, улучшают адгезионные свойства покрытия.

Ранее мы использовали оксиды металлов, полученные методом распылительной сушки в качестве добавок к растворам органических ингибиторов [5]. В настоящей работе мы провели апробацию полимерных покрытий, в состав которых включали наночастицы.

Целью данной работы является оценка защитных свойства ингибитора на основе наночастиц оксида цинка, полученных на установке Nano Spray Dryer B-90, и акрилового лака для защиты стали Ст3 от коррозии.

Готовили ингибитор и наносили его на поверхность стали двумя способами:

– смешивали акриловый лак (HUSKY) с наночастицами оксида цинка, используя ультразвуковую ванну (5 минут) и вихревой смеситель (2 минуты), затем наносили на поверхность металла и оставляли для испарения растворителя в течении 10 минут;

– на поверхность стали наносили водную суспензию оксида цинка, оставляли на 15 минут для испарения воды, а затем наносили лак и оставляли сушить образцы при комнатной температуре в течении 10 минут.

Концентрация частиц оксида цинка составляла 0.15 % масс.

Испытания покрытий проводили методами гравиметрии (концентрированная кислота) и потенциометрии (разбавленные электролиты). Для оценки эффективности ингибитора коррозионные испытания проводили для стали без ингибитора и металла, покрытого лаком, не содержащим наночастицы.

Потерю массы стальных образцов измеряли в среде $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 2:3:5$ (об.%) через равные промежутки времени, рисунок 1. Покрытие лаком закономерно приводит к усилению коррозионной защиты. Добавление наночастиц оксида цинка увеличивает степень защиты, при этом способ с последовательным нанесением компонентов ингибитора более предпочтителен. Видимо, предварительное нанесение наночастиц оксида на поверхность позволяет сформировать менее дефектный приповерхностный слой и улучшить адгезию акрилового лака к поверхности стали. В пользу этого предположения свидетельствует воспроизводимость результатов между тремя параллельными опытами, которая отражена доверительным интервалом, рисунок 1. Видно, что его величина в среднем в 5,2 раза меньше, чем для стали с лаком без наночастиц.

Коррозионные диаграммы регистрировали в трех средах: кислой (0,1 М HCl), нейтральной (3,5 % NaCl) и щелочной (0,1 М NaOH) на потенциостате CorrTest CS310. Потенциодинамические кривые представлены на рисунке 2, а параметры коррозии в таблице 1.

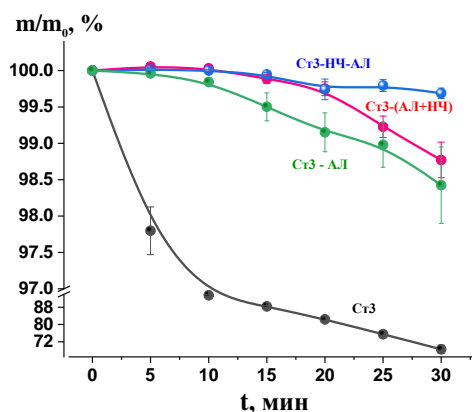


Рисунок 1 – Изменение массы Ст 3 с ингибиторами в смеси $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=2:3:5$

В растворе 0.1 М соляной кислоты наблюдается смещение потенциалов коррозии при нанесении акрилового лака на поверхность стали в область более электроотрицательных значений. Судя по значениям потенциала, лак делает сталь менее коррозионно-устойчивой.

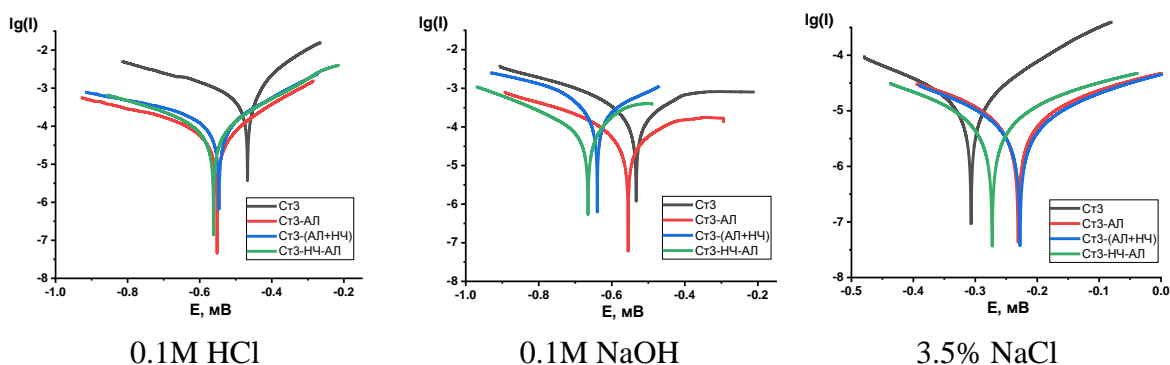


Рисунок 2 – Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст3, обработанной ингибитором в различных средах

Однако, исходя из значений токов и скоростей коррозии, лак позволяет существенно усилить коррозионную защиту. При этом добавление оксида цинка в лак не приводит к дальнейшему снижению токов коррозии. Разные способы нанесения ингибитора незначительно сказываются на результатах эксперимента.

В растворе 0.1 М гидроксида натрия также наблюдается смещение потенциалов коррозии при нанесении акрилового лака на поверхность стали в область более электроотрицательных значений. Как и в случае кислой среды, исходя из значений потенциалов, можно сделать вывод, что лак делает сталь менее коррозионно-устойчивой. Но при анализе значений токов и скоростей коррозии видно, что лак позволяет существенно усилить коррозионную защиту. При этом добавление оксида цинка в лак приводит к увеличению скорости коррозии металла при использовании первой методики по сравнению с чистым лаком. Использование второй методики нанесения ингибитора позволяет добиться снижения скорости коррозии на 100 мкА, однако полученное значение оказывается выше, чем при использовании чистого лака.

Таблица 1 – Параметры коррозии стали Ст3 в трех растворах, измеренные в режиме потенциодинамических испытаний

Параметр	Ст3			Ст3-АЛ			Ст3-(АЛ+НЧ)			Ст3-НЧ-АЛ		
	HCl	NaOH	NaCl	HCl	NaOH	NaCl	HCl	NaOH	NaCl	HCl	NaOH	NaCl
$I_{кор}$, мкА	536	418	14,0	83,7	200	14,1	111,5	1481	13,4	86,7	309	17,0
$v_{корр}$, мм/см ²	5,795	4,895	0,174	2,125	1,605	0,166	1,202	10,26	0,157	1,131	2,44	0,197
$-E_{кор}$, мВ	0,465	0,629	0,321	0,551	0,573	0,163	0,507	0,762	0,264	539	0,607	0,275

В растворе 3.5% хлорида натрия наблюдается смещение потенциалов коррозии в область более электроположительных значений для всех покрытий. Исходя из полученных значений потенциалов, лак делает сталь более коррозионно-устойчивой.

Однако, полученные значения токов коррозии демонстрируют отсутствие антикоррозионного эффекта от ингибитора в нейтральной среде. Это, вероятно, связано с тем, что в данной среде коррозия протекает медленно и влияние ингибитора не очень заметно.

Исходя из полученных результатов в рамках работы, можно сделать заключение, что акриловый лак с добавлением частиц оксида цинка может быть рекомендован в качестве ингибитора для эксплуатации в разбавленных растворах сильных электролитов.

Благодарности

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Lei Y., Qiu Z., Tan N., Du H., Li D., Liu J., Liu T., Zhang W., Chang X. Polyaniline/CeO₂ nanocomposites as corrosion inhibitors for improving the corrosive performance of epoxy coating on carbon steel in 3.5% NaCl solution // Progress in Organic Coatings. – 2020. – V.139.
2. Mekeridis E.D., Kartsonakis I.A, Kordas G.C. Multilayer organic–inorganic coating incorporating TiO₂ nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-T3 // Progress in Organic Coatings – 2012. – V.73. – P.142-148.
3. Jain P., Patidar B., Bhawsar J. Potential of Nanoparticles as a Corrosion Inhibitor: A Review // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. – 2020. Vol. 6. No. 2.
4. Aboorvakani R., Kennady-Vethanathan C.J., Madhu K.U. Influence of Zn concentration on zinc oxide nanoparticles and their anti-corrosion property // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 834.

5. Лямина Г.В., Шевченко И.Н., Данилова Т.В. Разработка ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка для сталей в кислых средах. Бутлеровские сообщения. – 2022. Т.71. №7. С.20-28.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПТФЭ И ВДФ-ТеФЭ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ПОЛОСТИ РТА

У.В. ЧЕРНОВА, Е.Н. БОЛЬБАСОВ

Томский политехнический университет

E-mail: chernova489@gmail.com

В современной хирургической практике заживление ран слизистой оболочки полости рта является актуальной проблемой. Несмотря на то, что она обладает высоким регенераторным потенциалом [1, 2] незакрытые раневые дефекты данной локализации подвержены повторному инфицированию и травматизации, вследствие чего происходят рубцевание, образование свищей и гипоплазия нижней трети лица [3, 4]. Актуальным является разработка и введение в практику новых материалов для закрытия открытых раневых дефектов слизистой оболочки полости рта, которые могли бы предотвратить развитие послеоперационных осложнений.

В настоящем исследовании было проведено сравнение физико-химических и медико-биологических свойств параэлектрических мембран из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и пьезоэлектрических мембран из сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (ВДФ-ТеФЭ), сформированных методом электроспиннинга в качестве мембран для закрытия дефектов слизистой оболочки ротовой полости.

Для изготовления ПТФЭ мембран использовали прядильные растворы, полученные смешиванием водного раствора поливинилового спирта с водной суспензией ПТФЭ, для приготовления ВДФ-ТеФЭ мембраны готовился 6% мас. раствор сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом в смесевом растворителе. При помощи установки для электроспиннинга осуществлялось формирование композитных мембран на вращающийся сборочный коллектор. После этого в муфельной печи проводилась закалка мембраны из политетрафторэтилена путем ее нагревания до 330 °С, выдерживания при температуре 330 °С в течение 10 минут и последующего охлаждения до комнатной температуры и кристаллизация ВДФ-ТеФЭ мембраны при температуре 100 °С в течение 12 часов.

Были проведены физико-химические исследования, а именно: определение морфологии поверхности, рентгеноструктурный анализ и измерение краевого угла смачивания. Анализ СЭМ-изображений поверхности позволяет сказать, что режимы формирования мембран подобраны оптимально: переплетающиеся между собой волокна мембран формируют структуру с открытой взаимосвязанной пористостью, характер распределения полимерных волокон по диаметру у полимерных мембран обоих типов нормальный. На рентгенограмме видно, что мембраны, изготовленные из ПТФЭ, проявляют параэлектрические свойства, а мембраны, изготовленные из ВДФ-ТеФЭ, – пьезоэлектрические свойства. Поверхность мембран не смачивается водой и проявляет гидрофобные свойства.

Для определения медико-биологических свойств был выполнен тест на цитотоксичность, а также изучено влияние полученных полимерных мембран на регенерацию слизистой оболочки полости рта белых крыс линии Wistar. Изучение влияния полимеров на жизнеспособность фибробластов показало, что полимеры не содержат значимых количеств

водорастворимых токсичных веществ и компонентов. Использование полимерных мембран для закрытия раневых дефектов ускоряет процесс регенерации и снижает выраженность воспалительной реакции по сравнению с методикой лечения, когда раневой дефект остается открытым. Особенно это было выражено в группе, где использовалась мембрана с пьезоэлектрическими свойствами, изготовленная из ВДФ-ТеФЭ. В этой группе происходила более быстрая смена клеток воспалительной инфильтрации на клетки регенерации, а также в меньшей степени была выражена рубцовая деформация новообразованных тканей.

Таким образом, использование фторсодержащих полимерных мембран для закрытия раневых дефектов слизистой оболочки полости рта ускоряет процесс регенерации и снижает выраженность воспалительной реакции по сравнению с лечением, когда раневой дефект остается открытым. Мембрана, проявляющая пьезоэлектрические свойства, более эффективна.

Список литературы

1. Chemical Regeneration of Wound Defects: Relevance to the Canine Palatal Mucosa and Cell Cycle Up-Regulation in Human Gingival Fibroblasts / K. Lee [et al.] // *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. – 2019. – № 16. – P. 675–684.
2. Sculean A., Gruber R., Bosshardt D.D. // *Journal of Clinical Periodontology*. – 2014. – № 41. – P. 6–22.
3. Collagen membrane: A new concept in surgical management for mucosal defect in oral sub mucous fibrosis / S. Kumar [et al.] // *Asian Journal of Medical Sciences*. – 2021. – № 12. – P. 71–75.
4. Singer A. J. Healing Mechanisms in Cutaneous Wounds: Tipping the Balance / A.J. Singer // *Tissue Engineering Part B: Reviews*. – 2022.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ (Zr,Hf,Nb,Ti)C

ВАН Д.¹, ШЭНЬ Ю.¹, Е.С.ДЕДОВА^{1,2}, С.П.БУЯКОВА^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: SN2406@bk.ru

Многокомпонентная керамика, стабилизированная энтропией, является перспективным классом развивающихся материалов со свойствами, превосходящими обычную керамику. Особенно привлекает внимание многокомпонентная керамика на основе карбидов. Композиты обладают превосходными механическими, окислительными, коррозионными и износостойкими свойствами. Однако основными недостатками многокомпонентной керамики на основе тугоплавких карбидов и боридов является сложность спекаемости и низкая вязкость разрушения. Одним из подходов, позволяющих решить выделенные проблемы, может стать применение механической активации поверхности порошковых систем для улучшения процесса спекания и введение второй фазы с более высоким/более низким модулем упругости для повышения вязкости разрушения.

Целью данной работы является исследование влияния вторичной фазы (МУНТ и *h*-BN) на структурно-фазовое состояние и механические свойства многокомпонентных керамических твердых растворов (Zr,Hf,Nb,Ti)C.

Материалами для исследований служила керамика (Zr,Hf,Nb,Ti)C с 5 мас.% МУНТ и различным содержанием *h*-BN 0,5, 1, 3 и 5 мас.%. Керамические материалы были получены

горячим прессованием порошковых смесей при температуре 1900 °С давлением 50 МПа в течение 20 минут в атмосфере аргона. Рентгенофазовые исследования проводились на дифрактометре с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Микроструктура керамических образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе Vega Tescan. Твёрдость композитов определялась на полированной поверхности наноиндентированием пирамиды Берковича с нагрузкой 50 г в течение 10 секунд на приборе NanoIndenter G 200 (H_{IT}). Модуль Юнга (E_{IT}) определялся по диаграмме внедрения пирамиды Берковича на поверхность материалов в соответствии со стандартом ISO 14577. Вязкость разрушения керамических материалов осуществлялась по методу SEVNB (Singleedge V-notch beam).

Рентгеновский анализ показал, что полученная многокомпонентная керамика имела ГЦК структуру по типу каменной соли NaCl. Введение МУНТ и h-BN в керамическую матрицу не оказало влияние на формирование твердых растворов. При добавлении МУНТ средний размер зерен многокомпонентной керамики (Hf,Zr,Ti,Nb)C остаётся постоянным в пределах ошибки и составляет ~ 2 мкм. Повышение массового содержания h-BN в керамике (Hf,Zr,Ti,Nb)C привело к монотонному уменьшению размера зерен.

В случае с керамическими материалами (Hf,Zr,Ti,Nb)C при введении МУНТ увеличение вязкости не замечено, что может быть связано с неравномерным распределением углеродных нанотрубок в керамической матрице. Добавление гексагонального нитрида бора до 5 мас.% в керамику (Hf,Zr,Ti,Nb)C способствует увеличению вязкости разрушения. Наибольшее значение коэффициента трещиностойкости $K_{Ic} = 3,93 \pm 0,1$ МПа·м^{1/2} наблюдается у керамики с содержанием до 1 мас.% h-BN. Таким образом, повышение трещиностойкости керамики (Hf,Zr,Ti,Nb)C при введении до 1 мас.% h-BN составило более 20%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРОШКОВ ПОЛИКАПРОЛАКТОН/ГИДРОКСИАПТИТ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОСТЕОИМПЛАНТАТОВ

В.А. ЮРМАНОВ, Г.Е. ДУБИНЕНКО, С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Лаборатория плазменных гибридных систем

E-mail: yay11@tpu.ru

Функциональные биорезорбируемые полимерные частицы, наполненные биоактивными органическими и неорганическими наполнителями, являются объектом большого интереса для применения в медицине [1]. Нано- и микроразмерные полимерные частицы рассматриваются как носители для адресной доставки лекарств, филлеры для заполнения тканевых дефектов, порошки для лазерно-лучевой и электронно-лучевой 3D печати объемных тканеинженерных скаффолдов сложной формы [2–4]. Существующие методы микроинкапсулирования в эмульсиях типа W/O, O/W, W/O/W, O/W/O и др. позволяют получать наполненные полимерные частицы размерностью до десятков нанометров [5,6]. Однако, такие методы, как правило, реализуются с использованием растворов полимеров низких концентраций до 1-10 г/л в качестве масляной фазы, что в значительной мере ограничивает объем получаемых частиц. В представленной работе предложен метод инкапсулирования гидроксиапатита (ГАП) в биорезорбируемый полимер поликапролактон (ПКЛ) путем переосаждения частиц из раствора в ацетоне. Предложенный метод, основанный на плохой растворимости поликапролактона в ацетоне при низких температурах, позволил получить композиционные порошки наполненного

гидроксиапатитом (10 масс.%) поликапролактона (ПКЛ90) из раствора с концентрацией полимера 5 масс.%. В работе было исследовано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) полисорбата 20 (ПС20) и стеариновой кислоты (СА) как стабилизаторов суспензии частиц, а также стабилизатора роста частиц поливинилового спирта (ПВС) на гранулометрический состав полученных порошков. Было показано, что стабилизаторы позволяют снизить агломерацию порошков и в значительной мере увеличить содержание фракции микрочастиц размерностью менее 1100 мкм и менее 450 мкм.

Гранулометрический состав полученных порошков оценивали методом рассеивания сухих порошков на ситах. Было отмечено, что при переосаждении композиционного порошка без использования ПАВ формируется большое количество агломератов размерностью более 1100 мкм (рисунок 1). Стабилизация суспензии переосаждаемых порошков позволяет сократить содержание крупных агломератов до 6,2 % при дополнительной стабилизации роста частиц раствором ПВС.

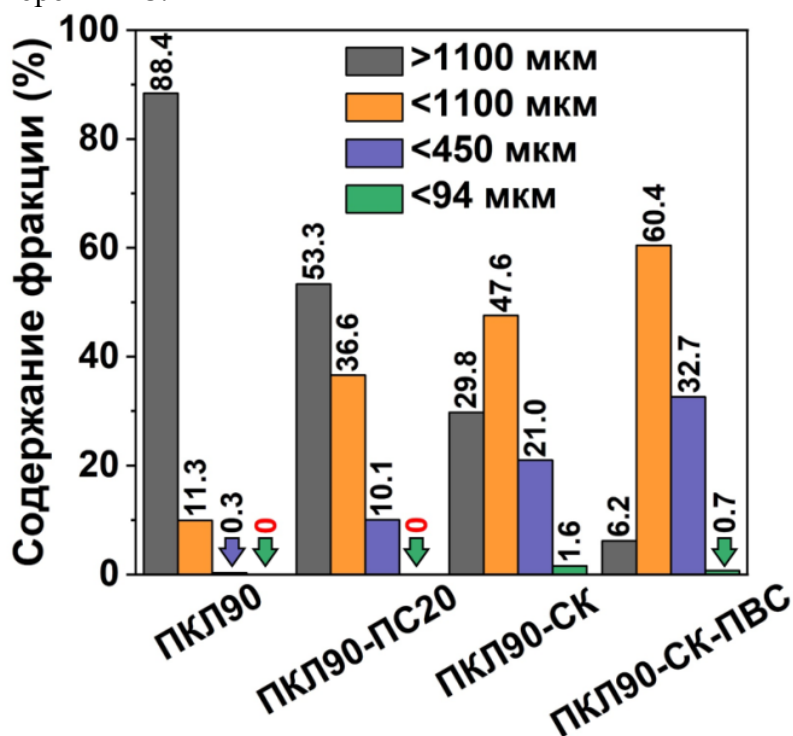


Рисунок 1 – Гистограмма фракционного состава рассеянных на ситах порошков

На изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), можно отметить, что частицы всех групп имеют неправильную продолговатую форму (рисунок 2). При этом частицы обладают развитой «губчатой» поверхностью с большим количеством пор.

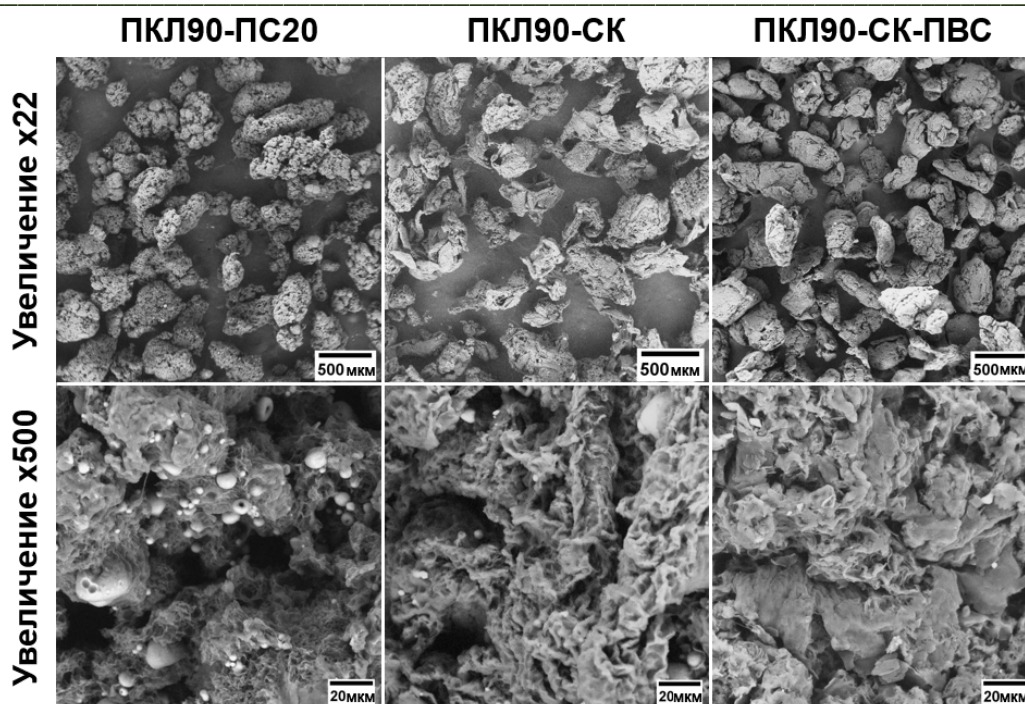


Рисунок 2 – СЭМ изображения поверхности порошков фракции <450 мкм

Эффективность инкапсулирования частиц ГАП была оценена методом термогравиметрического анализа. Можно отметить, что при использовании в качестве стабилизатора стеариновой кислоты количество инкапсулированного ГАП уменьшается до 5,7 масс.% (рисунок 3). Наилучшей инкапсулирующей способностью обладал порошок, стабилизированный полисорбатом.

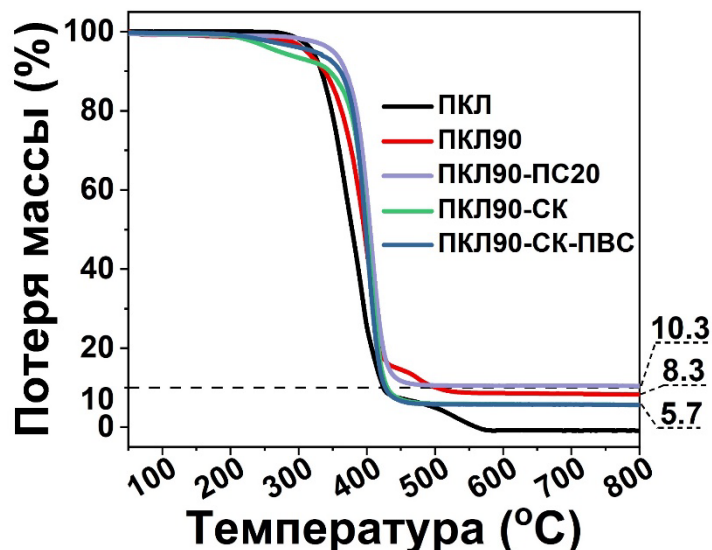


Рисунок 3 – График потери массы образцов порошков по результатам термогравиметрического анализа

В дальнейшей работе планируется оптимизация метода получения микропорошков ПКЛ/ГАП с целью повышения массовой доли выхода наиболее пригодной для лазерно-лучевой 3D печати фракции размером менее 100 мкм.

Работа выполнена при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет-2030» (проект № «Приоритет-2030-НИИ/ИЗ-011-0000-2022»).

Список литературы

1. Jo Y.K., Lee D. Biopolymer Microparticles Prepared by Microfluidics for Biomedical Applications // Small. Wiley-VCH Verlag, 2020. Vol. 16, № 9.
2. Neto M.D., Oliveira M.B., Mano J.F. Microparticles in Contact with Cells: From Carriers to Multifunctional Tissue Modulators // Trends Biotechnol. Elsevier Current Trends, 2019. Vol. 37, № 9. P. 1011–1028.
3. DiNoro J.N. et al. Laser Sintering Approaches for Bone Tissue Engineering // Polymers 2022, Vol. 14, Page 2336. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 14, № 12. P. 2336.
4. Gu X. et al. Integrated polycaprolactone microsphere-based scaffolds with biomimetic hierarchy and tunable vascularization for osteochondral repair // Acta Biomater. Elsevier, 2022. Vol. 141. P. 190–197.
5. Choudhury N., Meghwal M., Das K. Microencapsulation: An overview on concepts, methods, properties and applications in foods // Food Front. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 2, № 4. P. 426–442.
6. Pohlmann A.R. et al. Poly(ϵ -caprolactone) microcapsules and nanocapsules in drug delivery // Expert Opin Drug Deliv. Expert Opin Drug Deliv, 2013. Vol. 10, № 5. P. 623–638.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМ $ZrO_2(Me_xO_y)$ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКАНИЯ

¹ЯН СЯО, ²БУРЛАЧЕНКО А. Г., ^{1,2}БУЯКОВА С.П.

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: royyang330@outlook.com

Пористая функциональная керамика – это тип керамических материалов, который формируется и затем обжигается при высоких температурах и имеет в своей структуре большое количество взаимосвязанных или изолированных пор. Данная разновидность керамики обладает такими преимуществами, как высокая химическая стабильность, термостойкость, коррозионная стойкость и прочность, но она также отличается низкой насыпной плотностью, большой удельной площадью поверхности, что позволяет широко использовать ее в области защиты окружающей среды, химической, медицинской, металлургической и электронной промышленности.

Микроструктура пористой керамики включает размер пор, распределение пор и их связность, и микроструктура играет решающую роль в их применении.

Целью настоящей работы является изучение уплотнения керамических материалов на основе высокодисперсных порошков системы $ZrO_2(Me_xO_y)$ при различных изотермических выдержках.

Для получения пористых керамических материалов в работе использовались порошки на основе ZrO_2 состава: $ZrO_2+8.6$ мольн. % MgO и ZrO_2+3 мольн. % Y_2O_3 . Порошки диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$ получены разложением солевых растворов в плазме высокочастотного разряда. Порошки диоксида циркония $ZrO_2(MgO)$ и $ZrO_2(Y_2O_3)$ получены методом химического осаждения.

Для порошка диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученного методом химического осаждения (рисунок 1а), согласно распределению частиц порошка по размеру, средний размер агломератов равнялся 12 мкм, средний размер составляющих агломераты частиц был равен 0.2 мкм. Для порошка диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученного плазмохимическим

синтезом (рисунок 1б), средний размер частиц, с учетом всех морфологических видов, составил 1.5 мкм.

При исследованиях порошков диоксида циркония $ZrO_2(MgO)$, полученных плазмохимическим синтезом (рисунок 1с), средний размер частиц составлял 0.8 мкм.

На рисунке 1 показаны снимки порошков, полученные методом сканирующего электронного микроскопа.

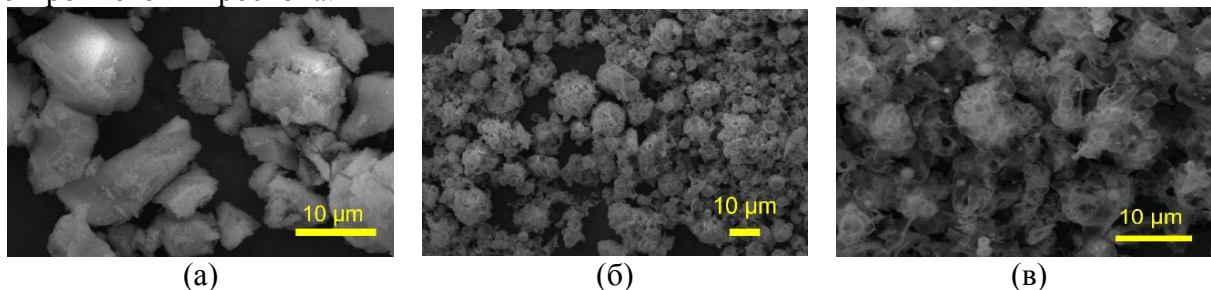


Рисунок 1 – СЭМ изображения порошков, (а) - порошок диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученный химическим осаждением, (б) - порошок диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученный плазмохимическим синтезом, (в) - порошок диоксида циркония $ZrO_2(MgO)$, полученный плазмохимическим синтезом

Рентгенофазовый анализ порошка диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученного методом химического осаждения, показал наличие тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония в количестве 65 и 35 % соответственно. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) тетрагональной фазы ZrO_2 составил 20 нм, моноклинной фазы ZrO_2 – 40 нм. Параметры решетки тетрагональной фазы равнялись: $a = 5.0908$ А, $c = 5.1849$, а моноклинной: $a = 5.153$ А, $b = 5.2152$ А, $c = 5.3132$ А.

Для порошков системы $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученном плазмохимическим методом, присутствовали тетрагональная и моноклинная фазы диоксида циркония. Тетрагональная фаза представляется собой преобладающей фазой в количестве 95 % со средним размером областей когерентного рассеяния 20 нм. Размер областей когерентного рассеяния моноклинной фазы составил 20 нм. Параметры решетки тетрагональной фазы равнялись: $a = 5.1028$ А, $c = 5.1749$ А.

Изучение данных рентгенофазового анализа показало, что в порошке $ZrO_2(MgO)$ присутствовали кубическая и моноклинная фазы диоксида циркония. Преобладающей фазой являлась кубическая фаза в количестве более 95 % с размером ОКР 20 нм. Размер областей когерентного рассеяния моноклинной фазы составил 30 нм.

Уплотнение порошков $ZrO_2(MgO)$, $ZrO_2(Y_2O_3)$ изучалось как на стадии нагрева, так и в процессе изотермической выдержки. С

Материалы получены прессованием исходных порошков на гидравлическом прессе при давлении 120 МПа с последующим спеканием в интервале гомологических температур [0.56 – 0.65] со скоростью нагрева 250 °С/час и с последующей изотермической выдержкой в течение часа.

На рисунке 2 показаны зависимости относительной плотности прессовок от продолжительности изотермической выдержки. Наиболее интенсивное уплотнение всех порошков происходило при нагреве. По окончании нагрева плотности образцов керамики на основе порошков системы $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученных разными методами, практически не отличались. Наибольшим уплотнением на неизотермической стадии характеризуются образцы из высокодисперсного порошка $ZrO_2(MgO)$. Так, их относительная плотность по окончании нагрева увеличилась на $\Delta\rho_{отн}=0.47$, тогда как для состава $ZrO_2(Y_2O_3)$ увеличение относительной плотности составило $\Delta\rho_{отн}=0.2$.

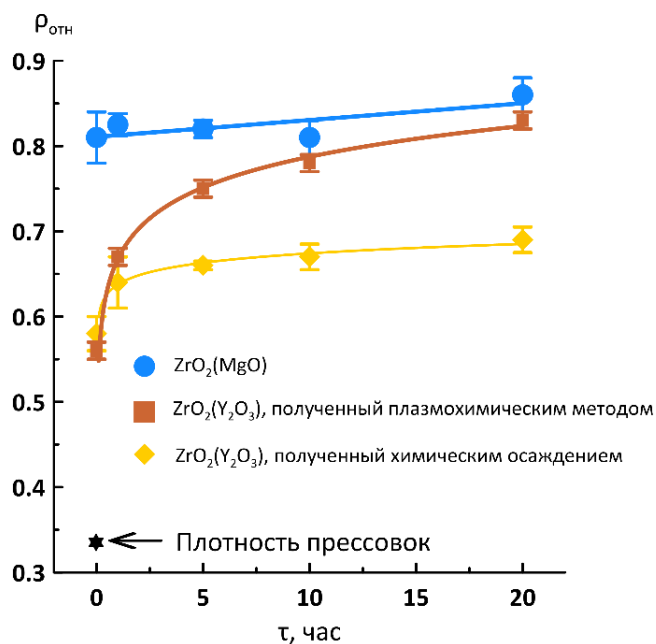


Рисунок 2 – Зависимости относительной плотности от продолжительности изотермической выдержки при спекании составов

На рисунке 3 представлены зависимости относительного объема пор от изотермической выдержки. Видно, что по окончании нагрева материалы состава $ZrO_2(Y_2O_3)$ уплотняются одинаково. Однако по окончании 20 часов изотермической выдержки относительный объем пор образцов из плазмохимических порошков $ZrO_2(Y_2O_3)$ и $ZrO_2(MgO)$ одинаков и меньше, чем для образцов из химически осажденного порошка. Как видно из графика, на протяжении всей продолжительности изотермической выдержки керамические $ZrO_2(MgO)$ характеризуются одним объемом порового пространства.

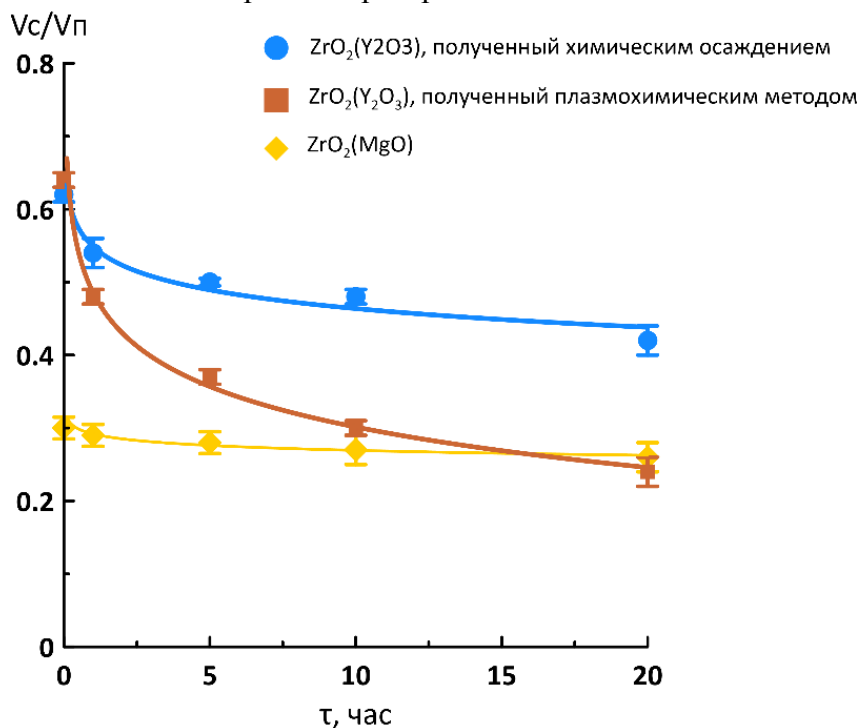


Рисунок 3 – Зависимости относительного объема пор в керамических материалах от продолжительности изотермической выдержки для образцов из порошков

Выводы

Исследование временной зависимости объема пор при спекании разных порошков показало, что, для образцов, полученных из плазмохимического порошка, тенденция снижения относительного объема пор сохраняется даже после изотермической выдержки в течение 20 ч. Исследования относительного объема пор от продолжительности изотермической выдержки подтвердили сложный характер этого процесса. Вместе с тем данные исследования дают материал для дальнейшего развития и углубления феноменологического анализа процессов, обуславливающих уплотнение спекаемого тела.

Работа проводилась в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОСЛОЙНОГО СПЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

ЯН ЮЙСИ^{1,2}, Б.С.ЗЕНИН¹

¹Томский политехнический университет

²Шеньянский политехнический университет

E-mail: yuysi1@tpu.ru

Объектом исследования является процесс формирования отдельного слоя материала в процессе электронно-лучевого аддитивного плавления. Целью работы является определение оптимального режима изготовления металлического изделия с помощью селективного электронно-лучевого спекания.

Электронно-лучевая плавка стали (в основном Fe, $Fe > 45\%$), тугоплавких металлов и сплавов на основе Ti, Ni, Nb, Ta, Zr, Co и других находит все более широкое применение в мировой практике, так как позволяет достигать высокой степени рафинирования, получать слитки с хорошей поверхностью и мелкой однородной структурой. [1-2] Сначала были определены металлические материалы применяемым в аддитивных технологиях, и следующие три подходящих металла были выбраны по таким причинам, как имеющие различные характеристики, таблица 1.

Таблица 1 – Физические характеристики материалов

Материал	$T_{пл}$, К	ρ , кг/м ³	c , Дж/кг*К	L , Дж/кг
Титан	1941	4505	532	392754
Железо	1812	7874	460	247100
Никель	1728	8902	500	300051

Сначала создается физическая модель. Представленная модель является упрощенной и не учитывает ряд тепловых потерь в процессе плавления, в том числе рассеивание тепла в атмосферу рабочей камеры, перераспределение тепла в объеме металлического порошка и отвод тепла в область нижних, уже сформированных слоев, причиной чему является градиент температур между обрабатываемым электронным лучом слоем порошка и уже сформированными нижними слоями изделия, показанный на рисунке 1.

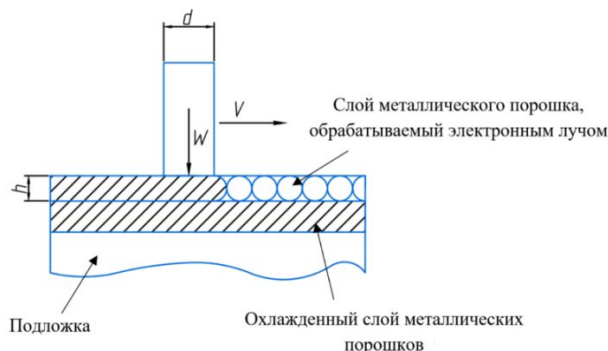


Рисунок 1 – Физическая модель процесса аддитивного плавления слоя порошка электронным лучом

В соответствии с основными формулами можно получить связь между технологическими параметрами процесса и скоростью электронного пучка ϑ при которой можно получить оплавленной слой металлических порошков селективным электронно-лучевым:

$$\vartheta = \frac{\eta * W}{\rho_0 * k_p * h * a * (c * \Delta T + L)}$$

где ϑ – скорость движения электронного луча; W – мощность электронного луча; h – толщина слоя порошка; a – размер пятна электронного луча; ρ_0 – плотность порошка; c – теплоемкость порошка; L – скрытая теплота плавления; ΔT – разность температур, равная $T_1 - T_0$, где T_0 – комнатная температура, от которой происходит нагрев порошка, T_1 – температура нагрева, при которой произойдет оплавление частиц порошка; k_p – коэффициент упаковки: для этого предположим, что радиус порошков одинаковые, тогда при свободной насыпки порошков, коэффициент упаковки будет изменяться в пределах (0,52 – 0,74)[3]; η – эффективный КПД нагрева: отношение эффективной погонной энергии к погонной энергии [4]. Когда источником тепла является электронный луч, эффективность КПД составляет 0,7-0,9.

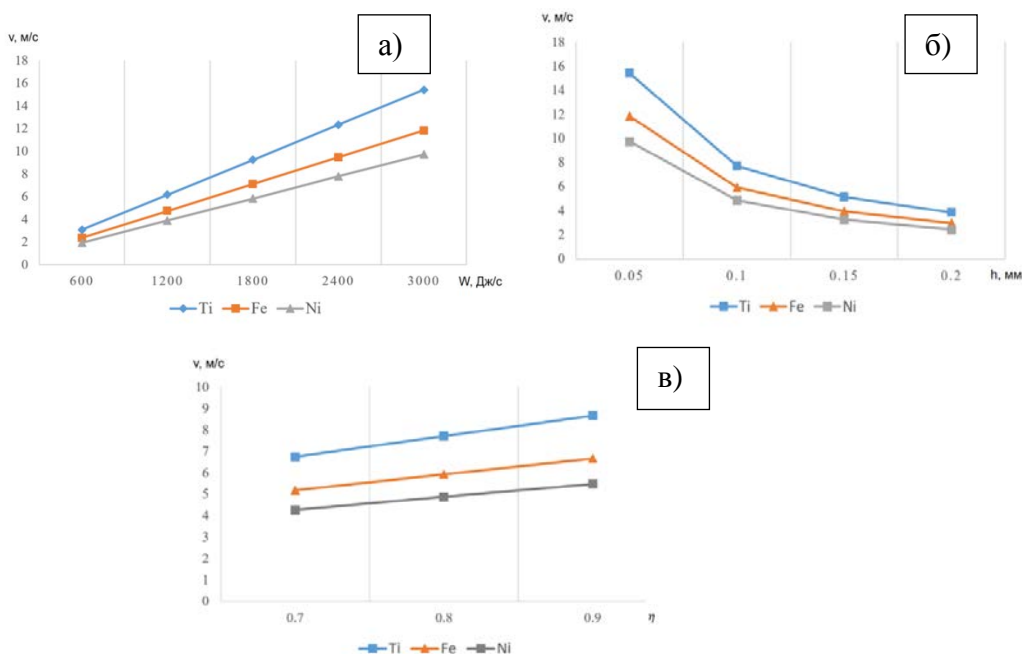


Рисунок 2 – а) Зависимость скорости движения электронного луча от задаваемой мощности электронного луча; б) Зависимость скорости движения электронного луча от толщины слоя порошка; в) Зависимость скорости движения электронного луча от эффективного КПД нагрева

Эти данные были получены путем соединения трех металлов по формуле. Полученные результаты показывают, что с увеличением толщины слоя порошка или эффективный КПД нагрева, скорость движения электронного луча уменьшается; когда скорость перемещения электронного луча возрастает, требуемая мощность электронного луча увеличивается. Высокая скорость движения электронного луча T_i на рисунке 2 можно объяснить совместным анализом таблицы 1 и формул, которая показывает, что T_i имеет самую высокую температуру плавления - T , теплоемкость - c и скрытую теплоту плавления - L среди трех металлов.

Из проведенной формул делаем вывод, что на скорость перемещения электронного луча влияет не только технологические параметры (толщина слоя порошка, мощность электронного луча, коэффициент поглощения электронного излучения металлом), но и физические параметры материала порошка как плотность, теплоёмкость, скрытая теплота и плавление температуры, следовательно, можно сказать, что теоретические расчеты для оптимизации параметров процесса послойного спекания металлических порошков селективным электронным излучением являются сложной многофакторной задачей.

Список литературы

1. Зенин Б.С. Электронно-лучевая обработка/ Слосман А.И., Зенин Б.С. // Современные технологии поверхностного упрочнения и нанесения покрытий: Учебное пособие.-Томск: Изд. ТПУ, 2012.-с. 86-91.
2. Аржакова В. М. Электронно-лучевая плавка тугоплавких металлов и сплавов // Атомная энергия. Том 57, вып.3.-1984
3. Шишковский И. В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. СПб.: Изд-во Питер, 2015, 390 с.
4. Источников тепла для сварки плавлением/ Тепловые характеристики источников тепла [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lektsii.org/14-55859.html>

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТОГО МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $Ti/ZrB_2 - SiC$

Е.В. ДЕГТЯРЕВА¹, Е.С.МИРОВАЯ^{1,2}, С.П. БУЯКОВА^{1,2}

¹ Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: evd13@tpu.ru

Введение. Увеличение мощности высокоэнергетических машин и механизмов зачастую сопряжено с увеличением температуры их эксплуатации. Разработка материалов, сохраняющих эксплуатационные характеристики одна из актуальных задач современного материаловедения. Высокая температура плавления керамики ставит ее в приоритетное положение в качестве материалов для высокотемпературных применений. Но для керамики кроме её положительных характеристик, отличные механические, термобарьерные свойства, существует один большой минус – имманентная хрупкость, низкая вязкость разрушения.

Одним из способов повышения вязкости разрушения, реализованным в данной работе, является формирование слоистой структуры, в таком случае трещина при распространении отклоняется, разветвляется или рассеивается на границе раздела слоёв. Кроме того, получение слоистого композита позволяет достичь объединения свойств двух материалов.

Выбор состава керамики, высокотемпературной композиции ZrB_2-SiC обусловлен способностью этого материала работать при температуре выше 1500 °С. Введение карбида кремния способствует уплотнению керамики, приводит к увеличению механических свойств,

в т.ч. вязкости разрушения, позволяет решать проблемы окисления, а также приобретает способность керамики к самозалечиванию дефектов.

Титан уже зарекомендовал себя как лёгкий металл, обладающий высокими температурой плавления, трещиностойкостью и коррозионной стойкостью.

Целью работы является разработка технологии получения слоистого композитного материала изучение его структуры и свойств.

Материалы и методики. Объектом исследования в данной работе является слоистый композиционный материал, полученный методом горячего прессования объёмных титанового и керамического слоёв при температуре 1300 °С в атмосфере аргона. Микроструктура была исследована с помощью растрового электронного микроскопа Vega Tescan 3. Элементный анализ композита был сделан с использованием безазотного ADD детектора Inca x-АСТ. Измерения твёрдости проводились на NanoIndenter G200. Модуль Юнга определялся по стандарту ISO 14577. Косой шлиф поперечного сечения полученных композитов готовился по стандартной методике приготовления микрошлифов.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлено изображение микроструктуры поперечного слоистого металлокерамического композита Ti/ZrB₂ – SiC, полученного в режиме обратнорассеянных электронов для обеспечения наилучшего фазового контраста. Видно, что структура композита получилась многослойная, без трещин на границах раздела слоёв. Согласно проведенному рентгеноспектральному микроанализу, слой №1 представлен металлическим титаном, слой № 5 керамикой ZrB₂ – SiC. Промежуточные слои № 2, 3, 4, сформированные между металлом и керамикой в процессе спекания, отличались дисперсностью, цветом и формой структурных элементов, рисунок 2. В частности, слой № 2 имел игольчатую структуру, характерную для титана, рисунок 2 (а). По мере приближения к керамической матрице, помимо игольчатых зёрен, можно наблюдать плотные включения, отличные цветом, что свидетельствует о их различном элементном составе, рисунок 2 (б). Вероятно, граница слоёв № 4 и 5 – это граница окончания жидкофазного спекания.

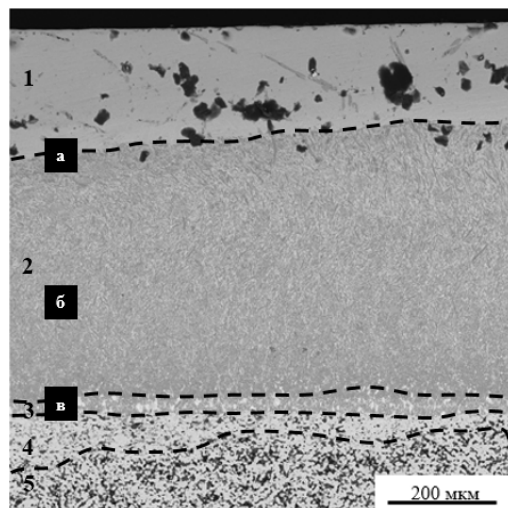


Рисунок 1 – Микроструктура композита Ti/(ZrB₂–SiC)

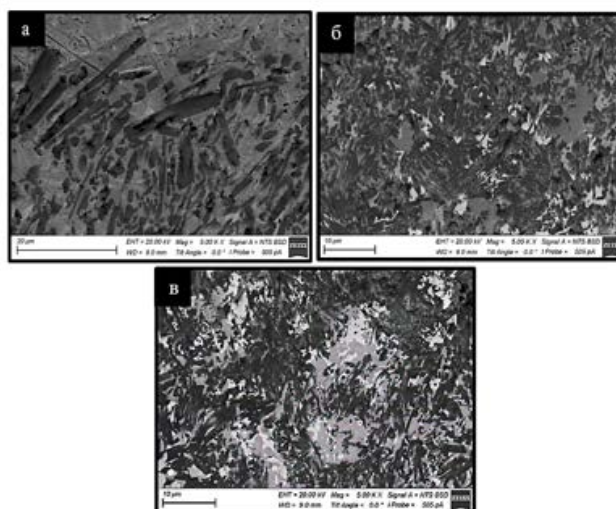


Рисунок 2 – Микроструктура слоистого композита Ti/(ZrB₂–SiC): а) граница слоев №1-2; б) слой №2; в) слой №3

Слои отличаются не только особенностями микроструктуры, но и содержанием элементов, рисунок 3. Видно, что по мере удаления от титанового слоя к керамическому слою наблюдалось изменение содержания элементов. На глубине 650 – 700 мкм от поверхности металлического слоя, соответствующей границе раздела слоёв №3 и 4,

наблюдается резкое снижения содержания титана с увеличением количества Zr и Si, что подтверждает переход в керамический слой.

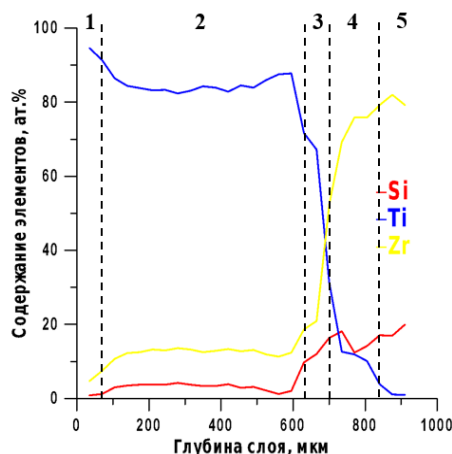


Рисунок 3 – Распределение содержания элементов по глубине в слоистом композиционном материале Ti/(ZrB₂-SiC)

Рентгеновские исследования показали, что фазовый состав слоя № 1 был представлен гексагональной модификацией титана. Переходная область со второго по четвертый слой была представлена гексагональными фазами ZrB₂, SiC, Ti и Ti₃SiC₂. Фазовый состав пятого слоя был представлен ZrB₂ и SiC.

Измерения твёрдости поперечного сечения металлокерамического композита проводили послойно путем наноиндентирования пирамидкой Берковича. Полученные значения представлены в таблице 1. Твёрдость слоёв отлична благодаря разному фазовому составу и микроструктуре. Наибольшее значение твёрдости характерно для слоя 3, характеризующейся многофазовым состоянием и наименьшими размерами структурных элементов. Кроме этого, в слое № 3 формировалась max-фаза Ti₃SiC₂, положительно влияющая на повышение твердости промежуточного слоя [Zhang H. V. et al. Current status in layered ternary carbide Ti₃SiC₂, a review. – 2009.].

Таблица 1 – Значения твёрдости и модуля упругости металлокерамического композита Ti/(ZrB₂-SiC) по слоям

№ слоя	Твёрдость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
1	8±2,6	206±41
2	22±3	452±20
3	29±2	537±22
4	23±8	526±59
5	13±3	389±42

Заключение. В ходе работы был получен слоистый металлокерамический композит Ti/(ZrB₂-SiC), изучена его микроструктура и свойства. Исследование микроструктуры показало, что при горячем прессовании образовалась плотная, многослойная структура с плотным прилеганием слоев друг к другу. Сформированные слои отличны фазовым состоянием и микроструктурой, что оказывает влияние на их механические свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009. В работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СЕКЦИЯ 3

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАБОТКОЙ ТРЕНИЕМ
С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ВТОРЫХ ФАЗ
В НИЗКОЛЕГИРОВАННОМ МЕДНОМ СПЛАВЕ Cu-Cr-Zr**

А.И. БОДЯКОВА, М.С. ТКАЧЕВ

ФГАОУ ВО Белгородский государственный национальный исследовательский университет
E-mail: bodyakova-ai@yandex.ru

Модифицирование поверхности меди и ее сплавов находит широкое применение в промышленности. Модифицирование поверхности может способствовать повышению износостойкости, что является критичным для коллекторных пластин электрических двигателей. Кроме того, принципиальным вопросом для металлургии становится поверхностное упрочнение кристаллизаторов, которые отводят излишки тепла при охлаждении сталей в процессе непрерывного литья. В связи с этим интересным представляется использование обработки трением с перемешиванием (ОТП) которая позволяет сформировать на поверхности ультрамелкозернистую структуру и тем самым повысить прочностные свойства меди или ее сплавов [1]. Для более эффективного упрочнения помимо поверхностной обработки, разумно подобрать оптимальный химический состав и обеспечить помимо зернограничного еще и дисперсионное упрочнение. Поэтому интересным представляется исследование сплавов на базе системы Cu-Cr-Zr, в которых за счет старения удастся добиться дополнительного дисперсионного упрочнения порядка 100 МПа без существенной потери электрической и тепловой проводимости. Одним из ключевых моментов в оптимизации параметров обработки и получение максимального упрочняющего эффекта является глубокое понимание процессов изменения морфологии и фазового состава частиц вторых фаз в процессе обработки. Поэтому целью работы является изучение морфологии частиц вторых фаз после ОТП в низколегированном медном сплаве системы Cu-Cr-Zr.

В качестве материала исследования был выбран сплав Cu-0,3%Cr-0,5%Zr после обработки на получения твердого раствора в течении 1 ч при температуре 920 ° с последующим охлаждением в воде и старении при температуре 450 °С 1 ч. Из заготовки были вырезаны пластины толщиной 3 мм. ОТП осуществляли на станке AccuStir 1004 фирмы General Tool Company. при скорости движения пина из карбида вольфрама длиной 2,5 мм и диаметром плечиков 14,5 мм 125 мм/мин и скорости его вращения 500 об./мин. Микроструктурные исследования были проведены на растровом электронном микроскопе Quanta 600 на глубине примерно 1 мм от поверхности образца в зоне перемешивания и зоне термического влияния.

На рисунке 1 представлены картины типичной микроструктуры поверхности образца медного сплава Cu-Cr-Zr после ОТП. Морфология частиц в зоне термического влияния сходна с морфологией в исходном состоянии, поскольку в зоне термического влияния не происходило механического перемещения материала образца и пластической деформации. По границам исходных дендритов, сформированных после литья, наблюдается оторочка из крупных частиц вторых фаз, вытянутых вдоль границы дендрита. В центре дендритной ячейки обнаружены крупные сферические частицы сходного контраста. На гистограмме распределения частиц по размеру наблюдаются два пика, соответствующие вытянутым продолговатым частицам вдоль границ дендритов с максимум около 3,2 мкм и сферическим частицам с максимум в области 1,6 мкм. При этом средний размер крупных первичных частиц составляет 2,67 мкм. Объемная доля крупных частиц достигает 7,64%. Обнаружены субмикронные частицы сходного контраста сферической формы со средним размером 0,25 мкм и объемной долей 2,53%. Кроме того в структуре наблюдаются частицы с размером в нанометровом диапазоне 10-100 нм с объемной долей не превышающей 2%. Наноразмерные частицы – это вторичные частицы сформированные в процессе старения за счет распада пересыщенного твердого раствора. В исходном состоянии их средний размер

достигает 5 нм. Однако тепловое воздействие в процессе ОТП, по всей видимости, привело к их укрупнению, так что они стали различимы при относительно небольшом увеличении.

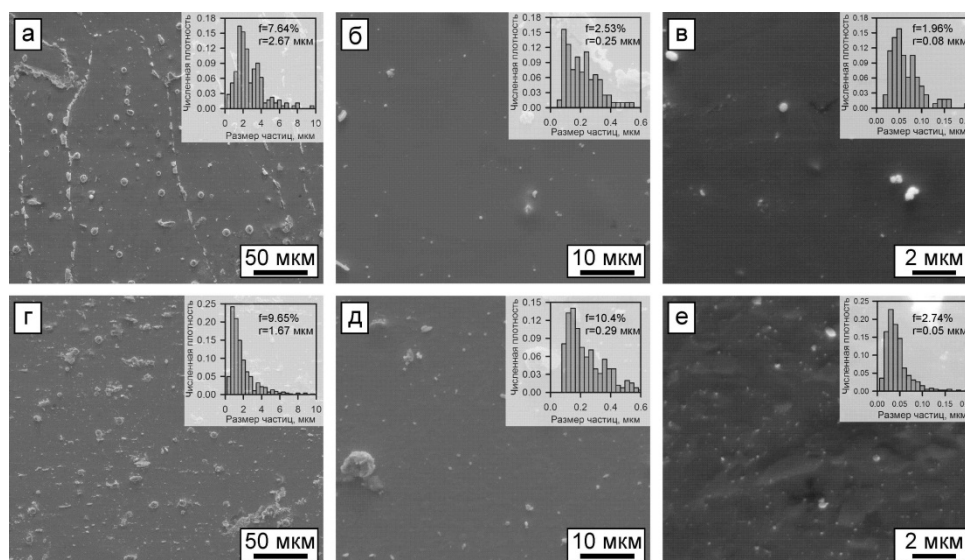


Рисунок 1 – Растровая электронная микроскопия поверхности низколегированного медного сплава после ОТП в зоне термического влияния (а-в) и зоне перемешивания (г-е) при различном увеличении: а), г) x1000; б), д) x5000; в), е) x20000

ОТП способствовала «размалыванию» крупных первичных частиц и устранению дендритной оторочки. Первичные частицы, которые уменьшили свой исходный средний размер до 1,67 мкм, равномерно распределены в медной матрице. Гистограмма распределения имеет один пик в области 0,8 мкм. Отмечается увеличение объемной доли субмикронных частиц до 10,4% и их среднего размера до 0,29 мкм. Данный факт может быть следствием «размалывания» крупных частиц в процессе ОТП. При большом увеличении наблюдаются наноразмерные частицы со средним размером около 50 нм. Частицы располагаются как по границам ультрамелких зерен, так и в их объеме. Именно эти частицы сдерживали рост зерен в процессе ОТП и препятствовали их аномальному росту в процессе охлаждения, характерному для меди [2]. Объемная доля наноразмерных частиц в зоне перемешивания больше, чем в зоне термического влияния, и составляет 2,74%.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам № СП-2222.2022.2 с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ" при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-690 (уникальный идентификатор проекта RF---2296.61321X0030).

Список литературы

1. Patel V., Li W., Vairis A., Badheka V. Recent development in friction stir processing as a solid-state grain refinement technique: microstructural evolution and property enhancement //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2019. – Т. 44. – №. 5. – С. 378-426.
2. Mironov S., Inagaki K., Sato Y. S., Kokawa H. Microstructural evolution of pure copper during friction-stir welding //Philosophical Magazine. – 2015. – Т. 95. – №. 4. – С. 367-381.

ТЕХНОЛОГИЯ БРОМИРОВАНИЯ ПОРОШКА СВМПЭ

Р.В. БОРИСОВА, А.А. ОХЛОПКОВА, Т.А. ОХЛОПКОВА

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»

E-mail: brv0901@yandex.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря своим уникальным свойствам – высокой прочности, износостойкости, морозостойкости и низкой газопроницаемости, инертностью к агрессивным средам в последнее время широко используется в качестве полимерной матрицы при создании нанокompозитов. Однако отсутствие полярных групп у СВМПЭ является причиной низкой межфазной адгезии между компонентами гетерогенной системы, что отрицательно сказывается на свойствах ПКМ. Поиск способов усиления адгезионного взаимодействия между наночастицами и полимерной матрицей в настоящее время остается актуальной задачей. Среди существующих способов, одним из эффективных считается химическая модификация полимерной матрицы [1-5].

Предлагаемый нами способ заключается в создании порошка СВМПЭ с поверхностью, модифицированной бромом, который будет применяться в качестве компонента пластических масс, повышающего адгезию между неорганическими и органическими веществами. Среди галогенирующих агентов предпочтительнее бром, т.к. данный процесс более контролируемый и реакционная способность бромпроизводных в реакциях нуклеофильного замещения выше, чем у хлорпроизводных, а йод является менее технологичным и реакционноспособным по сравнению с бромом в реакциях свободнорадикального замещения. Легкость протекания реакции нуклеофильного замещения является основным важным критерием с точки зрения универсальности модифицированного СВМПЭ, как исходного вещества для получения широкого спектра компонентов пластических масс.

В исследованиях использовали СВМПЭ марки Celanese GUR 4022 (КНР) (молекулярная масса – $5,0 \times 10^6$, насыпная плотностью – $0,4 \text{ г/см}^3$, средний размер частиц - 150-200 мкм) в качестве полимерной матрицы. В качестве наполнителей применяли неорганические наноразмерные порошки нитрида алюминия AlN, карбидов кремния SiC и бора B₄C (Emfutur Technologies, Германия). В качестве бромлирующей среды был использован раствор брома Br₂ в четыреххлористом углероде CCl₄. Выбор растворителя обусловлен его низкой температурой кипения (~77 °С), химической инертностью к полимеру, хорошей смачиваемостью полимера в нем.

Как известно, реакции галогенирования алканов протекают при воздействии УФ облучения. Аналогично протекает реакция бромирования полиэтилена. Бромирование под действием молекулярного брома представляет собой цепную радикальную реакцию. Иницирование процесса проводили при нагревании до 80 °С и под действием УФ. Стадии химического модифицирования поверхности порошка СВМПЭ следующие: в лабораторный реактор Reactor-Ready (Radleys, Великобритания), снабженный механической мешалкой и обратным холодильником, загружали 250 мл 10 % раствора Br₂ в CCl₄ и 100 г порошка СВМПЭ. Массовое соотношение «жидкая : твердая фаза», составляющее 4:1, выбрано на основании получения однородной смеси с равномерным распределением твердых частиц в дисперсной среде, а также для интенсификации химических, тепловых и диффузионных процессов. Реакцию проводили в течение 72 ч при температуре кипения CCl₄ и непрерывном перемешивании при постоянном воздействии УФ-излучения. Полученный продукт – бромированный СВМПЭ (Б-СВМПЭ) отфильтровывали на вакуум-фильтре с последующей промывкой в CCl₄. Очищенный Б-СВМПЭ высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 353 К и остаточном давлении 100 Па в течение 24 ч (до прекращения изменения массы образца).

Образцы Б-СВМПЭ исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) для подтверждения протекания реакции бромирования СВМПЭ (рисунок 1). Зарегистрированы новые пики в области 617 и 550 см^{-1} , характерные для связи C-Br.

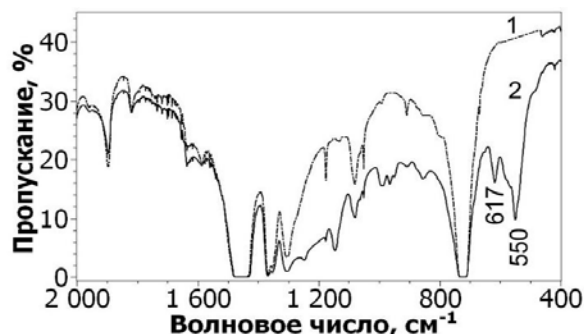


Рисунок 1 – ИК-спектры исходного (1) и бромированного (2) СВМПЭ

Для исследования адгезии наночастиц (НЧ) к исходному и бромированному СВМПЭ использовали метод АСМ. На кончик кантилевера (зонда) Etalon (NT-MDT) закрепляли НЧ и измеряли силу притяжения, действующую при подводе и отводе кантилевера к поверхностям исходного СВМПЭ и Б-СВМПЭ. Для получения количественных показателей, оценивали силовые кривые АСМ, представляющие зависимость отклонения d кантилевера (зонда) от перемещения по вертикали пьезосканера (z). Результаты исследования силы адгезии НЧ к СВМПЭ и Б-СВМПЭ (таблица 1) свидетельствуют о том, что сила адгезии увеличилась в 3,6; 1,5 и 10,5 раз в случае AlN, SiC и B_4C , соответственно.

Таблица 1 – Сила адгезии НЧ к СВМПЭ и Б-СВМПЭ

НЧ	СВМПЭ	Б-СВМПЭ
AlN	1,26 мкН	4,56 мкН
SiC	9,92 мкН	14,41 мкН
B_4C	0,11 нН	1,15 нН

Для оценки глубины и протяженности межфазных слоев, в том числе для получения информации о фазовом распределении полимеров в ПКМ были проведены структурные исследования методом АСМ. На рисунке 2 представлены результаты исследования на основе СВМПЭ и AlN с функциональной добавкой Б-СВМПЭ.

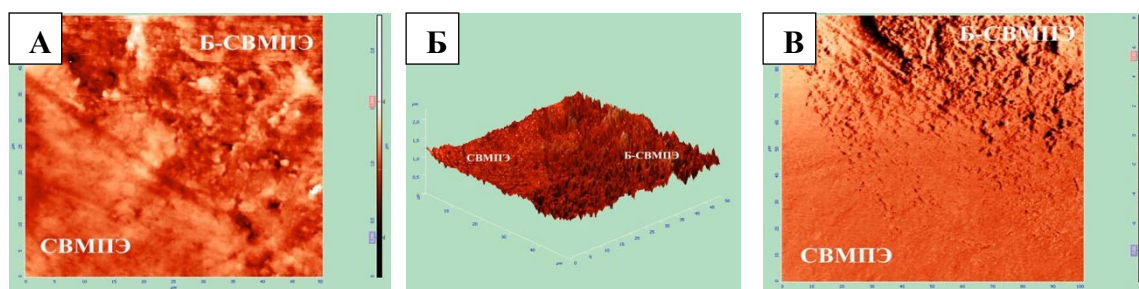


Рисунок 2 – Изображения рельефов ПКМ на основе СВМПЭ и AlN с функциональной добавкой Б-СВМПЭ 4,5 мас. %

Примечание: а) двумерное изображение рельефа ПКМ (50x50 мкм); б) трехмерное изображение рельефа ПКМ (50x50 мкм); в) скан ПКМ, полученный контактным методом (100x100 мкм)

В композите на основе СВМПЭ и Б-СВМПЭ после переработки зарегистрировано размывание граничных областей между компонентами (рисунок 2), связанного, возможно, с диффузией макромолекул одного полимера в другой в процессе переработки. Учитывая тот факт, что СВМПЭ не переходит в вязко-текучее состояние, в результате получается двухкомпонентная переходная область, в которую входят, в виде сосуществующих микрофаз, оба полимера. Зарегистрировано формирование развитого переходного слоя в ПНК, положительно влияющего на эксплуатационные характеристики разрабатываемых композитов.

Таким образом, показано, что бромированный СВМПЭ характеризуется более высокой адгезией к исследованным НЧ по сравнению с исходным полимером, и его целесообразно использовать в композиционной смеси для повышения межфазной адгезии между компонентами ПКМ и улучшения их свойств.

Исследованы деформационно-прочностные и триботехнические свойства композитов в зависимости от природы НЧ и содержания функциональной добавки Б-СВМПЭ. Установлено, что использование Б-СВМПЭ в качестве функциональной добавки оправдано, что подтверждается повышением деформационно-прочностных характеристик ПКМ, полученных с использованием концентрата НЧ в Б-СВМПЭ. При использовании Б-СВМПЭ и 0,5 мас. % SiC в соотношении 4:1 было зафиксировано улучшение прочности при разрыве на 40 %. Также, добавление Б-СВМПЭ в систему СВМПЭ-НЧ приводит повышению износостойкости в 8-10 раз по сравнению с исходным ненаполненным полимером [6].

Список литературы

1. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. – М.: МГУП. 2008. – 474 с.
2. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. - Л.: Химия, 1974. - 175 с.
3. Chanunpanich N. Surface Modification of Polyethylene through Bromination / N. Chanunpanich, A. Ulman, Y. M. Strzhemechny, S. A. Schwarz, A. Janke, H. G. Braun, and T. Kraatzmuller // Langmuir. – 1999. – № 15. – P. 2089-2094.
4. Balamurugana S. Photochemical bromination of polyolefin surfaces / S. Balamurugana, A.B. Mandaleb, S. Badrinarayananb, S.P. Vernekara. // Polymer. – 2001. – Vol 42. – P. 2501–2512.
5. Кодирова Н. Д. Изучение процесса галогенирования (бромирование) низкомолекулярного полиэтилена / Н. Д. Кодирова, С. С. Мирзаев, Ш. А. Садуллаев // Поколение будущего: взгляд молодых ученых – Курск: Юго-Западный государственный университет. - 2012. – С. 228-230.
6. Борисова Р.В. Влияние бромированного СВМПЭ на триботехнические характеристики и особенности изнашивания полимерных нанокомпозитов на основе свмпэ и наночастиц / Р.В. Борисова, Л.А. Никифоров, А.М. Спиридонов, Т.А. Охлопкова, А.А. Охлопкова, Н.С. Корякина // Трение и износ. - 2019. - Т. 40. - № 1. - С. 36-43.

ТРЕХМЕРНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Н.Ю. БОРОДИНА¹, Н.К. ГАЛЬЧЕНКО², К.А. КОЛЕСНИКОВА¹

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: nyb6@tpu.ru

Наиболее перспективным направлением современных исследований по разработке высокоэффективных методов модифицирования поверхностных свойств материалов

является трехмерная инженерия поверхности. Один из возможных подходов к решению данной проблемы состоит в формировании импульсным электронным пучком периодических поверхностных структур с заданными параметрами. При такой обработке существует возможность достижения изменения топографии поверхности, состава, микроструктуры и свойств материалов в приповерхностных слоях, толщиной от сотых долей до нескольких миллиметров. Эти технологии начали развиваться в Европе благодаря разработке оцифрованных автоматизированных систем управления мощностью электронного пучка и синхронизации с его пространственным положением.

Суть метода электронно-лучевой трехмерной модификации заключается в сканировании поверхности металла электронным лучом с определенной частотой и мощностью, в процессе которого микродозы металлического вещества расплавляются и переносятся за счет капиллярных сил и давления луча в определенное место с последующей кристаллизацией.

Впервые этот эффект воздействия электронного луча на металлическую поверхность наблюдал Паттон в Великобритании (компания TWI) [1,2], где технология получила название «Electron Beam Surf-Sculpt®». С ее помощью на поверхности металлической заготовки или детали могут быть «выращены» различные формы (переменного размера, плотности, наклона и т. д.).

Данная технология потенциально может быть востребована во многих областях промышленности и медицины, в том числе для:

- создания композиционных и керамических покрытий с высокой адгезией;
- получения неразъемных соединений металл-металл, металл-полимер без применения сварки, заклепок и боковых соединений;
- создания поверхностей с повышенной биологической совместимостью и функциональностью.

Целью работы является исследование влияния трехмерной электронно-лучевой модификации поверхности металлов на повышение адгезионной прочности газотермических покрытий.

Преимуществами покрытий, нанесенных на подложки с развитой рельефной структурой, являются: повышенные прочностные характеристики и адгезионная (когезионная) стойкость покрытий в процессе деформации и высоких контактных давлений; возможность конструирования поверхностей, работающих с минимальным износом в парах трения в зависимости от условий эксплуатации. На практике для увеличения прочности сцепления и сглаживания различия в коэффициентах термического расширения материалов газотермических покрытий в обычных условиях используют различные способы подготовки поверхности подложек, включая традиционные - подогрев и нанесение подслоя. При адгезионной связи большую роль играет площадь контакта, т. к. ее увеличение за счет создания шероховатостей улучшает адгезию. Практика показывает, что известные виды механической подготовки поверхностей шлифованием, дробеструйной и пескоструйной обработкой не позволяют достичь значительного уровня прочности сцепления.

Объектом исследования в данной работе являются опытные образцы, на поверхности которых методом импульсной электронно-лучевой модификации сформированы игольчатые структуры, предназначенные для повышения адгезионной прочности наносимых газотермических покрытий.

Для текстурирования поверхностей были изготовлены пластины из стали X18H10T размером 25x7 мм, предназначенные для последующего нанесения газотермических покрытий из никельхромового сплава. Режим сканирования металлических подложек электронным пучком был выбран таким, чтобы на их поверхности была сформирована периодическая структура в виде игл (рисунок 1 в, г).

Формирование иголок на поверхностях образцов проводилось в вакуумной камере электронно-лучевой установки при остаточном давлении 10–6 мм рт. ст. при $I = 3$ мА,

$U = 30$ кв. Образец размещался на программно управляемой двухкоординатной платформе. Текстурирование происходило при сканировании со скоростью 25 мм/с. Расстояние между иглами – 2,5 мм. Высота – 1,5-2 мм. Испытания образцов на адгезионную прочность проводили методом отрыва штифта (ГОСТ 10587-84).

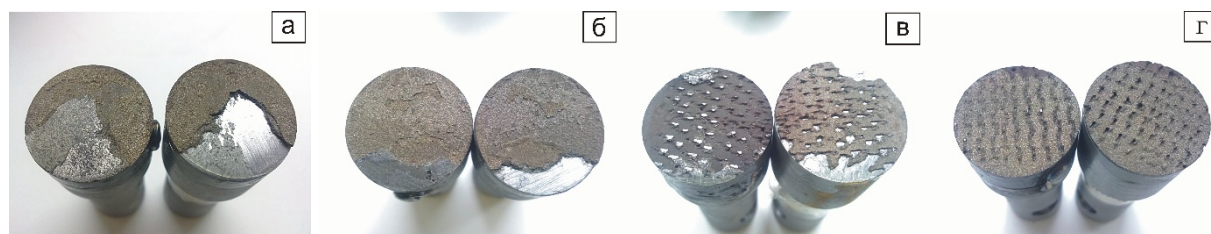


Рисунок 1 – Участки поверхности покрытий после испытания на адгезионную прочность в зависимости от предобработки поверхности подложек: а- шлифованная поверхность; б- шлифованная поверхность с промежуточным подслоем из Ni_3Al ; в- игольчатая поверхность; г- игольчатая поверхность с промежуточным подслоем из Ni_3Al

Сравнительный анализ характера разрушения газотермических покрытий на шлифованных поверхностях показал, что слабым звеном при отрыве является их когезионная и адгезионная прочность (рисунок 1 а,б). Судя по характеру разрушения дальнейшее улучшение свойств напыленных покрытий достигается изменением топографии поверхности подложки с созданием на ней игольчатой структуры. При этом наблюдается повышение как адгезионной так и когезионной прочности за счет улучшения свариваемости между собой частиц напыляемого порошка.

В таблице 1 представлены сравнительные результаты исследования прочности сцепления и открытой пористости покрытий из никельхромового сплава, нанесенных на подложки из стали X18H10T. Наблюдается корреляция между постепенным возрастанием прочности сцепления покрытий, нанесенных на подложки с игольчатой структурой и ростом их плотности. Анализ экспериментальных данных показал, что возникающая при напылении на игольчатую поверхность развитая зона химического контакта никельхромового покрытия обеспечивает повышение прочности сцепления с 3,7-5,7 до 10,4-14,1 МПа (рисунок 1 в,г).

Таблица 1 – Влияние предподготовки поверхности подложек из стали X18H10T на адгезионную прочность и открытую пористость газотермических покрытий

№ п/п	Метод обработки поверхности образца перед напылением		Прочность сцепления покрытия, $\sigma_{пр}$. [МПа]	Плотность покрытий, γ , [гр/см ³]
1	Шлифование	Покрытие без подслоя	3,7	7,61
2		Покрытие с подслоем из Ni_3Al	5,2	7,78
3	Игольчатая структура	Покрытие без подслоя	10,4	8,32
4		Покрытие с подслоем из Ni_3Al	14,1	9,14

Заключение

Формирование методом импульсной электронно-лучевой модификации упорядоченного игольчатого рельефа на поверхности подложек позволяет существенно повысить плотность и адгезионную прочность газотермических покрытий при воздействии внешних нагрузок.

Полученные результаты показывают, что электронные пушки с плазменным катодом могут быть использованы для трехмерной модификации поверхности металлов и сплавов и имеют хороший потенциал в различных значимых отраслях науки и техники.

Список литературы

1. Bruce. G. I. Dance, International Patent WO 2002/094497 A3 (2002).
2. Buxton A. L., Dance B.G.I. Proc. of 4th International Surface Engineering Congress(ISEC2005), Minnesota, USA, Aug. 2005.

НАНЕСЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ СКАФФОЛДЫ ИЗ ПОЛИКАПРОЛАТОНА

В.С. БОЧАРОВ, Г.Е. ДУБИНЕНКО, С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Лаборатория плазменных гибридных систем
E-mail: vsb27@tpu.ru

По данным исследований, среди ключевых факторов приобретения инвалидности в мире, заболевания опорно-двигательного аппарата занимают второе место [1]. Хирургическая реконструкция, трансплантация и медикаментозная терапия являются текущими основными вариантами лечения различных ортопедических нарушений, включая политравмы и врожденные заболевания [2]. Однако, нередко современные методы лечения в ортопедии и травматологии сопровождаются болевым синдромом, риском инфекций, воспалением окружающих имплантат тканей, риском иммунного отторжения, передачей вирусных и прионных белков при трансплантации [3]. При внедрении имплантата в организм важную роль для его успешной интеграции оказывает поверхностный слой, так как именно поверхность соприкасается с окружающими тканями. Исходя из этого, функционализация поверхности биоактивными и иммуномодулирующими субстанциями является крайне актуальным подходом в разработке новых имплантируемых медицинских изделий для остеосинтеза.

Основной целью данной работы являлась разработка метода нанесения остеостимулирующих покрытий на поверхность пористых трёхмерных тканеинженерных конструкций (скаффолдов), изготовленных из биорезорбируемого полимера поликапролактона (ПКЛ). Несмотря на перспективность и широкие возможности применения скаффолдов на основе биоразлагаемых полимеров, часто данные материалы не обладают свойствами, необходимыми для конкретного применения (механическими характеристиками, гидрофильностью, биологической активностью, и др.). В работе был предложен метод нанесения высокодисперсного порошка гидроксиапатита (ГАП) на поверхность скаффолдов из ПКЛ в среде «плохого» растворителя для повышения биоактивности полимерных скаффолдов. Согласно методу Design of experiments (DOE) были подобраны оптимальные параметры нанесения покрытия, а также исследованы влияние метода нанесения на потерю массы образца и морфология поверхности образца скаффолда с покрытием.

Экспериментальная часть. Из ПКЛ (Sigma-Aldrich, США; M_n 80000 г/моль) был изготовлен филамент для 3D печати и напечатаны опытные образцы пористых скаффолдов. Остеостимулирующее покрытие наносили окунанием ПКЛ скаффолдов в суспензию ГАП (Fluidinova, Португалия) в ацетоне (ЭКОС-1, Россия) при воздействии ультразвука. Для оптимизации параметров нанесения ГАП из суспензии в ацетоне, согласно DOE был

запланирован двухуровневый полнофакторный эксперимент с тремя повторениями и четырьмя центральными точками. В качестве факторов были выбраны массовая концентрация ГАП в ацетоне в диапазоне 5–10 масс.%, температура суспензии ГАП в ацетоне в диапазоне 25-35 °С и время окунания образцов в суспензию в диапазоне 3-7 сек. Образцы после нанесения покрытия оценивали визуально и гравиметрически. Визуально оценивали нарушение пористости образцов, заполнение пор агломератами ГАП. Гравиметрически оценивали изменение массы сухих образцов после нанесения покрытия.

Потерю массы скаффолдов после обработки в суспензии ГАП в ацетоне оценивали гравиметрически. Обработка скаффолдов из ПКЛ в ацетоне при воздействии ультразвука приводит к набуханию приповерхностного слоя и отделению от поверхности скаффолдов частично растворенного полимера. Как показали результаты эксперимента согласно DOE, среднее значение потери массы скаффолдов увеличивается с увеличением температуры и времени обработки (рисунок 2). При этом, было отмечено, что потеря массы после обработки при 35 °С в диапазоне временных интервалов 3-7 сек. статистически не отличается.

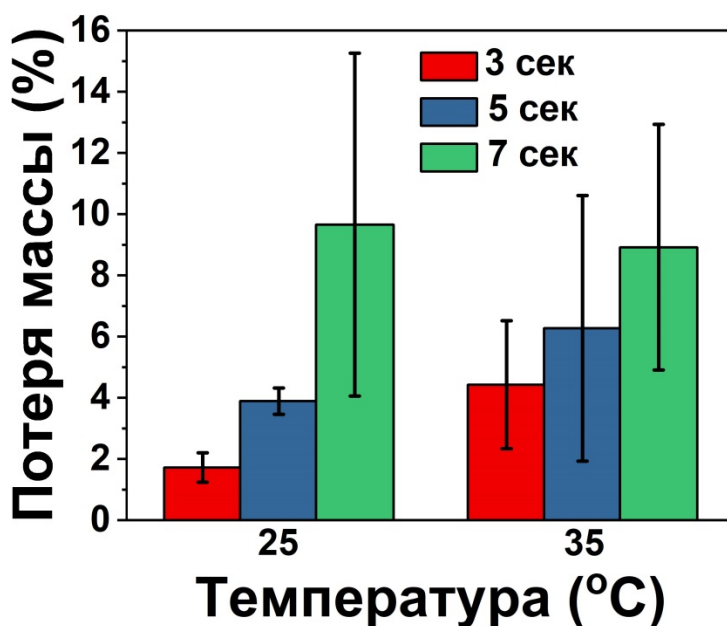


Рисунок 1 – Потеря массы скаффолда при взаимодействии с ацетоном

Целостность скаффолдов, морфологию поверхности и присутствие на поверхности частиц ГАП после нанесения покрытия оценивали по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 2.). Наблюдение поверхности модифицированных скаффолдов методом СЭМ показал присутствие частиц ГАП на поверхности скаффолдов всех групп. Структура скаффолда в результате обработки в растворителе была сохранена, на поверхности наблюдается нитевидные хлопья полимера с включениями гидроксиапатита. Морфология поверхности скаффолдов изменилась – после обработки в растворителе изначально гладкая поверхность стала шероховатой.

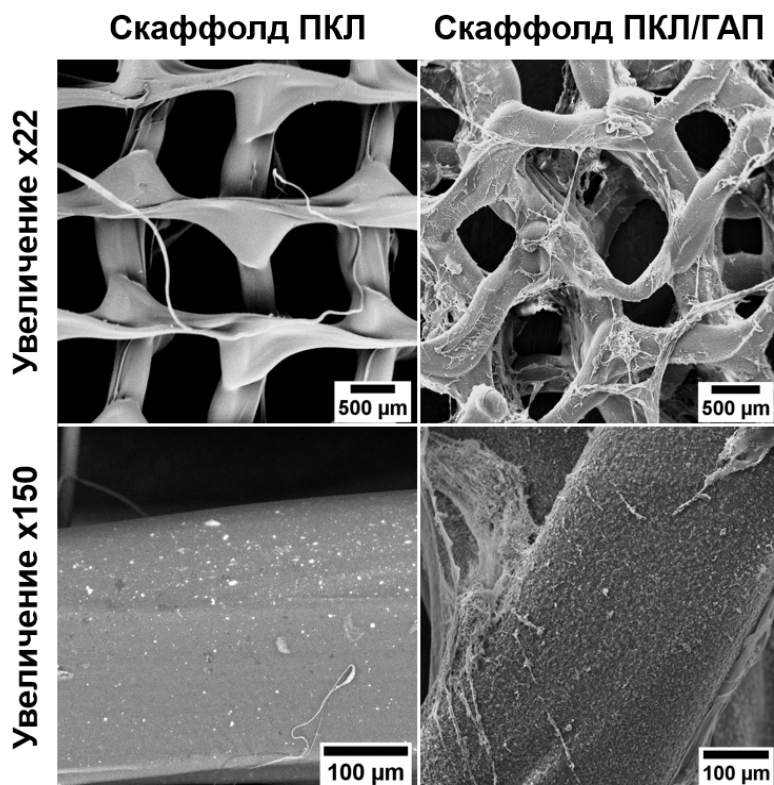


Рисунок 2 – Поверхность образца до и после нанесения гидроксиапатита

Заключение. По результатам исследования была показана возможность нанесения высокодисперсного ГАП на поверхность пористых ПКЛ скаффолдов методом окунания скаффолдов с суспензией ГАП в ацетоне при воздействии ультразвука. Согласно DOE была проведена серия экспериментов и выбраны оптимальные параметры нанесения покрытия. Обработка пористых ПКЛ скаффолдов в суспензии ГАП в ацетоне при температуре 25 °C во временном интервале 3-5 сек приводит к наименьшей потере массы скаффолда и позволяет успешно закрепить на поверхности частицы ГАП.

Работа выполнена при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет-2030» (проект № «Приоритет-2030-НИП/ИЗ-011-0000-2022»).

Список литературы

1. Briggs A.M. et al. Musculoskeletal Health Conditions Represent a Global Threat to Healthy Aging: A Report for the 2015 World Health Organization World Report on Ageing and Health // Gerontologist. 2016. Vol. 56. P. S243–S255.
2. Zhang M. et al. Recent developments in biomaterials for long-bone segmental defect reconstruction: A narrative overview // Journal of Orthopaedic Translation. Elsevier (Singapore) Pte Ltd, 2020. Vol. 22. P. 26–33.
3. Keren C.L. et al. Incidence, costs and predictors of non-union, delayed union and mal-union following long bone fracture // Int. J. Environ. Res. Public Health. MDPI AG, 2018. Vol. 15, № 12. P. 2845.

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Ю.Б. БУДНИКОВА^{1,2}, М.С. ВАСИЛЬЕВА^{1,2}, В.Г. КУРЯВЫЙ²

¹Департамент химии и материалов ИНТиПМ ДВФУ

²Институт химии ДВО РАН

E-mail: budnikova.iub@mail.ru

Технологии безреагентной очистки воды являются наиболее перспективными для разрушения широкого спектра токсичных химических веществ. К ним относятся гетерогенный фотокатализ, Фентон и фото-Фентон-подобные процессы, в которых образуется высокореактивный гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$). В Фентон-процессах образование $\bullet\text{OH}$ происходит в результате каталитического распада пероксида водорода в присутствии ионов Fe^{2+} . При одновременном действии полупроводникового фотокатализа и Фентон-подобных процессов, H_2O_2 действует как мощный поглотитель фотогенерированных электронов, способствуя повышению квантовой эффективности системы и ускоряя генерацию активных частиц (дырок h^+ , $\bullet\text{O}^{2-}$ и $\bullet\text{OH}$) [1].

Среди различных фотокатализаторов, вольфраматы переходных металлов, в том числе комбинируемые с другими полупроводниками, привлекают внимание исследователей, благодаря их способности работать как в ультрафиолетовом, так и в видимом свете. Однако высокая скорость рекомбинации дырок и электронов в этих материалах является серьезной проблемой, которая может быть решена путем сочетания их фотокаталитической активности с Фентон-процессами [2]. Следует отметить, что среди порошковых и иммобилизованных фотокатализаторов, последние более предпочтительны для практического применения, поскольку в этом случае отпадает необходимость в сложной процедуре извлечения фотокатализатора в конце технологического цикла.

Одним из методов, позволяющих технологично формировать многокомпонентные оксидные покрытия на металлах, является плазменно-электролитное оксидирование (ПЭО) - создание оксидных слоев на металлах под действием искровых и дуговых разрядов на границе раздела металл/электролит.

Целью данной работы являлось одностадийное плазменно-электролитическое формирование на титане оксидных слоев, содержащих вольфраматы кобальта и/или железа, и исследование их состава, морфологии поверхности, оптоэлектронных свойств и активности в фото-Фентон деградации метилового оранжевого при ультрафиолетовом и видимом облучении.

В качестве источника питания использовали однополярную тиристорную установку ТЕР4-100/460Н (Россия) с компьютерным управлением. Оксидные пленки формировали в течение 10 мин в гальваностатическом режиме при плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$. Электролиты для ПЭО-обработки содержали $0,15 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$, $0,05 \text{ M}$ ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\gamma$, где γ - $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4]^{4-}$), FeC_2O_4 и/или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в мольном соотношении 1:0, 1:3, 1:1, 3:1, 0:1. Полученные образцы были обозначены Ti/W/Fe, Ti/W/Fe/Co(3:1), Ti/W/Fe/Co(1:1), Ti/W/Fe/Co(1:3), Ti/W/Co.

Сформированные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА) и спектрофотометрии. Оптические свойства образцов изучали путем регистрации спектров диффузного отражения в диапазоне 200-800 нм. Ширину запрещенной зоны E_g определяли по положению края фундаментального поглощения по уравнению Тауца:

$$(hvF(R))^{1/n} = A(hv - E_g)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – частота колебаний электромагнитных волн, $F(r) = (1 - r_\infty)^2/2r_\infty$ – функция Кубелки–Мунка, A – постоянная. Показатель степени n определяется характером межзонных электронных переходов.

Фотокаталитические свойства полученных образцов изучали в модельной реакции деградации метилового оранжевого (МО) под действием видимого и УФ-излучения в присутствии 10 ммоль/л пероксида водорода в течение 3 часов.

Во всех случаях приготовленные электролиты представляли собой прозрачные истинные растворы с $pH \sim 8$. В таких условиях образуются достаточно стабильные комплексы ЭДТА с катионами железа(II) $Fe\gamma^2$ и кобальта (II) $Co\gamma^2$, логарифмы условных констант устойчивости ($lg\beta'$) которых при pH 8 составляют 12,21 и 14,00, соответственно [3].

Согласно данным РФА ПЭО-покрытия, полученные в вольфраматном электролите, содержащем только $Co\gamma^2$, содержат TiO_2 в модификации анатаз, WO_3 и $CoWO_4$ (таблица 1). Образцы Ti/W/Fe содержат только кристаллическую фазу оксида вольфрама. В смешанных электролитах, содержащих $Co\gamma^2$ и $Fe\gamma^2$, формируются ПЭО-покрытия, содержащие WO_3 и TiO_2 в модификации анатаз. Fe- и Co-содержащие кристаллические соединения в составе этих покрытий не обнаружены. Однако элементный состав сформированных ПЭО-слоев свидетельствует о наличии в них Fe- и Co-содержащих соединений (таблица 1), которые, очевидно, присутствуют в аморфном состоянии. По данным ЭДА все сформированные покрытия включают в состав элементы компонентов электролитов (таблица 1). Соотношение Fe/Co в покрытиях соответствует мольному соотношению этих элементов в электролитах, за исключением Ti/W/Fe/Co(1:3) образца.

Таблица 1 – Фазовый и элементный состав сформированных ПЭО-покрытий

Обозначение образцов	РФА	Элементный состав (ат. %)						
		C	O	Ti	Fe	Co	W	Fe/Co
Ti/W/Fe	WO_3	19,2	62,6	1,5	2,9	-	13,8	
Ti/W/Fe/Co(3:1)	TiO_2 (анатаз), WO_3	35,1	46,4	5,1	2,1	0,8	10,5	3:1
Ti/W/Fe/Co(1:1)	TiO_2 (анатаз), WO_3	34,3	43,6	7,1	1,5	1,5	12,0	1:1
Ti/W/Fe/Co(1:3)	TiO_2 (анатаз), WO_3	22,7	52,7	7,2	1,1	2,2	14,1	1:2
Ti/W/Co	TiO_2 (анатаз), WO_3 , $CoWO_4$	20,1	54,1	5,0	-	4,0	16,8	

Для определения оптоэлектронных свойств синтезированных образцов были сняты спектры диффузного отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Для более достоверной идентификации и анализа полученных результатов, спектры отражения были представлены в единицах функции Кубелки-Мунка (рисунок 1а).

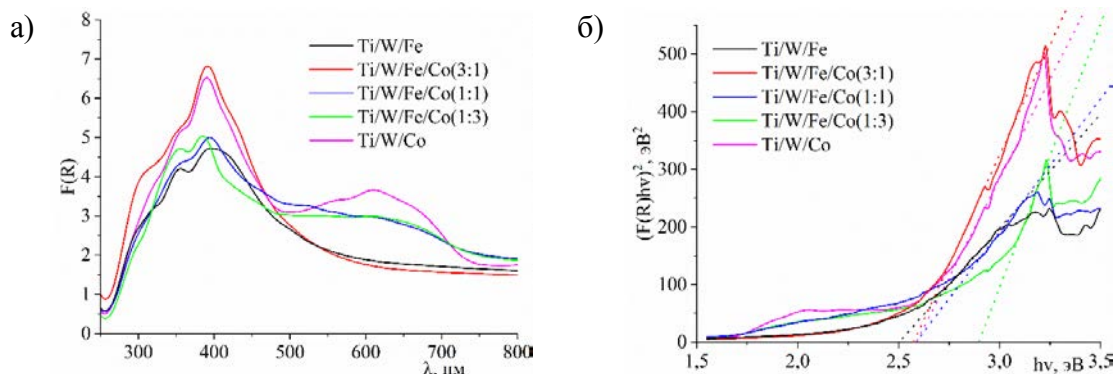


Рисунок 1 – а) Зависимость функции Кубелки-Мунка от длины волны; б) расчет E_g для прямых разрешенных переходов

Видно, что все образцы поглощают свет в области 300-500 нм. Интенсивность поглощения света в этой области снижается в ряду Ti/W/Fe/Co(3:1) ~ Ti/W/Co > Ti/W/Fe/Co(1:1) ~ Ti/W/Fe/Co(1:3) > Ti/W/Fe. Для Ti/W/Co образца наблюдается хорошо выраженный спектр абсорбции в диапазоне 500-700 нм с максимумом ~ 620 нм. Менее выраженные спектры отражения в указанном диапазоне длин волн получены для Ti/W/Fe/Co(1:1) и Ti/W/Fe/Co(1:3) образцов. То есть в видимой области свет поглощают покрытия с более высоким содержанием кобальта. Возможно, это обусловлено более темной окраской этих покрытий. На рисунке 1б приведены кривые зависимости $(F(r)hv)^{1/n}$ от hv . Значения E_g , определенные путем экстраполяции линейного спада этих на ось абсцисс, приведены в таблице 2. Видно, что все образцы характеризуются значениями ширины запрещенной зоны ниже, чем у чистого диоксида титана (~3.2 эВ).

Принимая во внимание тот факт, что полученные ПЭО-покрытия включают в состав кристаллические или аморфные оксидные соединения вольфрама, железа и /или кобальта, можно предположить, что все они влияют на оптоэлектронные свойства покрытий и значения E_g [4].

Фотокаталитические исследования показали, что сформированные композиты проявляют определённую активность в реакции деградации МО в условиях облучения УФ и видимым светом (таблица 2). Степень деградации МО в отсутствие образцов не превышает 10 и 5% для УФ и видимого света, соответственно. В присутствии образцов в условиях облучения видимым светом степень деградации МО несколько возрастает (на 5-10%) по сравнению с холостым опытом. При облучении УФ светом эффективность деградации МО возрастает от 45% до 80% с увеличением содержания кобальта в покрытиях. Таким образом, наибольшую активность проявляет Ti/Co образец, что может быть связано с тем, что он содержит кристаллический вольфрамат кобальта.

Таблица 2 – Ширина запрещенной зоны E_g для прямых разрешенных переходов ($n=1/2$) и фотокаталитическая активность композитов

Обозначения	РФА	Степень деградации МО, %		E_g , эВ
		Видимый свет	УФ	
Ti/Fe	WO ₃	11	45	2,5
Ti/Fe/Co=3:1	TiO ₂ (анатаз), WO ₃	10	51	2,6
Ti/Fe/Co=1:1	TiO ₂ (анатаз), WO ₃	10	57	2,6
Ti/Fe/Co=1:3	TiO ₂ (анатаз), WO ₃	15	60	2,9
Ti/Co	TiO ₂ (анатаз), WO ₃ , CoWO ₄	13	80	2,6

Таким образом, в данной работе сформированы оксидные слои на титане, содержащие вольфрамат железа и/или кобальта, перспективные для использования в качестве фото-Фентон катализаторов деградации органических загрязнителей в условиях облучения УФ и видимым светом.

Список литературы

1. Wen X., Niu C., Huang D., Zhang L., Liang C. Study of the photocatalytic degradation pathway of norfloxacin and mineralization activity using a novel ternary Ag/AgCl-CeO₂ photocatalyst//Journal of Catalysis. –2017. – № 355. – С. 73–86.
2. Dandan S., Nousheen I., Wenyong L., Yuanhao L., Xingchen H., Kewei W. Efficient degradation of MB dye by 1D FeWO₄ nanomaterials through the synergistic effect of piezo-Fenton catalysis// Ceramics International.–2022. – Т. 48. – №17. – С. 25465-25473.
3. Амшеева А. А. Условные константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов металлов и их использование в комплексонометрии //Журнал аналитической химии. – 1978. – Т. 33. – №. 6. – С. 1054-1060.

4. Vasilyeva, M.S., Lukiyanchuk, I.V., Sergeev, A.A. et al. Plasma Electrolytic Synthesis and Characteristics of $\text{WO}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{WO}_3\text{-FeO-Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ Heterostructures// Prot Met Phys Chem Surf. – 2021. – Т. –57. – С. 543–549.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР НА ОБРАЗЦАХ ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

М.Д. ВАСИЛЬЕВ, А.Р. СУВОРОВ, Д.А. РУДЬ, Д.А. СИНЕВ

Университет ИТМО

E-mail: mack.vasil2013@yandex.ru

Формирование лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС) – активно изучаемый результат взаимодействия лазерного излучения с веществом. Регулярные самовоспроизводящиеся структуры находят применение для решения современных проблем фотоники и оптики, в том числе для создания поляризаторов и тензометрических датчиков [1, 2]. В зависимости от конкретного приложения рассматривается создание функциональных рельефов как на массивных, так и тонкопленочных образцах, напыленных на жесткие или гибкие диэлектрические подложки.

Для перечисленных применений важно иметь сплошные масштабируемые регулярные покрытия, которые сложно получить с применением абляционных ЛИППС в силу большого количества термоиндуцированных дефектов и искажений структуры. Ранее были показаны перспективные результаты с получением ЛИППС в низкотемпературных термохимических (окислительных) режимах [3], однако для их применения требуются подробные исследования и поиск режимов устойчивого формирования термохимических ЛИППС.

В настоящей работе рассмотрены особенности генерации термохимических ЛИППС на образцах массивного титана ВТ-1-0 и тонких пленках титана толщиной 30 нм, напыленных на подложки из полиимида (толщина 200 мкм), фторопласта (толщина 1 мм) и кварцевого стекла (толщина 1 мм). Тонкопленочные образцы были получены методом термического распыления в вакууме. Обработка образцов проводилась при помощи Yb-волоконного лазера ($\lambda \approx 1070$ нм) с изначально смешанной поляризацией излучения, при этом после коллиматора в оптический тракт была установлена призма Глана-Тейлора, с помощью которой было осуществлено выделение линейно-поляризованной компоненты излучения. После призмы была размещена полуволновая пластинка ($\lambda/2$), с помощью которой было осуществлено управление углом наклона записываемых структур за счет поворота плоскости поляризации излучения. Значение длительности импульса τ было зафиксировано при 4 нс, скорости сканирования V при 100 мкм/с для тонкопленочных образцов во всех экспериментах. Для массивного образца титана значения составили $\tau = 100$ нс и $V = 5$ мм/с соответственно. По результатам обработки оптических микрофотографий рельефов методом двумерного быстрого Фурье-преобразования (2D-БПФ) с использованием свободно распространяемого ПО Gwyddion была изучена зависимость топологии (периода и регулярности) полученных структур от изменяющихся параметров лазерного воздействия (мощность излучения, частота следования импульсов, длительность импульса, скорость сканирования).

Экспериментально было установлено, что наиболее контрастные и упорядоченные структуры при воздействии на пленку титана на подложке из полиимида самоорганизовывались при мощности излучения от 51 до 96 мВт и частоте следования импульсов от 85 до 120 кГц, рисунок 1. Оценка производилась с помощью быстрого Фурье-преобразования. По результатам оценки периодичности и регулярности структур было

получено, что период ЛИППС составил 660 ± 120 нм, что находится в согласии с литературными сведениями [3].

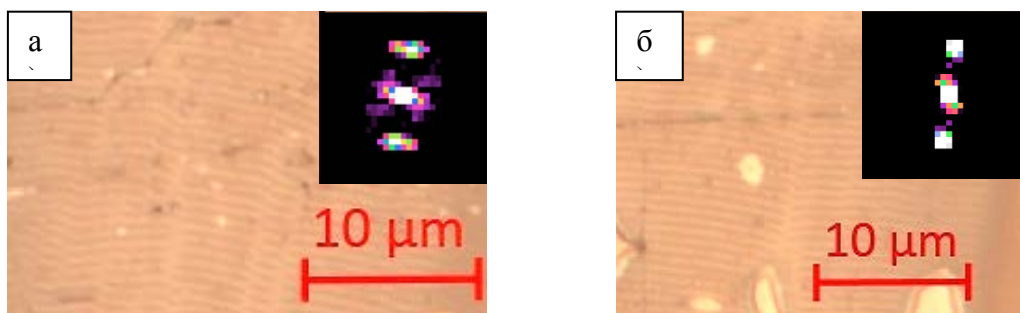


Рисунок 1 – Микрофотографии полученных ЛИППС: а) мощность излучения $P = 52$ мВт, частота следования импульсов $f = 90$ кГц; б) мощность излучения $P = 69$ мВт, частота следования импульсов $f = 99$ кГц. На врезках приведены 2D-БПФ спектры соответствующих микрофотографий

Для пленки титана, напыленной на фторопласт, были подобраны следующие параметры лазерного излучения, благоприятные для самоорганизации ЛИППС: мощность излучения от 27 до 34 мВт, частота следования импульсов от 25 до 30 кГц, рисунок 2. Для этого образца была также проведена оценка периодичности и регулярности структур методом быстрого Фурье-преобразования. Результаты анализа показали, что средний период ЛИППС составил 950 ± 185 нм. Отличие в значении периода связано по всей видимости с оптическим и термическим влиянием подложки. Также стоит отметить, что из-за недостаточной адгезии между фторопластом и пленкой титана при лазерном воздействии происходит растрескивание и отшелушивание пленки, таким образом, полиимид представляется более предпочтительным материалом для создания функциональных рельефов на гибких подложках (к примеру, для создания тензOMETрических датчиков).

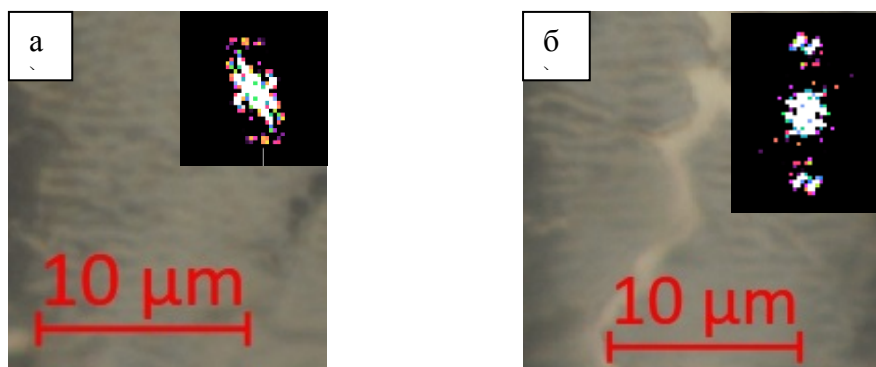


Рисунок 2 – Микрофотографии полученных ЛИППС: а) мощность излучения $P = 27$ мВт, частота следования импульсов $f = 25$ кГц; б) мощность излучения $P = 30$ мВт, частота следования импульсов $f = 30$ кГц. На врезках приведены 2D-БПФ спектры соответствующих микрофотографий

Экспериментально было подобрано, что для образца пленки титана, напыленной на поверхность кварцевого стекла, оптимальные параметры мощности излучения и частоты следования импульсов, следующие: мощность от 43 до 120 мВт при частоте следования импульсов от 40 до 60 кГц. После микроскопии и анализа полученных структур было установлено, что период и регулярность ЛИППС составили 710 ± 50 нм, рисунок 3. Что

показывает высокую перспективность полученных регулярных рельефов для использования в качестве защитных знаков и других функциональных элементов.

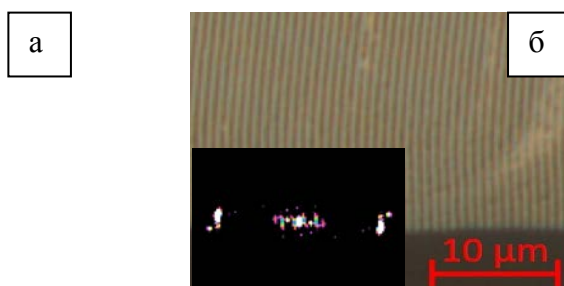


Рисунок 3 - Микрофотографии полученных ЛИППС: а) мощность излучения $P = 100$ мВт, частота следования импульсов $f = 40$ кГц; б) мощность излучения $P = 110$ мВт, частота следования импульсов $f = 40$ кГц. На врезках приведены 2D-БПФ спектры соответствующих микрофотографий

В свою очередь для получения термохимических ЛИППС на образцах массивного титана потребовалось осуществить гораздо более интенсивное лазерное воздействие, что обусловлено отличиями в динамике распределениями температуры в массивных и тонкопленочных образцах при лазерном нагреве. Для этого образца были выявлены рабочие режимы при длительности импульса 100 нс, частоте следования импульсов $f = 35$ кГц и мощности излучения от 3 до 5 Вт. После анализа самоорганизовавшихся ЛИППС получили, что период записанных структур составил 1082 ± 185 нм, рисунок 4.

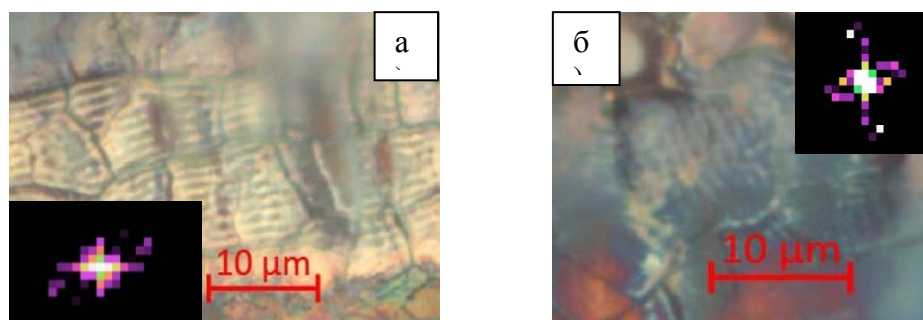


Рисунок 4 - Микрофотографии полученных ЛИППС: а) мощность излучения $P = 3.2$ Вт, частота следования импульсов $f = 35$ кГц; б) мощность излучения $P = 4$ Вт, частота следования импульсов $f = 35$ кГц. На врезках приведены 2D-БПФ спектры соответствующих микрофотографий

Таким образом, в данном исследовании были обнаружены, исследованы и представлены режимы записи термохимических ЛИППС на массивных и тонкопленочных образцах титана, перспективные для применения в качестве регулярных функциональных рельефов.

Проект поддержан грантом РФФИ №21-79-10241. Авторы благодарят ресурсный центр «Нанотехнологии» СПбГУ за помощь в получении образцов титановых пленок на жестких и гибких диэлектрических подложках.

Список литературы

1. Skoulas E. et al. Laser induced periodic surface structures as polarizing optical elements //Applied Surface Science. – 2021. – Т. 541. – С. 148470.

2. Gräf S. et al. Mechano-responsive colour change of laser-induced periodic surface structures //Applied Surface Science. – 2019. – Т. 471. – С. 645-651.
3. Sinev D. A. et al. Formation of the Submicron Oxidative LIPSS on Thin Titanium Films During Nanosecond Laser Recording //Nanomaterials. – 2020. – Т. 10. – №. 11. – С. 2161

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Е.Д. ВАСИЛЬЕВА, А.Н. ИВАНОВ, М.П. ЛЕБЕДЕВ

Институт физико-технических проблем Севера им. В.Р. Ларионова СО РАН

E-mail: vasilyeva_edm@mail.ru

Проблема переработки и утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ) входит в перечень приоритетных направлений фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021-2030 гг. согласно распоряжению Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. № 3684-р «Об утверждении Программы фундаментальных научных исследований в РФ на долгосрочный период». По данным анализа мирового рынка объем потребления ПКМ, отображенном на рисунке 1, имеет тенденцию к ежегодному росту производства в среднем равной 6 %, и достигающей к 2024 г объема 13-14 млн. т. Преимущественно в строительной отрасли и машиностроении [1].



Рисунок 1 – Классификация по отраслям объемов потребления ПКМ [1]

Основными способами переработки ПКМ являются вторичное использование (рециклинг) и утилизация (уничтожение) твердых отходов термическим разложением

(сопровождающийся выбросом сопутствующих токсичных газов) и биоразложением. Вторичная переработка ПКМ бывает двух разновидностей: первая состоит в переработке композиционного материала, который ранее уже был использован после предварительной очистки – неструктурная утилизация, вторая разновидность – дробление полимерного материала с меньшей массой частиц – структурная утилизация [2]. Неструктурная утилизация заключается в механической обработке полимера без изменения его химического состава, в результате которой получают гранулы определённого размера с различными добавками модификаторами. В настоящее время наиболее безопасным и экономически выгодным является метод вторичной переработки с механическим воздействием.

На сегодняшний день в Российской Федерации переработкой полимерной продукции занимаются около 160 компаний из 343 производителей полимерной продукции, из которых подавляющее большинство перерабатывает термопласты. Процесс переработки реактопластов затруднен прочностью структуры полимерной матрицы, наличием различных наполнителей и стойкостью к термическому и химическому разложению. Известны способы растворения полимерной эпоксидной матрицы в спиртовых растворителях, кислотах и окислителях с отделением волокнистых наполнителей с последующим использованием в качестве сырья [3-4]. Наиболее выгодным способом получения вторичного продукта является механическое измельчение отработанных ПКМ в виде порошковых как наполнителей (декоративного назначения) [5], так и защитных покрытий [6]. Порошковое покрытие представляет собой слой смеси, состоящей из полимерных порошков с целевыми и красящими добавками, которые сперва напыляют на поверхность изделия, а затем подвергают полимеризации при 150-220 °С.

Целью данной работы является получение состава для порошкового защитного покрытия путем вторичной переработки армированного стеклопластика на эпоксидном связующем.

В данной работе в качестве пленкообразующей смолы, отвердителя и наполнителя выбран стеклопластик на основе эпоксидного связующего 56,7±0,2 % ЭД-20 (Китай), отвержденный 42,5±0,2 % изо-МГТФА (Россия) в присутствии ускорителя 0,8±0,05 % УП-606/2 (Россия) наполненного 18 слоями стеклоткани TP-560-30A (Беларусь). Соотношение связующего к наполнителю составило 22,85 % к 77,15 % от объема композита. В качестве целевых добавок использованы пыль отходов абразивных материалов. Равномерное покрытие полученным порошковым составом осуществляли методом электростатического напыления под действием коронного заряда.

Для получения полимерного порошка из стеклопластика проводили механическую обработку в лопастном смесителе при скорости 15 тыс. оборотов в минуту в течение 5 мин. На рисунке 2 отображены размеры единичного стекловолокна в стеклопластике и гранулы стеклопластика после механической обработки. Микрофотографии стекловолокна и стеклопластика после механической обработки получены на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV100 (Nikon, Япония).

Высушенный порошок наносили на металлическую подложку на расстоянии 2 см от наконечника распределителя. Результаты нанесения покрытия представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, порошок получаемый из переработанного стеклопластика наноситься не хуже коммерческих порошковых полимерных красок сохраняя равномерность покрытия. Свойства полученного покрытия из вторично переработанного стеклопластика требуют дальнейшего изучения в части защиты от внешних воздействий, адгезии к поверхности разного генезиса, гидрофобности, химстойкости и т.д.

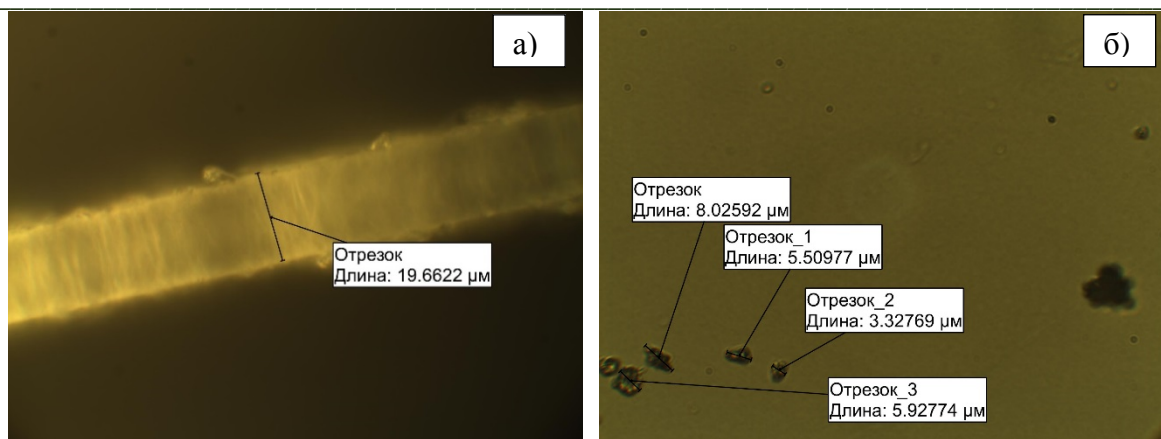


Рисунок 2 – Оптическое изображение размеров стекловолокна (а), и стеклопластика после механической обработки (б)

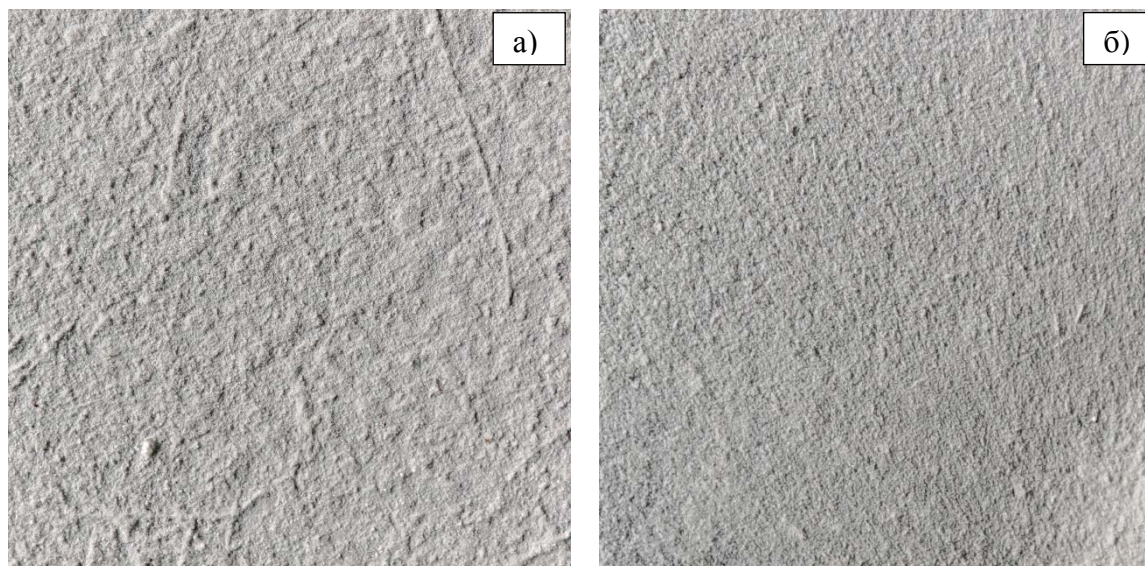


Рисунок 3 – Изображение металлической поверхности, покрытой коммерческим полимерным порошковым красителем (а), и порошковым покрытием, полученным из переработанного стеклопластика (б)

Список литературы

1. Чимчикова М. К. К вопросу применения полимерных композиционных материалов / М. К. Чимчикова, А. С. Иманкулова // *Материаловедение*. – 2022. – № 1(36). – С. 43-47.
2. Агеева В. В. Способы переработки полимерных композитов / В. В. Агеева // *Достижения науки и образования*. – 2021. – № 7(79). – С. 4-5.
3. Белобородова Т. Г. Актуальные технологии получения композитов на основе полимерных отходов / Т. Г. Белобородова, Н. Г. Комарова // *Аллея науки*. – 2018. – Т. 1. – № 1(17). – С. 45-48.
4. Quanyi Mu, Le An, Zhiqiang Hu, Xiao Kuang. (2022) Fast and sustainable recycling of epoxy and composites using mixed solvents, *Polymer Degradation and Stability*, 199, 109895. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109895.
5. Пискарев В. В. Полимерно-порошковая краска, ее особенности и использование в объектах дизайна/ В. В. Пискарев, Е. А. Викторова, А. И. Вильданова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – № 7 (18). – С. 221-223.

6. Гусева Е. А. Порошковые полимерные покрытия как альтернативный способ защиты металлов от коррозии / Е. А. Гусева, М. В. Константинова // Вестник ИрГТУ. 2015. №10 (105). С. 71-76.

**ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AL-MG
МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ
НАПЛАВКИ ПОРОШКА WC**

М.П.ВАСИЛЬЕВА

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

E-mail: mpv97@ispms.ru

За счет возможности облегчения конструкции алюминий-магниевого сплавы активно используются в различных областях машиностроения. В то же время имеется и ряд ограничений для применения, поскольку высокая пластичность влияет на твердость и прочность материала. Поэтому в наше время существует возможность упрочнения материалов для расширения области применения. Поверхностное упрочнение сплавов системы Al-Mg позволяет создать новые материалы с улучшенной комбинацией физико-механических свойств.

Согласно анализу литературы [1,2], наиболее распространённый способ упрочнения алюминиевых сплавов - лазерное легирование (чаще оплавление). С помощью этого способа можно повысить эксплуатационные свойства покрытий, например, увеличение микротвердости. Однако главным недостатком является разность коэффициентов теплового расширения и смачиваемости наплавляемого материала и основы, что может привести к нежелательным реакциям между AlMg и WC, что приведет к образованию хрупких фаз. Поэтому получить качественные покрытия при упрочнении алюминия карбидом вольфрама сложно.

Кроме лазерного легирования существует малоизученный метод - вневакуумная электронно-лучевая наплавка, который будет рассмотрен в данной работе. Использование ускорителя релятивистских электронов позволяет создавать покрытия с необходимой структурой и повышенными свойствами [3]. Наплавка покрытий производится на электронном ускорителе ЭЛВ-6, расположенном в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН.

Для исследования были получены покрытия методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка WC на алюминиевом сплаве AlMg при одинаковой скорости движения образца 25 см/с и разной силой тока пучка 38-42 мА. Средняя толщина покрытий варьируется в пределах $5,2 \pm 0,3$ мм, рисунок 1. Важно отметить, что в наплавочной смеси присутствовал защитный флюс из фторида лития и фторида кальция. Защитный флюс положительно влияет на качество покрытий.

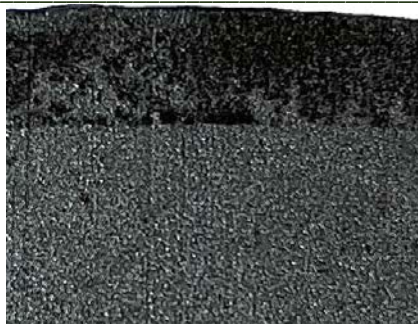


Рисунок 1 – Образец в поперечном сечении

В настоящей работе проведены структурные исследования и анализ микротвердости покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Структурные исследования и распределение химических составляющих были изучены методами SEM и EDS. В покрытии отсутствуют трещины и поры, хорошая адгезия, присутствует образование новых частиц различной формы. Твердость измерялась на твердомере ПМТ-3 по Виккерсу при нагрузке $P = 50$ кгс с выдержкой 15 с. Результаты измерения микротвердости покрытий показали, что средние значения микротвердости покрытий превосходят средние значения основы АМгб на 19-23%, предположительно благодаря фазе WC и сложным соединениям Al и W.

Таким образом, были получены покрытия, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка WC на основу из алюминиевого сплава АМгб. Требуется детальное исследование с помощью РФА.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Авторы выражают благодарность Голковскому Михаилу Гедалиевичу (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН) за оказанную помощь в проведении электронно-лучевой наплавки.

Список литературы

1. Тарасова Т. В. Исследование процессов лазерного легирования поверхности алюминиевых сплавов / Т. В. Тарасова, Г. О. Гвоздева // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – № 3. – С. 48.
2. Локальное легирование алюминиевых сплавов с применением лазерного воздействия / С. П. Мурзин, В. И. Трегуб, Н. В. Трегуб, А. М. Никифоров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 6. – С. 120-124.
3. Полетика И.М., Голковский М.Г., Крылова Т.А., Перовская М.В. Структура и свойства хромсодержащих покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки в атмосфере // МиТОМ. – 2009. – №3. – С. 15–22.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦИНК СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

К.Н. ВЕРЗУНОВА, А.П. ГРЯЗНОВ, Г.В. МОТОВА, С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ

Томский политехнический университет

E-mail: shumskaya_k@mail.ru

Введение. В мире ежедневно осуществляется огромное количество хирургических вмешательств для лечения переломов и деформаций костей. Современная восстановительная медицина сконцентрирована на регенерации патологически измененных тканей. Это достигается замещением костного дефекта имплантатом, помещенным в зону повреждения. Благодаря этому сокращаются сроки восстановления трудоспособности и повышается качество жизни пациента [1]. Для улучшения остеоинтеграции имплантатов на его поверхность наносят кальций-фосфатные покрытия. Но кроме проблем остеоинтеграции в современной медицине существует так же проблема борьбы с устойчивыми к антибиотикам бактериям. Исходя из данных литературы, микробное обсеменение операционной раны является неизбежным даже при идеальном соблюдении правил асептики и антисептики. Перспективным методом улучшения функциональных свойств кальций-фосфатных покрытий является инкорпорирование в их структуру различных антибактериальных добавок. Так, некоторые металлы, в отличие от органических антибиотиков, обладают большим сроком действия, меньшей токсичностью, лучшей избирательностью и термостойкостью. Одним из перспективных металлов является цинк, это биологически безопасный, биосовместимый, нетоксичный металл, обладающий антибактериальными и противовоспалительными свойствами [2,3].

Целью данной работы являлась разработка цинк содержащих кальций-фосфатных покрытий, обладающих антибактериальными свойствами.

Материалы и методы. В качестве подложек для нанесения покрытий были использованы титановые диски марки ВТ6 (Ti6Al4V) диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Перед нанесением покрытий поверхность образцов подвергалась химическому травлению в водном растворе азотной и плавиковой кислот, взятых в объёмных отношениях $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:2,5:2,5$, при температуре 15-20 °С в течение 10-15 секунд с последующей нейтрализацией в 1 % водном растворе гидроксида натрия и многократной промывкой дистиллированной водой.

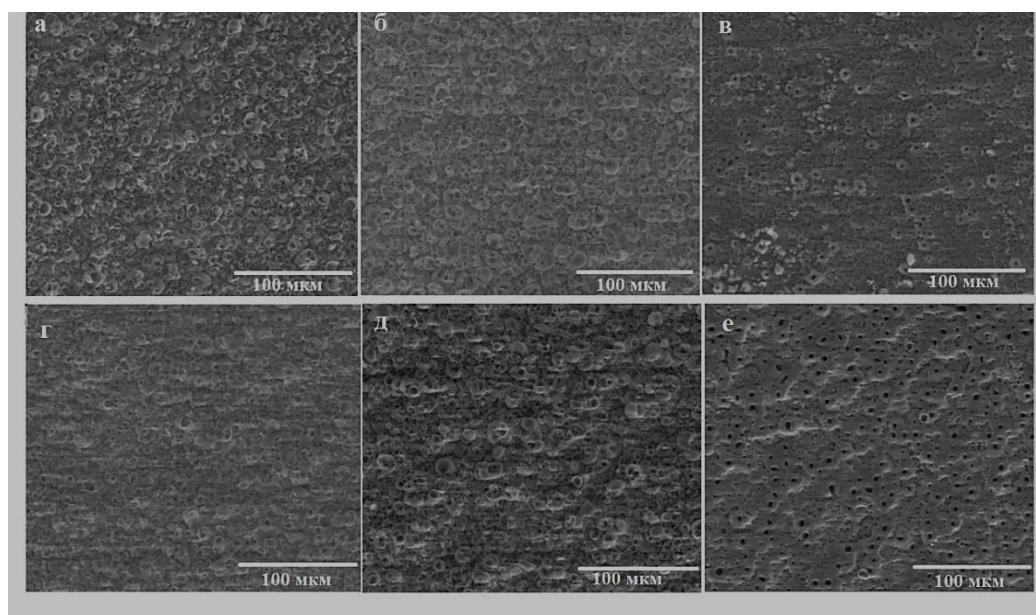
Формирование кальций-фосфатных покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) проводилось на установке «Комплекс микродугового оксидирования» (КМДО), разработанной в Лаборатории плазменных гибридных систем НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ ТПУ. Для исследований были подготовлены 6 групп образцов. Покрытие образцов проводилось в различных электролитах. Первый используемый электролит был на основе оксида кальция 27 г/л, гидроксиапатита 10 г/л, 70 мл/л ортофосфорной кислоты. Во втором электролите использовали гидроксиапатит (ГАП), производства ООО «БИТЕКА», 40 г/л и 70 мл/л ортофосфорной кислоты. В качестве третьего электролита использовали раствор ацетата кальция одноводного и фосфата натрия однозамещенного одноводного в количестве 36,8 г/л и 15,6 г/л, соответственно. Покрытия 4-6 групп образцов были сформированы в тех же электролитах, но с добавлением к каждому 5 г/л оксида цинка. Параметры формирования пористых кальций-фосфатных МДО покрытий групп образцов 1, 2, 4 и 5 были следующими: напряжение – 300 В, скорость подъема напряжения – 3 В/сек, частота следования импульсов – 200 Гц, длительность импульса 100 мкс, время формирования покрытий – 15 минут. Параметры формирования покрытий групп образцов 3 и 6 были следующими: напряжение – 500 В, скорость подъема напряжения – 3 В/сек, частота следования импульсов – 500 Гц, длительность импульса 400 мкс, время формирования покрытий – 3 минуты.

Исследование толщины покрытий проводилось вихретоковым методом с использованием прибора КОНСТАНТА 5 (Constanta, Россия). Исследование шероховатости покрытий осуществлялось с использованием профилометра «Talysurf 5-120» (Taylor-Hobson, Англия). Численная оценка шероховатости поверхности оценивалась по параметрам (Ra) и (Rz) по среднему арифметическому отклонению профиля поверхности и высоте неровностей профиля по десяти точкам, соответственно. Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного анализа (EDS) на приборе Quanta 200 3D (FEI Company, США). Фазовый состав покрытий был исследован методом рентгенодифракционного анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu, Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Результаты

Толщина кальций-фосфатных покрытий групп образцов №№ 1, 2, 4 и 5 варьируется от 50 до 60 мкм. Морфология поверхности кальций-фосфатных покрытий групп образцов №№ 1, 2, 4 и 5 представляет собой полые сферолиты, размер которых варьируется от 5 до 10 мкм, равномерно распределенные по поверхности образцов (рисунок 1а, б, г, д). В свою очередь, толщина кальций-фосфатных покрытий групп образцов №№ 3 и 6 изменяется от 30 до 40 мкм. Поверхность групп образцов №№ 3 и 6 отличается от предыдущих групп и имеет вид кратерообразных образований с порой по центру (рисунок 1 в, е). Размер пор составляет от 0,5 до 2 мкм. Поры расположены равномерно по всей поверхности образцов. Добавление ZnO приводит к увеличению среднего размера пор до 0,5-7 мкм (рисунок 1е).

Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности образцов титановых подложек с кальций-фосфатными покрытиями, сформированными методом МДО в электролите 1 (а), в электролите 2 с добавлением ГАП ООО «БИТЕКА» (б), в электролите 3 (в), в электролите 1 с 5 г/л ZnO (г), в электролите 2 с добавлением ГАП ООО «БИТЕКА» и 5 г/л ZnO (д), в 3 электролите с 5 г/л ZnO (е).



Шероховатость кальций-фосфатных образцов, сформированных в электролитах с добавлением ZnO выше по сравнению с образцами, сформированными в аналогичных электролитах без добавки (таблица 1).

Таблица 1 – Шероховатость кальций-фосфатного покрытия

Электролит	R_a , мкм	R_z , мкм
Группа 1	2,606±0,234	15,734±1,413
Группа 2	3,578±0,284	20,27±1,496
Группа 3	1,695±0,138	10,403±0,89
Группа 4	4,088±0,264	22,452±0,618
Группа 5	3,939±0,47	21,952±1,75
Группа 6	2,619±0,174	14,486±1,082

Исследование состава кальций-фосфатных покрытий с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что покрытия состоят из элементов электролита (Ca, P, O, Zn) и подложки (Ti, V, Al) (таблица 2). При этом стоит отметить, что наибольшим значением соотношения Ca/P в исследованных покрытиях наблюдалось в группе образцов 3. Добавление к электролиту на основе раствора ацетата кальция одноводного и фосфата натрия однозамещенного одноводного порошка ZnO приводит к формированию покрытий с более низким соотношением Ca/P. В двух других электролитах подобная тенденция не наблюдалась.

Таблица 2 – Элементный состав кальций-фосфатных покрытий, сформированных в различных электролитах, в ат.%.

Электролит/элемент	O	Al	P	Ca	Ti	V	Zn	Ca/P
Группа 1	56,09±0,36	0,77±0,02	21,56±0,09	11,18±0,36	9,97±0,09	0,43±0,05		0,52
Группа 2	56,67±0,34	1,14±0,07	21,87±0,09	6,66±0,72	13,05±0,14	0,59±0,04		0,3
Группа 3	50,38±0,36	2,37±0,22	5,75±0,32	9,53±0,31	30,51±1,05	1,22±0,09		1,62
Группа 4	55,62±0,28	0,78±0,04	21,38±0,15	10,75±0,13	9,71±0,07	0,46±0,05	1,3±0,09	0,5
Группа 5	55,93±0,49	1,09±0,06	21,85±0,22	6,63±0,20	13,01±0,26	0,65±0,05	0,83±0,33	0,3
Группа 6	48,49±0,39	1,37±0,08	11,38±0,17	9,78±0,19	16,94±0,32	0,78±0,07	11,26±0,29	0,86

На рентгенограмме образцов групп 4 и 5 присутствуют пики, характерные для отражений от плоскостей фазы α -титана. На рентгенограмме образцов группы 6 кроме пиков от фазы α -титана присутствуют фазы оксида титана (рутил, анатаз) и оксида цинка. Пики, характерные фосфатам кальция, не обнаружены ни на одной рентгенограмме, что свидетельствует об их аморфной структуре.

Выводы. В результате проделанной работы были разработаны 3 электролита и получены цинк содержащие кальций-фосфатные покрытия. Покрытия обладают высоким содержанием цинка, шероховатой морфологией и кристаллической структурой. В дальнейшем планируется изучение антибактериальных свойств разработанных покрытий.

Проект: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Национального научного фонда Болгарии № 20-53-18003.

Благодарности: авторы выражают благодарность генеральному директору ООО «БИТЭКА» С.Е. Крылову за предоставленные производимые предприятием материалы.

Список литературы

1. Corcuera-Flores J.R., Alonso-Domínguez A.M., Serrera-Figallo M.Á., Torres-Lagares D., Castellanos-Cosano L., Machuca-Portillo G., Relationship Between Osteoporosis and Marginal

- Bone Loss in Osseointegrated Implants: A 2-Year Retrospective Study, J. Periodontol. 87 (2016) 14–20. doi:10.1902/jop.2015.150229
2. Ong K.L., Villarraga M.L., Lau E., Carreon L.Y., Kurtz S.M., Glassman S.D., Off-Label Use of Bone Morphogenetic Proteins in the United States Using Administrative Data, Spine (Phila. Pa. 1976). 35 (2010) 1794–1800. doi:10.1097/BRS.0b013e3181ecf6e4.
 3. Sowjanya J.A., Singh J., Mohita T., Sarvanan S., Moorthi A., Srinivasan N., Selvamurugan N., Biocomposite scaffolds containing chitosan/alginate/nano-silica for bone tissue engineering, Colloids Surfaces B Biointerfaces. 109 (2013) 294–300. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.04.006.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ БЕЛКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ ЭНДОТЕЛИАЛЬНЫХ КЛЕТОК

Е.А. ВЕЛИКАНОВА, Е.А. СЕНОКОСОВА, В.Г. МАТВЕЕВА

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний»

E-mail: velikanova_ea@mail.ru

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смертности в мире. Стандартом хирургического лечения заболеваний, вызванных нарушением проходимости кровеносных сосудов, признано использование аутологических вен в качестве шунтов [1].

В настоящее время активно разрабатывают технологии создания протезов сосудов методом тканевой инженерии [2]. При этом необходимостью представляется модификация внутренней поверхности сосудистого протеза для увеличения адгезии эндотелиальных клеток. Предполагается, что быстрая эндотелизация протезов позволит предотвратить наиболее частые осложнения, такие как тромбозы и гиперплазию неоинтимы [3].

Цель данной работы – определить эффективность модификации поверхности полимерных матриксов фибрином, фибронектином или коллагеном I типа для улучшения адгезии и поддержания жизнеспособности эндотелиальных клеток.

Материалы и методы. Полимерные матриксы изготавливали методом электроспиннинга из смеси поли(3-гидроксибутирата-ко-3-гидроксивалерата) (Sigma-Aldrich) и поли(ε-капролактона) (Sigma-Aldrich) в соотношении 1:2. В качестве растворителя использовали 1,1,1,3,3,3-гексафлуоро-2-пропанол (Sigma-Aldrich). Использовали 3 варианта модификации поверхности матриксов: раствором бычьего коллагена I типа (Invitrogen) в 0,02М уксусной кислоте, в концентрации 10 мкг/мл (группа PNBV/PCL-COL); раствором фибронектина крыс в фосфатно-солевом буфере, в концентрации 10 мкг/мл (группа PNBV/PCL-FN); фибрином, выделенным из сыворотки крови условно здоровых доноров. Подробно процедура получения фибрина описана в нашем раннем исследовании [4] (группа PNBV/PCL-FIBRIN).

Для проведения эксперимента использовали эндотелиальные клетки пупочной вены человека (HUVEC). Клетки культивировали в среде MDCB 131 с добавками для эндотелиальных клеток (Invitrogen).

HUVEC засевали на образцы матриксов в количестве 50 000 клеток. В качестве контроля использовали клетки, культивированные на немодифицированных матриксах (группа PNBV/PCL), а также в лунках культурального планшета (группа CONTROL). Клетки культивировали в течение 3 суток.

Для оценки жизнеспособности клетки окрашивали ядерным красителем Hoechst 33342 (Sigma Aldrich, 10 мкг/мл) и раствором этидиум бромид (Sigma Aldrich, 30 мкг/мл) и затем оценивали с помощью микроскопа AxioObserver (Zeiss). Метаболическую активность клеток изучали с помощью МТТ-теста (Abcam) по протоколу производителя. Проводили иммунофлуоресцентное окрашивание на F-актин, клетки окрашивали фаллоидином, конъюгированным с флуоресцентным красителем Alexa Fluor 568 (Thermo Fisher). Образцы докрашивали DAPI. Препараты анализировали с помощью лазерного сканирующего микроскопа LSM 700 (Zeiss).

Статистический анализ результатов выполняли в программе GraphPrism 7.0. Различия между группами оценивали методом ANOVA с поправкой Дана на множественные сравнения. Отличия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение

В отношении адгезии клеток к поверхности покрытие коллагеном оказалось наименее эффективным из всех представленных, количество HUVEC на нем не отличалось от немодифицированных матриксов (рисунок 1А).

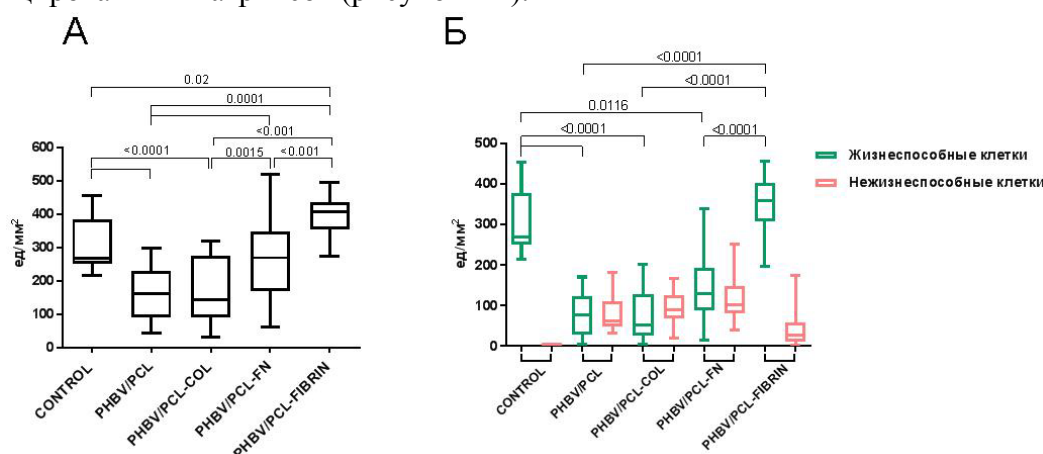


Рисунок 1 – Оценка плотности клеточной культуры (А) и жизнеспособности HUVEC (Б), адгезировавших на поверхности полимерных матриксов и культурального пластика. Значения p указаны над графиками

Покрытие фибронектином способствовало более эффективной адгезии и пролиферации HUVEC на поверхности матрикса. Наилучшие результаты продемонстрировало фибриновое покрытие; в этой группе наблюдали выраженное увеличение количества адгезированных клеток, значимо отличающееся от всех групп матриксов ($p < 0,001$).

Далее изучили соотношение живых и мертвых клеток (рисунок 1Б). В целом, полученные результаты соотносились с данными о плотности клеточной культуры на поверхности образцов. Однако при статистически значимом увеличении количества клеток на поверхности PHBV/PCL-FN мы не наблюдали аналогичной разницы в жизнеспособности клеточной культуры. Достаточно высокий уровень гибели клеток в этой группе позволяет предположить, что подобная модификация не может в полной мере обеспечить нормальное функционирование клеток. Как и в случае с плотностью культуры, наилучшие результаты мы наблюдали в группе PHBV/PCL-FIBRIN.

Аналогичные результаты были получены при анализе метаболической активности клеток (рисунок 2). Наихудшие значения наблюдали у группы PHBV/PCL; показатели матриксов PHBV/PCL-COL были несколько выше, однако значимо не отличались от PHBV/PCL. Метаболическая активность матриксов PHBV/PCL-FN была значимо выше по сравнению с PHBV/PCL ($p = 0,0013$); при модификации матриксов фибрином наблюдали еще большее увеличение показателя ($p < 0,0001$ по сравнению с PHBV/PCL). Интересно, что

метаболическая активность в группе PHBV/PCL-FIBRIN превышала даже показатели клеток на культуральном пластике. Полученные результаты говорят о сохранении высокого уровня функциональной активности клеток, адгезировавших на фибриновом покрытии.

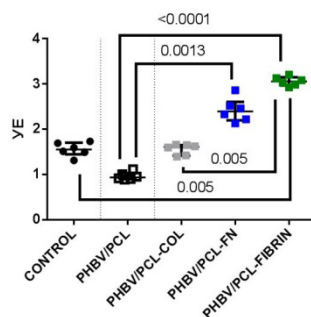


Рисунок 2 – Метаболическая активность HUVEC на матриксах и культуральном пластике

На основе окрашивания клеток на F-актин проводили анализ адгезии HUVEC к поверхности. Оценивали количество F-актина в клетке (интенсивность флуоресцентного сигнала), а также площадь клеток на матриксе. Было выявлено, что по количеству F-актина в клетке образцы групп PHBV/PCL-FN и PHBV/PCL-FIBRIN значительно превосходят остальные матриксы; при этом между этими группами отличий не наблюдали (рисунок 3А).

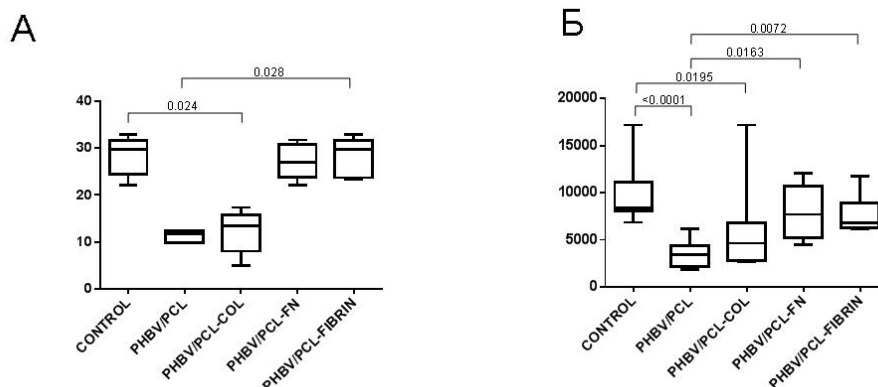


Рисунок 3 – Адгезия HUVEC на полимерных матриксах и культуральном пластике. А – интенсивность флуоресцентного сигнала F-актина (у.ед.), Б – площадь клеток (у.ед.), В – флуоресцентная микроскопия, x200. Значения р указаны на графиках

По площади HUVEC в группах PHBV/PCL-FN и PHBV/PCL-FIBRIN также превышали остальные группы, при этом значимо отличаясь от PHBV/PCL (рисунок 3 Б). В группе PHBV/PCL отмечали выраженную гетерогенность в площади прикрепленных клеток, что в сочетании с общей неравномерностью распределения клеток по поверхности указывало на неэффективность покрытия. Так же неравномерно распределялись клетки на поверхности матриксов PHBV/PCL-COL. Таким образом, из коллагена I типа не удалось сформировать эффективного адгезионного покрытия. Напротив, фибрин успешно формировал фидерный слой на матриксах, обеспечивая равномерное заселение клетками поверхности и образование эндотелиального монослоя.

Вывод. Модификация поверхности матриксов из PHBV/PCL фибрином, полученным из крови, позволяет значительно улучшить их адгезионные свойства. Модификацию фибрином можно использовать при разработке полимерных протезов сосудов малого диаметра.

Финансирование: Исследование выполнено в рамках Комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в области разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной

безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» (утв. Распоряжением Правительства РФ от 11 мая 2022 г. №1144-р).

Список литературы

1. Cuminetti G., Bonadei I., Vizzardì E. et al. On-Pump Coronary Artery Bypass Graft: The State of the Art // *Rev Recent Clin Trials*. – 2019. – Т.14. – №2. – С.106-115.
2. Song H.G., Rumma R.T., Ozaki C.K. et al. Vascular Tissue Engineering: Progress, Challenges, and Clinical Promise // *Cell Stem Cell*. – 2018. – Т.22. – №3. – С.340-354.
3. Dimitrievska S., Niklason L.E. Historical Perspective and Future Direction of Blood Vessel Developments // *Cold Spring Harb Perspect Med*. – 2018. – Т.8. – №2. – С. a025742
4. Ханова М.Ю., Великанова Е.А., Глушкова Т.В., Матвеева В.Г. Создание персонифицированного клеточнозаселенного сосудистого протеза *in vitro* // Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний. – 2021. – Т.10. – №2. – С.89-93.

НАНЕСЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Р.Ф. ГАЛЛЯМОВА¹, Р.Л. САФИУЛЛИН¹, В.А. ДОКИЧЕВ¹, Ф.Ф. МУСИН¹

¹ Уфимский Институт химии УФИЦ РАН

E-mail: rida_gallyamova@mail.ru

Углеродные волокна являются высокоэффективными материалами, благодаря своим свойствам: низкая плотность, высокой термическая и химическая стабильность в отсутствие окислителей, хорошая тепло- и электропроводность, высокие механические и физические свойства [1,2]. В последние годы отрасль углеродного волокна неуклонно растет, для того чтобы удовлетворить потребности, возникающие в различных областях, таких как аэрокосмическая промышленность (авиационные и космические системы), автомобильной промышленности и использование в медицинских целях. Малый вес углеродных волокон является основным преимуществом для разработки легких композитных материалов для конструктивных применений.

Одним из самых известных систем материалов являются композиты с металлической матрицей. Сочетая присущую матрице пластичность, ударную вязкость, и высокую удельную прочность, малый вес углеродных волокон, Металломатричные композиты могут также использоваться в высокотехнологичных отраслях, таких как нанoeлектроника, медицина и др. Важной проблемой углеродных волокон является их деградация в воздушной атмосфере при температурах выше 400 °С и образование карбидов в результате химического взаимодействия на границе матрица (металлическая)/волокно в композиционных материалах. Для улучшения температурной стабильности волокон и предотвращения образования карбидов на межфазной поверхности волокна наносят барьерные покрытия. Применение барьерных покрытий из оксидов кремния, алюминия, титана позволяет существенно снизить деградацию свойств композитов на границе матрица/волокно [3,4].

В связи с этим была поставлена цель данной работы модифицирование поверхности углеродного волокна для улучшения взаимодействия на границе волокно/покрытие.

Модифицирование поверхности проводили с помощью выдержки волокон в 65 % азотной кислоте в течение 2 часов при температуре 80-100 °С. Далее обработанные волокна промывались дистиллированной водой и сушились при температуре 85 °С в течение 20 минут. На обработанные волокна наносились покрытия SiO₂ методом золь-гель. Золь-гель раствор был приготовлен по методике, описанной в работе [5]. Структурные особенности поверхности углеродного волокна анализировали с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК). Проводились микроструктурные исследования морфологии поверхности углеродных волокон с покрытием до и после модификации.

На рисунке 1 показан ИК-спектр поверхности углеродного волокна после проведения модифицирования. После окислительной модификации поверхности углеродного волокна в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в областях 1663-1798 см⁻¹ и 1568 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей кетонной (C=O) и карбоксильной группы (CO₂H). Образование карбоксильных групп подтверждается широкой полосой в области 3000–3600 см⁻¹, относящейся к колебаниям гидроксильного фрагмента –O–H.

Пики при 1103 и 1078 см⁻¹ соответствуют связям –C–O–C–. Обработка волокна азотной кислотой приводит к присоединению NO³⁻ ионов, о чем свидетельствует появление интенсивной полосы в области 1375 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям группы NO³⁻.

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения модифицированных углеродных волокон с покрытием SiO₂. До модифицирования поверхности УВ покрытие наносится не равномерно, наблюдаются участки с отсутствием и отслоением покрытия.

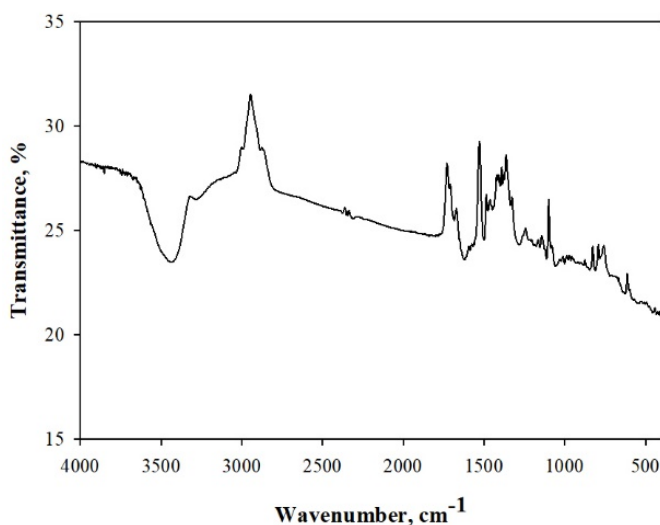


Рисунок 1 – ИК-спектр углеродного волокна после модификации

После проведения модификации поверхности УВ покрытием наносится более равномерно и однородно, хотя в некоторых участках наблюдается незначительные отслоения покрытия. В целом модификация поверхности способствует улучшению адгезии между волокном и SiO₂ покрытием.

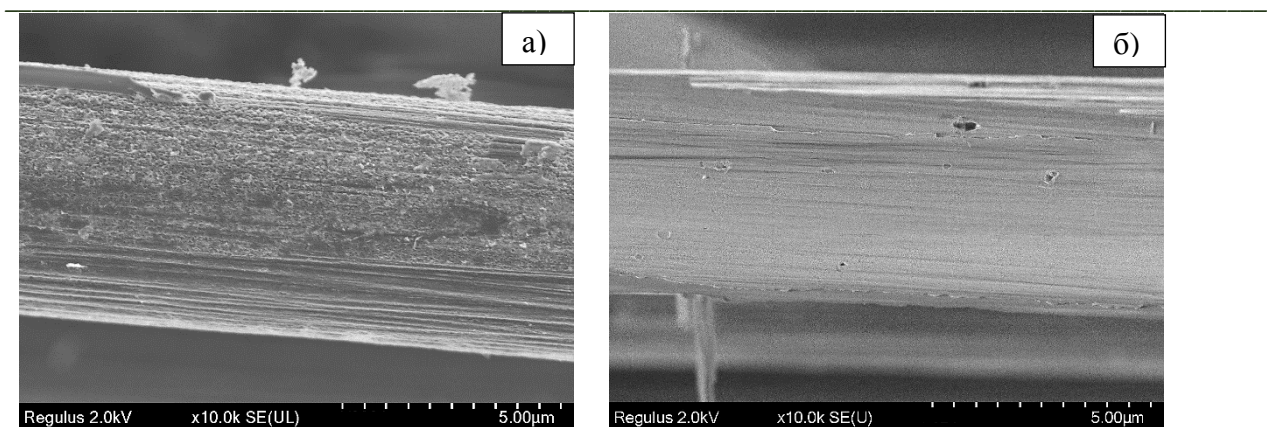


Рисунок 2 – Углеродное волокно с покрытием: а) до модификации поверхности; б) после модификации

Список литературы

1. Park S.-J. Carbon Fibers. – Springer Science + Business Media Dordrecht, 2015. – P. 330.
2. Bai Y., Huang Z.H. Kang F. Electrospun preparation of microporous carbon ultrafine fibers with tuned diameter, pore structure and hydrophobicity from phenolic resin // Carbon. – 2014. – Vol. 66. – P. 705-712.
3. Samuneva B., Kozhukharov V., Trapalis Ch. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings // Journal of materials science. – 1993. – Vol. 28. – P. 2353-2360.
4. Vasconcelos D. C. L., Costa V. C., Nunes E. H. M., Sabioni A.C. S., Gasparon M., Vasconcelos W. L. Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel// Materials Sciences and Applications. – 2011. – Vol. 2. – P.1375-1382.
5. Vix-Gutesrl C., Ehrburger. P. Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation // Carbon. – 1997. – Vol. 35. – P.1587-1592.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ХОДЕ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА АТМОСФЕРНУЮ КОРРОЗИЮ

М.С. ГЕРАСИМЕНКО^{1,2}, К.В. НАДАРАИИ², Д.В. МАШТАЛЯР², И.М. ИМШИНЕЦКИЙ²

¹Дальневосточный федеральный университет

²Институт химии ДВО РАН

E-mail: gerasimenko.ms00@mail.ru

Магниевые сплавы находят применение в различных областях техники, транспорта и промышленности поскольку они обладают высокой удельной прочностью и низкой плотностью по сравнению с другими сплавами на основе цветных металлов. К основным недостаткам магния и его сплавов относятся низкие коррозионная стойкость и износостойкость [1]. Основным методом защиты металлов, в том числе и магния, от негативного воздействия коррозионной среды является формирование покрытий на поверхности детали или изделия [2]. Одним из перспективных способов формирования таких защитных покрытий является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [2]. Наличие у ПЭО-покрытий развитой морфологии поверхности позволяет рассматривать

данные слои как основу для формирования композиционных покрытий (КП), к примеру, нанесением на шероховатую оксидную поверхность химически устойчивых веществ.

В данной работе представлены результаты исследования изменений морфологии покрытий при ускоренных климатических испытаниях в камере соляного тумана образцов с различными видами покрытий.

Для исследования свойств покрытий использовались образцы размером $30 \times 40 \times 1$ мм³ из магниевового сплава МА8. Перед формированием ПЭО-слоя образцы подвергались механической обработке. Процесс ПЭО происходил в электролите, содержащем NaF и Na₂SiO₃ [3]. Далее образцы промывались и просушивались в сушильном шкафу для дальнейшего формирования КП с использованием спиртовой суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). Данный полимер наносили методом распыления с последующей термообработкой при 315 °С в течение 15 мин. Композиционные покрытия были сформированы при однократном (КП-1Х), двукратном (КП-2Х) и трехкратном (КП-3Х) нанесении полимера. Затем образцы помещали в камеру соленого тумана на 4, 10, 20, 30 и 40 суток согласно ISO 9227:2017 [4]. В качестве коррозионной среды использовался 5% раствор NaCl.

Для исследования морфологии поверхности и анализа шлифов покрытий использовали сканирующий электронный микроскоп EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), активно применяемый для изучения поверхности оксидных слоев, дает обширную информацию о морфологии поверхности и распределении высоты неровностей рельефа.

Дополнительно данный микроскоп был оснащен прибором для проведения энергодисперсионного анализа INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания). Перед анализом на образцы напыляли тонкий слой (100 нм) проводящего материала (хром). Напыляемая пленка обеспечивала достаточную электропроводность поверхностного слоя образца, необходимую для предотвращения образования и накопления объемного электрического заряда на его поверхности.

Анализ СЭМ-изображений образца без покрытия (МА8) после ускоренных испытаний в КСТ выявил серьезные повреждения. После 4 суток в КСТ наблюдается образование множественных коррозионных дефектов (рисунок 1а). Состояние образцов по прошествии 10 суток характеризуется более высокой степенью разрушения (рисунок 1б), при этом поверхность почти полностью покрыта продуктами коррозии. В связи с этим дальнейшее проведение климатических испытаний для данного вида образцов было признано нецелесообразным.

У образца с ПЭО-покрытием после 4 суток в КСТ наблюдаются изменения в морфологии поверхности и формирование на поверхности небольшого количества продуктов коррозии (рисунок 2б). С увеличением времени проведения испытаний, образуется большее количество продуктов коррозии и нарушается целостность защитного покрытия. Отметим, что после 40 суток испытаний (рисунок 2в) большая часть поверхности ПЭО-покрытия покрыта продуктами коррозии.

Наибольшая коррозионная стойкость среди сформированных композиционных покрытий выявлена у образцов с трехкратным нанесением УПТФЭ (КП-3Х). После 4 дней пребывания в агрессивной коррозионной среде (рисунок 3б) коррозия не наблюдалась, а после 40 дней испытаний (рисунок 3в) у КП-3Х выявлена наименьшая степень разрушения. Причиной высокой стойкости композиционного покрытия является наличие в его составе полимерного компонента – УПТФЭ, который в процессе формирования КП проникает в поры ПЭО-покрытия, постепенно запечатывая их по мере увеличения кратности нанесения.

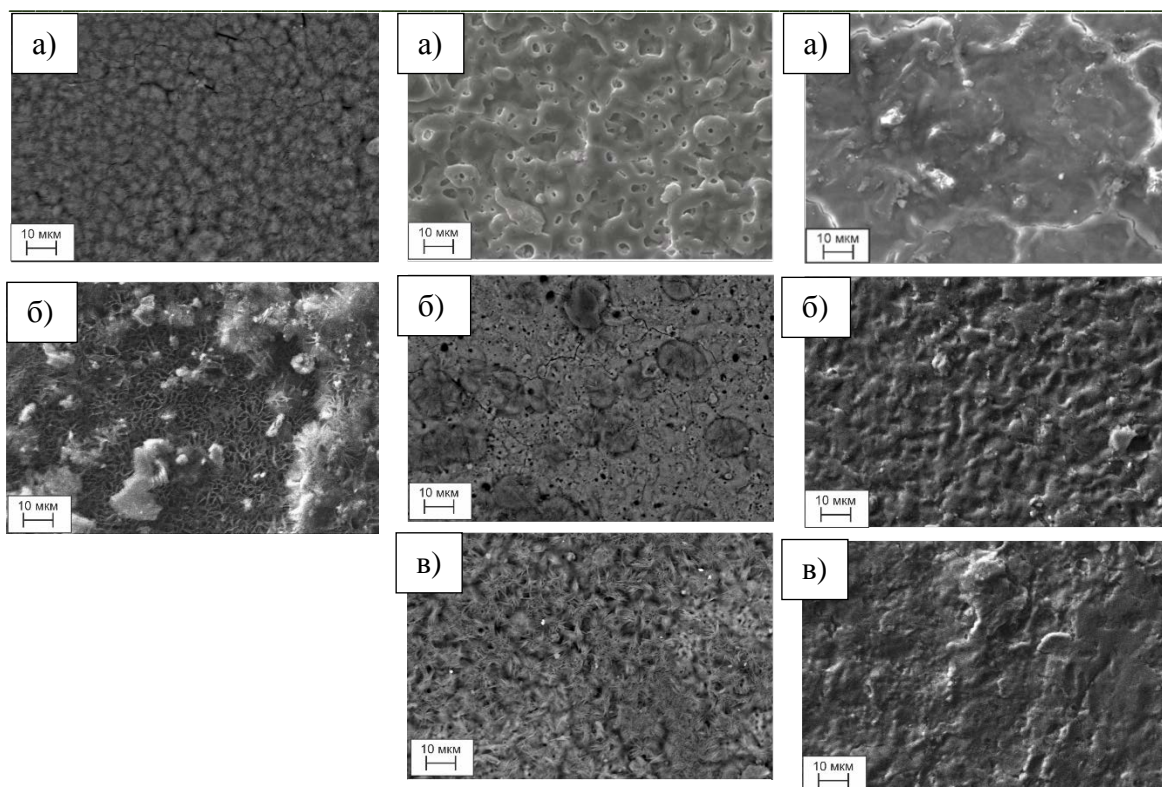


Рисунок 1 – СЭМ-изображения образца без покрытия (МА8) после 4 (а) и 10 (б) суток коррозионных испытаний в КСТ

Рисунок 2 – СЭМ-изображения образца с ПЭО-покрытием до (а) и после 4 (б), 40 (в) суток коррозионных испытаний в КСТ

Рисунок 3 – СЭМ-изображения образца с КП-3Х до (а) и после 4 (б), 40 (в) суток коррозионных испытаний в КСТ

Анализ данных полученных с помощью ЭДС после 4 суток в КСТ (рисунки 5, 6) свидетельствует о наличии основных элементов Mg и O. И если присутствие магния для всех образцов обусловлено использованием в работе магниевых сплавов, то наличие кислорода является следствием нескольких причин.

Известно, что одним из основных компонентов ПЭО-покрытия является MgO, формируемый в ходе процесса оксидирования, часть O, обнаруженного ЭДС в ходе исследования ПЭО-покрытий, входит в состав этого соединения (рисунок 4). Учитывая присутствие продуктов коррозии на поверхности ПЭО-покрытия (рисунок 2б), можно сделать вывод, что и для ПЭО-покрытия часть обнаруженного O также входит в состав основного продукта коррозии магния и его сплавов – $Mg(OH)_2$.

Определенный интерес представляет также наличие кислорода в КП (рисунок 5). По-видимому, в данном случае причиной является проникновение излучения в ходе ЭДС через тонкую полимерную пленку на поверхности композиционного слоя. В таком случае обнаруженный кислород, как и для ПЭО-покрытия, является компонентом оксида магния (рисунок 3б). Присутствие хлора, по-видимому, обусловлено отложениями солей в ходе испытаний (рисунки 4). Также на поверхности образцов присутствует углерод, что обусловлено некоторым загрязнением образцов в ходе проведения испытаний (рисунки 4, 5).

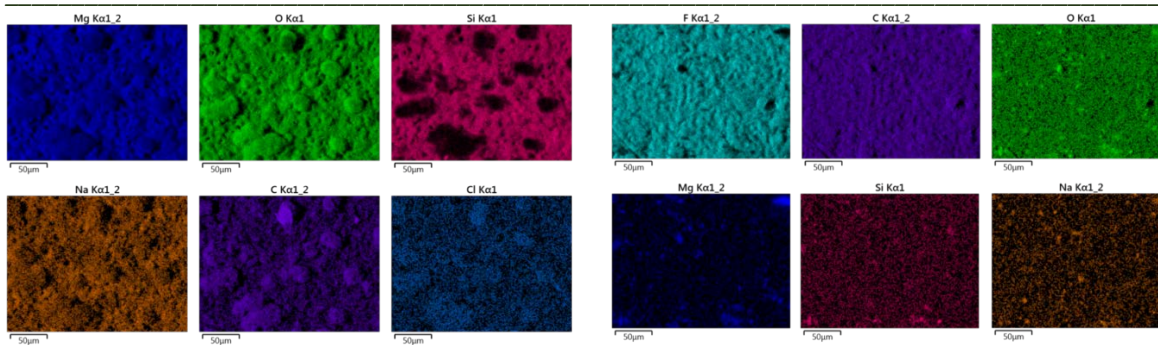


Рисунок 4 – Карта распределения элементов по поверхности ПЭО-покрытия после 4 суток коррозионных испытаний в КСТ

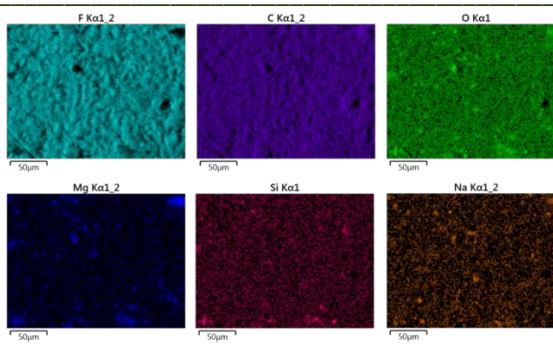


Рисунок 5 – Карта распределения элементов по поверхности КП-3Х после 4 суток коррозионных испытаний в КСТ

Однако, для полимерсодержащего слоя, наличие С также является следствием присутствия в составе ПТФЭ. Этой же причиной объясняется и присутствие F в составе КП (рисунок 5). Наличие Na и Si в составе ПЭО- и композиционных покрытий объясняется транспортом данных элементов из электролита, содержащего Na_4SiO_4 (рисунки 4, 5). После 40 суток испытаний в составе ПЭО-покрытий и КП выявлены те же элементы, что и после 4 суток.

Формирование покрытий и их исследования в КСТ выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10149 [5]. Анализ образцов методом СЭМ выполнен за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00937 [6].

Список литературы

1. Hu H., Nie X., Ma Y. Corrosion and Surface Treatment of Magnesium Alloys Magnesium Alloys // Properties in Solid and Liquid States (InTech). – 2014.
2. Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface Analytical Methods Applied to Magnesium // Corrosion Analytical Chemistry. – 2015. – №87. – С. 499–509.
3. Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Синебрюхов С.Л., и др. Защитные композитные покрытия, сформированные на поверхности сплава магния ПЭО с использованием фторорганических материалов // J. Mater. (Sci. Technol.) – 2016. – №7. – С. 661-667.
4. ГОСТ Р 52763-2007 «Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана», ГОСТ Р 1.0 – 2004.
5. Имплантационные материалы нового поколения с таргетной доставкой лекарственных веществ [Электронный ресурс] / Карточка проекта, поддержанного Российским научным фондом. – Режим доступа: <https://rscf.ru/project/22-73-10149>, свободный – Загл. с экрана.
6. Разработка многофункциональных биорезорбируемых антибактериальных покрытий на магниевых сплавах, с использованием наночастиц оксида тантала [Электронный ресурс] / Карточка проекта, поддержанного Российским научным фондом. – Режим доступа: <https://rscf.ru/project/22-23-00937>, свободный – Загл. с экрана.

ВНЕДРЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПЭО-ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8

И.М. ИМШИНЕЦКИЙ¹, В.В. КАШЕПА¹, К.В. НАДАРАИА¹, Д.В. МАШТАЛЯР¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

E-mail: kashevavv@gmail.com

Магниево-сплавные материалы, благодаря их низкой плотности, высокой прочности и демпфирующим свойствам, являются одними из самых распространенных металлических конструкционных материалов, используемых в современной авиации и машиностроении [1].

Однако, высокая химическая активность и низкая износостойкость значительно ограничивают применение магниевых сплавов. В решении вопроса защиты магниевых сплавов от воздействия условий окружающей среды применяются различные технологии создания покрытий, среди которых плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) можно выделить как один из наиболее перспективных методов [2]. ПЭО-покрытия представляют собой коррозионностойкие керамикоподобные слои с высокой адгезией к подложке и развитой поверхностью [3]. Спектр физико-химических характеристик ПЭО-покрытий может быть расширен путем их модификации различными наночастицами [4]. Наночастицы разнообразного состава и формы используются для повышения твердости [5] и износостойкости [6] ПЭО-покрытий, обеспечения фотокаталитических [7], антибактериальных [8], гидрофобных [9] и других специфических свойств.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают высоким модулем Юнга и прочностью при растяжении, что делает МУНТ перспективным наноматериалом для модификации ПЭО-покрытий с целью улучшения их механических характеристик. Несмотря на то, что электрические и прочностные свойства МУНТ хорошо изучены и их применение в качестве наполнителя полимерных композиционных материалов на сегодняшний день интенсивно развивается [10], влиянию данного наноматериала на свойства ПЭО-покрытий посвящено лишь небольшое количество публикаций.

Создание ПЭО-покрытий, содержащих МУНТ, представляет научный и практический интерес как метод повышения коррозионной стойкости и износостойкости поверхностей магниевых сплавов для решения современных инженерных задач.

Для изучения морфологических особенностей полученных ПЭО-покрытий, содержащих МУНТ, были сделаны микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma 300 (Carl Zeiss, Германия). На рисунке 1 представлены изображения, полученные в режиме регистрации вторичных электронов (ВЭ) и режиме регистрации обратнорассеянных электронов (ОРЭ). Выделенные области предположительно соответствуют агломератам МУНТ и областям их включения в поверхность покрытий.

Элементный состав поверхностных слоев был определен с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu, Япония). Определение микротвердости покрытий проводилось с помощью динамического ультрамикротвердомера DUN-W201 (Shimadzu, Япония). Измерения микротвердости проводились на поперечных сечениях покрытий с использованием индентора Виккерса при нагрузке 50 мН. Адгезионные свойства поверхностных слоев были исследованы путем тестирования на царапание с помощью скретч-тестера Revetest (CSM Instruments, Швейцария). Эксперименты проводились с алмазным индентором Rockwell при длине трека в 5 мм и постепенном увеличении нагрузки от 1 до 30 Н со скоростью загрузки 10 Н/мин.

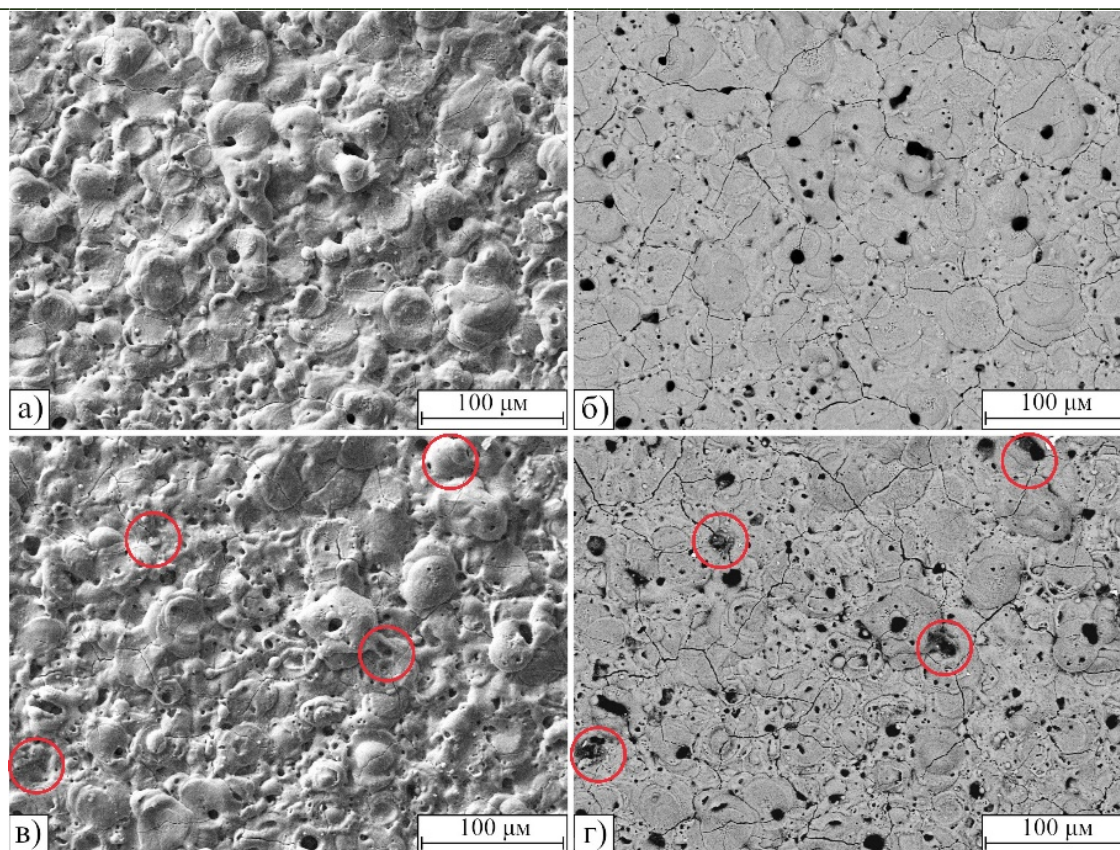


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поверхности образцов: а) С0 в ВЭ-режиме; б) С0 в ОРЭ-режиме; в) С6 в ВЭ-режиме; г) С6 в ОРЭ-режиме

В настоящей работе были изучены морфологические особенности и механические свойства ПЭО-покрытий, содержащих МУНТ. Было обнаружено, что покрытия, сформированные в электролитах с концентрацией МУНТ в 4 г/л, имеют самые высокие значения нагрузок начала разрушения покрытия и полного его отслоения, а также самые высокие значения модуля Юнга. Было продемонстрировано, что добавление МУНТ приводит к увеличению значений микротвердости и формированию более развитой поверхности ПЭО-покрытий. Значения микротвердости были увеличены на 0,5-0,7 ГПа, значения модуля Юнга на 22-25 ГПа по сравнению с базовым ПЭО слоем, что свидетельствует о положительном влиянии МУНТ на механические свойства покрытий, сформированных методом ПЭО.

Формирование покрытий и их анализ методом СЭМ осуществлены в рамках гранта Российского научного фонда №22-23-00937. Исследования механических свойств покрытий выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10149.

Список литературы

1. Kulekci, M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry / M.K. Kulekci. // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2008. – Vol. 39, № 9–10. – P. 851–865.
2. Gray, J.E Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review / J.E. Gray, B. Luan. // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 336, № 1–2. – P. 88–113.
3. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance / M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, Y.G. Ko. // Progress in Materials Science. – 2021. – Vol. 117. – P. 100735.
4. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process – Processing, Properties, and Applications / S. Sikdar, P.V. Menezes, R. Maccione [et al.]. // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, № 6. – P. 1375.

5. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles / D.V. Mashtalyar, S.L. Sinebryukhov, I.M. Imshinetskiy [et al.]. // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 503. – P. 144062.
6. Molaei, M. Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review / M. Molaei, K. Babaei, A. Fattah-alhossein. // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – Vol. 9, № 4. – P. 1164–1186.
7. Formation of photocatalytic plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy by incorporation of TiO₂ particles / X. Lu, M. Schieda, C. Blawert [et al.]. // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 307. – P. 287–291.
8. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation / D.V. Mashtalyar, K.V. Nadaraia, N.G. Plekhova [et al.]. // Materials Letters. – 2022. – Vol. 317. – P. 132099.
9. Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability / D.V. Mashtalyar, K.V. Nadaraia, E.A. Belov. // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 350. – P. 118225.
10. Terrones, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications // International Materials Reviews. – 2004. – Vol. 49, № 6. – P. 325–377.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiCrN, НАПЫЛЕННЫХ НА АЗОТИРОВАННУЮ СТАЛЬ Х12МФ С НИТРИДНЫМ СЛОЕМ И БЕЗ НЕГО

А.А. ЛЕОНОВ, Ю.А. ДЕНИСОВА, В.В. ДЕНИСОВ
Институт сильноточной электроники СО РАН
E-mail: laa-91@yandex.ru

Инструментальная сталь Х12МФ широко применяются в производстве штампов и инструментов. К сожалению, срок службы стали Х12МФ довольно короткий, и были предприняты значительные усилия для увеличения срока службы с использованием многочисленных методов обработки поверхностей [1]. Осаждение износостойких покрытий на поверхность материалов – это один из подходов повышения триботехнических свойств, который приводит к увеличению срока их службы [2-6]. Однако использование покрытий для упрочнения поверхности стали ограничивается пластической деформацией подложки, т.к. этот процесс приводит к преждевременному разрушению покрытия. Для того, чтобы минимизировать пластическую деформацию подложки (основы) и дополнительно улучшить ее свойства, перед осаждением покрытий проводят предварительную химико-термическую обработку, в частности ионно-плазменное азотирование [7]. Обычно при азотировании сталей кроме диффузионного слоя, образуется белый нитридный слой, который достаточно хрупкий и при разрушение его происходит сильный абразивный износ. В литературе приведены противоречивые данные, заключающиеся в том, что в случае комбинированной обработки, включающей азотирование с последующим напылением износостойкого покрытия, наличие нитридного слоя на поверхности сталей может влиять как положительно, так и отрицательно на прочность сцепления покрытия со стальной подложкой. Поэтому целью работы является исследование адгезионных свойств вакуумно-дуговых покрытий TiCrN, напыленных на азотированную сталь Х12МФ с нитридным слоем и без него.

В качестве материала для исследования использовали предварительно закаленную штамповую сталь Х12МФ. Перед обработкой стальные образцы шлифовали и полировали до

зеркального блеска. Шероховатость поверхности (R_a) исходных образцов составляла 0,05 мкм. Азотирование стальных образцов проводили в плазме, генерируемой в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления с полым катодом на экспериментальной установке. Азотирование проводилось в режимах, при которых на поверхности формировался белый нитридный слой (давление – 1 Па, газ – N_2 (100%)) и отсутствовал (давление – 0,25 Па, газ – N_2+Ar (50/50)). Применяемые режимы азотирования выбрали на основании предыдущих исследований [8]. Постоянными параметрами в процессах азотирования были: напряжение смещения подложки (–) 600 В, температура подложки 520 °С и время азотирования 3 ч. Напыление покрытий осуществляли вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на установке ННВ6.6-И1 [9]. Для генерации потока металлической плазмы использовались два дуговых испарителя с цилиндрическими катодами диаметром 80 мм из Ti марки ВТ1-0 и Cr (99,8 %). Источник газовой плазмы с накаливаемым и полым катодом «ПИНК» использовали для нагрева образцов и предварительной очистки их поверхности путём ионного травления, а также для дополнительной ионизации газа. Напыляли композитное однослойное покрытие TiCrN при одновременной работе Ti и Cr испарителей при токах 80 А и 80 А, соответственно. Постоянные параметры при напылении: напряжение смещения подложки (–) 150 В, температура подложки 390-400 °С, азот-аргоновая газовая смесь (90 % (N_2) и 10 % (Ar)) при давлении 0,6 Па. Определение адгезии покрытий, а также получение сведений о профиле и глубине царапины производилось методом скретч-тестирования на приборе Revetest-RST, позволяющем выполнять одновременно измерение прилагаемой силы и акустической эмиссии. Вид следа царапины и проявление признаков разрушения покрытия слоя изучали с помощью оптического микровизора μ Vizo-MET-221 при увеличениях до $\times 2000$. Скорость перемещения конуса составляла 10 мм/мин. Скретч-тест выполняли с линейно возрастающей нагрузкой от 0,5 до 100 Н в ходе перемещения вдоль пути длиной 10 мм.

На рисунке 1 приведены изображения всего пути индентора по поверхности образцов во время скретч-теста. В таблице 1 приведены значения критических нагрузок.

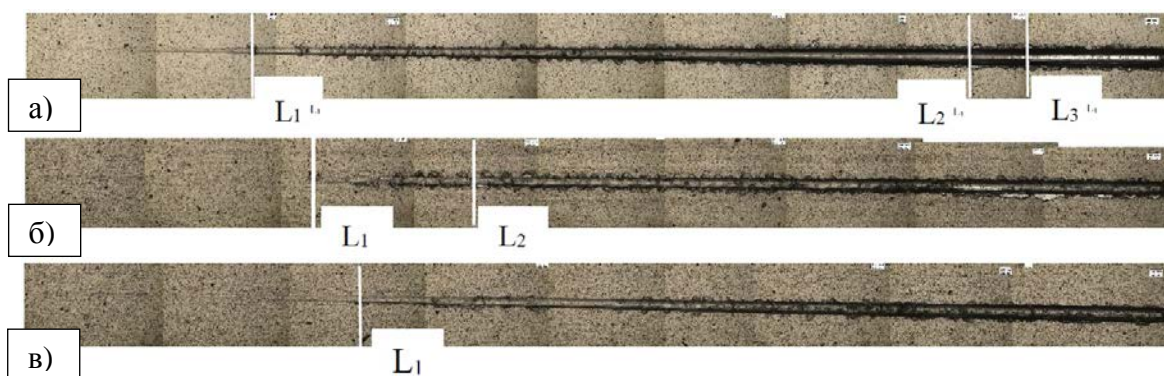


Рисунок 1 – Оптические изображения всего пути (10 мм) индентора во время скретч-теста образца TiCrN на закаленной стали X12MФ (а), образца TiCrN на азотированном слое стали X12MФ с нитридным слоем (б) и образца TiCrN на азотированном слое стали X12MФ без нитридного слоя. L_1 – нагрузка, при которой начинается разрушение покрытия; L_2 – нагрузка, при которой происходит отрыв покрытия на границе; L_3 – нагрузка, при которой происходит полное разрушение покрытия

Покрытие TiCrN на закаленной стали X12MФ начинают разрушаться после прохождения индентором ~ 2 мм от начала царапины посредством сколов отдельных участков. Это свидетельствует о начале когезионного разрушения покрытия. При этом нагрузка на индентор составила 16 Н. Полное отслоение покрытия TiCrN на закаленной стали X12MФ

наблюдается при нагрузке 88 Н (рисунок 1а, таблица 1). Покрытия TiCrN, нанесенные на азотированную подложку, начинают разрушаться при больших нагрузках на индентор 23-27 Н (рисунок 1б и 1в, таблица 1). Кроме того, полного отслоения покрытия от азотированной подложки не происходит. Наилучшую стойкость к царапанию показало покрытие TiCrN, сформированное на азотированном слое без нитридного слоя (рисунок 1в, таблица 1).

Таблица 1 – Критические нагрузки при скретч-тестировании

Покрытие	L ₁ , Н	L ₂ , Н	L ₃ , Н
TiCrN на закаленной стали X12MФ	16	80	88
TiCrN на азотированном слое с нитридным слоем	23	38	> 100
TiCrN на азотированном слое без нитридного слоя	27	> 100	> 100

Таким образом, результаты скретч-теста однозначно показывают, что покрытие TiCrN на азотированном слое имеют значительно более высокую стойкость к разрушению и комбинированная обработка наиболее целесообразна в случаях приложения высоких нагрузок на поверхность штампового инструмента из стали X12MФ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2022-0001.

Список литературы

1. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с
2. Колубаев А.В., Сизова О.В., Денисова Ю.А. и др. Структура и свойства многослойных покрытий CrN/TiN на меди и медно-бериллиевом сплаве, нанесенных методом вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения // Физическая мезомеханика. – 2022. – Т. 25. – № 2. – С. 35–46.
3. Филиппов А.В., Шамарин Н.Н., Москвичев Е.Н. и др. Исследование структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий ZrCrN, полученных вакуумно-дуговым методом // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24. – № 1. – С. 87–102.
4. Савостиков В.М., Денисова Ю.А., Денисов В.В. и др. Влияние условий осаждения на свойства многослойных покрытий на основе нитридов Zr, Ti, Al и Si, синтезированных плазменно-ассистированным катодно-дуговым напылением // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. – № 12 (769). – С. 43–48.
5. Колубаев А.В., Сизова О.В., Денисова Ю.А. и др. Многофазные покрытия Cu-Ti, нанесенные плазменным вакуумно-дуговым напылением на Cu-Be сплав С17200 // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2020. – Т. 22. – № 4. – С. 137–150.
6. Тересов А.Д., Денисова Ю.А., Денисов В.В. и др. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности магниевых сплавов Mg-2 для формирования легированных слоев с улучшенными механическими свойствами // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. – № 11 (768). – С. 164–170.
7. Weinhold T., Dalke A., Schramm A., Biermann H. Sliding wear behavior of duplex coatings with different plasma nitride layers and a Cr-Al-Ti-B-N coating // Engineering Reports. – 2021. – P.e12377.

8. Denisova Y., Leonov A., Denisov V., Ostroverkhov E. Influence of nitrogen content in the working gas mixture on the structure and properties of the nitrated surface of die steel // 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – 2020. – P.522-525.
9. Денисов В.В., Денисова Ю.А., Варданян Э.Л. и др. Осаждение многослойного покрытия в газометаллическом пучково-плазменном образовании при низком давлении // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. – № 1 (757). – С. 125–129.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ РОЛЬ КОНТЕЙНЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

А.В.ЛУЧИН^{1,2}

¹ Томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: luchin250398@yandex.ru

В работе представлены результаты экспериментов по получению поверхностных слоев пористого кремния на нитиноле. Кремниевое покрытие получали тремя различными методами нанесения покрытия, далее формировалась пористая структура электрохимическим методом.

При магнетронном напылении возможно получение кремниевого покрытия толщиной 5 мкм при времени обработки 120 мин. В методе магнетронного нанесения покрытия ключевым фактором, влияющим на толщину, является – время обработки, мощность оказывается менее значима. К сожалению, покрытие, полученное данным методом, имеет слабую адгезию: происходит растрескивание уже при небольших нагрузках, рисунок 1а.

В методе ПИИИ показано, что наибольшее содержание Si в поверхностных слоях (а следовательно наибольшая толщина кремниевого слоя) соответствует режиму с наименьшим импульсным напряжением $U_s = 200$ В. Несмотря на хорошие адгезионные свойства, в составе покрытия присутствует SiO₂, который не позволил в дальнейшем получить пористую структуру в кремниевом покрытии, рисунок 1б.

С использованием оборудования для МЛЭ получено сплошное покрытие из кремния толщиной до (4±0,5) мкм на подложке из поликристаллического NiTi. Кремниевое покрытие имеет субмикроструктурную структуру с размером кристаллитов 0,1-0,2 мкм и обладает высокой трещиностойкостью. МЛЭ позволяет формировать покрытие, которое имеет наибольшую адгезию, кристаллическую структуру кремния и его высокую чистоту, рисунок 1в. Этот метод показался наиболее перспективным для дальнейших исследований и был использован для покрытия стента, рисунок 2.

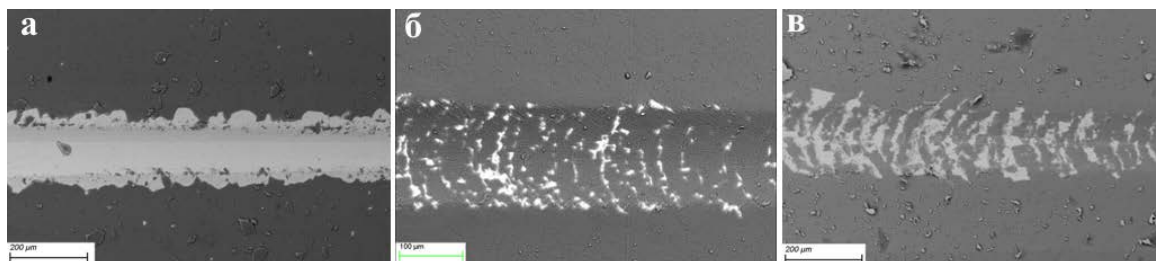


Рисунок 1 – СЭМ-изображения результатов скретч-тестирования:

- а) магнетронное напыление; б) плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ); в) молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

Отработка режима получения пористой структуры в монокристаллическом кремнии показала возможность использования метода электрохимического травления непосредственно на кремниевом покрытии. Далее отработанная технология применялась на кремниевом покрытии, полученном тремя различными методами: ПИИИ, магнетронным напылением и МЛЭ. Определено, что наиболее предпочтительным методом получения пористого кремниевого покрытия является комбинация МЛЭ с последующим электрохимическим травлением, так как именно в этом случае формируется покрытие с пористой структурой (щелевидных поры в покрытии и поры между кристаллитами кремния, первые имеют толщину до 200 нм, вторые до 2 мкм), удовлетворяющей дальнейшей загрузке лекарствами, рисунок 3. Однако существует необходимость в дальнейшем исследовании механических, адгезионных и адсорбционных характеристик данного пористого покрытия. На основе полученных данных по получению пористого кремниевого покрытия была построена технология, которая может быть применена в дальнейшем непосредственно на нитиноловом стенте. Также можно предположить возможность использования таких покрытий не только на стентах из NiTi, но и на прочих медицинских имплантах, тем самым повысив их биосовместимость.

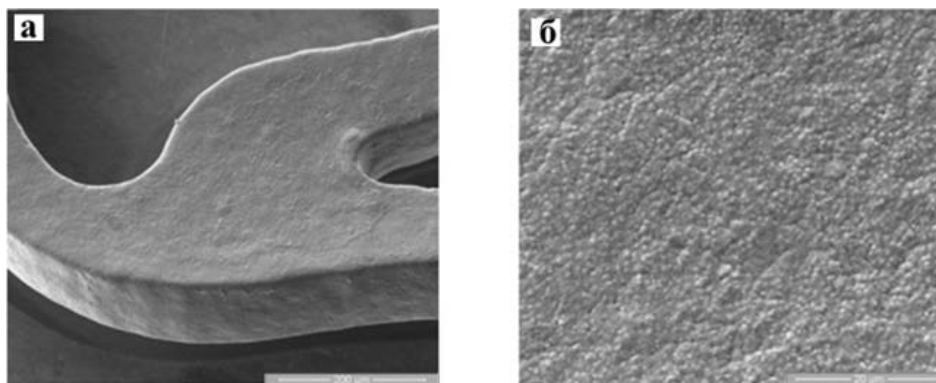


Рисунок 2 - СЭМ-изображения покрытого NiTi стента (МЛЭ): а) – x500; б) – x5000



Рисунок 3 - СЭМ-изображение структуры пористого кремниевого покрытия, нанесенного на подложку из никелида титана x3000

Рассмотренная совокупность технологий позволит в будущем формировать пористые кремниевые покрытия, которые смогут быть использованы в качестве носителей для лекарственных средств.

ЛАЗЕРНОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КИПЕНИИ

И.П. МАЛАХОВ^{1,2}, *В.С. СЕРДЮКОВ*^{1,2}, *И.В. ВЛАДЫКО*^{1,2}, *С.В. СТАРИНСКИЙ*^{1,2}

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 1

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, Пирогова, 2

Email: ivan.pavlovich.malakhov@gmail.com

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для интенсификации теплообмена и повышения критических тепловых потоков (КТП) при кипении как правило применяются различные методы модификации теплообменной поверхности, в том числе на микро- и наномасштабе. Однако, зачастую методы модификации поверхности являются исключительно лабораторными и сложно масштабируемыми. Кроме того, критически важными вопросами с точки зрения практического применения поверхностей являются их устойчивость и долговечность. По этой причине поиск технологически оптимальных и простых методов модификации, а также оптимальной морфологии микро- и наноструктурированной теплообменной поверхности остается актуальной задачей. Одной из наиболее перспективных и активно развивающихся технологий модифицирования поверхности является применение лазерной абляции. Анализ литературы показывает, что обработка теплообменных поверхностей из металла с помощью лазера позволяет повысить величину КТП и существенно увеличить интенсивность теплоотдачи при кипении, что обусловлено созданием микро- и наноструктур на теплообменной поверхности [1]. В то же время, важным преимуществом метода лазерной абляции является возможность обработки поверхностей неметаллов. Особый интерес представляет обработка поверхности кремния, который является основным материалом в системах микроэлектроники. Целью настоящей работы было исследование возможности применения метода лазерной абляции для модификации поверхности кремниевой подложки для интенсификации теплообмена и повышения КТП при кипении.

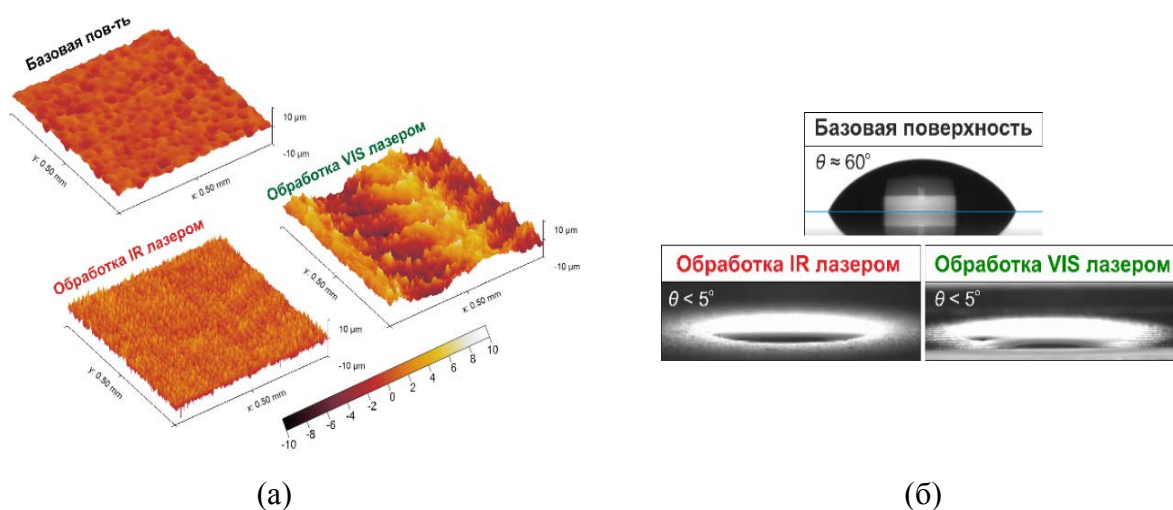


Рисунок 1 – (а) Влияние лазерного излучения с различной длиной волны на морфологию теплообменной поверхности из кремния; (б) характеристики смачивания базовой и модифицированных поверхностей

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В качестве основы для создания структурированных поверхностей были использованы пластины монокристаллического кремния толщиной 460 мкм. Структурирование поверхностей кремниевых пластин было проведено с использованием наносекундного Nd:YAG лазера при длинах волн 1064 нм (импульсами основной гармоники) (далее IR лазер) и 532 нм (далее VIS лазер). В обоих случаях длительность импульса излучения составила 10 нс. Анализ полученных поверхностей показал, что лазерная обработка существенно меняет морфологию поверхности (рисунок 1а) и ее свойства смачивания (рисунок 1б). В частности, обе поверхности приобрели супергидрофильные свойства ($\theta < 5^\circ$), устойчивые к длительному кипению, как показали дальнейшие эксперименты. Анализ поверхностей с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал, что структура полученных поверхностей представляют собой пористый слой толщиной порядка 1 мкм, состоящий из наночастиц размером до 10 нм. Как видно из рисунка 1а использование различных видов лазера позволяет изменять параметры структуры поверхности. С использованием IR лазера была получена поверхность с равномерной микроструктурой с характерным поперечным размером 10 мкм и глубиной до 2 мкм, в то время как с использованием VIS лазера были получены протяженные каналы глубиной до 10 мкм и шириной 250 мкм. Как показал анализ данных по растеканию жидкости, варьирование длины волны лазера позволяет изменять такую характеристику поверхности, как «капиллярное увлажнение» (capillary wicking). Многими авторами было показано, данный параметр поверхности наравне со смачиваемостью является одним из определяющих при развитии кризиса кипения, поскольку он отражает объем жидкости, поступающий в основание сухих пятен.

Для анализа влияния полученных поверхностей на интенсивность теплообмена были проведены эксперименты по кипению в условиях свободной конвекции с использованием экспериментального стенда, подробное описание которого приведено в [2]. В качестве рабочей жидкости была использована деионизированная вода в условиях насыщения при атмосферном давлении. Для анализа поведения двухфазного слоя вблизи поверхности теплообмена в работе была проведена высокоскоростная видеосъемка с частотой записи 5 кГц. Для исследования нестационарного поля температур нагревательной поверхности в работе была проведена высокоскоростная термографическая съемка с частотой 1.5 кГц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В первую очередь, результаты показали, что использование полученных поверхностей приводит к существенному повышению критических тепловых нагрузок при кипении. В частности, КТП составили 1365 кВт/м² и 1806 кВт/м² для поверхностей, полученных IR и VIS лазером соответственно. Это в 1.6 и 2.1 раз больше, чем для базовой поверхности. При этом наблюдается различное влияние двух использованных типов обработки на интенсивность теплообмена. Так, поверхность, полученная с помощью IR лазера, демонстрирует повышение коэффициента теплоотдачи $\alpha = q/\Delta T$ до 1.6 раз по сравнению с базовой поверхностью. Однако для поверхности, обработанной VIS лазером, наоборот наблюдается ухудшение теплообмена и повышение порога закипания относительно необработанной поверхности (рисунок 2). Это связано с тем, что обработка VIS лазером приводит к снижению шероховатости поверхности и, как следствие, к снижению количества потенциальных мест зародышеобразования.

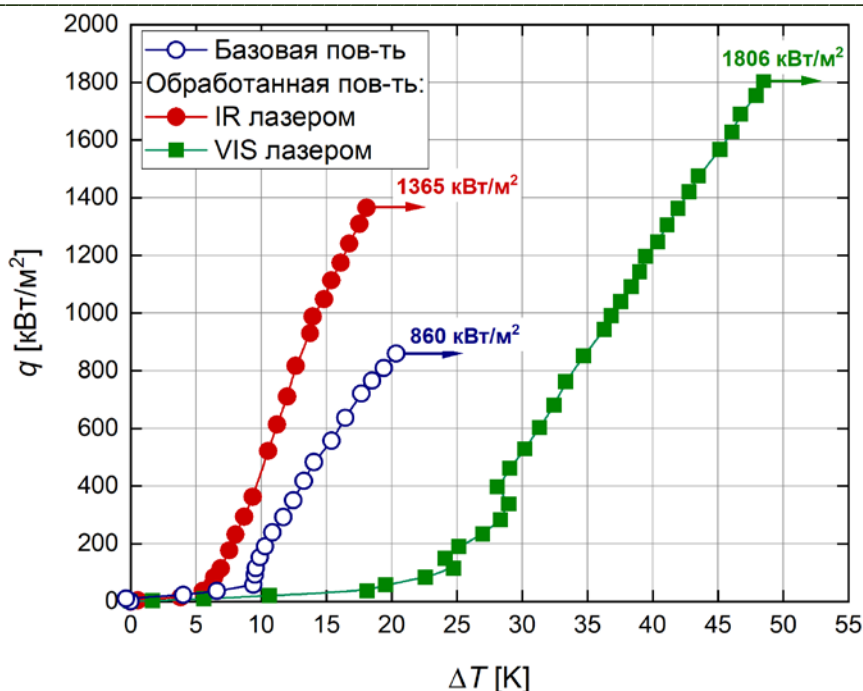


Рисунок 2 – Кривые кипения

На основании полученных данных был проведен анализ влияния различных свойств полученных поверхностей на величину КТП. В частности, было показано, что данные о величине КТП не могут быть описаны в рамках существующих моделей, учитывающих только смачиваемость [3] и относительную шероховатость поверхности [4]. Это говорит о том, что основное влияние на повышение КТП в случае исследованных поверхностей оказывает именно улучшение характеристик капиллярного увлажнения поверхности.

Полученные в работе результаты говорят о перспективности методов модификации поверхности кремния путем лазерной абляции для решения задач термостабилизации и повышения эффективности теплообмена за счет кипения жидкости.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского Научного Фонда (проект № 18–79–10119н).

Список литературы

1. Zupančič M., Gregorčič P., Laser surface engineering for boiling heat transfer applications // Materials with Extreme Wetting Properties, Springer, Cham, 2021, pp. 245-303.
2. Surtaev A. et al. An experimental study of vapor bubbles dynamics at water and ethanol pool boiling at low and high heat fluxes // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2018. Vol. 126. P. 297-311.
3. Kandlikar S. G. A theoretical model to predict pool boiling CHF incorporating effects of contact angle and orientation // J. Heat transfer. 2001. Vol. 123. №. 6. P. 1071-1079.
4. Chu K. H., Enright R., Wang E. N. Structured surfaces for enhanced pool boiling heat transfer // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 100. №. 24. P. 241603.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ CH₄/N₂ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

А.С. МИТУЛИНСКИЙ¹, А.В. ГАЙДАЙЧУК¹, С.А. ЛИННИК¹, С.П. ЗЕНКИН¹

¹ Томский политехнический университет

E-mail: mitulinsky@tpu.ru

Алмазные пленки имеют множество промышленных применений благодаря сочетанию уникальных физических и химических свойств. Одной из важных проблем при осаждении алмазных пленок является достижение хорошей адгезии к подложке, которая зависит от остаточных напряжений в пленке после осаждения. Другими важными проблемами осаждения являются достижение высоких механических свойств, сопоставимых с монокристаллическим алмазом, и получение определенных параметров микроструктуры и поверхности пленок. Пленки ультрананокристаллического алмаза (UNCD) имеют размер зерна в диапазоне 5–10 нм и гладкую поверхность по сравнению с пленками микро- и нанокристаллического алмаза.

Нами были синтезированы пленки UNCD на кремниевых подложках методом химического осаждения из газовой фазы с различной концентрацией метана (до 24 об. %) в газовой смеси и давлением осаждения 20 Торр. Для характеристики полученных пленок использовали спектроскопию комбинационного рассеяния, рентгеноструктурный анализ, профилометрические измерения, АСМ для оценки шероховатости поверхности, были проведены тесты наноиндентирования для определения твердости и модуля Юнга.

Остаточные напряжения и механические свойства покрытий приведены на рисунке 1.

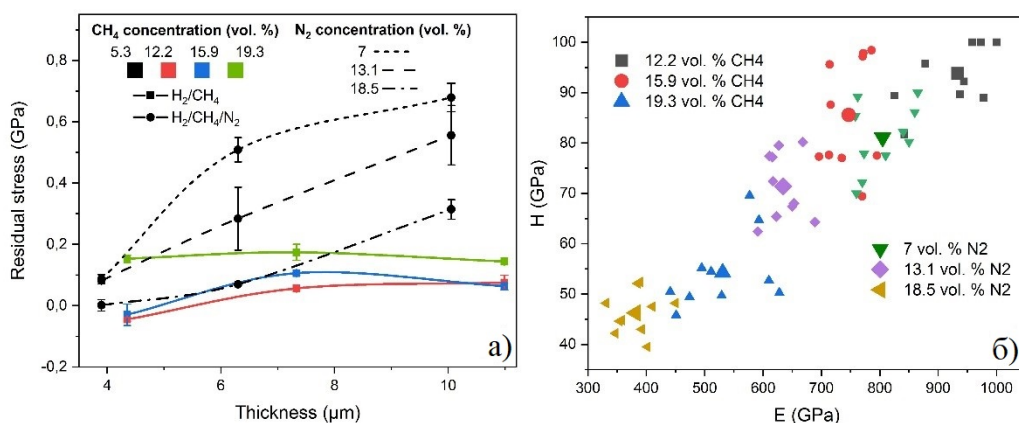


Рисунок 1 – Остаточные напряжения (а) и график зависимости твердости и модуля упругости (б)

Как видно, для N-серии (вариация CH₄) образцы N1.n и N2.n меняют характер напряжений с увеличением толщины покрытий с сжимающего на растягивающий. При минимальной толщине покрытия 4 мкм значение остаточного напряжения составляет -0,03 ГПа. При достижении максимальной исследуемой толщины 11 мкм расчетное значение напряжения составляет около 0,06 ГПа. Следует отметить, что полученные значения напряжений для образцов N1.n и N2.n сопоставимы. Для образцов N3.n растягивающий характер остаточных напряжений остается постоянным при увеличении толщины покрытия от 4 до 11 мкм. Изменение значения напряжения находится в пределах 6 % и составило 0,009 ГПа.

Для NN-серии с увеличением содержания азота величина остаточного напряжения уменьшается. Во всем диапазоне измерений характер остаточных напряжений не меняется и остается растягивающим. Наименьшее изменение уровня напряжения зафиксировано для

образцов с максимальным содержанием азота (серия NN3.n). При рассмотрении данных серии NN основным результатом является выраженный рост растягивающего напряжения с увеличением толщины покрытия и его уменьшение с увеличением концентрации N_2 . Известно, что плотность границ зерен, т. е. размер кристаллитов, оказывает существенное влияние на растягивающую составляющую остаточного напряжения. Чем меньше размер кристаллитов (выше плотность границ зерен), тем больше величина собственных растягивающих напряжений, которые в случае алмазной пленки вызывают снижение остаточных напряжений. Более того, внедрение азота в кристаллическую решетку алмаза приводит к увеличению его параметра и возникновению в кристалле растягивающих напряжений.

Очевидно, что модуль Юнга и твердость уменьшаются с увеличением как метана, так и азота. При этом CH_4 оказывает большее влияние на механические свойства покрытия. Таким образом, увеличение концентрации CH_4 на 7,1 об. % приводит к снижению твердости покрытия на 39,5 ГПа (с 93,78 до 54,24 ГПа), а модуля Юнга на 400 ГПа (с 933,5 до 530,9 ГПа). Увеличение концентрации N_2 в газовой смеси в 3 раза снижает твердость покрытия на 34,8 ГПа, а модуль Юнга на 422,2 ГПа.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

А.С.НОВИКОВА¹, Ю.Ф.ИВАНОВ²

¹ Томский политехнический университет

² Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: olenevaalex@gmail.com

Аннотация. Показано, что ионно-плазменным методом возможно формирование покрытий из высокоэнтропийного сплава близкого к эквиаtomному составу. Установлено, что ВЭС Ti-Al-Nb-Zr сформирован твердым раствором на основе ниобия и содержит включения (капли) α -Zr и алюминиды титана TiAl.

Введение. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это новый класс металлических материалов, начало исследования которых может быть датировано публикациями 2004 г. [1, 2]. ВЭС обладают уникальным сочетанием механических, трибологических, физических, химических и т.д. свойств. Как правило, ВЭС являются многокомпонентными материалами и содержат несколько (четыре, пять и более) элементов близкой концентрации. Предполагается, что стабилизация твердого раствора при кристаллизации ВЭС обеспечивается высокой энтропией смешения компонентов сплава в жидком состоянии. Авторы работы [3] считают, что ВЭС предлагают новый подход для формирования сплавов и одним из их наиболее многообещающих приложений являются конструкционные материалы. **Целью настоящей работы** является обнаружение и анализа закономерностей формирования структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава, напыленного на подложку ионно-плазменным методом.

Материал и методика исследований. Плёнки ВЭС осаждали с помощью метода плазменно-ассистированного дугового напыления на установке «КВИНТА» (ИСЭ СО РАН. Для напыления используются катоды из циркония, ниобия, а также композиционный катод состава (Ti-Al 50/50) либо (Ti-Al-Si 45/45/10). Циркониевый катод устанавливали на Y-образный фильтр, ниобиевый катод – на дуговой испаритель ДИ100, а композиционный Ti-Al либо Ti-Al-Si катод устанавливали на магнитный фильтр с углом поворота плазменного

потока 120 град. Напыление осуществляли на предварительно полированные подложки, выполненные из твердого сплава WC-8Co.

Исследование морфологии, фазового и элементного состава сплава осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM-515 Philips) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000). Элементный состав сплава исследовали методами микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к сканирующему электронному микроскопу SEM-515 «Philips»).

Результаты исследования и их обсуждение. Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что формируемый ионно-плазменным методом материал является четырехкомпонентным с близкими атомными весами элементов (рисунок 1б). На поверхности сплава видны частицы капельной фракции, размеры которых составляют сотни нанометров (рисунок 1а). Методами микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» было установлено, что частицы капельной фракции могут быть обогащены атомами алюминия, титана и циркония.

Методами рентгеноструктурного анализа выявлены, наряду с дифракционными максимумами от подложки (карбид вольфрама), сложные, размытые на дальних углах, линии от напыляемого сплава, рисунок 2. Учитывая элементный состав ВЭС, полученный сплав можно трактовать, как пересыщенный твердый раствор на основе ниобия (Nb(Zr, Ti, Al)), содержащий включения (капли) α -Zr и алюминида титана TiAl.

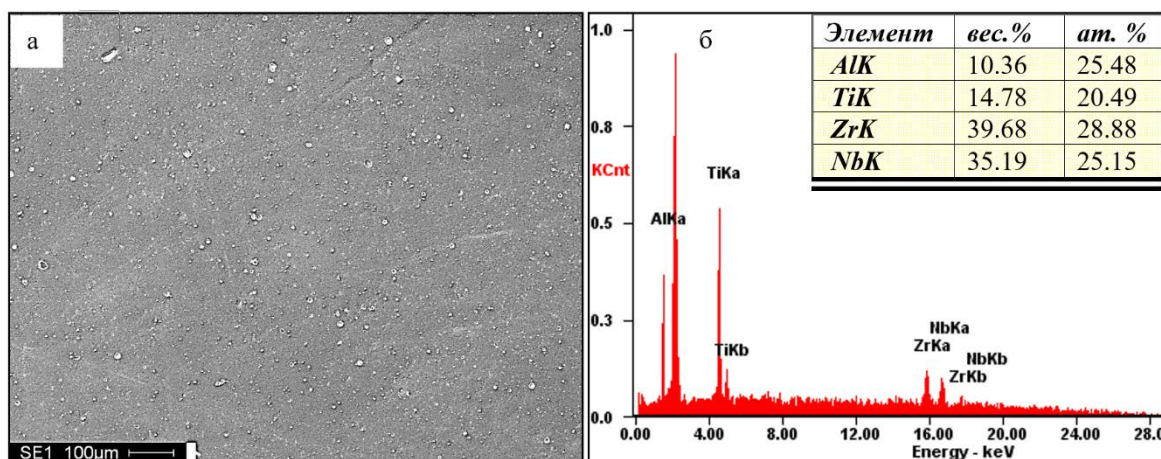


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС (а); б – энергетические спектры, полученные с (а); в таблице приведен элементный состав сплава

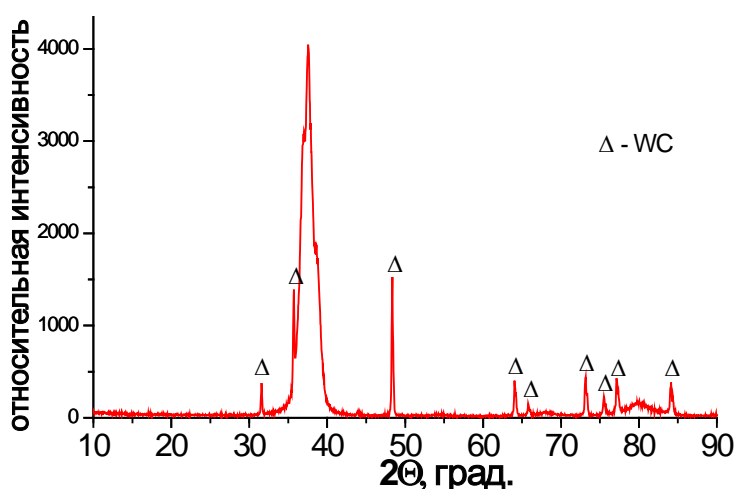


Рисунок 2 - Фрагмент рентгенограммы, полученной с высокоэнтропийного сплава

Закключение. Разработана методика формирования ионно-плазменным методом покрытий из высокоэнтропийного сплава близкого к эквиатомному составу. Показано, что ВЭС Ti-Al-Nb-Zr сформирован твердым раствором на основе ниобия и содержит включения (капли) α -Zr и алюминиды титана TiAl.

Список литературы

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A – 2004 – 375-377 – P. 213-218.
2. Yeh J.W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. P. 299–303.
3. Pickering E. J., Jones N. G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects // International Materials Reviews. – 2016. - Vol 61, № 3. – P. 183-202.
4. Zhiming Li, Fritz Kormann, Blazej Grabowski, Jorg Neugebauer, Dierk Raabe. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity // Acta Materialia. – 2017. - 136 . – P. 262-270.
5. Silva Basu, Zhiming Li, Pradeep K. G. and Dierk Raabe. Strain Rate Sensitivity of a TRIP-Assisted Dual-Phase High-Entropy Alloy // Frontiers in Materials. – 2018. - Volume 5 - Article 30. – P. 1-10.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА

М.А. ПЯТКОВА^{1,2}, А.И. ПЛЕШКОВА^{1,2}, Д.В. МАШТАЛЯР¹, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ¹

¹Дальневосточный федеральный университет

²Институт химии ДВО РАН

E-mail: piatkova.maria.al@gmail.com

Одним из современных эффективных методов модификации поверхности изделий с целью повышения защитных свойств является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) с последующей постобработкой полученного ПЭО-слоя различными веществами, к примеру, фторполимерами [1-4]. В связи с вышесказанным, в качестве фторорганической компоненты в данной работе применяли различные виды таких соединений: ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) и раствор теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне (получен методом радиационно-химического синтеза в Институте проблем химической физики РАН), а в качестве способа обработки использовался метод распыления (spray-coating), суть которого заключается в нанесении с использованием направленного потока необходимого вещества специализированными устройствами на поверхность металлов и сплавов с целью ее модификации.

Предварительные испытания позволили установить оптимальный аэрозольный способ нанесения фторорганического материала [1] с использованием компрессора среднего давления и краскопульта. Распыление осуществлялось воздушным способом при снижающемся давлении от 0,6 до 0,4 МПа. Такие значения давления при обработке поверхности позволяют на первой стадии внедрять частицы полимера в поры покрытия и обеспечивают равномерный слой за счет деформации частиц. Постепенное снижение давления необходимо для того, чтобы распыляемые частицы не разрушали уже попавший на поверхность полимер, а наносились на его, увеличивая толщину слоя. Расстояние между соплом и поверхностью обрабатываемого изделия составляет около 20 см, при этом на поверхность попадает не менее 90% распыляемого материала, остальное улетучивается.

В ходе данной работы были проведены исследования влияния объема распыляемого вещества на состав и структуру композиционных покрытий, формируемых описанным выше методом. Для этого были получены 3 вида покрытий с различным объемом внедряемых дисперсий на таких цветных металлах и сплавах, как технически чистый титан ВТ1-0, алюминиевый сплав АМг3 и магниевый сплав МА8. Данные по соответствию обозначения покрытий и объему используемой суспензии приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Обозначение композиционных покрытий

Обозначение	КП 1	КП 2	КП 3
Объем распыляемых дисперсий, мл/см ²	0,35	0,65	0,95
Ориентировочная масса ПТФЭ, г/см ²	0,05	0,10	0,14

Сформированные покрытия не имели видимых дефектов, за исключением КП 3 на титановом сплаве. При оценке поперечных шлифов различных композиционных покрытий не было выявлено существенной разницы (рисунок 1). Анализ полученных данных свидетельствует о внедрении полимера в пористую часть ПЭО-слоя, из чего следует, что формируемые покрытия являются в полной мере композиционными.

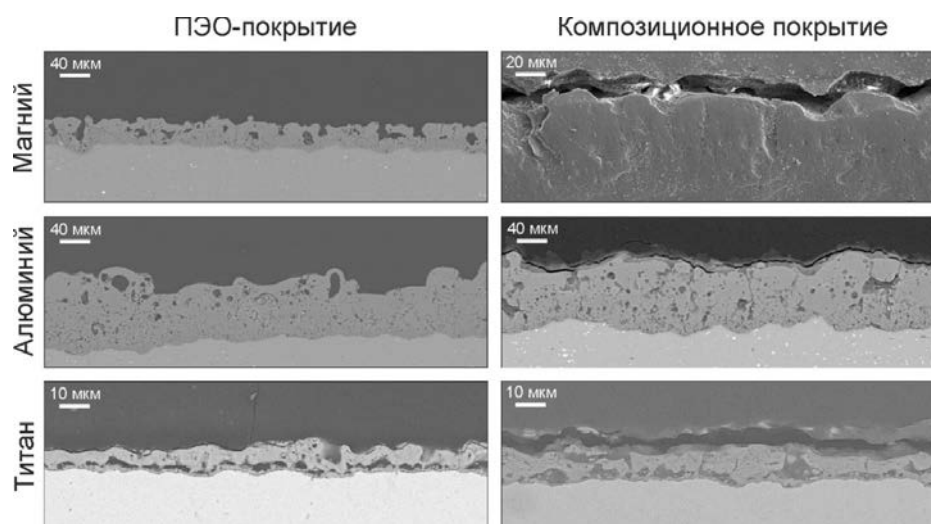


Рисунок 1 – СЭМ изображения композиционных покрытий КП2 на магниевом, алюминиевом и титановом сплавах

Анализ СЭМ-изображений поверхности ПЭО- и композиционных покрытий (рисунок 2) позволяет установить, что для алюминиевого и титанового сплава полное заполнение пор покрытия происходит при небольшом количестве распыляемого вещества, однако при объеме 0,95 мл/см² прослеживается дефектообразование в полимерной пленке.

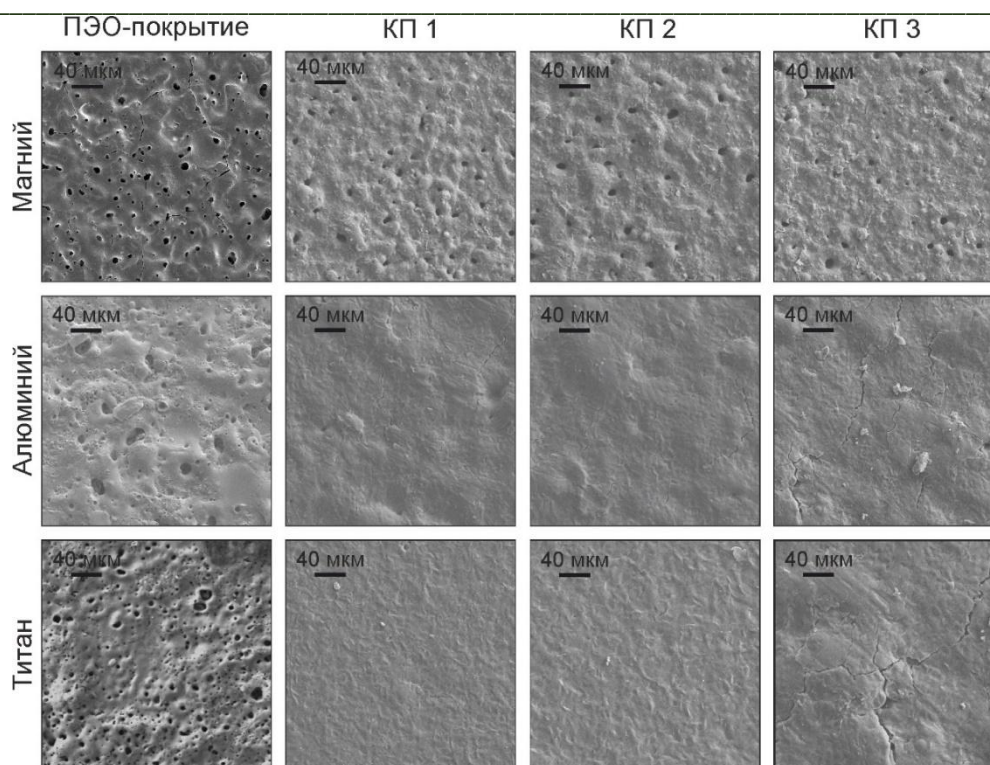


Рисунок 2 – СЭМ изображения поверхности ПЭО- и композиционных покрытий на магниевом, алюминиевом сплавах и титане

Методом рентгенофазового анализа (РФА) был установлен фазовый состав формируемых покрытий (рисунок 3). Для композиционных покрытий на всех видах используемых материалов наблюдаются общие тенденции: увеличение интенсивности пика ПТФЭ и уменьшение интенсивностей линий фаз, входящих в состав ПЭО-покрытий (оксида MgO и ортосиликата Mg_2SiO_4 (форстерит) магния для магниевового сплава (рисунок 3а); оксида Al_2O_3 и силиката $Al_6Si_2O_{13}$ (муллит) алюминия для алюминиевого сплава (рисунок 3б); рутила и анатаза TiO_2 для титана (рисунок 3в)) при увеличении количества распыляемого вещества.

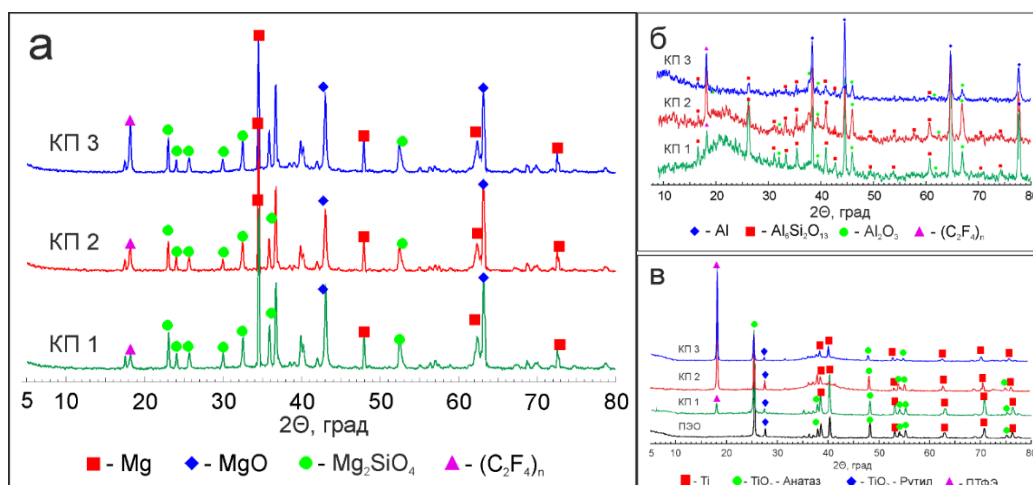


Рисунок 3 – Дифрактограммы композиционных покрытий на магниевом (а), алюминиевом сплавах (б) и титане (в)

Таким образом, обобщая данные рентгенофазового и энергодисперсионного анализов, можно сделать вывод, что на базе ПЭО-покрытий, состоящих в основном из фаз и соответствующих элементов оксидов (MgO , Al_2O_3 , TiO_2) и соединений с компонентами электролитов (форстерит, муллит) металлов, в результате обработки фторорганическими дисперсиями методом распыления получены композиционные покрытия с высоким содержанием кристаллического политетрафторэтилена, внедренного во внешний пористый слой ПЭО-покрытия.

Формирование покрытий, их анализ методом СЭМ, а также рентгенофазовый анализ выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10149, <https://rscf.ru/project/22-73-10149>.

Список литературы

1. Imshinetsky I. M., Mashtalyar D. V., et al. Fluoropolymer-containing layer formed on MA8 magnesium alloy // Mat. Today: Proceed. – 2019. – Vol. 19. – P. 1887-1890.
2. Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Синебрюхов С.Л., и др. Защитные композитные покрытия, сформированные на поверхности сплава магния ПЭО с использованием фторорганических материалов // J. Mater. (Sci. Technol.) – 2016. – №7. – С. 661-667.
3. Mashtalyar D. V., Nadaraia K. V., et al. Polymer-containing layers formed by PEO and spray-coating method // Mat. Today: Proceed. – 2019. – Vol. 11. – P. 150-154.
4. Gnedenkov S. V., Sinebryukhov, S. L., et al. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // Corr.Sci. – 2016. – P. 175-185.

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ МЕТОДОМ АДДИТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

К.А.РОЗАНОВ, К.А.ЕГОРОВА, Д.А.СИНЕВ

Национальный исследовательский университет ИТМО

E-mail: x_egorova@itmo.ru

На данный момент методы аддитивной лазерной обработки являются ведущими направлениями в развитии материаловедения, благодаря достижению высокого уровня механических и функциональных свойств итогового изделия за счет высоких пространственных и временных градиентов температуры. Наибольший интерес представляет получение новых свойств материалов путем модификации поверхности с помощью лазерного воздействия под слоем вспомогательных веществ. Существующие подходы аддитивной лазерной обработки, к примеру, используют изменение поверхностной структуры титана путем введения частиц углерода в ванну расплава, но зачастую имеют значимые неустраняемые недостатки: использование небезопасных для человека растворов (например, толуол или гептан [1]), формирование участков с неоднородным распределением механических свойств по поверхности и низкой воспроизводимостью результатов [2]. Альтернативными (нелазерными) методами упрочнения поверхности деталей являются химико-термическая обработка и поверхностная закалка. Химико-термическая обработка (ХТО) осуществляется путем диффузионного насыщения металла или сплава неметаллами, чаще всего, углеродом (цементация) или азотом (азотирование). Однако данные методы имеют свои недостатки, такие как многостадийность обработки, низкая производительность и экологичность, а также использование тиглей из специальных материалов, что делает процесс обработки дорогостоящим [3].

Для улучшения функциональных свойств формируемых поверхностей и повышения производительности метода необходимо искать новые подходы осуществления обработки, с последующей апробацией полученных результатов в промышленных условиях. Целью настоящего исследования стало исследование возможности управления механическими и функциональными параметрами титановых сплавов методом аддитивной лазерной микрообработки поверхности под слоем вспомогательного вещества (графита) при использовании коммерчески доступной лазерной системы на основе импульсного иттербиевого волоконного лазера.

В качестве структурируемого материала был использован образец из технического титана марки Ti6Al4V толщиной порядка 1 мм. Выбор толщины обусловлен тем, что при использовании более тонких образцов в процессе лазерной обработки возникали термодформации пластины. Перед проведением экспериментов образец был подвергнут лазерной полировке и механической шлифовке наждачной бумагой различной зернистости от 600 до 2500 Р. Финишная полировка была произведена войлочными дисками с использованием корундовой пасты Lухог с различными размерами структурных элементов (от 0,5 мкм до 0,1 мкм) и мини-дрели Dremel 300. Затем, все образцы были очищены в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой в течение 10 минут. Структурирование образцов было проведено с использованием лазерной технологической установки на базе импульсного иттербиевого волоконного лазера (Минимаркер-2). Схема установки представлена на рисунке 1. Выбор данного оборудования обусловлен такими преимуществами как высокая скорость и стабильность работы, отличное качество лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности, понятное программное обеспечение, возможность бесшовного внедрения выработанных методик в существующие технологические процессы.

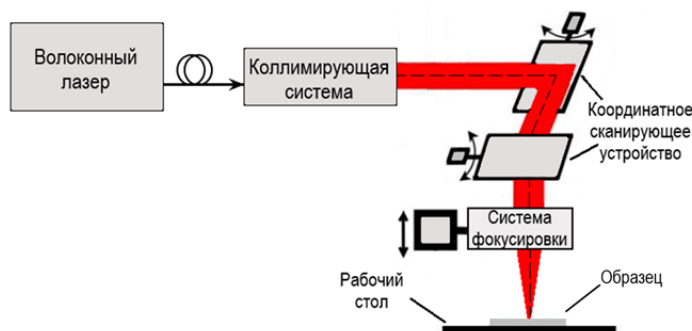


Рисунок 1 – Схема установки для лазерной обработки

Для рассмотрения возможности индуцирования твёрдого карбидного слоя (по реакции $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$ [4]) на полированной поверхности пластины были предварительно сформированы оксидные слои методом лазерной маркировки на воздухе. Методика обработки, внешний вид записанных оксидных слоев и графитовых структур приведены на рисунке 2. На сформированные оксидные структуры был нанесен слой графитового порошка толщиной порядка 0,5 мм и дальнейшее локальное микроструктурирование выполнялось с применением вспомогательного покровного стекла, удерживающего графитовый порошок в сжатых условиях в зоне лазерного воздействия. Использование стекла позволяет увеличить конверсию энергии лазерного излучения в нагрев материала, поднять температуру в зоне обработки, увеличить глубину и равномерность проникновения графитного порошка в титановый сплав, и в целом, положительно сказывается на итоговых показателях твердости. Таким образом, на поверхности титана были сформированы двумерные массивы структур с варьируемыми параметрами записи.

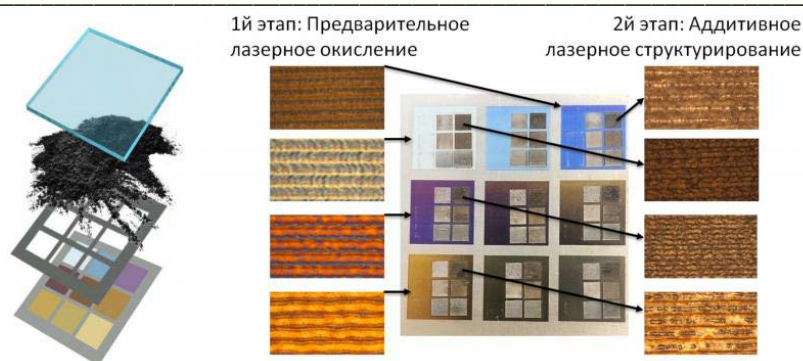


Рисунок 2 – Метод аддитивной лазерной обработки под слоем графита

Для анализа микроструктур после лазерного структурирования образцы были очищены в ультразвуковой ванне с целью удаления излишних частиц графитового порошка. Далее записанные структуры подвергались испытанию на твердость, которое проводилось с помощью микротвердомера ПТМ-3М путем нанесения отпечатка на испытываемую поверхность образца под действием статической нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику в течение некоторого промежутка времени. В результате анализа обработанных образцов были получены следующие значения твердости по Виккерсу: для исходного поверхностного слоя титановой пластины – 244 МПа; для поверхностного окисленного слоя – 847 МПа; максимальное значение твердости на структурах с графитом – 2330 МПа.

Для дальнейших исследований была выделена перспективная область – это структура, записанная в следующем режиме: длина волны $\lambda = 1,064$ мкм; длительность импульса $\tau = 200$ нс; диаметр сфокусированного пятна $d = 50$ мкм; мощность $P = 15$ Вт; частота следования импульсов $f = 80$ кГц; скорость сканирования $V = 500$ мм/с; количество проходов лазерного излучения $N = 2$. Данная область была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты ПЭМ подтверждают результаты твердометрии и показывают, что увеличение твердости обусловлено формированием поверхностного нанокристаллического слоя, так как уменьшение размеров кристаллитов приводит к увеличению их плотности и, соответственно, повышению твердости, что имеет подтверждение в литературных источниках о корреляции плотности и твердости материалов.

Дополнительно были проведены серии испытаний на механическую устойчивость в условиях, приближенных к реальным условиям эксплуатации, с роликами из алюминия. При первичном анализе, было зафиксировано заполнение канавок продуктами износа контртела. Потому далее были проведены испытания на абразивность с использованием ролика. Результаты контактной профилометрии демонстрируют зоны, в которых имеется как истирание структур, так и полное заполнение канавок продуктами износа ролика. Определение количественных характеристик подтверждает уменьшение параметра износа структурированной области в 2 раза по сравнению с исходным поверхностным титановым слоем. Текущий результат говорит о высокой устойчивости структур к условиям эксплуатации, приближенным к реальным.

В результате проведенных исследований была предложена рабочая методика повышения эффективности аддитивной обработки с применением вспомогательного покровного стекла, а также удалось добиться повышения твердости поверхностного слоя титанового образца в 10 раз и уменьшения изнашивания не менее чем в 2 раза по сравнению с исходным значением.

В перспективе данная методика позволит повысить функциональные свойства кромок разного рода режущих инструментов, за счет составления экспериментальных сведений о механизме повышения твердости поверхностных слоев и разработки технологических карт режимов. В связи с тем, что детали из сплошного титана редко используются для

изготовления режущих инструментов, то следующим важным этапом проекта станет повторение исследований со сталью, например, марок 40X или У8, с напыленным титановым покрытием для последующей аддитивной лазерной обработки.

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Постановления Правительства № 218 от 09.04.2010 г., Соглашение № 075-11-2021-045 от 24.06.2021, название проекта «Создание высокотехнологичного производства оборудования и технологий для лазерной функционализации поверхности изделий медицинского назначения».

Список литературы

1. Behnaz Feizi Mohazzaba, Babak Jaleha, Omidreza Kakueeb, Arash Fattah-alhosseini Formation of titanium carbide on the titanium surface using laser ablation in n-heptane and investigating its corrosion resistance// Applied Surface Science. – 2019. – V. 478. – P. 623-635.
2. Saleh A.F., Abboud J.H., Benyounis K.Y. Surface carburizing of Ti-6Al-4V alloy by laser melting// Optics and Lasers in Engineering. – 2010. – V. 48. – № 3. – P. 257-267.
3. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов// учебное пособие, Металлургия, 1985–256.
4. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение//М.: Металлургия, 1987. – 216 с.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Fe-Cr-C ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ

С.Ю. РАСКОШНИЙ^{1,3}, Б.В. ДАМПИЛОН², Н.К. ГАЛЬЧЕНКО³, К.А. КОЛЕСНИКОВА¹

¹Томский политехнический университет

²Jinfeng Co., Ltd., Шеньян, Китай

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: raskoshniys@gmail.com

Значительный рост практического применения упрочняющих технологий, основанных на использовании высококонцентрированных источников энергии (лазерная, электронно-лучевая наплавка и т. д), обусловлен преимуществами в прочностных и трибологических характеристиках, полученными наплавленными материалами благодаря повышенным скоростям нагрева/охлаждения ($\sim 10^5$ К/с), образования в структурах пересыщенных легирующими элементами твердых растворов и выделения из них в процессе кристаллизации мелкодисперсных частиц упрочняющих тугоплавких соединений [1].

В связи с этим перспективным направлением в области создания упрочняющих покрытий со специальными свойствами может стать разработка наплавочных материалов на основе комплексно-легированных хром-ванадиевых белых чугунов, обладающих в литом состоянии структурой естественных композитов [2,3].

Задача по повышению износостойчивости и трещиностойкости покрытий системы Fe-Cr-V-C является комплексной и может решаться еще на стадии первичной кристаллизации расплава введением различных легирующих добавок и химических соединений, обуславливающих различие в процессах абразивного изнашивания поверхности покрытий из-за разного влияния на металлическую связку и твердые частицы.

Цель работы - выявить закономерности формирования структуры покрытий из белого комплексно-легированного чугуна Fe-Cr-V-Mn-C в условиях послойной электронно-лучевой наплавки и оценить ее влияние на абразивную износостойкость.

Исходным материалом для электронно-лучевой наплавки покрытия служила механическая смесь промышленных порошков из заэвтектического хромистого чугуна ПГ-СР-27, ванадия марки ВЭЛ-2 и ферромарганца ФМн-78 (ГОСТ 4755-91) дисперсностью 100-400 мкм, рассчитанная на эвтектический состава наплавленного металла (табл.1). Покрытие было получено методом послойной электронно-лучевой наплавки при давлении в вакуумной камере 5×10^{-1} Па, диаметре электронного луча- 1 мм, мощностью -3 кВт, линия развертки - 5×1 мм, частота сканирования - 50 Гц. Толщина покрытия составляла - 3,5 мм.

Таблица 1 – Расчетный химический состав наплавочного материала

Содержание л.э., мас.%							
C	Cr	V	Mn	Si	Ni	W	Fe
2,5	17	5	23	1,5	1,1	0,2	основа

В результате многослойной (6 проходов) электронно-лучевой наплавки порошкового материала 65%ПГС27+5%V+30%FeMn (мас.%) на подложке из малоуглеродистой стали было получено покрытие толщиной 3,5 мм. Проведенный металлографический анализ показал, что покрытие характеризуется градиентной структурой, обусловленной разбавлением наплавочного материала материалом подложки (железом) и неравномерной кристаллизацией микрообъемов материала из-за разных скоростей охлаждения послойно наплавленного металла. В соответствии с изменением химического состава по глубине слоя отмечено образование ряда характерных структур (рис.1) На границе раздела «подложка-покрытие» сформировалась узкая зона (8 – 10 мкм) в виде не травящейся полосы (рисунок 1,а), соответствующая составу высоколегированной стали (100X8Г4Ф).

Следующий участок структуры (переходная зона) размером ~1000 мкм., представлен аустенитными зернами дендритной формы в окружении разреженной скелетообразной аустенитно-карбидной эвтектики (рисунок 1,б).

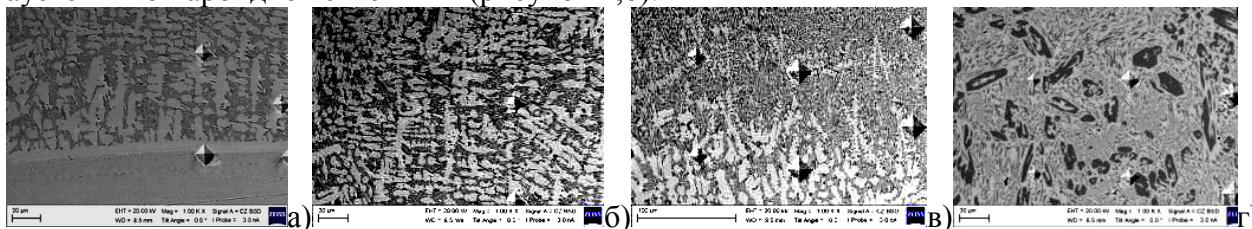


Рисунок 1 – Микроструктура ЭЛН-покрытия по глубине слоя из эвтектического хром-марганец-ванадиевого чугуна: а- граница раздела «подложка-покрытие»; б- доэвтектическая структура; в – эвтектическая структура; г- заэвтектическая структура

При нанесении следующего слоя в покрытии зафиксирована структура эвтектического типа шириной ~200-300 мкм с высокой плотностью распределения карбидов в эвтектических колониях (рисунок 1,в). На пластинах и между ними относительно равномерно распределены карбидные частицы сфероидальной формы. Завершающая наплавка привела к формированию поверхностного слоя покрытия (~2000 мкм) со структурой, содержащей первичные заэвтектические карбиды шестигранной формы в аустенитно-ванадиево-карбидной эвтектике (рисунок 1,г) и самым высоким содержанием основных легирующих элементов: С-4,0 мас.%; Cr-19,8 мас.%; V-5,0 мас.%; Mn-8,6 мас.%; Si-1,5 мас.%; Ni-1,1 мас.%; W-0,2 мас.%; Fe-основа.

Анализ распределения легирующих элементов по глубине покрытий показал, что в процессе электронно-лучевой наплавки произошли изменения химического состава по сравнению с расчетным. Согласно данным МРСА, концентрация марганца в покрытии после

наплавки составила 10,2 мас.%, снизившись относительно расчетного состава на 56%. Рентгенофазовым анализом установлено, что структура поверхностного слоя представлена фазами g-Fe, карбидами VC и тригональными карбидами Me₇C₃. Сочетание обнаруженных фаз обуславливает формирование в покрытии двойных эвтектик инвертированного типа – на базе карбида ванадия (g-Fe – V₂C) и карбида хрома g-Fe – Me₇C₃. При этом исследования показали, что комплексное легирование приводит к формированию карбидов, химический состав которых существенно отличается от стехиометрического. Так, сформированные в структуре наплавки эвтектические карбиды Me₇C₃ или, в нашем случае, сложные карбиды (Cr-Fe-V-Mn)₇C₃ содержат в два раза меньше хрома, чем карбид Cr₇C₃ (Cr-43,58% против 90,9%). Содержание остальных легирующих элементов в покрытии находятся в следующих пределах концентраций: Cr-43,58 ÷ 45,43; Fe-29,9 ÷ 32,55; V ÷ 7,18 ÷ 8,45; Mn -7,29 ÷ 8,17.

Сравнение абразивной износостойкости ЭЛН-покрытий из комплексно-легированных белых чугунов, показало, что полученное и исследуемое в работе покрытие состава 250X20Г10Ф5 с аустенитной матрицей (K_и=9,4) фактически не уступает по уровню абразивной износостойкости покрытию из хромованадиевого чугуна 250X19Ф5 с аустенитно-мартенситной матрицей (K_и=10), но значительно превосходит по износостойкости покрытие из чугуна состава 250X20НФ5 с аустенитной матрицей, стабилизированной никелем (K_и=4,5) [4].

Список литературы

1. Дампилон Б.В., Дураков В.Г. Особенности структурообразования покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна, полученных электронно-лучевой наплавкой // Перспективные материалы. №1. 2012. С87-91.
2. Influence of Vanadium on Microstructure and Properties of Medium-Chromium White Cast Iron / L. Keming [et al.] // Iron and Steel. - 2005. - № 40. - P. 207-211
3. De Mello J. D. B. Abrasion Mechanisms of White Cast Iron II: Influence of the Metallurgical Structure of V-Cr White Cast Irons // J. D. B. De Mello, M. Durand-Charre // Mater. Sci. Eng. - 1986. - Vol. 78. - № 2. - P. 127-134
4. Дураков В.Г., Дампилон Б.В. Влияние термической обработки на структуру и абразивную износостойкость покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна // Перспективные материалы. №4. 2012. С82-86.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Д.С.САПАРОВ^{1, 2}

^{1,2}Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск

²Республика Казахстан

e-mail: dss51@tpu.ru

Аннотация: Приведены результаты исследования влияния модифицирующих добавок из производственных отходов порошков микрокремнезёма и корунда (Al₂O₃) на структуру и фазовый состав алюминиевого сплава АД31. В качестве модификаторов по 1% - 5% отходов порошка кремниевого производства «Силициум Казахстан» (микрокремнезема марки МК-85) и порошка корунда (абразивного отхода от отрезных дисков). Выявлено положительное влияние модифицирующих добавок из производственных отходов на структуру и свойства сплава – измельчается зерно, изменяется фазовый состав и улучшаются физико-

механические свойства модифицированных алюминиевых сплавов. Проведенные исследования актуальны с точки зрения утилизации отходов металлургических производств, расширения сырьевой базы, а также получения новых материалов с требуемым комплексом функциональных свойств.

Ключевые слова: алюминий, модификатор, микрокремнезём, корунд, структура, состав.

Введение. В последнее десятилетие наблюдается рост объема образования отходов производства и потребления, включая такую категорию как опасные отходы. По разным сведениям, объемы отходов увеличиваются от 3 до 7 млрд. тонн ежегодно [1].

Важной стороной вопроса является негативное влияние промышленных отходов на экологические факторы. Атмосфера катастрофически быстро загрязняется разнообразными выбросами промышленных предприятий. В нее выбрасываются газообразные и твердые продукты, образующиеся при сжигании топлива, протекании тех или иных технологических процессов [2].

Цель работы – исследование структуры и физико-механических свойств модифицированных образцов алюминиевого сплава АД-31.

Методы исследования. Данный алюминиевый сплав был выбран в качестве объекта исследования, так как основной компонент сплава – алюминий – характеризуется большой распространенностью и по объемам производства занимает второе место после железа, используемого для производства чугуна и стали, и, соответственно, имеет невысокую стоимость.

Экспериментальные работы осуществлялись в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Инженерной школе новых производственных технологий в отделении материаловедения. проведено исследование модифицированных образцов из алюминиевого сплава-АД31 (рисунок 1). Показано существенное измельчение структуры и возрастание механических свойств в модифицированном сплаве.

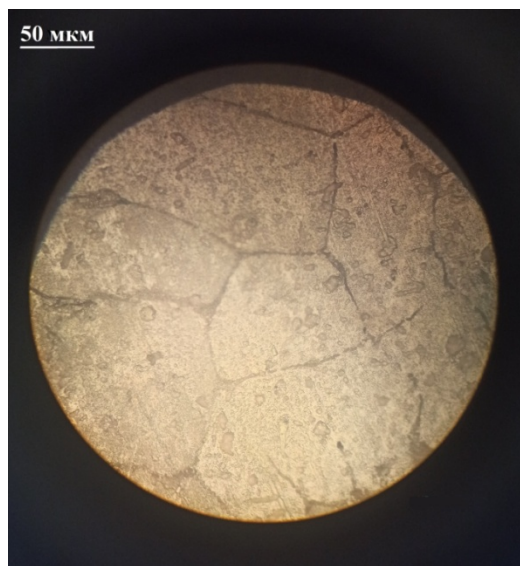


Рисунок 1 – Микроструктура исходного алюминиевого сплава - АД31

Наноиндентирование. Индентирование осуществляли с помощью прибора NanoIndenterG 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577.

Измерение твердости по Бринеллю. Индентором служит стальной закаленный шарик, который вдавливают в испытуемый образец на специальном прессе. В результате на поверхности образца образуется отпечаток в виде сферической лунки. Диаметр отпечатка измеряют с помощью лупы, на которой в качестве условных размеров нанесены риски. Число твердости НВ (кгс/мм²) – это отношение приложенной нагрузки к площади поверхности отпечатка, его вычисляют по формуле:

$$HВ = \frac{F}{A} = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1)$$

где, F - прилагаемая нагрузка; D и d - соответственно диаметр шарика и отпечатка.

Результаты исследования. Полученные в результате модифицированных образцов алюминиевого сплава были подвергнуты пробоподготовке: шлифовке, полировке и травлению в реактиве для выявления структуры алюминиевых сплавов. Далее образцы были исследованы на оптическом микроскопе ЛабоМет-И и сканирующем электронном микроскопе.

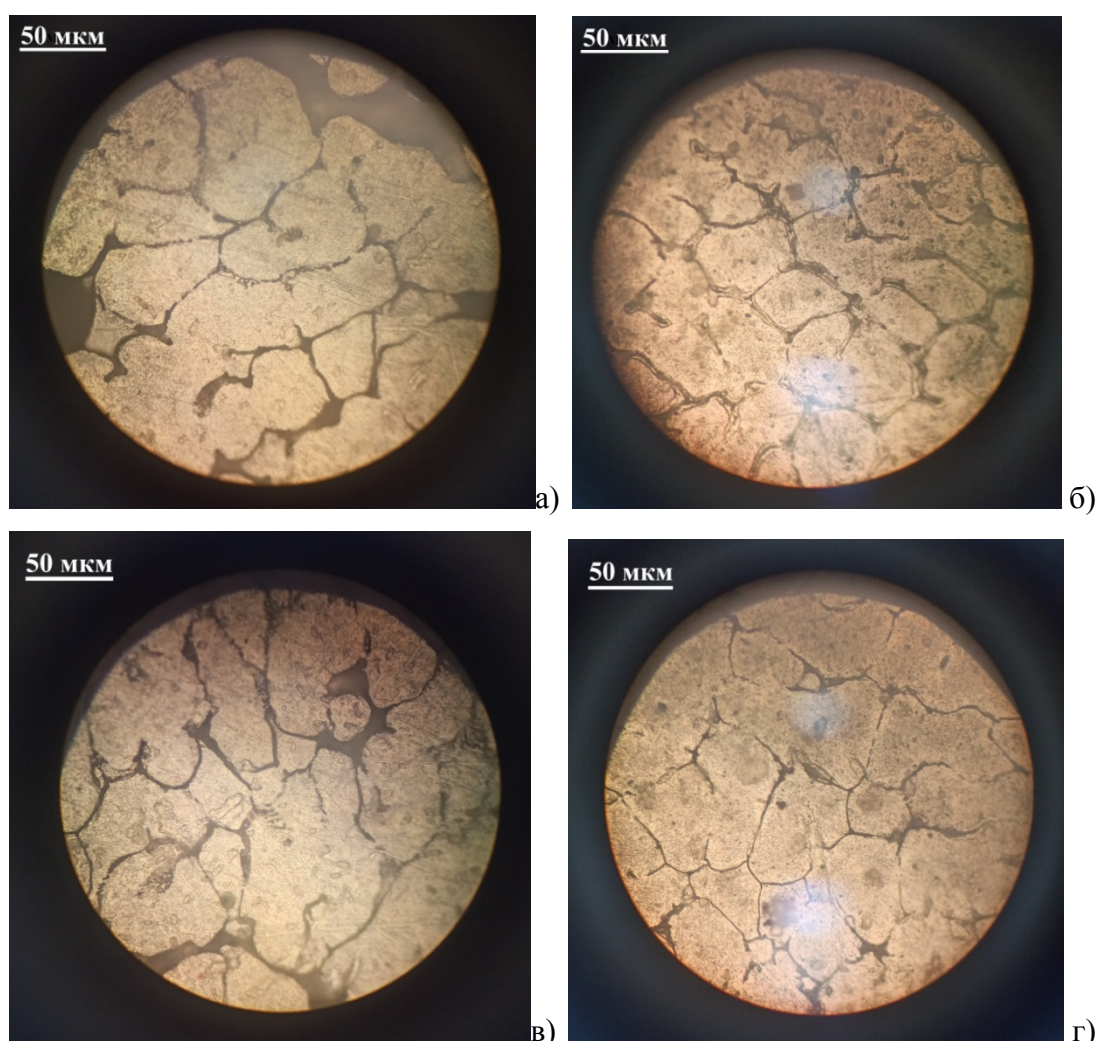


Рисунок 2– Изображение микроструктуры алюминиевого сплава АД31, модифицированного 1%: а – микрокремнезём; б – корунда Al_2O_3 ; 5%: в – микрокремнезём; г - корунда Al_2O_3

Как видно из фото микроструктур исходного образца алюминиевого сплава АД-31 (рисунок 1) и образцов модифицированного алюминиевого сплава (рисунок 2) в результате модифицирования микроструктуры обоих образцов измельчаются (визуально) в 4-6 раз.

В результате модифицирования алюминиевого сплава микрокремнезёмом незначительно изменяется состав сплава – появляются примеси Fe и Si (таблица 1).

Таблица 1 – Состав образца алюминиевого сплава в точке (Spectr)1

Элемент	Al	Si	Fe	Всего
Масс. %	62,44±2,14	9,59±0,42	27,97±0,73	100,00
Атом. %	73,31±3,42	10,82±4,37	15,87±2,59	100,00

Подготовленные путем шлифования и полировки образцы помещали в машину для испытания на наноидентификацию, где во время впрыска алмазной пирамиды измеряли модуль упругости и нанотвердость. Далее измеряли твердость по Бринеллю в специальном прессе, в результате на поверхности образца образуется отпечаток. На практике пользуются таблицей, в которой указаны значения твердости в зависимости от диаметра отпечатка. Диаметр шарика и нагрузку выбирают так, чтобы соблюдалось соотношение $d = (0,25 \dots 0,5)D$, т.е. для разных материалов эти параметры различны. Полученные данные по нанотвердости, модулю упругости и твердости по Бринеллю приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные nanoиндентирования

Номер образца	Состав	Модуль упругости, МПа	Нано-твердость, МПа	Твердость по Бринеллю, НВ	Предел прочности σ_b , МПа
1	АД-31-1% SiO ₂ (микрокремнезем)	61700	409	22,3	78,05
2	АД-31-5% SiO ₂ (микрокремнезем)	81438	580	22,7	79,45
3	АД-31- 1% Al ₂ O ₃ (корунд)	52172	412	28,9	101,15
4	АД-31-5% Al ₂ O ₃ (корунд)	93269	956	61,2	214,2
5	АД-31	92719	904	51	178,5

В результате проведенных измерений на нанотвердость и твердости по Бринеллю, в модифицированных алюминиевых сплавах незначительно повышается физико-механическое свойства. Результаты nanoиндентирования показывают, что наибольшие значения модуля упругости и нанотвердости наблюдались на четвертом образце.

Заключение. Таким образом, в результате модифицирования производственными отходами микрокремнезёма и корунда Al₂O₃ алюминиевые сплавы изменяют свою структуру и фазовый состав. Микроструктура измельчается, следовательно, согласно закону Холла-Петча, улучшаются механические свойства (повышаются прочностные свойства), которые можно и дальше регулировать, применяя различные режимы термической обработки [3].

Введение в качестве модификатора порошка кремниевого производства «Силициум Казахстан» (микрокремнезема марки МК-85) не привело к повышению физико-механических свойств алюминиевого сплава АД-31. Однако с позиций сохранности окружающей среды (утилизация отходов кремниевого производства) эта технология допустима для ряда областей промышленности.

Показано, что наиболее перспективным способом модифицирования алюминиевого сплава АД-31 является введение при его плавке порошка корунда (абразивного отхода от отрезных дисков). Данный способ приводит к существенному повышению физико-механических

свойств сплава. Так, модуль нормальной упругости повышается с 92,7 ГПа для не модифицированного до 93,3 ГПа для модифицированного, твердость по Мартенсу – с 904 МПа до 956 МПа, по Бринеллю НВ– с 51,0 до 61,2 соответственно. Значение предела прочности составило 214,2 МПа. Это дает основание считать разработанный способ модифицирования перспективным для технологии литых алюминиевых сплавов нового поколения.

Список литературы

1. Совершенствование законодательства с целью повышения эффективности переработки и использования отходов производства и потребления [Электронный ресурс]. URL: <http://council.gov.ru/activity/activities/roundtables/29479/>
2. Проблема промышленных отходов [Электронный ресурс]. URL: <https://msd.com.ua/tehnologiya-teploizolyacii/problema-promyshlennyx-otxodov/>
3. Гуреева М.А. Особенности модифицирования алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si. // Конструирование, расчеты, материалы. – 2015. - № 5 (313). – с. 46.

ПЛАКИРОВАНИЕ СУДОСТРОИТЕЛЬНОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКОЙ

Я.С.СТИЛИНСКИЙ¹, И.А.ЧЕРНОВ², А.К.ПИМОНОВ³

¹Томский политехнический университет, 634050, Томск.

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева,
603950 Нижний Новгород, Россия

³Лаборатория металлографии и спектрального анализа судостроительного комплекса
«Звезда», 692801 г. Большой Камень, Россия
E-mail: yar8530@mail.ru

Биметаллы в общем и плакированные стали используют там, где необходимы совокупные свойства, которых не достичь применением гомогенных материалов. В судостроении таким свойством является высокая прочность в сочетании с высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью. На сегодняшний день существует большое разнообразие технологий производства биметаллов, от банальной электродуговой наплавки до применения аддитивных технологий. Но судостроительные листы обшивки имеют колоссальные размеры (5,5 x 14 метров). Поэтому не все технологии подходят для их производства. Можно выделить три подходящих технологии: сварка пакетов горячей прокаткой, электрошлаковая наплавкой и сварка взрывом. Но вышеперечисленные технологии при производстве плакированной стали для судостроения оказываются экономически невыгодными, потому что конечный продукт получается чрезмерно дорогим из-за процессов последующей термообработки и подготовительных процессов. Поэтому, в данной работе, было решено исследовать свойства плакированной стали полученной технологией, исключаяющей удорожающие ее моменты. Для этого была выбрана электродуговая наплавка с последующей холодной прокаткой (ЭДНПХ).

Для изготовления образцов плакированной стали были выбраны коммерчески доступные материалы, такие как сталь 10Г2ФБЮ (в ходе проведения исследований была заменена на судостроительный аналог РСЕ40W) в качестве основного металла и, нержавеющая конструкционная сталь 12Х18Н10Т, в качестве покрывающего (плакирующего) металла.

Конструкционная низкоуглеродистая легированная сталь марки 10Г2ФБЮ отвечает требованиям, предъявляемым Правилами Регистра судоходства [1] к материалам для изготовления корпусов судов. Данная сталь выбрана исходя из возможности сохранять

механические свойства при различных температурах термической обработки из-за наличия легирующих элементов (Cr, V, N и др.), которые повышают мелкозернистость. Кроме того, данная сталь из-за низкого количества углерода (0,12 %) обладает хорошей свариваемостью. Одним из критериев оценки свариваемости является углеродный эквивалент Сэкв рассчитанный в зависимости от содержания в стали легирующих элементов [2] значение которого для особо ответственных и металлоемких конструкций в соответствии с требованиями Регистра должно лежать диапазоне 0,2 – 0,9 %.

Хромоникелетитановая аустенитная сталь марки 12Х18Н10Т широко применяется в судостроении в качестве плакирующего материала в конструкциях судовых систем (опреснительные установки, системы забора и подачи воды и пара, грузоперекачивающие трубопроводы). Данная сталь обладает высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах, в том числе стойкостью к питтинговой коррозии в морской воде и развитию межкристаллитной коррозии после воздействия высоких температур в результате сварки. Сталь данной марки остается пластичной при низких температурах, что делает ее пригодной к применению в установках синтеза жидкого кислорода и азота. Таким образом, сталь 12Х18Н10Т является хорошим выбором для использования в качестве плакирующего металла в биметаллическом стальном листе в применении для строительства корпусов судов.

Образцы биметалла 12Х18Н10Т/РСЕ40W изготовлены на производственных мощностях ССК «Звезда» (судостроительная сталь РСЕ40W по своему составу и механическим характеристикам является аналогом стали 10Г2ФБЮ и является одним из основных материалов для постройки корпусов на судостроительном комплексе «Звезда»). Плакирующий слой из наносился наплавкой полосок из стали 12Х18Н10Т сечением 6 x 8 мм. на основной слой стали РСЕ40W. Всего было нанесено 4 слоя (крест на крест), общая толщина плакирующего слоя составила примерно 17 – 20 мм. Таким образом, был изготовлен «сляб» плакированной стали, после прокатки которого на лабораторном стане с усилием на валках 50 кН, на ленточной пиле были нарезаны образцы для проведения испытаний.

Для оценки механических, пластических, коррозионных характеристик и оценки качества сцепления слоев плакированной стали, полученной методом электродуговой наплавки с последующей холодной прокаткой, были проведены испытания на растяжение, ударный изгиб, срез, загиб, ультразвуковой контроль сплошности, испытания на склонность к коррозии и исследование микроструктуры полученных образцов биметалла. Показанные свойства и характеристики биметалла 12Х18Н10Т/РСЕ40W были сравнены с характеристиками плакированной стали S32750/EN40, полученной сваркой горячей прокаткой пакетов [3] и биметалла 04Х20Н6Г11М2АФБ/АБ2-2, полученного сваркой взрывом [4].

В результате выполненных исследований установлено следующее:

1) Механические характеристики биметалла 12Х18Н10Т/РСЕ40W гораздо ниже плакированных сталей изготовленных методом сварки пакетов и сварки взрывом, но полностью удовлетворяют требования Правил постройки морских судов Регистра судоходства РФ. Так же было установлено, что исследованная плакированная сталь показала несколько большие механические характеристики, чем исходная сталь ее основного слоя.

2) Пластические характеристики биметалла удовлетворяют требованиям Правил. Работа удара КСV⁻⁶⁰ составила 166 Дж, что в соответствии с Правилами делает пригодным полученный биметалл для постройки судов, которые будут работать в арктическом регионе.

3) Испытания на срез плакированного слоя продемонстрировали что биметалл, полученный методом ЭДНХП, имеет самое низкое сопротивление срезу, но удовлетворяет требованиям Правил.

4) Испытания на изгиб показали, что на одном из образцов при угле загиба в 107° образовались трещины. Но так как при строительстве судов листы обшивки не подвергаются загибу больше 110° результаты испытаний можно считать удовлетворительными.

6) В результате ультразвукового исследования было обнаружено что прокатанная заготовка для нарезки образцов имеет несплошности на небольшом удалении (до 3 см.) с каждой стороны. Что говорит о необходимости дальнейших экспериментов в подборе оптимального усилия на валках прокатного стана, режиме работы сварочного аппарата, условий наплавки.

7) Показано, что биметалл 12X18H10T/PCЕ40W со стороны плакирующего слоя имеет высокую стойкость к питтинговой коррозии. Так же показано, что нержавеющая сталь плакирующего слоя после удаления с основного слоя со стороны контакта имеет высокую склонность в межкристаллитной коррозии, что может привести судно к преждевременному выходу из строя при расслоении биметалла, если данная плакированная сталь будет применяться при строительстве кораблей.

8) По результатам изучения микроструктуры полученной стали 12X18H10T/PCЕ40W было установлено что: зона сцепления слоев имеет мартенситную структуру и при этом гораздо шире, чем у биметаллов полученных сваркой взрывом и сваркой пакетов, что сказывается на показателях сопротивления срезу; некоторое повышение механико-прочностных характеристик происходит за счет перераспределения в зоне сплавления легирующих элементов разных по химическому составу исходных сталей; склонность к межкристаллитной коррозии аустенитной нержавеющей стали плакирующего слоя объясняется превращением зерен аустенит в меньшие по размеру иглы мартенсита.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что плакированная сталь 12X18H10T/PCЕ40W произведенная методом ЭДНХП, не может быть применена для строительства судов, корпус которых, вследствие трения об лед, подвергается ультра высоким механическим нагрузками и механическому износу, таких как строящийся на ССК «Звезда» атомный ледокол «Лидер», но данный биметалл вполне может быть использован для строительства судов ледового класса ARC6 (судна не способные самостоятельно проходить во льдах, но способные следовать за ледоколом).

Не смотря на свойства, отвечающие требованиям Правил постройки судов Регистра и относительную, по сравнению с аналогами дешевизну производства стали 12X18H10T/PCЕ40W, технология электродуговой наплавки с дальнейшей холодной прокаткой имеет ряд недостатков:

1) Наплавка полосок плакирующего слоя во всей поверхности основного листа с заданной толщиной требует много времени (по предварительным подсчётам чтобы наплавить стандартный лист обшивки корпуса размером 5,5 x 14 м. плакирующим слоем толщиной 15 мм. потребуется ~ 77 часов.

2) После наплавки плакирующего слоя ему требуется придать заданную шероховатость (в соответствии с Правилами шероховатость должна быть не более 12,5), для чего необходимо использовать, например, крацмашину и дальнейшую механообработку ручным инструментом.

Поэтому совместно со специалистами ССК «Звезда» в рамках дальнейшего проведения НИОКР в целях путей поиска снижения стоимости производства судостроительного плакированного стального листа и на основании результатов исследований в рамках настоящей работы о том, что плакированная сталь без дополнительной термической обработки удовлетворяете Правилам постройки судов будет рассмотрена возможность производства образцов биметалла лазерной наплавкой порошка нержавеющей стали и проведения их испытаний. Данная технология уже довольно широко используется для производства стальных листов, покрытых медью, никелем, титаном и цинком в КНР в промышленном масштабе. При этом установлено что произведенная таким образом

плакированная сталь имеет высокие механико-прочностные показатели, отличное качество сцепления слоев, в некоторых случаях не требует прокатки [5, 6].

Список литературы

1. Российский морской регистр судоходства. Правила классификации и постройки морских судов. Часть II Корпус. Санкт-Петербург 2020 г.
2. Быков А.А. Развитие производства биметаллов / А.А. Быков. - Metallurg. - 2009. - №8. - с. 70-75.
3. Song H., Shin H., Shin Y. Heat-treatment of clad steel plate for application of hull structure //Ocean Engineering. – 2016. – Т. 122. – С. 278 - 287.
4. Харьков О.В., Андрианов В. М. Опыт и перспективы применения биметаллов, полученных сваркой взрывом в судостроении и судоремонте //Ползуновский альманах. – 2017. – №. 1. – С. 91-95.
5. Zhao Z. et al. Microstructural evolutions and mechanical characteristics of Ti/steel clad plates fabricated through cold spray additive //Materials & Design. – 2020. – Т. 185. – С. 108249.
6. Su H. et al. Manufacturing technology and application trends of titanium clad steel plates //Journal of Iron and Steel Research International. – 2015. – Т. 22. – №. 11. – С. 977-982.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг5 ПОСЛЕ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ С ВВЕДЕННЫМ ПОРОШКОМ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ZrW_2O_8

А.В. СУДАРИКОВ¹, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ², Е.О. КНЯЖЕВ², Е.А. КОЛУБАЕВ^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [судариков-97@mail.ru](mailto:sудариков-97@mail.ru)

Существенное влияние на формирование поверхностной структуры при фрикционной перемешивающей обработки [1] оказывают введенные в расплав матрицы различные частицы металлов, карбидов, нитридов и оксидов, образуя там композитные структуры и интерметаллидные соединения [2]. Такие соединения модифицируют материал матрицы, вызывая рост механических, трибологических и эксплуатационных свойств.

Вольфрамат циркония ZrW_2O_8 является перспективным материалом благодаря своему изотропному отрицательному коэффициенту теплового расширения, что вызывает большой интерес в исследовании его влияния на микроструктуру поверхности материалов [3]. Фрикционная перемешивающая обработка образцов из алюминиевого сплава АМг5 с равномерно распределенными дорожками в виде отверстий с уплотненным порошком ZrW_2O_8 проводилась на лабораторной установке в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Обработка поверхности материала осуществлялась в четыре последовательных проходов инструментом. Изображения микроструктуры, полученные на оптическом микроскопе Olympus LEXT OLS4100, представлены на рисунке 1.

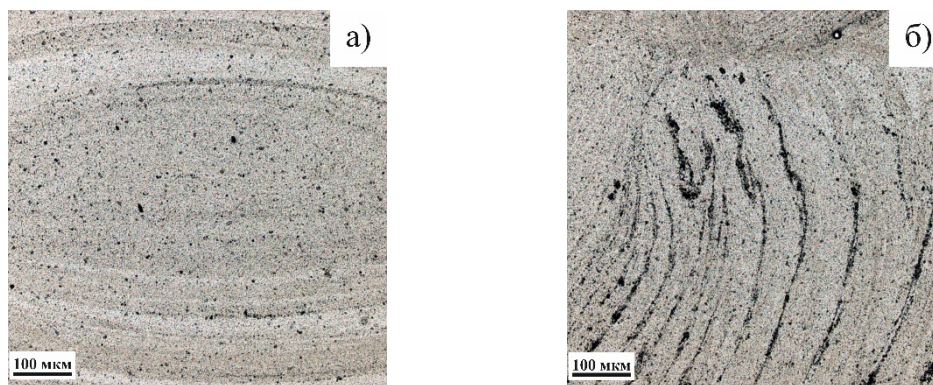


Рисунок 1 – Микроструктура сплава АМг5 с введенным порошком вольфрамата циркония ZrW_2O_8 после четырех проходов инструментом: а – зона перемешивания; б – зона термомеханического влияния (ЗТМВ)

Вследствие динамической рекристаллизации и интенсивного термодинамического воздействия в зоне перемешивания происходит формирование мелкозернистой структуры матрицы с равномерно распределенными по всему объему частицами ZrW_2O_8 . В ЗТМВ при пластическом течении металла в твердом состоянии формируются прослойки агломерирующих частиц порошка. Такие прослойки неразмешанного порошка могут привести к образованию дефектов при эксплуатации изделий. Во избежание этого необходимо произвести дальнейшие исследования по увеличению количества проходов инструментом и оценить их влияние на микроструктуру и образование дефектов в зоне обработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Список литературы

1. Баджакке П.А. и соавт. Обработка трением с перемешиванием: новый метод инженерии поверхности // Инженерия поверхности современных материалов. – Спрингер, Чам, 2020. – С. 1-31.
2. Чумаевский А. В. и др. Закономерности деформации, фрагментации и пластического течения в монокристаллах меди М1 при фрикционной перемешивающей сварке и сухом трении //Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии. – 2021. – С. 331-331.
3. Шадрин В. С., Кульков С. Н. Исследование формирования интерметаллидов в алюминии при его спекании с вольфраматом циркония //Перспективные материалы. – 2016. – №. 11. – С. 48-54.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

ТУН ЛИЛИНЬ^{1,2}, Б.С. ЗЕНИН¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

²Шеньянский политехнический университет

E-mail: lilin1@tpu.ru

Газотермическое напыление (ГТН) — это процесс нанесения мелких нагретых высокотемпературным газом частиц на рабочую поверхность детали с образованием покрытия с требуемыми свойствами. Для технологии ГТН характерно, что полученное покрытие формируется направленным потоком, в котором напыляемые частицы имеют средний размер 10-200 мкм. Структура покрытия образуется из таких частиц, которые при ударе деформируются и затвердевают на поверхности основания (подложки) или на поверхности предыдущих остывших частиц [1].

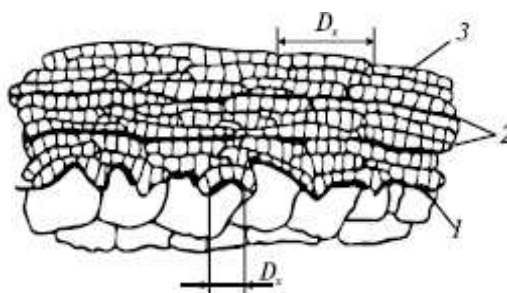


Рисунок 1 – Схема структуры ГТП: 1 - граница между покрытием и подложкой; 2 - граница между слоями; 3 - граница между частицами в слое; D_x - диаметр пятна поверхности контакта, на котором произошло приваривание частиц

Адгезия и когезия являются определяющими характеристиками любого покрытия. При создании многослойных покрытий их роль возрастает. Величина адгезии покрытий определяется условиями на уровне контактного взаимодействия частица – подложка (1), а величина (когезии) условиями на уровне контактного взаимодействия частица – частица (2) и зависят от таких технологических параметров, как температуры частиц, температуры подложки, размер и скорость частиц в момент столкновения, времени контакта при высокой температуре и др.

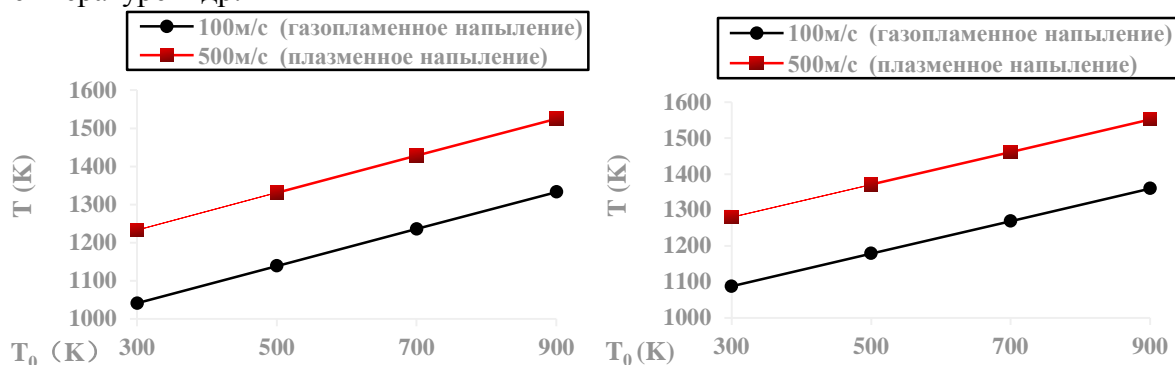


Рисунок 2 – Зависимость контактной температуры на границе от начальной температуры подложки T_0 для системы Ni/Ni и Ni/Ст20 при скорости частиц 100 м/с (газопламенное напыление) и при скорости частиц 500 м/с (плазменное напыление)

В работе поставлена задача, провести сравнительный расчет условий формирования адгезии (образование межатомных связей при контактной температуре (T_k) на границе частица-подложка) и когезии (образование межатомных связей при контактной температуре

на границе частица-частица) при газотермическом напылении покрытия. В качестве материала покрытия выбраны Ni, Ti, и Mo. Частицы с заданными характеристиками наносим на подложку из стали Ст20. Температуру подложки (T_0) изменяем в пределах от 300 до 900⁰С.

Сравнительный анализ условий образования адгезионных (когезионных) связей (T_k) для исследованных материалов показывает, что на более простом (и дешевом) оборудовании (газопламенный метод, $v = 100$ м/с) за счет предварительного подогрева подложки (T_0) можно получить такую же температуру в контакте T_k , как и на более сложном (и дорогом) оборудовании (плазменный метод, $v = 500$ м/с).

Список литературы

1. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: Металлургия, 1992. -432с.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ZrB_2 ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

Н.Е. ФЕДЯНИН¹, В.В. ШМАКОВ^{1,2}, И.А. ФОТИН², С.П. БУЯКОВА^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: nef2@tpu.ru

Обеспечение тепловой защиты конструкций, эксплуатируемых в условиях температур, превышающих 1500 оС является нетривиальной задачей. Традиционное решение заключается в применении активных систем теплоотвода с помощью потока жидкости, или газа. Многообещающей альтернативой являются материалы, относящиеся к классу высокотемпературных керамик: боридов циркония, гафния, тантала, и других металлов IV и V групп периодической системы химических элементов. Эти материалы характеризуются высокой температурой плавления, превышающей 3000 оС, прочностью и химической инертностью.

Вместе с тем, несмотря на высокую термическую стойкость керамик MeB_x , ограничением на пути применения их в качестве теплозащитных материалов, является высокая теплопроводность. Некоторые авторы видят решение этой проблемы в формировании слоистых и функционально-градиентных структур, в которых коэффициент теплопроводности снижается от фронтальной, к тыльной стороне элемента теплозащитной конструкции [1]. Решением задачи спекания композитов на основе высокотемпературных керамических фаз, обладающих различным коэффициентом теплового расширения, является приложение давления в процессе спекания и подбора временных и температурных режимов, обеспечивающих формирование надежной связи, и предотвращающих образование дефектной структуры. Иным технологическим подходом может стать формирование иммерсионного покрытия на поверхности пористой матрицы, образующего переходный градиентный слой.

Целью данного исследования являлось изучение закономерностей формирования градиентного покрытия иммерсионным методом. В качестве матрицы выступал диборид циркония, ZrB_2 , коэффициент теплового расширения которого равен $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2], и оксид циркония, ZrO_2 , величина коэффициента теплового расширения которого составляет $12.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3].

Исследуемые образцы были получены холодным одноосным прессованием порошка ZrB_2 с последующим отжигом при температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме. После отжига образцы ZrB_2 обладали пористостью порядка $37,5\%$. Покрытие наносилось иммерсионным методом путем погружения пористых образцов в суспензию на основе ZrO_2 и органического растворителя. Для увеличения смачиваемости ZrB_2 образцы подвергались обработке холодной плазмой. Влияние обработки холодной плазмой на смачиваемость ZrB_2 оценивалось по изменению краевого угла капли воды на полированной поверхности контрольного образца керамики ZrB_2 (относительная плотность $99,7\%$). Окончательное спекание керамик ZrB_2-ZrO_2 осуществлялось под давлением 5 МПа при температуре $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме.

Микроструктура полученных керамик исследована с помощью растрового электронного микроскопа. Фазовый состав определен с помощью рентгенофазового анализа.

Низкая смачиваемость ZrB_2 препятствует нанесению иммерсионных покрытий. Для увеличения смачиваемости и обеспечения более благоприятных условий формирования покрытия отожжённые образцы пористого ZrB_2 подвергались обработке холодной плазмой. На рисунке 1 представлена зависимость изменения краевого угла от длительности обработки. Наименьший краевой угол капли дистиллированной воды на поверхности полированного образца высокоплотного ZrB_2 достигался при длительности обработки в течение 60 с при частоте обработки 1000 Гц , энергии плазмы $0,32\text{ Дж}$. Дальнейшая обработка не приводила к изменениям краевого угла.

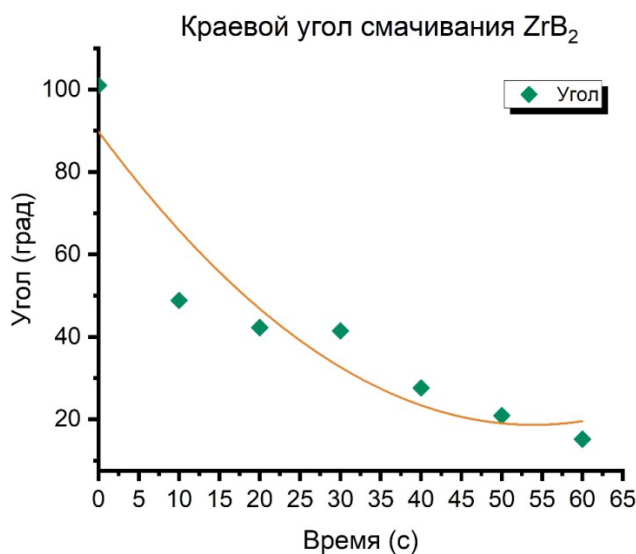


Рисунок 1 – Зависимость величины краевого угла от длительности обработки холодной плазмой

На рисунке 2 представлена микроструктура полученного образца. Толщина сформированного поверхностного градиентного слоя ZrB_2-ZrO_2 после спекания составляла порядка 50 мкм . Видно, что матрица ZrB_2 обладает пористой структурой с множеством микропор, в то время как поверхностный градиентный слой обладает заметно большей плотностью с небольшим количеством макропор.

Рентгенофазовый анализ исследуемых керамик осуществлялся на поверхности и последовательно на глубине $25, 50$ и 75 мкм под поверхностью после шлифовки с помощью тонких алмазных паст. Фазовый состав поверхности исследуемых керамик представлен ZrB_2 и кубической модификацией ZrO_2 ($52,13\%$). На глубине 25 мкм от поверхности суммарная

относительная интенсивность рефлексов оксида циркония составляла 31,88 %, на глубине 50 мкм 3,64 %, а на глубине 75 мкм менее 1,5 %.

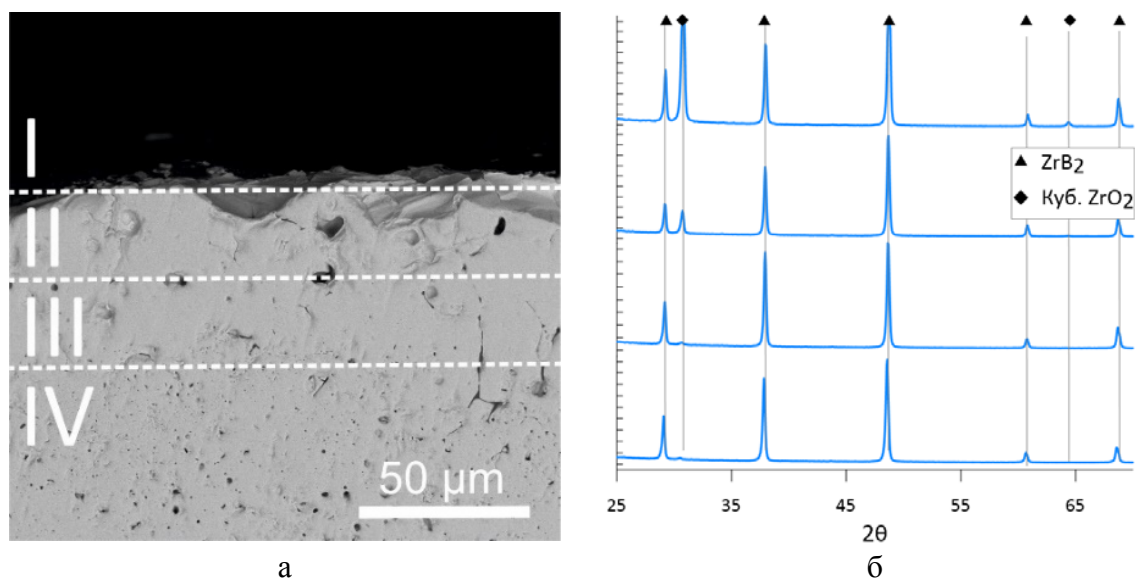


Рисунок 2 –Микроструктура (а); Фазовый состав исследуемой керамики (б)

В результате работы была показана принципиальная возможность формирования поверхностного градиентного покрытия иммерсионным методом, где материал матрицы, ZrB_2 , и покрытия, ZrO_2 , обладают различным коэффициентом теплового расширения. Исследование микроструктуры показало, что сформированное покрытие отличается большей плотностью, чем матрица, а интерфейс матрица-покрытие характеризуется отсутствием дефектов в виде несплошностей и трещин. Градиентный характер фазовой структуры полученного покрытия подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Дальнейшим этапом работы станет определение влияния сформированных микронапряжений на характер деформации и распространения трещин в исследуемой керамике.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Burlachenko A. G. et al. Mechanical Response of ZrB_2 -SiC- ZrO_2 Composite Laminate // Russian Physics Journal. – 2019. – Т. 62. – №. 8. – P. 1438-1444.
2. Kovalev D. Y. et al. Thermal expansion of micro- and nanocrystalline HfB_2 // High Temperature. – 2019. – Т. 57. – №. 1. – P. 32-36.
3. Properties: Zirconia - ZrO_2 , Zirconium Dioxide: [интернет ресурс] // URL: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=133> (дата обращения 21.07.2022)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТР КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-SI С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

Ю.А.ШЛЯРОВА, Д.В.ЗАГУЛЯЕВ, В.В.ШЛЯРОВ, В.Е.ГРОМОВ
Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: rubannikova96@mail.ru

Обработка концентрированными потоками энергии является одним из современных и важнейших методов улучшения поверхностных свойств материалов, их элементного и фазового составов. При этом структура и свойства основного объема изделий не изменяются [1]. Среди наиболее изучаемых и широко используемых методов обработки поверхности материалов концентрированными потоками энергии можно выделить ионное [2], лазерное [3] облучения, а также облучение импульсными электронными пучками [4]. Среди этих методов относительно новым является обработка поверхности материала сильноточным импульсным пучком электронов [5]. Такой пучок электронов, обладающий высокой энергией ($1 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$ Вт/см²), воздействует на тонкий поверхностный слой (менее десятков микрометров) за короткое время (несколько микросекунд), что позволяет проводить чрезвычайно быстрый нагрев и охлаждение поверхности. Целью настоящей работы является исследование параметра кристаллической решетки системы Al–Si с разным содержанием кремния, подвергнутых обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком с различной плотностью энергии.

Исследовали доэвтектические сплавы Al – 5%Si, Al – 11%Si и заэвтектический сплав Al – 20%Si. Химический состав сплавов (результаты рентгеноспектрального анализа) представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав сплавов Al – 5%Si, Al – 11%Si и Al – 20%Si (результаты рентгеноструктурного анализа)

	Al	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Ni	Ti	Cr	Zr
Al – 5%Si	90,5	5,39	0,64	1,33	0,65	0,24	0,17	-	-	1,08
Al – 10%Si	84,88	11,10	0,25	2,19	0,58	0,02	0,92	0,05	0,01	-
Al – 20%Si	78,52	20,28	1,14	0,072	-	0,015	0,006	0,006	0,001	-

Для исследований изготавливали прямоугольные образцы размерами 15×15×5 мм. Поверхность образцов шлифовали и полировали до зеркального состояния. Затем проводили электронно-пучковую обработку (ЭПО) на лабораторной установке «СОЛО» [6]. Определяли фазовый состав поверхностного слоя образцов после ЭПО с разной плотностью высокоинтенсивного импульсного электронного пучка: $E_s = 10, 30$ и 50 Дж/см² (сплавы Al – 5%Si и Al – 11%Si) и $E_s = 25$ и 35 Дж/см² (сплав Al – 20%Si). Остальные параметры электронного пучка были постоянными для всех образцов: энергия ускоренных электронов 17 кэВ; время импульса 200 мкс; количество импульсов 3; частота следования импульсов $0,3 \text{ с}^{-1}$; давление остаточного газа (аргона) в рабочей камере агрегата $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Исследования фазового состава проводили методами рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 6000).

Облучение сплава Al-5%Si импульсным электронным пучком сопровождается изменением параметра кристаллической решетки фазы Al. Можно отметить, что параметр кристаллической решетки Al достигает максимума при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см^2 и составляет $4,0587 \text{ \AA}$, превышает параметр кристаллической решетки фазы Al исходного состояния ($4,0531 \text{ \AA}$). Параметр кристаллической решетки фазы Al достигает минимума при плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см^2 ($4,044 \text{ \AA}$). При плотности энергии пучка 50 Дж/см^2 параметр кристаллической решетки фазы Al опять увеличивается и достигает значения $4,0498 \text{ \AA}$. Параметр кристаллической решетки фазы Si при облучении

импульсным электронным пучком 10 Дж/см^2 составляет $5,4418 \text{ \AA}$ и превышает параметр кристаллической решетки фазы Si исходного состояния ($5,4391 \text{ \AA}$). При плотности энергии пучка электронов 50 Дж/см^2 параметр кристаллической решетки достигает минимума $5,4391 \text{ \AA}$.

Основными фазами в исходном состоянии сплава Al-11%Si являются твердый раствор на основе алюминия, кремний и интерметаллиды, одним из которых является фаза состава Si_3N_4 . При облучении сплава Al-11%Si импульсным электронным пучком с разной плотность электронного пучка ($10, 30$ и 50 Дж/см^2) сопровождается изменением параметра кристаллической решетки фазы Al. Можно отметить, что параметр кристаллической решетки Al при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см^2 составляет $4,0481 \text{ \AA}$, при 30 Дж/см^2 ($4,0444 \text{ \AA}$), а при плотности энергии пучка 50 Дж/см^2 параметр кристаллической решетки фазы Al достигает минимума и составляет $4,0435 \text{ \AA}$, что не превышает параметр кристаллической решетки исходного состояния ($4,0502 \text{ \AA}$). Параметр кристаллической решетки фазы Si при облучении импульсным электронным пучком 10 Дж/см^2 составляет $5,4277 \text{ \AA}$, при 30 Дж/см^2 равен параметр кристаллической решетки составляет $5,418 \text{ \AA}$, при плотности энергии пучка 50 Дж/см^2 параметр кристаллической решетки фазы Si достигает минимума ($5,4039 \text{ \AA}$), что не превышает параметр кристаллической решетки исходного состояния ($5,4309 \text{ \AA}$).

При облучении сплава Al-20%Si импульсным электронным пучком с разной плотность электронного пучка (25 и 35 Дж/см^2) сопровождается изменением параметра кристаллической решетки фазы Si. Можно отметить, что параметр кристаллической решетки фазы Si при плотности энергии пучка электронов 25 и 35 Дж/см^2 составляет $5,4341$ и $5,4437 \text{ \AA}$, соответственно, что превышает параметр кристаллической решетки исходного состояния ($4,046 \text{ \AA}$). Параметр кристаллической решетки фазы AlSi как при плотности 25 Дж/см^2 , так и при 35 Дж/см^2 не изменяется.

Можно предположить, что причиной изменения параметра кристаллической решетки в сплавах Al-10%Si и Al-5%Si является изменение концентрации легирующих элементов в твердом растворе данных фаз. Из анализа справочной литературы [7] следует, что радиусы атомов кремния, меди, никеля, железа и марганца меньше, а радиус атома магния больше радиуса атома алюминия. Зависимость параметра кристаллической решетки алюминия от длительности импульсов и плотности энергии пучка электронов будет определяться процессами растворения частиц кремния и интерметаллидов и их повторного выделения, имеющих место при облучении материала импульсным электронным пучком.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10059, <https://rscf.ru/project/19-79-10059/>.

Список литературы

1. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. – Berlin: Springer, 2013. – 414 p.
2. Abreu C.M., Cristóbal M.J., Figueroa R. et al. Evolution of corrosion behavior for AA7075 aluminum alloy implanted with nitrogen // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Inter-actions with Materials and Atoms. – 2019. – Vol. 442. – P. 1-12.
3. Otani Y., Sasaki S. Effects of the addition of silicon to 7075 aluminum alloy on microstructure, mechanical properties, and selective laser melting processability // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Vol. 777. – P. 139079.
4. Cai J., Guan Q., Lv P. et al. Crater Formation on the Surface of Pure Metal and Alloy Irradiated by High Current Pulsed Electron Beam // High Temp Mater Process. – 2018. Vol. 37. – P. 777-784.

5. Cai J., Guan Q.F., Hou X.L. et al. Isothermal oxidation behaviour of thermal barrier coatings with CoCrAlY bond coat irradiated by high-current pulsed electron beam // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 317. – P. 360-369.
6. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / под ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 304 с.
7. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник / Под общ. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

PROTECTIVE COATINGS AS ACCIDENT TOLERANCE CONCEPTS AND THEIR IMPACT ON NEUTROTIC PERFORMANCE: A REVIEW

R.H. KHLIFA, N.N.NIKITENKOV

National Research Tomsk polytechnic University

Due to favorable characteristics such as low neutron absorption cross section, and good mechanical performance, Zirconium (Zr)-based alloys, have been used as fuel cladding material, and it has adequately served the nuclear industry over the past 50 years. As industry expanded, fuel cladding failure and damage rates decreased significantly “from initial defect rates of about 1/100 fuel rods in the late 1960s to less than 1/100,000 in 2005”[1]. This contributed to the optimization of nuclear fuel cycle, and cladding design. However, the Fukushima Daiichi power plants accident in 2011 highlighted the serious consequences for the problem of zirconium alloys accelerated oxidation in high temperatures. Following this accident, the “Accident Tolerant Fuel (ATF)” programs have been launched worldwide. By definition, ATFs are fuels/cladding concepts that, comparing with the standard Uranium Dioxide - Zr fuel system, are able to tolerate loss of active cooling in the core for a considerably longer time periods, while maintaining/ improving normal operation nuclear fuel performance.

Protective coatings on Zr-based claddings have been proposed within the frame of ATFs. These coatings are thought of as short-term concepts expected to improve corrosion and high-temperature oxidation resistance, and reduce hydrogen absorption of Zr-based alloys, without introducing significant modifications into current light water reactors design. However, a wide spectrum of factors can affect the behavior of coated Zr-based claddings, in both normal operation and accident conditions such as: coating adhesion, thermal conductivity, thermal neutron cross-section and the accompanied flux fluctuations, radiation resistance, and mechanical properties. Currently, studies are conducted worldwide to evaluate various performance aspects for coated Zr-based alloys, by the deposition of metallic (Fe-based alloys, Cr, Cr- Al, Ni-Cr, etc.), non-metallic (oxides, nitrides, carbides) and MAX-phase [2] coatings. The impact of coatings on reactor Neutron performance is one of the important areas being currently evaluated extensively, since it has a direct relation with safety and reliability as long as nuclear power plants economics.

References

1. Alrwashdeh M. and Alameri S. A., “Preliminary Neutronic analysis of alternative cladding materials for APR-1400 fuel assembly,” *Nucl. Eng. Des.* (2021).
2. Kashkarov E. et al., “Recent advances in protective coatings for accident tolerant zr-based fuel claddings,” *Coatings* 11 5, 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/coatings11050557>.

CHROMIUM CARBIDE COATINGS FOR INNER-SIDE FUEL CLADDING PROTECTION: A REACTOR PHYSICS - BASED PERFORMANCE ANALYSIS

R.H. KHLIFA, N.N.NIKITENKOV

National Research Tomsk polytechnic University

The tragic events at Fukushima Daiichi nuclear power plants complex in 2011 have triggered a worldwide effort to implement numerous measures aimed at improving the safety of nuclear power plants. Protective coatings on Zr-based claddings were proposed within the frame of Accident Tolerant Fuel (ATF), a post Fukushima concept with the primary goal of improving nuclear fuel's tolerance for severe accident events. These coatings are being considered as short-term concepts to improve corrosion and high-temperature oxidation resistance, and reduce hydrogen absorption of Zr-based alloys, without introducing significant design modifications. Protective coatings were primarily evaluated as external coatings, however, the fact that inner-side of fuel cladding will remain un-protected is highlighted as a concern for the coatings approach. Hence, inner-side coatings as a complement to external coatings on nuclear fuel claddings were proposed. A numerical study (computer simulation) of the effect of the use of chromium carbide coatings was carried out to protect the inner shell on the characteristics of the reactor. Different thicknesses of these coatings were applied on the inner walls of nuclear fuel claddings using a single fuel assembly as a model. The impact of these coatings is evaluated through its induced effects on some reactor physics parameters such as the infinite multiplication factor, the flux, and the operating lifetime. Results were also compared with the case of using chromium coatings. Results showed that chromium carbide coatings will induce relatively small impacts on the studied parameters, when compared with the case of using pure metallic chromium coatings, however, many other factors need to be further studied, since chromium carbide coatings have a ceramic nature, therefore possible impacts on conductivity, adhesion, etc. would be expected.

Научное издание

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
КОНСТРУКЦИОННОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

Сборник научных трудов
Международной научно-технической
молодежной конференции

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *И.Э. Васильева*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ