

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
КОНСТРУКЦИОННОГО И
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

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

**11–15 декабря 2023 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

11–15 декабря 2023 г.

Томск 2023

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, 2023. – 377 с.

ISBN 978-5-4387-1168-1

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. Использование таких материалов в современном производстве позволит получать изделия с принципиально новыми эксплуатационными характеристиками. Результаты исследований, представленные на конференции, 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 молодых исследователей. Ежегодная конференция – площадка для студентов томских университетов и молодых исследователей из НИИ Сибирского отделения Российской академии наук поделиться результатами своих исследований, обменяться мнениями, найти сторонников и поддержку.

Материалы сборника трудов включают сообщения по вопросам прочности, пластичности и усталостной долговечности, результаты исследований в области создания наноструктурных материалов, тонких пленок, структуры и свойств покрытий. В сборнике трудов собраны результаты исследований в области развития аддитивных технологий.

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;

О.Ю. Ваулина, кандидат технических наук, доцент ТПУ;

И.Э. Васильева, старший преподаватель ТПУ

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

ISBN 978-5-4387-1168-1

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Особенности микроструктуры и механические свойства аустенитной стали после теплой деформации и последующего отжига <i>Аккузин С.А., Литовченко И.Ю., Ким А.В., Москвичев Е.Н.</i>	14
Разнородное соединение высокопрочного алюминиевого и титанового сплава полученное методом сварки трением с перемешиванием <i>Амиров А.И., Чумаевский А.В., Иванов А.И., Утяганова В.Р.</i>	17
Структурные особенности стекол в тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ по данным спектроскопии ИК и КРС <i>Барabanов Н.М., Тюрнина Н.Г., Поволоцкий А.В., Тюрнина З.Г.</i>	20
Многофакторный анализ напряженно-деформированного состояния полимерного слоя скольжения <i>Богданова А.П., Каменских А.А., Носов Ю.О.</i>	23
Композиты с титановой матрицей с добавлением нитрида титана <i>Бурхинова Н.Ю., Филиппов А.А.</i>	24
Влияние термической обработки на твердость и трещиностойкость прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели <i>Деулина Д.Е., Пайгин В.Д., Шевченко И. Н., Илела А. Э.</i>	29
Повышение отношения сигнал/шум результатов при использовании технологии цифровой фокусировки антенной для повышения эффективности решения задачи автоматического определения дефектов в ультразвуковом неразрушающем контроле <i>Долматов Д.О.</i>	32
Проверка эффективности совместного использования разреженных матричных антенных решеток и частотных алгоритмов обработки сигналов при контроле металлоконструкций с использованием технологии цифровой фокусировки антенной <i>Долматов Д.О.</i>	35
Автоматизированный ультразвуковой контроль качества металлокомпозитных водородных баллонов на этапе их производства <i>Долматов Д.О., Ермошин Н.И., Жвырбля В.Ю., Кашкаров Е.Б.</i>	38
Механическое поведение сплава 1575 при малоциклового усталости <i>Газизов М.Р., Зуйко И.С., Газизова М.Ю., Кайбышев Р.О.</i>	41
Локализация деформации при растяжении поликристаллического алюминия <i>Исхакова П.В., Колосов С.В., Баранникова С.А.</i>	44
К расчету напряженно-деформированного состояния системы «кость – имплантат» <i>Ким В.В., Смолин И.Ю., Буяков А. С.</i>	47

Влияние последовательности укладки слоев на ударную прочность углепластиков <i>Кононова А.А., Бурков М.В., Еремин А.В.</i>	50
Влияние параметров ударного нагружения на отклик сплава Fe ₉₅ Ni ₀₅ с градиентной зеренной структурой <i>Корчуганов А.В., Крыжевич Д.С., Григорьев А.С., Зольников К.П.</i>	53
Исследование ударных свойств многослойных композитов на основе керамики ZrB ₂ <i>Кузнецова А.Е., Гоморова Ю.Ф., Буякова С.П.</i>	56
Численное изучение влияния несплошностей в матрице огнеупора на основе SiO ₂ на его механические свойства <i>Лапина А.А., Шилько Е.В.</i>	59
Эффектковки с переменной осью осаждения на структуру и механические свойства спечённого сплава Al-7Fe-38Sn <i>Скоренцев А.Л., Русин Н.М., Лихарев В.Е.</i>	62
Изучение влияния малых добавок скандия и циркония на прочностные свойства при искусственном старении сплавов Al-Mg-Si с избытком кремния <i>Малкин К.А., Лапшов М.А., Арышенский Е.В., Коновалов С.В.</i>	65
Исследование кинетики изотермического бейнитного превращения в стали 20X2Г2СНМА <i>Майсурадзе М.В., Куклина А.А.</i>	68
Особенности формирования микроструктур и механические свойства в разных сечениях прутка низкоуглеродистой стали после поперечно-винтовой прокатки <i>Митяшина А.О., Гордиенко А.И.</i>	71
Влияние размерности модификаторов на прочность пластмасс <i>Мо Цзыжуй, Трубников Е.В., Кондратюк А.А.</i>	74
Экспериментально-численное исследование реологии смазочных материалов для узлов трения <i>Носов Ю.О., Каменских А.А.</i>	77
Микроструктура и прочностные свойства УМЗ вольфрама <i>Перескокова К.И., Пилюгин В.П., Куклина А.А., Зайцев Д.В.</i>	80
Эволюция зеренной структуры и микротвердости сплава V-W-Cr-Zr при деформации кручением под высоким давлением <i>Смирнов И.В., Толстихин В.И.</i>	83
Анализ влияния моделей поведения материалов на работоспособность оптического волокна Panda <i>Каменских А.А., Стражец Ю.А.</i>	86
Исследование влияния скандия, циркония, гафния и эрбия в высокомагниево-алюминиевых сплавах на микротвердость после литья и термической обработки <i>Суздальцев Е.А., Бахтегареев И.Д., Арышенский В.Ю., Арышенский Е.В.</i>	89

Влияние температуры отжигов на параметры микроструктуры и микротвердость тантала после деформации прокаткой <i>Толстихин В.И., Смирнов И.В.</i>	93
Испытание образцов гибридного стеклопластика на трещиностойкость по стандарту ASTM D7905 <i>Ху Синь, Бурков М.В.</i>	96
Исследование модуля упругости металлических материалов с помощью прибора Olympus 38DL <i>Цзяхао Ч.</i>	101
Исследование стойкости к абразивному изнашиванию двойных композитов системы $ZrB_2-SiC-TaB_2$ <i>Шмаков В.В., Буяков А.С., Буякова С.П.</i>	102
Исследование ионноплазменных покрытий на сталь 65X13 <i>И Чжэ, Васильева И.Э., Ваулина О.Ю.</i>	105
Исследование влияния термообработки на микроструктуру и механические свойства литой стали AISI410 <i>Ли Линмо, Е Яньсун, Ваулина О.Ю.</i>	108

СЕКЦИЯ 2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Высокотемпературное окисление ламинированных композитов $Nb/Ti_3Al(Si)C_2-TiC$ <i>Абдульменова А.В.</i>	112
Применение метода электронно-дугового плавления в среде инертных газов для синтеза интерметаллического соединения $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ <i>Анжигатова Е.Д., Эльман Р.Р.</i>	115
Аналитический способ учета вкладов разных механизмов в отклонение тетрахирального образца <i>Ахметшин Л.Р., Казанцева Е.А., Иохим К.В.</i>	118
Исследование физико-химических свойств соединений в системе $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ <i>Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Лопатин С.И., Тюрнина З.Г.</i>	121
Механохимический синтез композита на основе гидроксида магния и наноразмерного алюминия <i>Баранова П.А., Кенжиев А.А., Курдюмов Н.Е.</i>	124
Влияние локального объемного содержания МУНТ в эпоксидной смоле и времени ультразвуковой обработки на диэлектрическую проницаемость композита <i>Бердюгин А.И., Бадьин А.В., Дорожкин К.В.</i>	126
Трибологические характеристики углекомпозитов на основе термопластичного полиэфирсульфона (ПЭС) в условиях линейного трибоконтакта	

<i>Буслович Д.Г., Хэ Ч., Корниенко Л.А., Панин С.В.</i>	129
Термостимулированная десорбция водорода из композита на основе гидрида магния и оксида магния <i>Бусуек К.И., Эльман Р.Р.</i>	132
Электрохимические характеристики VMIMBF_4 и полимерного электролита на его основе <i>Васильева Е.Д., Иванов А.Н.</i>	135
Влияние различных методов стерилизации на индивидуальные имплантаты из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом изготовленных методом 3D печати <i>Воробьев А.О., Акимченко И.О., Большасов Е.Н.</i>	138
Влияние отжига на твердость и фазовый состав деформированного сплава Co-28Cr-6Mo <i>Гамин Ю.В., Махмуд Альхаж Али А., Кин Т.Ю.</i>	141
Исследование влияния гемина на структуру и свойства нанокompозитных материалов на основе поли-3-гидроксibuтирата <i>Гаспарян К.Г., Тюбаева П.М.</i>	144
Влияние последеформационных отжигов на микроструктуру и механические свойства сплава на основе TiNi <i>Гусаренко А.А., Лотков А.И., Гришков В.Н., Гирсова Н.В.</i>	147
Структура и свойства титаноматричных композитов, горячеуплотненных из механоактивированной смеси титана с толуолом <i>Ершов Д.В., Барановский А.В.</i>	150
Влияние концентрации азота на электропроводность твердых растворов углерод – азот <i>Живулин Д.Е., Жеребцов Д.А.</i>	153
Влияние азота на электрохимические свойства твердых растворов углерод – азот <i>Живулин Д.Е., Луценко А.И., Жеребцов Д.А.</i>	156
Влияние термической обработки на структуру и магнитные свойства сплавов системы Fe-Co-Cr-B-Si <i>Занаева Э.Н.</i>	159
Механохимический синтез порошков AlCoCrFeNi на высокоэнергетической шаровой мельнице <i>Камбаров Е.Е., Сагдолдина Ж.Б., Буйткенов Д.Б.</i>	162
Десорбционные свойства композита на основе гидрида магния и металл-органических каркасных структур MIL-101(Cr) <i>Карпенко Е.С., Курдюмов Н.</i>	165
Изучение влияния содержания порошка никеля, произведенного методом электровзрыва, на температуру десорбции водорода из композита на основе гидрида магния <i>Кенжиев А., Кудияров В.Н.</i>	166

Электродуговой синтез и исследование свойств карбида вольфрама, полученного из вольфрамового рудного концентрата <i>Кокорина А.И.</i>	169
Формирование и структурно-фазовое состояние тонкозеренных композитных керамических люминофоров $Al_2O_3-RE^{3+}:YAG$ ($RE=Ce; Ce/Gd$) <i>Ворновских А.А., Шичалин О.О., Завьялов А.П., Косьянов Д.Ю.</i>	172
Исследование структуры и физико-механических свойств двойной и тройной керамики на основе карбонитрида циркония <i>Кузьменко Е.Д., Матренин С.В.</i>	175
Камфоросодержащее основание шиффа как индуктор спиральных жидких кристаллов <i>Кузьмина А.А., Бурмистров В.А., Новиков И.В., Александрыйский В.В.</i>	178
Деформационное поведение склерозированного дентина человека при сдвиге <i>Куклина А.А., Перескокова К.И., Панфилов П.Е., Зайцев Д.В.</i>	181
Окислительное поведение композита на основе многокомпонентной карбидной керамики с добавлением $MoSi_2$ <i>Кулагин Н.Д., Бурлаченко А.Г., Мироя Е.С., Буякова С.П.</i>	184
Структура композита на основе гидрида магния и наноразмерного никеля, полученного методом электрического взрыва проводников <i>Леонова Е.С., Кенжиев А.А., Курдюмов Н.</i>	186
Морфология порошков оксида цинка, выделенного из суспензий различными способами <i>Ли Сяоянь, Илела А.Э., Шевченко И.Н., Лямина Г.В.</i>	189
Исследование порошковой композиции и спеченных образцов системы Fe-C-Cr <i>Лян Ичэн, Е Яньсун, Ваулина О.Ю.</i>	192
Исследование влияния содержания углерода и механической активации смеси порошков Fe и Ti на микроструктуру и компактность спеченного материала <i>Мань Диэр, Мячин Ю.В.</i>	195
Супрамолекулярные жидкокристаллические системы на основе алкоксицианобифенилов и порфиринов <i>Матрохина А.Н., Трифонова И.П., Новиков И.В., Бурмистров В.А.</i>	198
Особенности синтеза и изучение свойств материала-накопителя водорода на основе сплава титан-железо <i>Моисеева Д. И., Кудияров В.Н., Курдюмов Н.Е., Жданов А.Е.</i>	201
Исследование влияния структуры и фазового состава на закономерности водородного охрупчивания высокоэнтропийного сплава Кантора <i>Нифонтов А.С., Панченко М.Ю, Астафурова Е.Г.</i>	203
Влияние твердых добавок Al_3Ti на структуру и механические свойства спеченных композитов системы Al-Sn <i>Пак В.Е., Скоренцев А.Л., Русин Н.М.</i>	206

Фиброин шелка – функциональный биоматериал для сердечно-сосудистой хирургии <i>Прокудина Е.С., Сенокосова Е.А., Антонова Л.В., Кочергин Н.А.</i>	209
Синтез и исследование наноразмерного карбоната кальция, стабилизированного желатином <i>Рехман З.А., Ясная М.А., Гвозденко А.А., Блинов А.В., Вакуленко М.В.</i>	212
Определение оптимального стабилизатора для наночастиц селена из различных классов поверхностно-активных веществ <i>Рехман З.А., Блинова А.А., Блинов А.В., Пирогов М.А.</i>	214
Изучение теплофизических свойств системы накопления водорода на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок <i>Саядян А.К., Эльман Р.Р.</i>	217
Получение ультратугоплавких материалов на основе высокоэнтропийных карбидов <i>Свинухова А.А., Кузнецова А.А.</i>	220
Полиуретан – перспективный материал для изделий сердечно-сосудистого профиля: исследование <i>in vitro</i> и <i>in vivo</i> <i>Сенокосова Е.А., Великанова Е.А., Прокудина Е.С., Антонова Л.В.</i>	223
Влияние морфологии поверхности пористой циркониевой керамики на адгезию клеток <i>Сенькина Е.И., Буяков А.С., Ложкомоев А.С., Буякова С.П.</i>	226
Термостимулированная десорбция водорода из композита на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок <i>Синявский С.В., Эльман Р.Р.</i>	229
Моделирование распространения ТГц импульса через композитные материалы на основе гидроксиапатита <i>Скоробогатов Д.Д., Пономарев А.Н., Резванова А.Е., Кудряшов Б.С.</i>	232
Синтез порошков на основе наночастиц многокомпонентных (высокоэнтропийных) сплавов совместным электрическим взрывом проволок различных металлов/сплавов <i>Сулиз К.В., Первиков А.В.</i>	235
Электрофизические свойства керамики на основе композиционных порошков <i>Сун Хаопэн, Мельников А.Г.</i>	238
Тройные композиционные материалы на основе этилен-пропилен-диенового каучука, этиленвинилацетата и алюмосиликатных ценосфер <i>Сухарева К.В., Булчевская А.Д., Лаврухина О.С., Плотников С.А.</i>	241
Формирование слоистого композита на основе пластин ПЭИ и препрега из УВ-ткани с использованием установки для УЗ-сварки <i>Тянь Дэфан, Алексенко В.О., Панин С.В.</i>	244
Исследование влияния температурного режима на процесс хроматографического анализа гексафторида серы на основе ПГС <i>Ушаков А.О., Илекис В.М., Муслимова А.В., Молоков П.Б.</i>	247

Влияние модифицирования наночастицами SiO ₂ на радиационную стойкость оптических свойств микропорошка CaCO ₃ <i>Михайлов М.М., Федосов Д. С., Латин А.Н., Горончко В.А.</i>	250
Влияние концентрации фторида лития на керамику из алюмомагниевого шпинели <i>Хуан Фули, Деулина Д.Е., Шевченко И. Н., Пайгин В.Д.</i>	253
Структура фторсодержащих полимерных композитных мембран для регенерации слизистой оболочки полости рта <i>Чернова У.В., Бельбасов Е.Н.</i>	256
Бикомпонентные наночастицы CuO/ZnO с высокой фотокаталитической и антибактериальной активностью <i>Чжоу В.Р., Бакина О.В., Речкунова А.О., Иванова Л.Ю.</i>	258
Свойства сорбции и десорбции водорода композитами на основе гидроксида магния и одностенных углеродных нанотрубок <i>Эльман Р.Р., Курдюмов Н.</i>	261
Кинетика уплотнения ZrO ₂ при спекании в зависимости от вида легирующей добавки Me _x O _y . <i>Сяо Ян, Бурлаченко А.Г., Буякова С.П.</i>	264
Консолидация композитного материала на основе СВМПЭ-WB ₅ методом электроимпульсного плазменного спекания <i>Янь Хуэйюэ, Пайгин В.Д.</i>	267
Синтез, структура и протонная проводимость поверхностно модифицированных частиц полисурьмяной кислоты <i>Ярошенко Ф.А., Луницкая Ю.А., Ульянов М.Н., Белова К.Г.</i>	270

СЕКЦИЯ 3. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Изучение смачиваемости PLGA-модифицированного кальций-фосфатного покрытия в качестве носителя лекарственных средств <i>Акимова Е.Б., Комарова Е.Г., Казанцева Е.А.</i>	274
Visualized X-ray dosimetry for multienvironment applications <i>L Lu, Peng S., Zhao L., Zhang M.</i>	277
High thermal stability of copper-based perovskite scintillators for high-temperature X ray detection <i>Wang T., Yao S., Yan S., Yu J., Deng Z.</i>	280
Синтез и характеристика тонких пленок высокоэнтропийной системы HfZrCeY ₂ MgO, полученной методом магнетронного распыления <i>Булах В.А., Зенкин С. П.</i>	283
Антимикробный композитный материал на основе полиметилметакрилата, модифицированный гетерофазными наночастицами CuO-Ag <i>Ворнакова Е.А., Чжоу В.Р., Бакина О.В.</i>	286

Электрохимическое осаждение барьерных Al ₂ O ₃ покрытий на углеродные волокна <i>Галлямова Р.Ф., Валиева С.И., Мусин Ф.Ф.</i>	289
Математическое моделирование теплового состояния частиц карбида хрома при нанесении плазменных защитных покрытий на оснастку и пресс-формы для литья цветных сплавов <i>Гиорбелидзе М.Г., Халитов Б.Л.</i>	292
The friction coefficient of poly(ϵ -caprolactone) films after the plasma treatment <i>Golinskiy I.E., Filippova E.O.</i>	294
Формирование пучков ионов хрома субмиллисекундной длительности с высокой импульсной плотностью мощности <i>Гурулев А.В., Рябчиков А.И.</i>	296
Высокоинтенсивная имплантация ионов титана в алюминий в условиях импульсно-периодического энергетического воздействия пучка на поверхность <i>Зайцев Д.Д., Иванова А.И., Гурулев А.В.</i>	299
Влияние высокоэнтальпийного двухфазного потока плазмы на структуру и свойства металлокерамических покрытий <i>Гальченко Н.К., Колесникова К.А.</i>	302
Модифицирование биорезорбируемых полимерных кровеносных сосудов TiSiN покрытиями методом дуального магнетронного распыления <i>Лаушкина А.А., Сиделёв Д.В., Бельбасов Е.Н.</i>	305
Физико-механические и триботехнические свойства покрытий (Cr+Ti-B-Si-Ni)N полученных вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом в двух разрядных системах <i>Леонов А.А., Савостиков В.М., Денисов В.В., Скосырский А.Б.</i>	308
Исследование свойств жаростойких покрытий на основе Ni-Cr-Al, полученных методом детонационного напыления <i>Маулет М., Рахадиллов Б.К., Сагдолдина Ж.Б., Райсов Н.С.</i>	311
Модификация стали AISI 420 при импульсно-периодическом энергетическом воздействии на поверхность мощного ионного пучка субмиллисекундной длительности <i>Мерзляков И.И., Корнева О.С.</i>	313
Исследование некоторых параметров ПЭО процесса на титановом сплаве ВТ-6 <i>Плешкова А.И., Ляпин Д.А., Имшинецкий И.М., Надараина К.В.</i>	316
Исследование коррозионной стойкости оболочек из сплава циркония Э110 с покрытием на основе хромсодержащего высокоэнтропийного сплава в воде и при высокотемпературном окислении <i>Пухарева Н.А., Джумаев П.С., Корневский Е.Л., Малиновский Е.Д.</i>	319
Тестирование <i>in vitro</i> остеогенной дифференцировки на кальций-фосфатных покрытиях из магниевых сплавов <i>Пяткова М.А., Герасименко М.С., Плехова Н.Г., Машталяр Д.В.</i>	322

Влияние бомбардировки гиперскоростными микрочастицами железа на светопропускание кварцевых стекол с защитным покрытием In-Sn-O в ультрафиолетовом диапазоне <i>Турсунханова Р.Б., Сергеев В.П., Сергеев О.В., В.В.Нейфельд</i>	324
Оценка эффективности ингибитора коррозии на основе акрилового лака и наночастиц оксида цинка методом электрохимической импедансной спектроскопии <i>Шевченко И.Н., Ли Хаонань, Лямина Г.В.</i>	327
Модифиция стеклоуглеродного электрода цинксодержащими наночастицами и проверка его каталитических свойств в реакции восстановления воды <i>Эндерс П.Я., Соловьев Е.А., Султанов Т.П., Холин К.В.</i>	331
Особенности структуры поверхностного сплава Ti-Ni-Ta на TiNi-подложке сплава с памятью формы <i>Южакова С.И., Остапенко М.Г., Семин В.О., Мейснер Л.Л.</i>	334
The friction coefficient of polylactic acid films after the low-temperature atmospheric plasma treatment <i>Rautov K.G., Filippova E.O.</i>	337

СЕКЦИЯ 4. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Закономерности формирования структуры при ультразвуковой сварке слоистых композитов на основе суперконструкционных полимеров <i>Алексенко В.О., Тянь Д., Панин С.В.</i>	341
Особенности получения, свойства и структура композиционных материалов Ti_3AlC_2 -Cu, полученных методом экструзии наполненных полимеров <i>Афанасьев А.О., Криницин М.Г.</i>	344
Особенности проектирования спиральных мишеней для генерации излучения с дислокацией волнового фронта от электронного пучка <i>Бердников Н.С., Шкитов Д.А.</i>	347
Модель установки для голографической визуализации композиционных продуктов аддитивного производства <i>Бердюгин А.И., Перевалов А.В., Бадьин А.В., Солмин С.П.</i>	350
Закономерности формирования микроструктуры и фазового состава титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии <i>Камелина К.Д.</i>	353
Влияние условий спекания на структуру и свойства медных образцов, полученных методом экструзионной аддитивной технологии <i>Копытов Г.С., Криницин М.Г.</i>	356
Исследование влияния отжига на микроструктуру и твердость сплавов Al-Fe-Si, изготовленных электронно-лучевой аддитивной технологией <i>Цзе Ли, Ковалевская Ж.Г.</i>	359

Исследование фазовых превращений 3D-напечатанных титановых сплавов BT6 и BT14 в процессе нагрева <i>Лобова Т.А.</i>	362
Исследование реологических характеристик суспензий на основе кварцевого стекла для их применения в 3D-печати <i>Меженин А.В.</i>	365
Влияние магния на прочность и коррозию функционально-градиентного материала на основе алюминиевого сплава, изготовленного методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства <i>Утяганова В.Р., Шамарин Н.Н., Гурьянов Д.А., Савченко Н.Л.</i>	368
Сравнительный анализ получения керамических и металлических изделий с использованием высокэнергетических лучей обработкой методами аддитивных производств <i>Ян Юйси, Зенин Б.С.</i>	371
Влияние параметров SLM печати на структуру и механические свойства стали 03X17H14M3 <i>Овчаренко В.А., Стрелкова И.Л.</i>	374

СЕКЦИЯ 1

ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ТЕПЛОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА

С.А. АККУЗИН¹, И.Ю. ЛИТОВЧЕНКО¹, А.В. КИМ², Е.Н. МОСКВИЧЕВ¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: s.akkuzin@ispms.ru

Известным способом измельчения микроструктуры и повышения прочностных и пластических свойств аустенитных сталей является применение термомеханических обработок [1, 2]. Такие обработки зачастую имеют множество схем реализации, основное различие которых заключается в выборе метода деформации, степени деформации, температуры, длительности последующих отжигов и др. Для аустенитных сталей существует возможность подбора оптимальных параметров термомеханических обработок для достижения наилучших механических свойств.

В [3, 4] было изучено влияние различных температур при пластической деформации на микроструктуру и механические свойства аустенитной стали ЭК-164 (07X16N19M2Г2БТР). Указанная сталь за счет высокого содержания Ni имеет высокую стабильность аустенита к мартенситным превращениям в широком интервале температур. При этом пластическая деформация при низких температурах (с предварительным охлаждением в жидком азоте) приводит к интенсивному механическому двойникованию. Наличие в структуре стали деформационных двойников обеспечивает высокие значения предела текучести (до 1030 МПа) и предела прочности (до 1225 МПа), но также сильно снижает значения относительного удлинения до 4 % [4].

Исследование влияния повышенных температур деформации показало, что в этом случае механическое двойникование подавлено и происходит развитие процесса фрагментации, заключающееся в формировании преимущественно вытянутых в направлении прокатки зерен [3, 5, 6]. С повышением степени деформации фрагментация развивается интенсивнее – средняя ширина зерен уменьшается до менее 1 мкм, структура становится более однородной. При степени деформации $e = 0,5$ (где e – истинная деформация) значения предела текучести составляют ≈ 700 МПа, при $e = 2$ – значения предела текучести ≈ 800 МПа. Однако пластичность в обоих случаях остается достаточно низкой – относительное удлинение ≈ 7 %. Повышение пластичности стали возможно за счет проведения рекристаллизационных отжигов деформированной структуры не содержащей механических двойников.

Целью настоящей работы является изучение влияния тепловой деформации и отжига на микроструктуру и механические свойства аустенитной стали ЭК-164.

Исходное состояние аустенитной стали ЭК-164 было получено закалкой $T = 1100$ °С, 1 час. Теплую пластическую деформацию проводили прокаткой на двухвалковом стане. Предварительно образцы стали нагревали в трубчатой печи до 600 °С с выдержкой в течение 10 минут. После деформации образцы закачивали в воду. За 6 проходов суммарная степень деформации составила $e = 2$. Последующий отжиг проводили при 800 °С длительностью 1 ч.

Особенности микроструктуры стали после тепловой деформации и отжигов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Arco 2 S с полевой эмиссией, оснащенного высокоскоростной системой регистрации обратно рассеянных электронов (EBSD) Velocity Super. Данные EBSD были получены с шагом 50 нм для поперечного сечения образца. Механические свойства исследовали методом одноосного растяжения при 20 °С и 650С.

Особенности исходной микроструктуры стали были подробно исследованы в [3–6]. Следует отметить, что в этом состоянии микроструктура стали представлена равноосными зернами аустенита, со средним размером $\approx 19,3$ мкм. Внутри и на границах зерен были обнаружены грубодисперсные и наноразмерные карбиды типа MC (где М – Ti, V, Nb или Mo).

Кроме того, используя данные полученные методом EBSD видно, что внутри зерен аустенита находится множество специальных границ типа $\Sigma 3$, связанных с двойниками отжига. Это отражается в виде пика вблизи 60° на гистограмме распределения по углам [6].

Использование теплой пластической деформации приводит к фрагментации зерен, подробнее в [5, 6]. Анализ микроструктуры из продольного сечения образца показал, что аустенитные зерна вытягиваются в направлении прокатки, рисунок 1 а. Внутри вытянутых зерен обнаружено множество малоугловых границ разориентаций. Характерный пик на 60° практически незаметен, рисунок 1 б. Это свидетельствует о переходе границ специального типа в границы общего типа. Соотношение высокоугловых к малоугловым границам разориентации составляет 33/67 %. Кроме того, вдоль вытянутых зерен на их границах располагаются равноосные субмикроструктурные зерна, сформированные в виде «ожерелья». Согласно [6] такие зерна формируются с участием процесса динамической рекристаллизации. Средний размер зерен, с учетом их морфологии – 0,4 мкм, рисунок 1 в (размеры на гистограмме обозначены как диаметр эквивалентный).

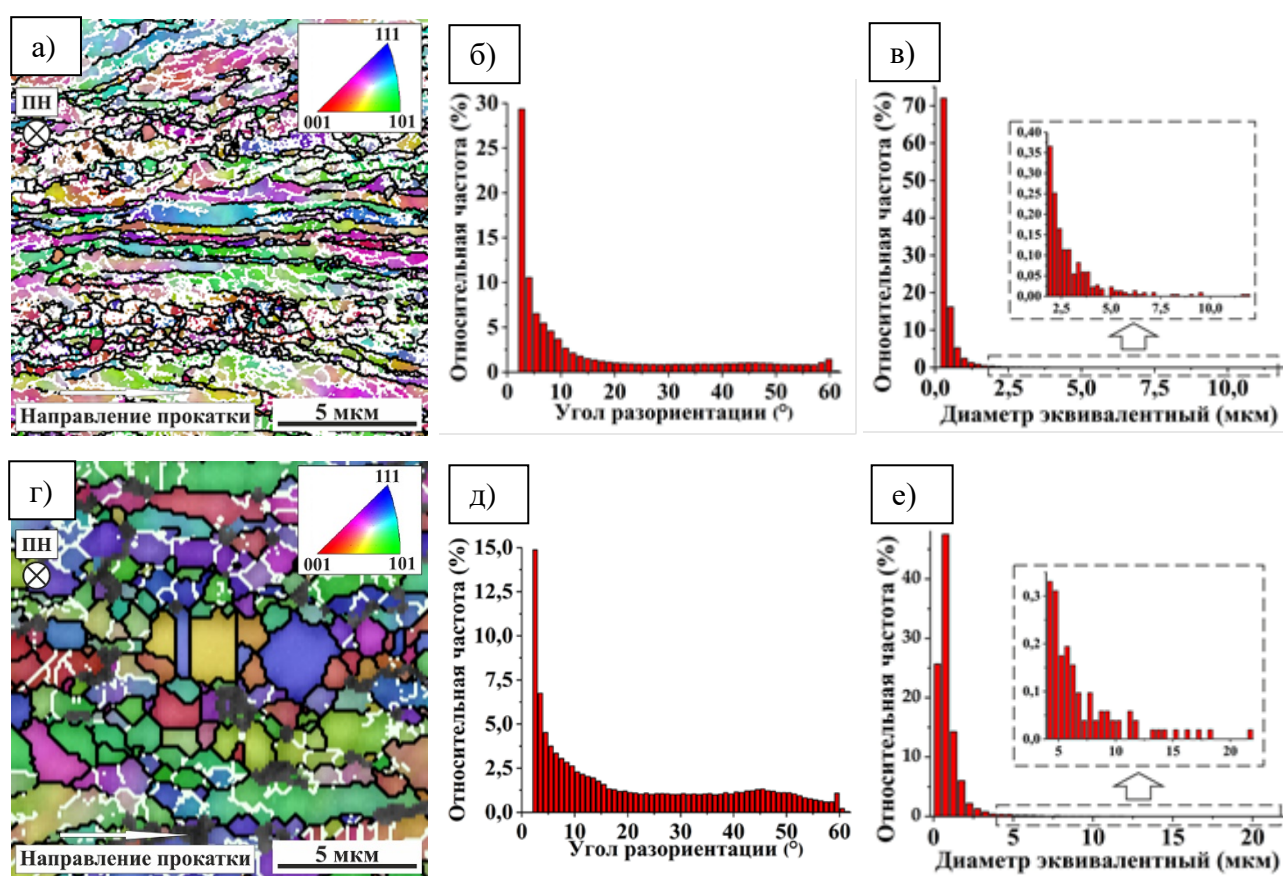


Рисунок 1 – Микроструктура стали после теплой пластической деформации при 600°C , $e = 2$ (а–в) и последующего отжига при 800°C , 1 ч (г–е):

а) и г) ориентационные карты, с высокоугловыми границами (черный цвет) и малоугловыми границами (белый цвет); б) и д) гистограммы по углам разориентации зерен; в) и е) гистограммы по размерам зерен. ПН – поперечное направление на а) и г)

Последующий отжиг при 800°C 1 ч приводит к развитию процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации в некоторых областях деформированной микроструктуры. Следует отметить, что основная часть микроструктуры остается сильнодеформированной – вытянутые зерна при этом сохраняются, но в них начинает снижаться плотность дислокаций. В отдельных областях микроструктуры обнаружено скопление рекристаллизованных зерен размерами от 0,5 до нескольких мкм. На рисунке 1 г видно, что в таких зернах снижается доля

малоугловых границ. Соотношение высокоугловых к малоугловым границам разориентации составляет 48/52 %, рисунок 1 д. Средний размер зерна после отжига увеличивается до 1 мкм, рисунок 1 е.

Испытания на растяжение показали, что после тепловой деформации значения предела текучести стали возрастают до ≈ 800 МПа, а значения относительного удлинения уменьшается до 7 % относительно исходного состояния, таблица 1. После отжига значения предела текучести незначительно снижаются (на ≈ 120 МПа) по сравнению с состоянием после деформации. Это связано со снижением плотности дислокаций и увеличением среднего размера зерна. Значения относительного удлинения увеличивается до ≈ 18 %. Растяжение при 650 °С демонстрирует сохранение высоких значений предела текучести: как после тепловой деформации, так и после отжига они остаются выше 500 МПа. После отжига значения относительного удлинения выше на 4 %, чем после тепловой деформации.

Таблица 1 – Механические свойства аустенитной стали после термомеханической обработки

Тип образца	Температура растяжения, °С	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Исходный [6]	20	201±2	540±10	47,4±0,1
	650	95±6	360±9	31±1,6
Деформация при 600 °С, $e = 2$ [5]	20	808±9	984±3	6,8±0,9
	650	516±19	658±29	6,5±0,5
Деформация при 600 °С + отжиг при 800 °С, 1 ч	20	685±8	782±3	17,5±0,9
	650	512±8	550±9	10,9±0,9

Показано, что представленная термомеханическая обработка является эффективным способом для фрагментации микроструктуры и улучшения механических свойств аустенитных сталей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008. Исследования проведены с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ и центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Список литературы

1. Zhao J., Jiang Z. Thermomechanical processing of advanced high strength steels // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 94. – P. 174–242.
2. Järvenpää A., Jaskari M., Kisko A. and et al. Processing and properties of reversion-treated austenitic stainless steels // Metals. – 2020. – Vol. 10, No. 2. – 281.
3. Аккузин С.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н. и др. Микроструктура и механические свойства аустенитной стали ЭК-164 после термомеханических обработок // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 4. – С. 125–130.
4. Аккузин С.А., Литовченко И.Ю. Влияние температуры пластической деформации на микроструктуру и механические свойства аустенитной стали ЭК-164 // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – № 2. – С. 7–14.
5. Akkuzin S.A., Litovchenko I.Yu., Kim A.V. and et al. Microstructure and mechanical properties of austenitic steel EK-164 after warm rolling // Letters on Materials. – 2022. – Vol. 12, No. 4s. – P.394–398.
6. Akkuzin S., Litovchenko I., Polekhina N. and et al. Effect of multistage high temperature thermomechanical treatment on the microstructure and mechanical properties of austenitic reactor steel // Metals. – 2022. – Vol. 12, No. 1. – 63.

РАЗНОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО И ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПОЛУЧЕННОЕ МЕТОДОМ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

А.И. АМИРОВ, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ, А.И. ИВАНОВ, В.Р. УТЯГАНОВА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
E-mail: amirov@ispms.ru

Применение разнородных соединений из сплавов с различными механическими свойствами, в качестве конструкционных материалов обладают большим интересом в различных инженерных решениях и передовых технических областях. Причина этого заключается в возможности использования положительных характеристик материалов в местах конструкций, где она подвержена высоким механическим или термическим нагрузкам можно использовать более прочный и термостойкий материал, а в местах, где нет подобного влияния, использовать более дешевый и одновременно лёгкий материал, что снизит общую массу металлоконструкции. Так, например, титановые сплавы обладают высокой термостойкостью и прочностными свойствами и их можно использовать при созданиях конструкций, которые будут подвержены термическим нагрузкам или будут работать под высокими механическими нагрузками. Однако титановые сплавы являются дорогостоящим материалами и в местах, где подобные нагрузки будет отсутствовать или имеется возможность её изоляции, целесообразней было бы использовать более дешевые материалы, например, алюминиевые сплавы, что не только бы снизило стоимость металлоконструкции, но и облегчало её.

Хотя при сварке разнородных сплавов классическими методами возникает ряд проблем, такие как возникновение хрупких интерметаллидных фаз и дефектов из-за различных термических свойств материалов, что отрицательно сказывается на механических свойствах соединения. Возможным решением подобной проблемы может быть использование твердофазной сварки, как например сварка трением с перемешиванием (СТП). Главным преимуществом такой сварки является то, что соединение в процессе СТП возникает за счёт адгезии между двумя металлами без их плавления. На данный момент такой вид сварки применяется в основном для получения соединений из алюминиевых сплавов, как правило, в авиакосмической и автомобильной промышленности, однако по получению разнородных соединений титановых и алюминиевых сплавов имеется небольшое количество исследований. Некоторые коллективы проводят изучения структурно-фазовых состояний неразъемных соединений и механизмов их формирования. Основная доля подобных исследований посвящена изучению процессов сварки трением с перемешиванием промышленных алюминиевых и титановых сплавов, что связано с более сложным характером формирования структуры при сварке в связи с отличиями металлургических свойств и фазового состава, и кроме того, с практической направленностью работ. Так рассматривается диффузионное взаимодействие компонентов свариваемых материалов и формирование интерметаллидных включений различного фазового состава [1-2], а также их вклад в прочностные свойства неразъемных соединений. Исследуется кинетика формирования сварного соединения, которая обеспечивает перераспределение структурных элементов свариваемых материалов. Отмечается, что с ростом интенсивности термомеханического воздействия характер перераспределения свариваемых материалов усложняется, с образованием вихревых структур и ростом суммарной площади контакта между материалами [3].

В данной работе было получено нахлесточное соединение титанового сплава ВТ6 и высокопрочного алюминиевого сплава Д16. Стоит также отметить, что для уменьшения перегрева материала в процессе сварки процесс получения неразъемных соединений происходил под водой. Параметры режимов СТП при которых были получены изучаемые образцы соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры сварки трением с перемешиванием

Сварной шов, №	Скорость вращения инструмента, об/мин	Скорость подачи инструмента, мм/мин	Осевое усилие при сварке, кН	Осевое усилие при внедрении, кН
1	350	90	27	25
2	375	90	27	25
3	400	90	27	25
4	450	90	27	25

На рисунке 1 приведено изображение макроструктуры сварного соединения №1 в поперечном сечении, полученное методом металлографии. В структуре сварного соединения в результате травления на алюминиевой стороне явно выделяются четыре зоны материала: зона основного металла (ОМ), зона термического влияния (ЗТВ), зона термомеханического влияния (ЗТМВ) и зона перемешивания (ЗП). При сварке алюминиевый сплав Д16 проник в титановый ВТ6, в месте где штифт соединения касался титановой пластины на глубину 0,2 – 0,3 мм. В свою очередь в зоне перемешивания алюминиевой пластины наблюдаются фрагменты титанового сплава в этом случае на глубине до 1,1 мм на отступающей стороне соединения. На наступающей стороне ЗП также наблюдаются титановые фрагменты, хотя с данной стороны они проникли в алюминиевую пластину на глубину не более 0,2 мм, что в свою очередь свидетельствует о неравномерности распределения разнородных материалов.

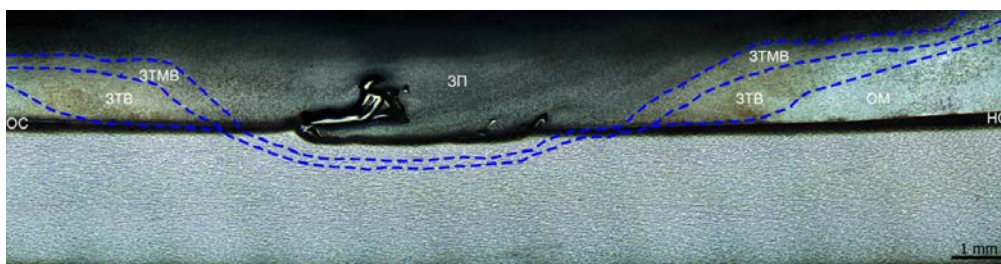


Рисунок 1 - Макроструктура СТП - соединения разнородных материалов, полученного по режиму 1, в поперечном сечении

На рисунке 2 приведено изображение макроструктуры сварного соединения № 2 в поперечном сечении, полученное методом металлографии. На данном образце также наблюдается взаимное проникновение алюминиевого сплава в ВТ6, и титанового сплава в Д16. Однако при этом отсутствует глубокое проникновение частиц ВТ6 в алюминиевый сплав, которое наблюдалось на предыдущем образце. В данном случае наблюдается лишь незначительный «крюк» титанового сплава на наступающей стороне глубиной 0,4 мм, а также на отступающей стороне глубиной 0,2 мм. Можно отметить, что скорость вращения инструмента, очевидно, влияет на условие адгезии при СТП разнородных соединений.

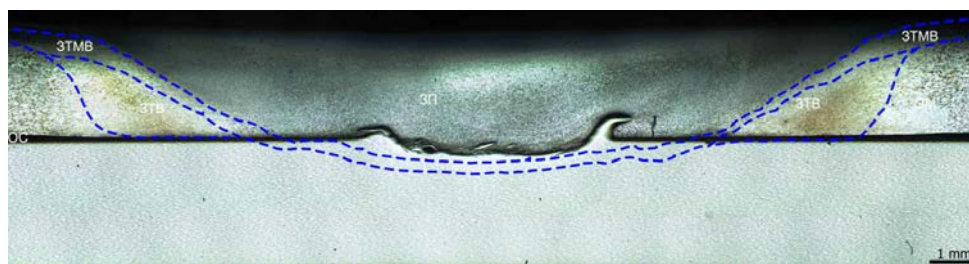


Рисунок 2 - Макроструктура СТП - соединения разнородных материалов, полученного по режиму 2, в поперечном сечении

На рисунке 3 приведено изображение макроструктуры сварного соединения № 3 в поперечном сечении, полученное методом металлографии. Здесь характерные для соединения

№ 2 внедрения титанового сплава «крюкообразной» отсутствуют, вместо них наблюдается формирование отдельных от основного металла включений с глубоким внедрением в алюминиевый. В свою очередь, на границе контакта данных включений с алюминиевым сплавом формируются интерметаллидные слои с толщиной 20-50 мкм. Можно отметить, что при сварке по режиму № 3 термомеханическое воздействие обеспечивают более интенсивную пластификацию сплава и интенсификацию диффузионных процессов.

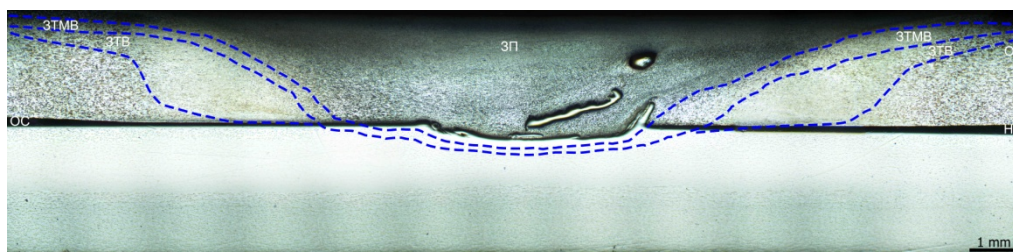


Рисунок 3 - Макроструктура СТП - соединения разнородных материалов, полученного по режиму 3, в поперечном сечении

На рисунке 4 приведено изображение структуры сварного соединения № 2 в поперечном сечении, полученное методом металлографии. В структуре этого образца наблюдается формирование отдельных от основного металла включений титанового сплава. На границе контакта данных включений с алюминиевым сплавом, так же, как и при сварке по режиму 3, формируются интерметаллидные слои с толщиной до 100 мкм, а также отмечено формирование интерметаллидных перемычек. Участков деформированного титанового сплава также не обнаружено, что свидетельствует о высокой степени его пластификации в процессе сварки. Можно сделать вывод о том, что при повышении частоты вращения инструмента до 450 об/мин степень пластификации титанового сплава обеспечивает его течение и взаимодействие с алюминиевым сплавом.

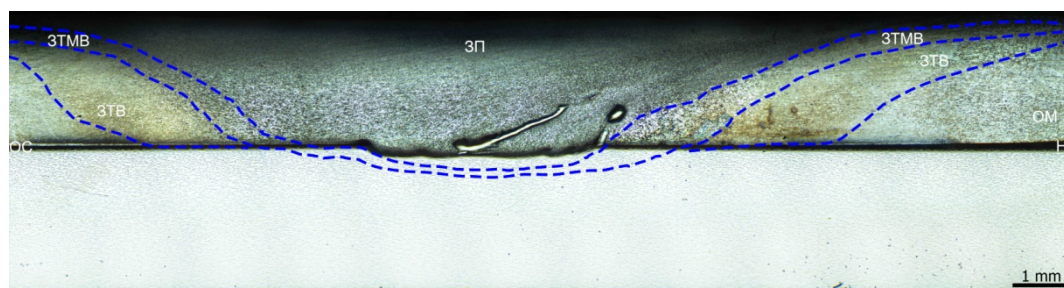


Рисунок 4 - Макроструктура СТП - соединения разнородных материалов, полученного по режиму 4, в поперечном сечении

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2022-0004.

Список литературы

1. Verma S., Misra J. P., Singh J., Batra U., & Kumar Y. Prediction of tensile behavior of FS welded AA7039 using machine learning // *Materials Today Communications*. – 2021. – Т. 26. – С. 101933.
2. Sahu M., Paul A., & Ganguly S. Optimization of process parameters of friction stir welded joints of marine grade AA 5083 // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Т. 44. – С. 2957– 2962.
3. Hou W., Shah L. H. A., Huang G., Shen Y., & Gerlich A. The role of tool offset on the microstructure and mechanical properties of Al/Cu friction stir welded joints. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Т. 825. – С. 154045.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТЕКОЛ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Na_2O - VaO - B_2O_3
ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ИК И КРС

Н.М. БАРАБАНОВ^{1,2}, Н.Г. ТЮРНИНА^{1,2}, А.В. ПОВОЛОЦКИЙ¹, З.Г. ТЮРНИНА^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет

²Институт химии силикатов им. Гребенщикова РАН

E-mail: barabanovnikita14@gmail.com

Боратные стекла обладают рядом ценных и порой незаменимых в технологических областях свойств. Так, известно, что боратное стекло является одним из наилучших поглотителей всех типов нейтронов (тепловых, медленных и быстрых), что обусловлено высоким природным содержанием изотопа B^{10} . Кроме того, такие стекла обладают высокой рентгенопрозрачностью, а также имеют перспективы применения в качестве оптических фильтров и оптоволокон.

Структура боратных стекол составлена из плоских треугольников $BO_{3(s)}$, которые объединяются в трехчленные циклы – бороксольные кольца. Введение в состав таких стекол оксидов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к серьезным изменениям в их физико-химических свойствах. Так, до определенного количества оксида-модификатора образуются тетраэдры бора BO_4^- в бороксольных кольцах, повышающие связность структуры, но затем они разрушаются с образованием несимметричных треугольников бора с немостиковыми атомами кислорода $BO_{3(as)}$. Этот эффект имеет название «борная аномалия».

Бинарные щелочные и щелочноземельные боратные стекла изучены достаточно подробно, для них известны предельные количества оксида модификатора, при которых образуется максимальное количество BO_4^- [1]. На абсолютное количество этих группировок также оказывает влияние сила поля катиона, и, следовательно, для разных оксидов-модификаторов оно будет варьироваться. Тем не менее тенденции изменений в структуре более сложных тройных систем изучены в малой степени.

В данной работе исследован характер изменения доли различных структурных группировок с фиксированным содержанием оксидов-модификаторов в боратном стекле, состав которого выражался формулой $xVaO \cdot (33.3 - x)Na_2O \cdot 66.7B_2O_3$, а также определен вклад каждого из оксидов модификаторов в преобразование структурной сетки по данным спектроскопии ИК и КРС.

Колесательные спектры были получены с использованием техники НПВО, рисунок 1 а. Их можно условно разделить на три характеристичных области. Первая, низкочастотная область $650-750 \text{ см}^{-1}$, относится к валентным мостиковым колебаниям В-О-В в симметричных треугольниках $BO_{3(s)}$ боратной стекломатрицы. Область средних частот $750 - 1170 \text{ см}^{-1}$ принято приписывать валентным колебаниям в тетраэдрических группах BO_4^- , которые, в свою очередь, могут входить в различные надструктурные группировки. Высокочастотная область спектра в интервале $1170-1600 \text{ см}^{-1}$ характеризует колебания исключительно тригональных группировок, как ассиметричных с мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода, так и симметричных, присущих исходной сетке стекла. Информацию о распределении структурных группировок по данным ИК-спектроскопии удастся получить с помощью метода деконволюции каждой из областей спектра [2]. Отношение интегральных интенсивностей полос деконволюции среднечастотной области к сумме интегральных интенсивностей полос в высокочастотной и низкочастотной областях отражает изменение отношения $BO_4^- / (BO_{3(s)} + BO_{3(as)})$, рисунок 1 б.

Согласно данным ИК-спектроскопии, доля бора в BO_4^- по отношению к бору в тригональных группировках снижается для составов с большим содержанием Na_2O .

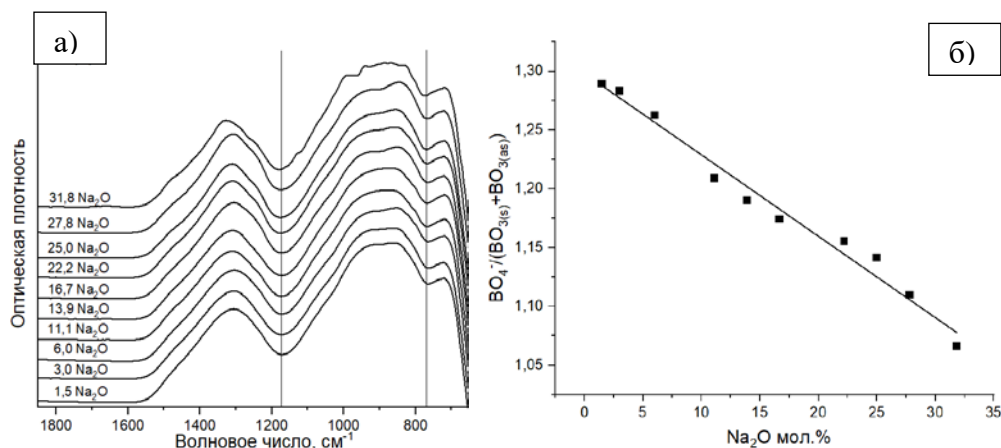


Рисунок 1 - ИК-спектры стекол (а) и зависимость отношения $BO_4^- / (BO_{3(s)} + BO_{3(as)})$ от содержания Na_2O (б)

Исследования комбинационного рассеяния света проводились на установке SENTERRA II с $\lambda_{ex} = 532$ нм в спектральном диапазоне 200 – 1600 см⁻¹, рисунок 2.

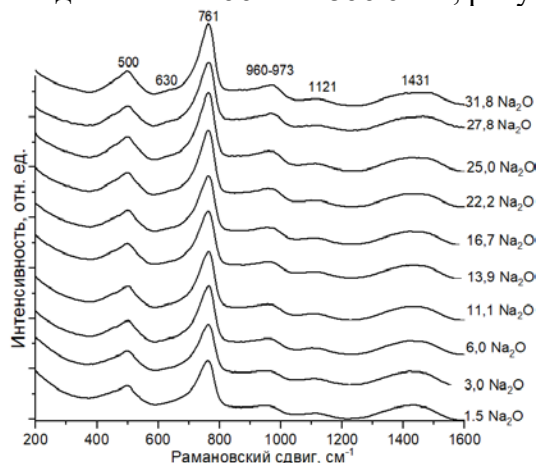


Рисунок 2 – Спектры КРС натрий-барий-боратных стекол

В спектре комбинационного рассеяния стекол фиксируется шесть широких полос с максимумами при 500, 761, 960 - 973, 1121 и 1431 см⁻¹. Полоса с максимумом при 500 см⁻¹ отвечает мостиковым колебаниям В-О-В. Полоса с максимумом при 761 см⁻¹ является составной, включающей в себя колебания бороксольных колец, триборатных и дитриборатных группировок. Полосы с максимумами при 960 - 973 и 1121 см⁻¹ отвечают за колебания диборатных группировок. Полоса в высокочастотной области с максимумом при 1431 см⁻¹ также является составной и включает в себя колебания симметричных треугольников $BO_{3(s)}$ и ассиметричных треугольников $BO_{3(as)}$. Нормирование спектров на их интегральные интенсивности позволило установить линейное уменьшение интенсивности полосы мостиковых колебаний В-О-В. Составная природа остальных полос требует более тщательного анализа с использованием метода деконволюции.

Рассмотрение высокочастотной полосы как суперпозиции гауссовых линий позволяет получить информацию о распределении $BO_{3(s)}$ и $BO_{3(as)}$ в стекле. А поскольку известно, что

$$BO_{3(s)} + BO_{3(as)} + BO_4^- = 1, \quad (1)$$

то возможно получить и информацию об изменении доли бора в группировках BO_4^- . Согласно существующей методике, область частот 1150-1650 см⁻¹ раскладывается гауссианами, число которых в данной работе равнялось четырем. После чего по интегральным интенсивностям полученных гауссиан можно установить соотношение $BO_{3(as)} / BO_{3(s)}$. Для этого необходимо

использовать коэффициент пропорциональности А, который по данным ЯМР для бинарной системы ВаО – В₂О₃ составляет 1.3, а для системы Na₂O – В₂О₃ он составляет 1.1. Исходя из условий (1) и (2):

$$VO_{3(s)} + VO_4^- = \frac{x}{1-x}, \quad (2)$$

где x – концентрация модификатора, выполняется последовательный расчет доли всех структурных группировок.

Согласно данным, полученным деконволюцией спектра, были рассчитаны доли VO_4^- в стеклах с разным составом оксидов модификаторов, рисунок 3 (а). Исходя из полученных значений доли VO_4^- также удалось получить количественную информацию о концентрационном вкладе оксидов бария и натрия в образование VO_4^- и $VO_{3(as)}$ по методике, описанной в работе [3], рисунок 3 б.

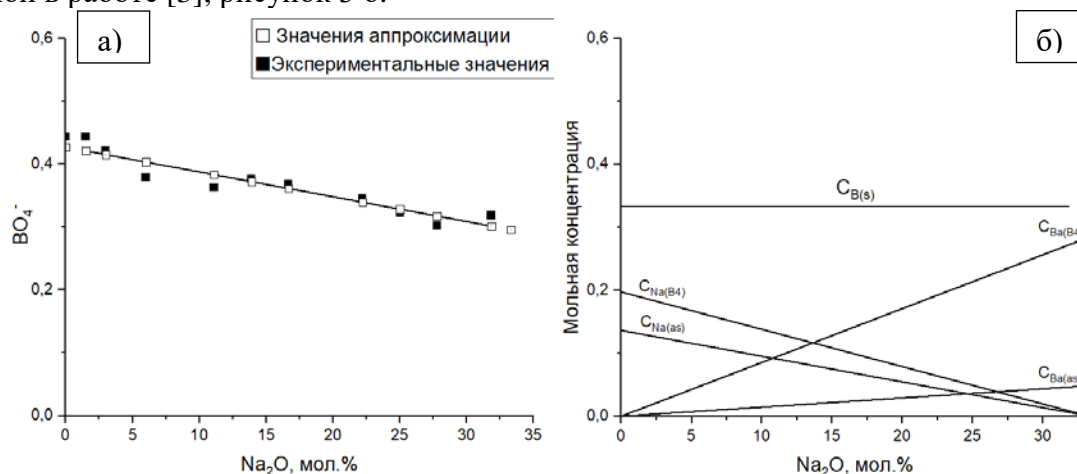


Рисунок 3 – Изменение доли VO_4^- в зависимости от состава (а) и концентрационные вклады модификаторов в образовании структурных группировок (б)

Обнаружено, что доля VO_4^- в стекле с постоянным содержанием оксидов-модификаторов снижается для составов с большим количеством Na₂O. Установлено, что степень конвертации $VO_{3(s)} \rightarrow VO_4^-$ выше, чем $VO_{3(s)} \rightarrow VO_{3(as)}$ для данного содержания модификаторов, что наблюдается как для Na₂O, так и для ВаО. Кроме того, способность к осуществлению конвертации $VO_{3(s)} \rightarrow VO_4^-$ при равных концентрациях существенно выше у ВаО. Обратная тенденция наблюдается для конвертации $VO_{3(s)} \rightarrow VO_{3(as)}$. Способность Na₂O осуществлять эту реакцию в данной области составов превышает таковую для ВаО.

Таким образом, было установлено, что в тройных боратных стеклах с ВаО и Na₂O в качестве модификаторов доля VO_4^- , образованная за счет ВаО выше, чем за счет Na₂O. Абсолютное значение концентрации этих группировок снижается при увеличении содержания щелочного компонента в составе. Эти факты свидетельствуют о меньшей связности структуры боратного стекла для составов с большим содержанием Na₂O и должны находить отражение в пониженной температуре стеклования и плотности, а также в повышенном значении коэффициента термического расширения.

Список литературы

1. Yiannopoulos Y. D., Chryssikos G. D. & Kamitsos E. I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses // Phys. Chem. Glasses. – 2001. – 42 (3). – P. 164–72.
2. Kamitsos E.I. and Chryssikos G.D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies // Journal of Molecular Structure. – 1991. – 247. – P. 1-16
3. Doweidar H., El-Damrawi G., Al-Zaibani M. Distribution of species in Na₂O – CaO –B₂O₃ glasses as probed by FTIR // Vibrational Spectroscopy. – 2013. –68. – P. 91–95.

МНОГОФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ СКОЛЬЖЕНИЯ

А.П. БОГДАНОВА, А.А. КАМЕНСКИХ, Ю.О. НОСОВ

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: anastasia_pankova@mail.ru

Сферические подшипники скольжения мостовых опор работают в рамках термомеханики, механики деформированного твердого тела и механики контактного взаимодействия. Геометрия исследуемых конструкций может быть достаточно сложной, включая разный характер обработки поверхностей сопряжения. Используемые материалы ведут себя нелинейно в процессе эксплуатации, что оказывает влияние на напряженно-деформированное состояние контактных узлов в целом и зон сопряжения в частности [1]. Анализ влияния характера обработки поверхностей сопряжения, который в свою очередь влияет на контакт, является одним из актуальных направлений исследования [2 - 4]. Развитие вычислительной техники и различных направлений механики привело к созданию прикладных программных пакетов инженерного анализа, которые позволяют с достаточной степенью адекватности результатов исследовать работу конструкций с неканонической геометрией, в том числе в рамках механики контакта [5].

Опорные части со сферическим сегментом используются в качестве несущих конструкций мостовых сооружений, рисунок 1.

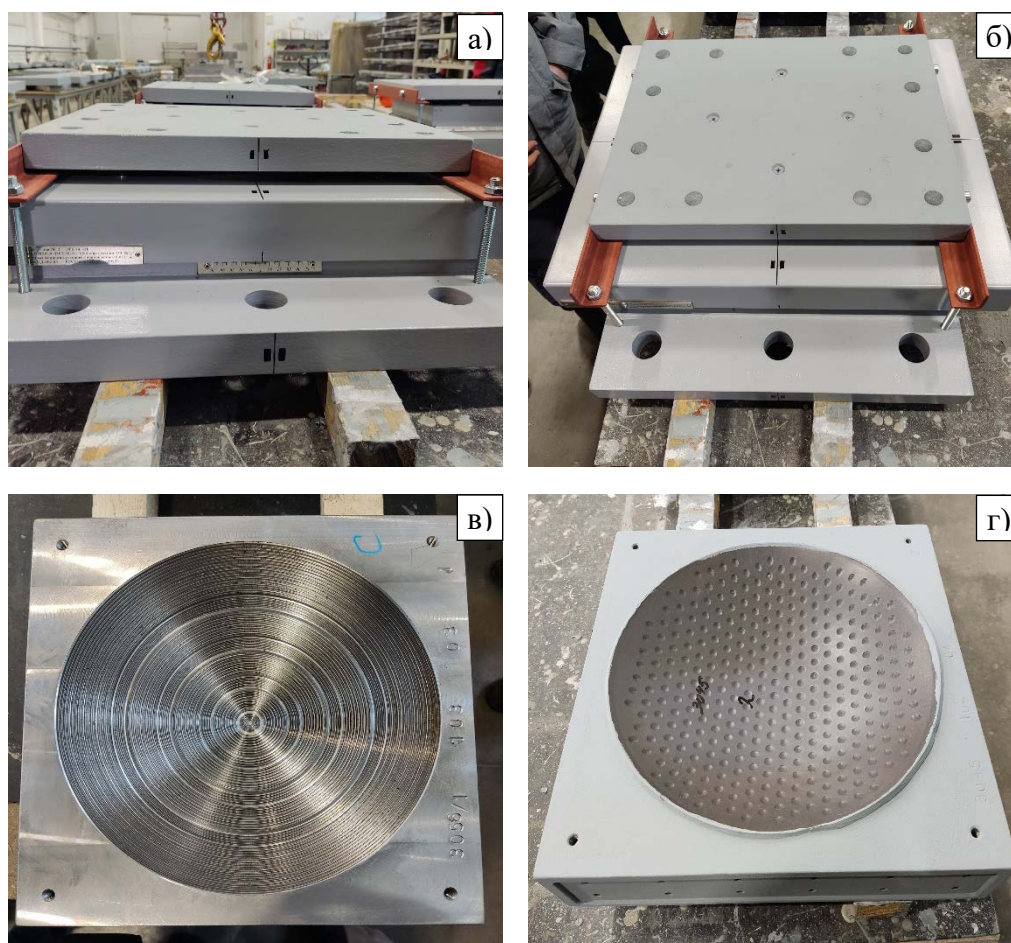


Рисунок 1 – Опорная часть мостового пролета со сферическим сегментом:
а, б) – конструкция в сборе; в) – характер обработки поверхности контакт нижней стальной плиты с полимерной прослойкой; г) – полимерная прослойка

Конструкция включает в себя узел контакта с антифрикционными полимерными прослойками. Полимерные прослойки впрессовываются в углубления нижней стальной плиты. Таким образом, характер обработки металлической поверхности углубления под слой скольжения может оказывать значительное влияние на работу конструкции и функции, возложенные на нее в мостовом сооружении.

В рамках работы выполнено численное моделирование контактного взаимодействия элементов опорной части Л-100, рисунок 2, производства ООО «АльфаТех» г. Пермь, при разном характере сопряжения с антифрикционной прослойкой из модифицированного фторопласта. Реализация задачи выполнена в программном комплексе ANSYS Mechanical APDL с использованием элементов первого и второго порядка аппроксимации. Также было рассмотрено влияние толщины сферического слоя скольжения при разных моделях поведения (упругопластичность, вязкоупругость) материала, из которого она изготовлена, на деформационное поведение конструкции.

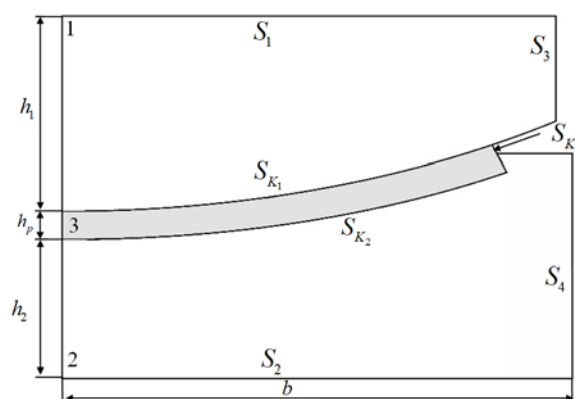


Рисунок 2 – Расчетная схема контактного узла опорной части со сферическим сегментом

Расчетная схема контактного узла опорной части со сферическим сегментом включает верхнюю (1) и нижнюю стальные плиты (2) взаимодействующие со сферической прослойкой из антифрикционного полимерного материала (3). В первом приближении рассматривается прослойка из радиационно-модифицированного фторопласта. На поверхности сопряжения сферического балансира с прослойкой (S_{K_1}) всегда реализован фрикционный контакт, что связано с возможностью поворота балансира при работе опорной части. Характер обработки поверхностей нижней стальной плиты ($S_{K_2} - S_{K_3}$) может быть реализован как «рваная резьба» или полированная поверхность. Таким образом в рамках работы исследовано влияние настроек контактного взаимодействия на $S_{K_2} - S_{K_3}$ на напряженно-деформированное состояние конструкции в целом и параметры контакта в частности. Рассматривается два варианта реализации полного сцепления поверхностей без возможности проскальзывания: идеальный контакт – сетка узел в узел без введения контактной пары элементов; полная адгезия – контактная пара элементов с настройками запрещающими появления проскальзывания в зоне сопряжения. Полированная поверхность моделируется посредством настроек фрикционного контакта с использованием специальной пары элементов. Модели поведения модифицированного фторопласта описаны в [6-7].

В качестве примера, на рисунке 3 показано влияние характера сопряжения S_{K_2} на параметры контакта поверхности поворота сферического балансира S_{K_1} при стандартной толщине прослойки 4 мм для конечных элементов первого порядка аппроксимации. Результаты представлены для стандартного коэффициента трения сталь-полимер 0,04 при упругопластическом поведении материала слоя скольжения. Модели поведения материала

слоя скольжения построены на основе данных натуральных экспериментов, полученных на базе ИМСС УрО РАН г. Пермь д.ф.-м.н. А.А. Адамовым.

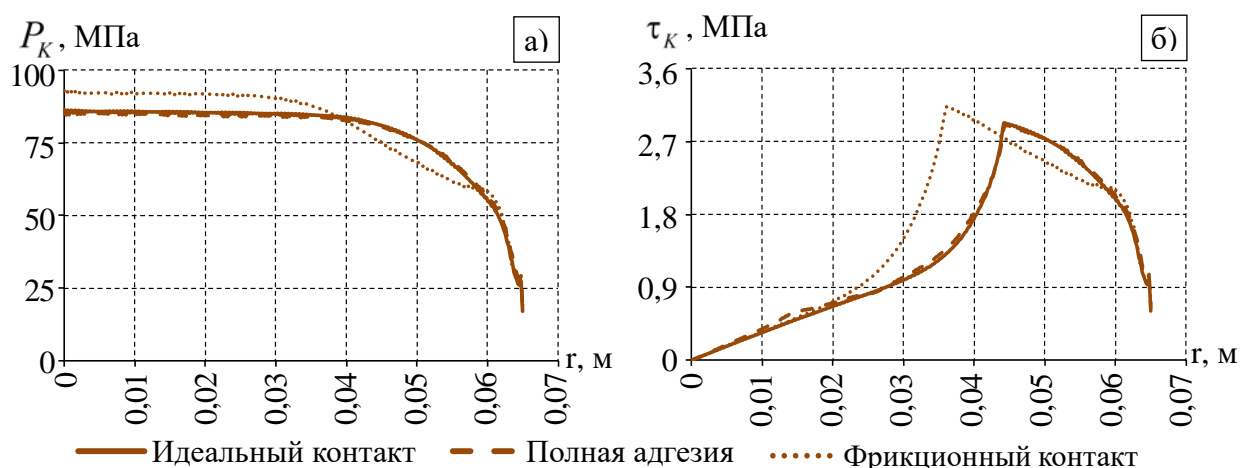


Рисунок 3 – Параметры контакта S_{K_1} при разном характере сопряжения S_{K_2} :
а – контактное давление; б – контактное касательное напряжение

Характер сопряжения слоя скольжения с нижней плитой S_{K_2} оказывает влияние на параметры контактного взаимодействия поверхности S_{K_1} . При фрикционном контакте на S_{K_2} зона полного прилипания наблюдается приблизительно на 50 % поверхности S_{K_1} , что меньше на 19 %, чем при реализации «рванной резьбы» на S_{K_2} . Различия при идеальном контакте и полной адгезии незначительны при толщине защитного слоя 4 мм. При необходимости экономии вычислительных ресурсов сопряжение «рванная резьба» может моделироваться как идеальный контакт.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2023-0007).

Список литературы

1. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. – М.: Машиностроение, 1986. – 400 с.
2. Кузнецов В.Д. Физика резания и трения металлов и кристаллов. – М.: Наука, 1977. – 310 с.
3. Зелинский В.В. Механика фрикционного контакта в пластической области деформаций // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – 103с.
4. Веретельник О.В., Ткачук Н.А., Белик С.Ю. Контактное взаимодействие поршня с гальвано-плазменной обработкой боковой поверхности со стенками цилиндра ДВС // Вестник нац. техн. ун-та «ХПИ». Машиноведение и САПР. – 2012. – № 22. – С. 32–39.
5. Бабин А.П., Зернин М.В. Конечно-элементное моделирование контактного взаимодействия с использованием положений механики контактной псевдосреды // Известия российской академии наук. Механика твердого тела. – 2009. – № 4. – С. 84-107.
6. Каменских А.А., Труфанов Н.А. Численный анализ напряженного состояния сферического контактного узла с прослойкой из антифрикционного материала // Вычислительная механика сплошных сред. – 2013. – Т. 6, № 1. – С 54 – 61.
7. Kamenskikh A.A., Nosov Y.O., Bogdanova A.P. The Study Influence Analysis of the Mathematical Model Choice for Describing Polymer Behavior // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – Art. 3630.

КОМПОЗИТЫ С ТИТАНОВОЙ МАТРИЦЕЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ НИТРИДА ТИТАНА

Н.Ю. БУРХИНОВА, А.А. ФИЛИППОВ

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН

E-mail: nomina.burkhinova@mail.ru

Композиты с титановой матрицей с добавлением ультрадисперсных частиц нитрида титана обладают высокой удельной прочностью, износостойкостью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, высокой твердостью, низким весом относительно аналогичных материалов на основе никеля, высокопрочных сталей, алюминия, и что наиболее важно, сохраняют данные свойства при высоких температурах. Сочетание данных свойств делает Ti+TiN перспективным материалом для использования в авиационной, космической, автомобильной, морской и медицинской областях [1]. Однако одной из основных проблем при изготовлении таких композитов является неравномерное распределение наноразмерных частиц TiN и образование их крупных агломератов. Более того отмечается в [2], что большие концентрации нитрида титана вызывают рост пористости, что негативно влияет на механические свойства материала. Teber и др. [3] подтвердили, что с увеличением температуры спекания снижается пористость, за счет чего происходит повышение плотности материала. Так в [4] композит Ti/TiN получен свободным спеканием при температуре 1300 °C с предварительным этапом формования, плотность которого не превышает 4,4 г/см³, что на 5,6 % меньше полученных нами результатами, что говорит о благоприятном влиянии горячего прессования.

Целью настоящей работы является определение зависимости физико-механических свойств металлокерамического композита на основе титана с добавлением 25 вес.% TiN от параметров горячего прессования.

Для изготовления металлокерамического композита системы Ti-TiN использовалась порошковая смесь титана (марки ПТС-1) и ультрадисперсного нитрида титана со средними размерами частиц $d_{50} = 101,94$ мкм и $d_{50} = 1,264$ мкм соответственно. Порошковую смесь обрабатывали в течение 9 минут в планетарной мельнице «Активатор-2Sl» (ООО «Завод химического машиностроения», Россия), где масса загружаемых шаров составила 160 г, а ускорение мелющих тел – 117 g. Морфологию механически обработанной смеси исследовали на электронном микроскопе EVO MA15 (Zeiss, Германия), полученные микрофотографии представлены на рисунке 1.

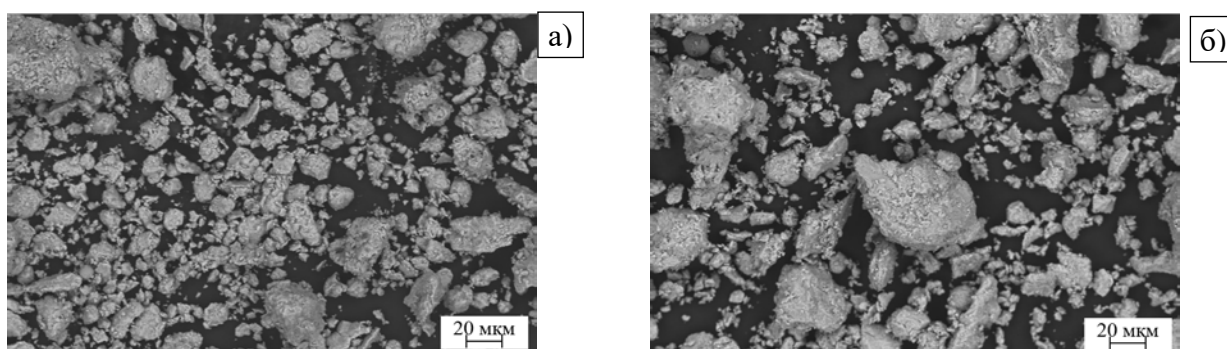


Рисунок 1 – Морфология механически обработанной смеси Ti + 25вес.% TiN

После механической обработки средний размер частиц составил $d_{50} = 51$ мкм, однако, как видно из рисунка 1 были сформированы крупные агломераты.

Горячее прессование порошковой смеси проводили на установке компактном лабораторном горячем прессе (КТИ НП СО РАН, Россия), при максимальном прикладываемом давлении $p = 30$ МПа с выдержкой один час в атмосфере инертного газа. Предельные и температуры горячего прессования варьировались от 1100 до 1300 °C с шагом

в 100 °С. Скорость нагрева составила 50 °С в минуту. Охлаждение образца происходило в инертной среде при постоянном нагружении до температуры 300 °С.

Относительную и кажущуюся плотность, открытую пористость определяли по методу гидростатического взвешивания в соответствии ГОСТ 2409-2014. Для определения твердости и приведенного модуля Юнга проводили испытания на универсальном комплексе наномеханических испытаний НаноСкан-4D+ (ТИСНУМ, Россия).

Микроструктура спеченных образцов представлена на рисунке 2.

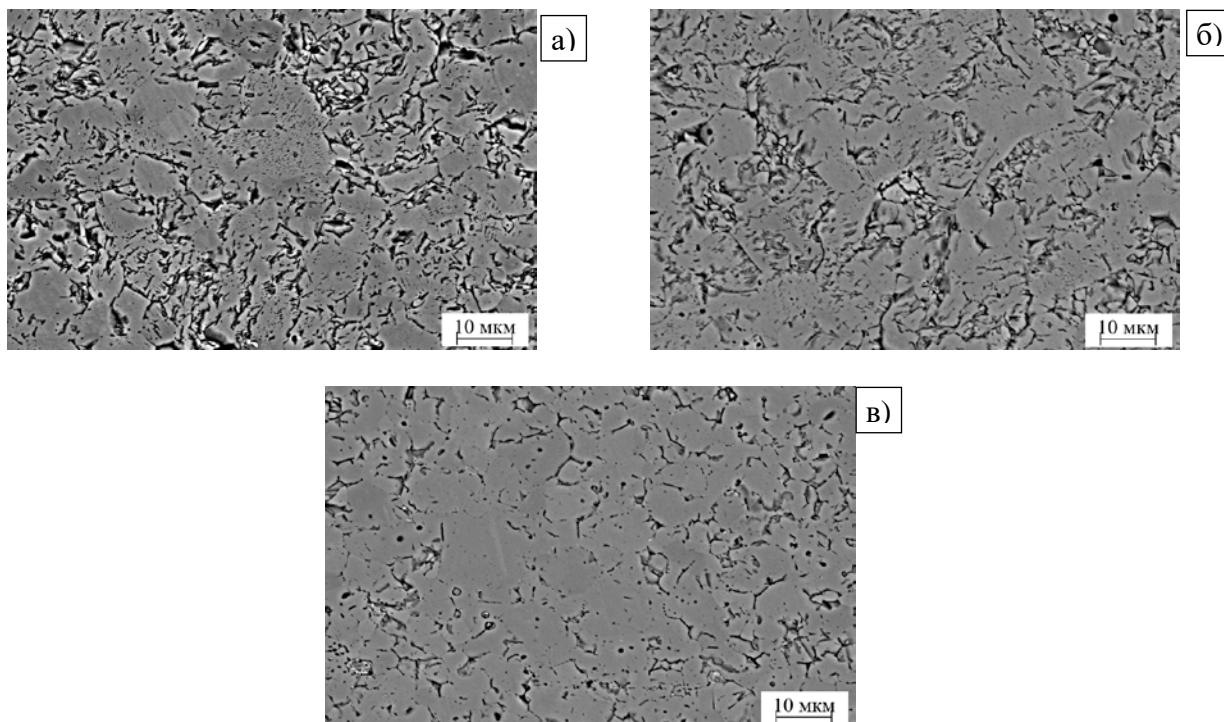


Рисунок 2 – Структура материала после спекания при различных температурах:
а) 1100 °С, б) 1200 °С, в) 1300 °С

Анализируя полученные микрофотографии структуры спеченных образцов при различных температурах спекания можно сделать вывод, что при 1300 °С материал отличается более плотной структурой с меньшими дефектами. Отчетливо наблюдается α/β -фаза на рисунке 2 а, где преобладает β -фаза, отличающаяся пластинчатой морфологией. Микрорентгеноспектральный анализ показал равномерное распределение частиц азота и титана, рисунок 3.

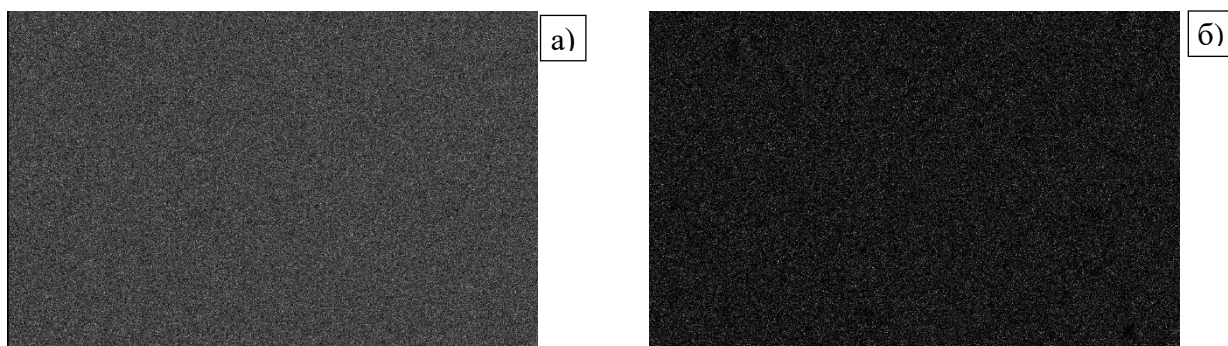


Рисунок 3 – Микрорентгеноспектральный анализ композита Ti + 25вес.% TiN:
а – распределение частиц титана, б – нитрида титана

Результаты измерений плотности и открытой пористости представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений физических свойств композита Ti/TiN

Параметр	Температура спекания		
	1100 °С	1200 °С	1300 °С
$\rho_{\text{каж}}$, Г/см ³	4,59	4,65	4,66
$\rho_{\text{отн}}$, %	97,71	99,02	99,11
Потк, %	1,6	0,98	0,65

Как видно из таблицы при увеличении температуры спекания открытая пористость уменьшается в 2 раза, кажущаяся плотность увеличивается на 1,5 %, а относительная плотность – на 1,4 %.

Результаты измерения твердости по Берковичу и модуль Юнга E представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Твердость и модуль Юнга композита Ti/TiN

Параметр	Температура спекания		
	1100 °С	1200 °С	1300 °С
Твердость, ГПа	7,91±0,45	7,93±0,34	8,16±0,33
E, ГПа	270±17	293±12	271±9,6

Анализ таблицы 2 позволяет сделать вывод, что температура спекания незначительно влияет на твердость композита Ti/TiN. Значения твердости для образцов, спеченных при 1100 °С на 0,25 % меньше, чем у образцов – при 1300 °С, вероятно это связано с тем, что относительная плотность, полученная при данных режимах, существенно не менялась (разница составила 0,09 %). При увеличении температуры твердость увеличилась, что связано с увеличением плотности компакта, что коррелирует с данными, полученными в [5]. Температура спекания не влияет на модуль Юнга, однако добавление ультрадисперсных частиц нитрида титана способствовало повышению показателя на 35 %.

Таким образом, при повышении температуры горячего прессования открытая пористость уменьшается, за счет чего увеличивается относительная плотность образцов. Спекание при 1300 °С позволяет получить плотные (открытая пористость составила 0,65 %) композиты Ti/TiN с относительной плотностью близкой к 100 % (99,11 %) и высокой твердостью 8,16 ГПа. Было установлено, что увеличение температуры спекания незначительно влияют на твердость и приведенный модуль Юнга композита.

Список литературы

1. Maja M. E. et al. Nanoindentation studies on TiN nanoceramic reinforced Ti–6Al–4V matrix composite //Ceramics International. – 2018. – V. 44. – № 4. – P. 4419–4425
2. Yamabe Y. et al. Tribological property of α -pure titanium strengthened by nitrogen solid-solution //Materials Transactions. – 2018. – V. 59. – № 1. – P. 61–65.
3. Teber A. et al. Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – V. 30. – № 1. – P. 64–70.
4. Romero F. et al. Mechanical and microstructural properties of titanium matrix composites reinforced by TiN particles // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, – 2007. – V. 534. – P. 825–828.
5. Falodun O.E. et al. Effect of sintering parameters on densification and microstructural evolution of nano-sized titanium nitride reinforced titanium alloys //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 736. – P. 202–210.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТВЕРДОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Д.Е. ДЕУЛИНА, В.Д. ПАЙГИН, И. Н. ШЕВЧЕНКО, А. Э. ИЛЕЛА

Томский политехнический университет

E-mail: ded5@tpu.ru

В настоящее время оптически прозрачная керамика на основе алюмомагниевои шпинели ($MgAl_2O_4$, АМШ) представляет собой материал, представляющий интерес для научных исследований и перспективный для применения в промышленности. Из АМШ могут быть изготовлены защитные окна, головные обтекатели ракет, прозрачная броня. Весьма широкий спектр применения такой керамики обусловлен комплексом её уникальных свойств: высокая температура плавления ($2135\text{ }^{\circ}C$), высокая твердость (16 ГПа), относительно низкий удельный вес (при теоретической плотности $3,58\text{ г/см}^3$), высокая механическая прочность (135–216 МПа при комнатной температуре, 120–205 МПа при $1300\text{ }^{\circ}C$), высокая стойкость к термическому и химическому воздействию, прозрачность в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) области спектра) [1].

Перспективной технологией изготовления керамики на основе алюмомагниевои шпинели является электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Технология ЭИПС, благодаря высокой скорости нагрева, позволяет сократить время спекания и сохранить размеры зёрен консолидируемого материала на уровне исходных порошков [2–4].

Одна из проблем связанная с ЭИПС прозрачная керамики – это потемнение материала, которое может быть обусловлено как образованием кислородных вакансий, так и загрязнением консолидируемого материала графитом в процессе ЭИПС [5].

Решить указанную проблему можно несколькими способами [1], в том числе путем термической обработки (ТО) на воздухе.

В настоящей работе исследовано влияние температуры и продолжительности термической обработки на микротвердость и трещиностойкость керамики на основе алюмомагниевои шпинели.

Образцы изготавливали методом ЭИПС на установке SPS-515S (SPS SyntexInc., Япония) из коммерческого нанопорошка алюмомагниевои шпинели SC30R (Baikowski, Франция). Процесс проводили при температуре $1300\text{ }^{\circ}C$ под давлением 100 МПа. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла 20 минут. В результате были получены образцы высотой 1,5 мм, диаметром 14 мм.

Термическую обработку на воздухе проводили в муфельной печи ЛНТ 02/18 (Nabertherm, Германия) в диапазоне температур от $700\text{ }^{\circ}C$ до $1300\text{ }^{\circ}C$. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре отжига варьировалась от 1 до 30 часов. Режимы ТО представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры термической обработки керамических образцов

Серия	Температура, $^{\circ}C$	Время выдержки, час
1	700	1
	900	
	1100	
	1300	
2	900	1
		4
		10
		15
		20
		30

Микротвердость (H_V) измеряли на универсальном твердомере DuraVision G5 20 (EMCO-TEST, Австрия) по методу Виккерса при нагрузке 4,9 Н в соответствии со стандартом ISO 6507-1:2005 «Измерение твердости по Виккерсу». Критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода (K_{IC}), характеризующий трещиностойкость материала, определяли по формуле Ниихары [6] на основе измерения длин поверхностных радиальных трещин, берущих начало от углов отпечатка.

На рисунке 1 представлены зависимости микротвердости и трещиностойкости от температуры ТО для образцов первой серии.

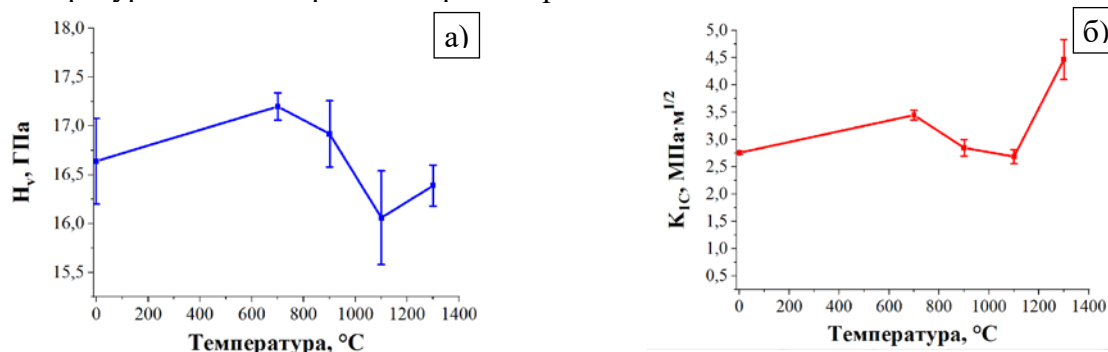


Рисунок 1 – Зависимость механических характеристик образцов серии 1 от температуры термической обработки: а) микротвердость; б) трещиностойкость

При увеличении температуры ТО от 0 до 700 °С наблюдается повышение микротвердости от 16,64 ГПа до 17,2 ГПа. При повышении температуры ТО от 700 до 1300 °С наблюдается понижение микротвердости от 17,2 до 16,06 ГПа. Результаты измерения микротвердости при температурах отжига 1100 °С и 1300 °С, сопоставимы и не выходящее за пределы доверительного интервала измерения этой величины. Наибольшее значение микротвердости (17,2 ГПа) демонстрирует образец, отожженный при 700 °С.

Трещиностойкость образцов, с увеличением температуры ТО, изменяется немонотонно. При увеличении температуры ТО от 0 до 700 °С наблюдается повышение трещиностойкости от XX до 3,45 $MPa \cdot m^{1/2}$. При повышении температуры ТО от 700 до 1100 °С наблюдается понижение трещиностойкости от 3,45 $MPa \cdot m^{1/2}$ до 2,69 $MPa \cdot m^{1/2}$. С увеличением температуры ТО до 1300 °С наблюдается повышение трещиностойкости до 4,47 $MPa \cdot m^{1/2}$.

Наибольшее значение трещиностойкости (4,47 $MPa \cdot m^{1/2}$) демонстрирует образец, отожженный при 1300 °С.

На рисунке 2 представлены зависимости микротвердости и трещиностойкости от продолжительности изотермической выдержки для образцов второй серии.

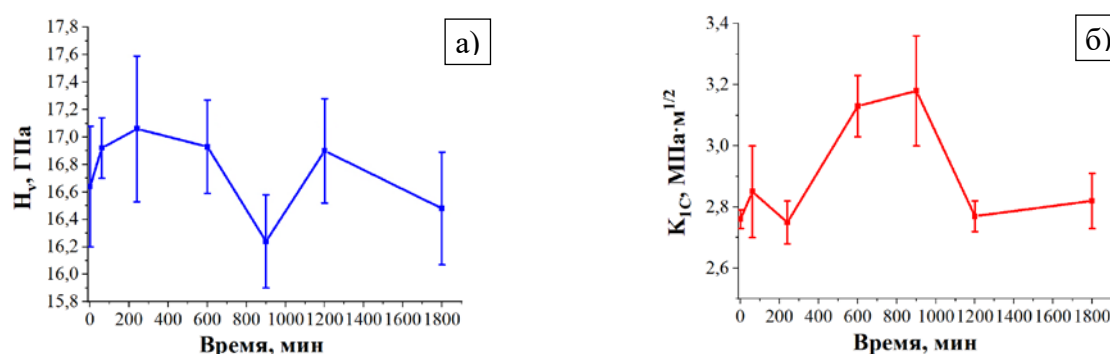


Рисунок 2 – Зависимость механических характеристик образцов серии 2 от времени изотермической выдержки: а) микротвердость; б) трещиностойкость

Изменения микротвердости и трещиностойкости образцов серии № 2 практически не выходят за пределы доверительного интервала измерения этой величины. Однако

наблюдается тенденция к понижению микротвердости и повышению трещиностойкости с увеличением продолжительности изотермической выдержки. Для образцов, время ТО которых составило 10 и 15 часов, наблюдаются максимальные значения трещиностойкости – $3,13 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и $3,18 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, соответственно.

В результате работы проведена термическая обработка АМШ-керамики на воздухе. Изучено влияния параметров ТО на микротвердость и трещиностойкость. Сделаны следующие выводы:

1. Термическая обработка при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности изотермической выдержки 1 час обеспечивает повышение микротвердости на $0,56 \text{ ГПа}$ и трещиностойкости на $0,69 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

2. Для получения АМШ-керамики с наибольшей трещиностойкостью ТО целесообразно проводить при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки 10 часов.

Таким образом, на основе полученных результаты можно рекомендовать режим термической обработки (температура - $700 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность изотермической выдержки - 10 часов), позволяющий получить прозрачную сочетающую в себе относительно высокие значения твердости и трещиностойкости.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications // International Materials Reviews. – 2013. – V. 115, № 16. – P. 63–112.
2. Мелехин Н.В., Болдин М.С., Попов А.А. и др. Исследование влияния внутренних напряжений на баллистическую стойкость мелкозернистого оксида алюминия, полученного методом электроимпульсного плазменного спекания // Проблемы прочности и пластичности. – 2022. – Т. 84, № 2. – С. 272–281.
3. Нищев К.Н., Панов А.А., Заикин А.И. Синтез, структура и спектрально-люминесцентные свойства магний-алюмосиликатной стеклокерамики, активированной ионами никеля // Физико-математические науки. Физика. – 2014. – Т. 29, № 1. – С. 97–112.
4. Гольева Е.В., Толстикова Д.В., Михайлов М.Д., и др. Оптические свойства прозрачной керамики MgAl_2O_4 // Сборник трудов конференции «Прикладная оптика - 2014». – 2014. Т. 3. – С. 14–17.
5. Комоликов Ю. И., Пудов В.И. Получение композитной $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ металлокерамики в условиях механоактивационного и термического воздействий // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1058 – 1061.
6. Хасанов О.Л. Методы измерения твердости и трещиностойкости наноструктурных керамик. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. – 101 с.

ПОВЫШЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ СИГНАЛ/ШУМ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ЦИФРОВОЙ ФОКУСИРОВКИ АНТЕННОЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ АВТОМАТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ НЕРАЗРУШАЮЩЕМ КОНТРОЛЕ

Д.О. ДОЛМАТОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: dolmatovdo@tpu.ru

В настоящее время антенные решетки (АР) получают все большее применение в практике ультразвукового неразрушающего контроля. При этом во все большем количестве систем акустического контроля с АР находит применение технология Цифровой фокусировки антенной (ЦФА) [1]. В рамках данной технологии для получения набора ультразвуковых сигналов применяется режим двойного сканирования, который подразумевает поочередное зондирование объекта контроля каждым элементом преобразователя и прием отраженных ультразвуковых сигналов каждым элементом антенной решетки, рисунок 1. Впоследствии полученные наборы сигналов подвергаются цифровой когерентной обработке с использованием алгоритмов, основанных на использовании метода синтезированной апертуры.

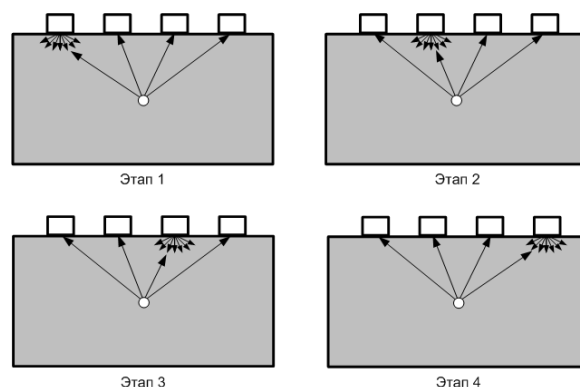


Рисунок 1 – Режим двойного сканирования

Актуальной задачей развития методов и средств ультразвукового контроля является повышение его производительности. Для этого высокой скорости сканирования объектов (например, с использованием роботов [2]), должна соответствовать быстрая оценка результатов контроля. В этой связи большой интерес представляет разработка и использование средств автоматической идентификации дефектов, которая может служить поддержкой дефектоскописту при оценке результатов контроля. Подобные решения могут базироваться, например, на использовании методов машинного обучения [3].

Высокая эффективность работы средств автоматического выявления дефектов в ультразвуковом неразрушающем контроле может быть обеспечена при использовании в анализе данных высокого качества. В контексте применения технологии ЦФА важным критерием качества результатов является высокое отношение сигнал/шум (ОСШ) восстанавливаемых изображений. В данной работе для повышения отношения сигнал/шум результатов предполагается использовать синтез изображений, полученных с учетом различных схем распространения ультразвуковых волн в объекте контроля. При вводе ультразвуковых волн акустические волны могут отражаться не только от несплошностей в контролируемой среде, но и от наружной поверхности объекта и донной поверхности объекта, рисунок 2. В результате эхо-сигналы могут содержать различные индикации, соответствующие отражению от одной несплошности.

Таким образом, существующие алгоритмы цифровой когерентной обработки могут быть адаптированы для восстановления изображений дефектов с учетом различных траекторий

распространения ультразвуковых волн. Наиболее простым подходом к синтезу изображений, полученных с учетом различных траекторий распространения ультразвуковых волн, является их произведение:

$$I_{total} = \prod_{i=1}^N I_i, \quad (1)$$

где I_i – изображение, полученное с учетом одной траектории распространения ультразвуковых волн.

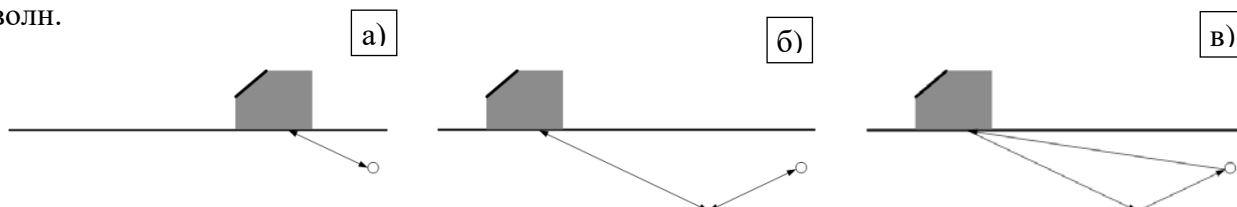


Рисунок 2 – Примеры различных траекторий распространения ультразвуковых волн:
 а) непосредственное отражение от дефекта; б) отражение от дефекта при однократном отражении от донной поверхности; в) отражение от дефекта при двукратном отражении от донной поверхности

Для проверки эффективности рассмотренного подхода была проведена его экспериментальная верификация. В качестве образца в эксперименте использовался алюминиевый образец толщиной 10 мм, содержащий паз высотой 1 мм, рисунок 3. В экспериментальной проверке использовалась антенная решетка Olympus 5L16-A1, состоящая из 16 элементов с рабочей частотой 5 МГц и шагом 0,6 мм, рисунок 4. АР размещалась на призме, обеспечивающей ввод поперечной ультразвуковой волны под углом 45° . В процессе экспериментальной проверки образец сканировался с шагом 1 мм. Полученные наборы подвергались цифровой когерентной обработке с учетом различных траекторий распространения ультразвуковых в объекте. При этом рассматривались схемы распространения, представленные на рисунке 2. В итоге было получено три изображения дефекта в тестовом образце, для которых осуществлялся синтез с использованием выражения (1). Все полученные результаты представлены на рисунке 5.



Рисунок 3 – Тестовый образец с прямоугольным пазом



Рисунок 4 – АР Olympus 5L16-A1

Для полученных результатов оценивалось отношение сигнал/шум (ОСШ) с использованием следующего выражения:

$$SNR = 20 \cdot \lg \left(\frac{I_1}{I_2} \right), \quad (1)$$

где I_1 – максимальная амплитуда изображения дефекта;

I_2 – максимальная амплитуда изображения, не содержащего дефект.

Результаты оценки ОСШ представлены в таблице 1.

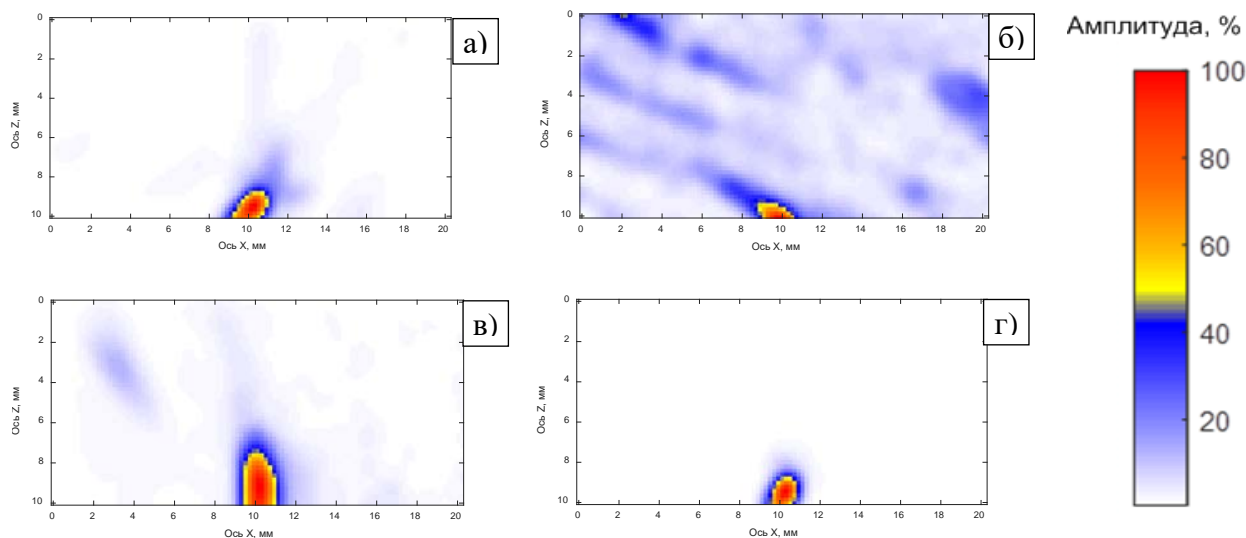


Рисунок 5 – Результаты ультразвукового контроля с применением технологии ЦФА и учетом различных траекторий распространения ультразвуковых волн:

- а) непосредственное отражение от дефекта (изображение 1); б) отражение от дефекта при однократном отражении от донной поверхности (изображение 2); в) отражение от дефекта при двукратном отражении от донной поверхности (изображение 3); г) изображение, полученное путем синтеза изображений а-в (изображение 4)

Таблица 1 – Результаты оценки ОСШ для всех рассмотренных случаев

Изображение	1	2	3	4
ОСШ	44,07	35,47	15,53	87,19

Таким образом, в рамках экспериментальной проверки рассмотренный подход показал свою эффективность. Изображения, полученные с учетом только одной траектории распространения ультразвуковых волн, имели ОСШ не выше 44,07 дБ, в то время как использование синтеза различных изображений обеспечило получение результатов с ОСШ равным 87,19 дБ, что является значительно более высоким значением.

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. Самокрутов А.А. Ультразвуковая томография металлоконструкций методом цифровой фокусировки антенной решетки / Самокрутов А.А., Шевалдыкин В.Г. / Дефектоскопия. – 2011. – №. 1. – С. 21–38.
2. PAUT inspection of complex-shaped composite materials through six DOFs robotic manipulators / Mineo C. et al. //Insight-Non-Destructive Testing and Condition Monitoring. – 2015. – Т. 57. – №. 3. – P. 161–166.
3. Deep learning for ultrasonic crack characterization in NDE / Pyle R. J. et al. //IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2020. –Vol. 68 (5). – P. 1854–1865.

ПРОВЕРКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВМЕСТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗРЕЖЕННЫХ МАТРИЧНЫХ АНТЕННЫХ РЕШЕТОК И ЧАСТОТНЫХ АЛГОРИТМОВ ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ ПРИ КОНТРОЛЕ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ЦИФРОВОЙ ФОКУСИРОВКИ АНТЕННОЙ

Д.О. ДОЛМАТОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: dolmatovdo@tpu.ru

На сегодняшний день технология Цифровой фокусировки антенной (ЦФА, зарубежные аналоги – Total Focusing Method, Sampling Phased Array) находит все большее применение в ультразвуковом неразрушающем контроле металлоконструкций. Использование матричных антенных решеток в рамках технологии ЦФА способно обеспечить получение объемных изображений как в одной позиции, так и при сканировании. Тем не менее, стандартным требованием для антенных решеток при использовании технологии ЦФА является шаг решетки не более половины волны в объекте контроля. В случае матричных антенных решеток это приводит к необходимости использования преобразователей с большим количеством элементов, что затрудняет задачу получения результатов в режиме реального времени и предъявляет высокие требования к применяемым блокам многоканальной электроники.

Для повышения скорости восстановления дефектов при использовании технологии ЦФА и матричной антенной решетки интерес представляет совместное использование различных подходов, которые по отдельности ранее показали свою эффективность. В данной работе рассмотрено использование разреженных матричных антенных решеток вместе вычислительно-эффективными алгоритмами цифровой когерентной обработки с расчетами в частотной области. Под разреженными антенными решетками понимается такой режим работы преобразователя, при котором не каждый элемент принимает участие в зондировании объекта контроля и приеме отраженных сигналов. Таким образом, обеспечивается сокращение объема сигналов, подлежащих обработке при использовании технологии ЦФА. Высокая скорость восстановления изображений при использовании алгоритмов цифровой когерентной обработки с расчетами в частотной области подтверждена сравнительным анализом с алгоритмами расчета во временной области [1].

В рамках данной работы алгоритм с расчетами в частотной области, рассмотренный в [2] был адаптирован для случая восстановления трехмерных изображений и применения разреженных матричных антенных решеток. Это обеспечивается использованием алгоритма неэквидистантного быстрого преобразования Фурье, который учитывает расположение элементов матричной антенной решетки с непостоянным шагом.

Эффективность совместного использования разреженных антенных решеток и частотного алгоритма цифровой когерентной обработки сигналов проверялась экспериментально. При проведении экспериментов использовалась матричная антенная решетка Doppler 5M8×8BP1.0, рисунок 1. Параметры преобразователя представлены в таблице 1.



Рисунок 1 – Матричная антенная решетка Doppler 5M8×8BP1.0

Таблица 1 – Основные параметры матричной антенной решетки Doppler 5M8×8BP1.0

Параметр	Значение
Количество элементов в AP	8x8
Рабочая частота элементов AP	5 МГц
Шаг AP	1 мм
Размер одного элемента AP, мм	0.8x0.8

Регистрация ультразвуковых сигналов осуществлялась с использованием блока многоканальной электроники Optus (I-Deal Technologies GmbH, рисунок 2).



Рисунок 2 – Электронный блок OPTUS

В качестве объекта контроля использовался участок стального тестового образца толщиной 30 мм, содержащий плоскодонное отверстие диаметром 2 мм, которое было засверлено на глубину 20 мм.

При проведении экспериментальной верификации рассматривалась разреженная матричная конфигурация из 32 элементов, определенная произвольным образом. Расположение активных элементов в преобразователе представлено на рисунке 3.



Рисунок 3 – Рассмотренная конфигурация разреженной матричной антенной решетки

При проведении экспериментальной проверки регистрация отраженных эхо-сигналов проводилась только активными элементами конфигурации и состояла из нескольких этапов. На каждом этапе один из элементов зондировал объект контроля, в то время как все элементы преобразователя принимали отраженные сигналы. Количество этапов соответствовало количеству активных элементов. Полученный набор сигналов подвергался обработке с использованием алгоритма на основе неэквидистантного быстрого преобразования Фурье. Для оценки полученных результатов проводился сравнительный анализ с результатами, полученными при использовании такой же конфигурации разреженной решетки и использованием временного алгоритма, адаптация которого при использовании разреженных антенных решеток не вызывает сложностей. При этом использовались одинаковые параметры восстановления изображения (размеры изображения и разрешения по трем осям). Временной

и частотный алгоритм цифровой когерентной обработки наборов сигналов разреженных антенных решеток были реализованы с использованием программного пакета Matlab.

В обоих случаях результатом обработки служили трехмерные изображения дефектов, двумерные проекции которых на плоскость перпендикулярную распространению ультразвуковых волн (плоскость XY) представлены на рисунке 4.

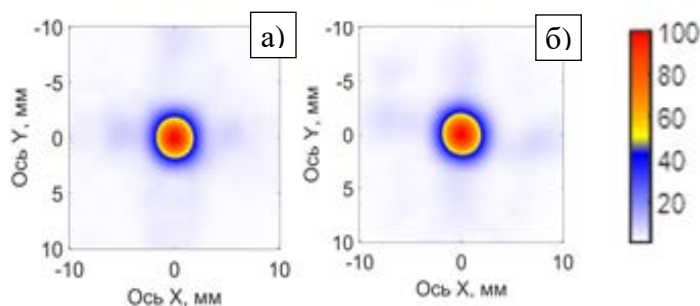


Рисунок 4 – Изображения, полученные с использованием двух подходов:
а – частотный алгоритм; б – временной алгоритм

Оценивалось отношение сигнал/шум и время, затраченное на восстановление результатов, полученных с использованием двух подходов. Для оценки ОСШ использовалось выражение:

$$SNR = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{I_1}{I_2} \right), \quad (1)$$

где I_1 – максимальная амплитуда вокселя, содержащего дефект на восстановленном изображении

I_2 – максимальная амплитуда вокселя в области изображения, где дефект отсутствует.

Результаты сравнительного анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты сравнительного анализа

	ОСШ, дБ	Время восстановления, с
Частотный алгоритм	23,12	0,49
Временной алгоритм	21,91	0,61

Таким образом, применение разреженных матричных решеток совместно с алгоритмами цифровой когерентной обработки с расчетами в частотной области показало свою эффективность. Указанный подход обеспечил скорость восстановления изображения дефекта на 31,1% выше относительно использования временного алгоритма. При этом для полученных результатов получено сходное значение ОСШ (разница 1,2 дБ).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00244, <http://rscf.ru/project/22-79-00244/>

Список литературы

1. Marmonier M., Robert S., Laurent J., Prada C. Real-time 3D imaging with Fourier-domain algorithms and matrix arrays applied to non-destructive testing // Ultrasonics.– 2022. – Vol. 124, article number: 106708.
2. Hunter A.J., Drinkwater B.W., Wilcox P.D. The wavenumber algorithm for full-matrix imaging using an ultrasonic array //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. 2008. – V. 55, № 11.– P. 2450–2462.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛОКОМПОЗИТНЫХ ВОДОРОДНЫХ БАЛЛОНОВ НА ЭТАПЕ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Д.О. ДОЛМАТОВ, Н.И. ЕРМОШИН, В.Ю. ЖВЫРЬЛЯ, Е.Б. КАШКАРОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: dolmatovdo@tpu.ru

Водородная энергетика характеризуется экологической чистотой, гибкостью и эффективностью преобразования энергии [1]. Вне зависимости от области применения водородной энергетике, обеспечение безопасности при хранении водорода является актуальной проблемой. В этой связи интерес представляет использование баллонов III типа, состоящих из алюминиевого лайнера и армирующей композитной обмотки из углеволокна. Подобные баллоны имеют повышенный диапазон рабочих давлений в сочетании с меньшей массой по сравнению с металлическими баллонами

Характерными дефектами композитной обмотки являются расслоения, отслоения, рыхлоты, трещины [2]. Использование широко применяемых на сегодняшний день гидравлических испытаний предоставляет ограниченный объем информации о дефектности композитной обмотки баллона. Поэтому актуальным вопросом является их замена на методы неразрушающего контроля. В этой связи, интерес представляют акустические методы контроля, которые имеют высокую чувствительность к внутренним дефектам. Кроме того, при использовании эхо-метода и зеркально-теневого метода контроль возможен при одностороннем доступе к объекту.

Особенностью металлокомпозитных баллонов является малая толщина стенок, что снижает влияние фактора высокого затухания акустических волн в композитной обмотке. Следовательно, представляется возможным использовать ультразвуковые (УЗ) волны высокой частоты и тем самым получать высокую фронтальную разрешающую способность контроля и чувствительность к мелким дефектам.

В данной работе экспериментально проверена возможность использования эхо-метода и эхо-теневого методов акустического контроля для дефектоскопии металлокомпозитных баллонов III типа. В качестве объекта исследования рассматривался фрагмент металлокомпозитного баллона III типа производства Liaoning Alsafe Technonolgy Co., Ltd, рисунок 1. Радиус кривизны баллона составлял 108,4 мм, толщина алюминиевого лайнера составляла 1,2 мм, а толщина объекта композитной обмотки была равна 2,4 мм. В образце было изготовлено по два плоскодонных отверстия диаметром 10 и 6 мм, просверленных в алюминиевом лайнере и композитной обмотке.

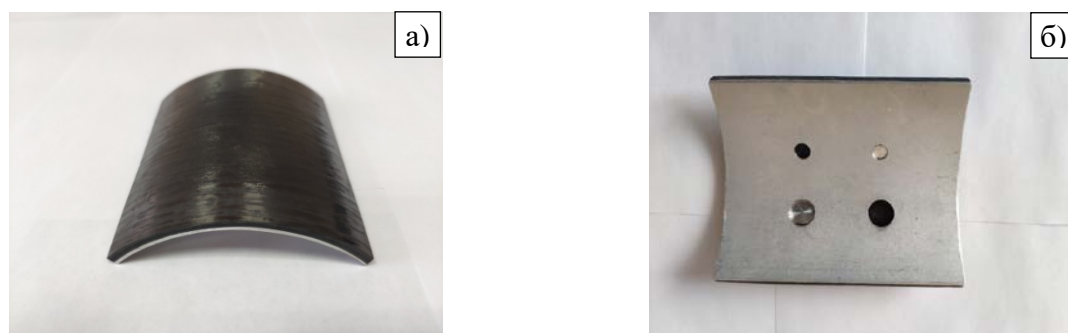


Рисунок 1 – Фрагмент металлокомпозитного баллона III типа:
а) вид сверху; б) вид снизу

Контроль данных образцов проводился на роботизированной установке ультразвукового неразрушающего контроля, рисунок 2. Основой установки является блок ультразвуковой электроники OPTUS.



Рисунок 2 – Система роботизированного ультразвукового контроля:
1) роботизированный манипулятор; 2) иммерсионная ванна; 3) шкаф управления

Для сканирования тестовых образцов применялся преобразователь OLYMPUS V319-SU частотой 15 МГц и размером пьезоэлемента 13 мм, выбранный на основании анализа акустических свойств контролируемого объекта. Сканирование объекта контроля осуществлялось с шагом 1 мм. Во всех точках траектории сканирования преобразователь позиционировался таким образом, чтобы обеспечивать ввод ультразвуковых волн в объект контроля по нормали к поверхности образца.

Результатом сканирования образцов являлись наборы эхо-сигналов с координатами, в которых они были получены. Эти данные позволяют сформировать результаты контроля в форме изображений дефектов. На рисунке 3 представлены результаты в форме изображения дефектов, находящихся в композитной обмотке образца.

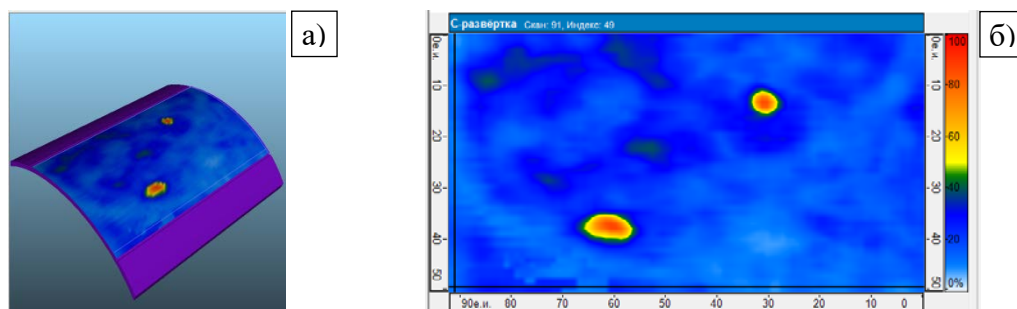


Рисунок 3 – Результаты контроля образца №1 (эхо-метод ультразвукового контроля):
а) трехмерное представление результата;
б) представление результата контроля в форме С-скана

Контроль с применением эхо-метода ультразвуковой дефектоскопии алюминиевого лайнера затруднен в связи с его малой толщиной. В этой связи эхо-метод ультразвукового неразрушающего контроля может быть использован совместно с зеркально-теневым методом ультразвуковой дефектоскопии, который основан на анализе амплитуды эхо-сигналов, отраженных от донной поверхности. На рисунке 4 представлены результаты контроля при использовании эхо-теневого метода.

В таблице 1 представлены полученные результаты для образца №1.

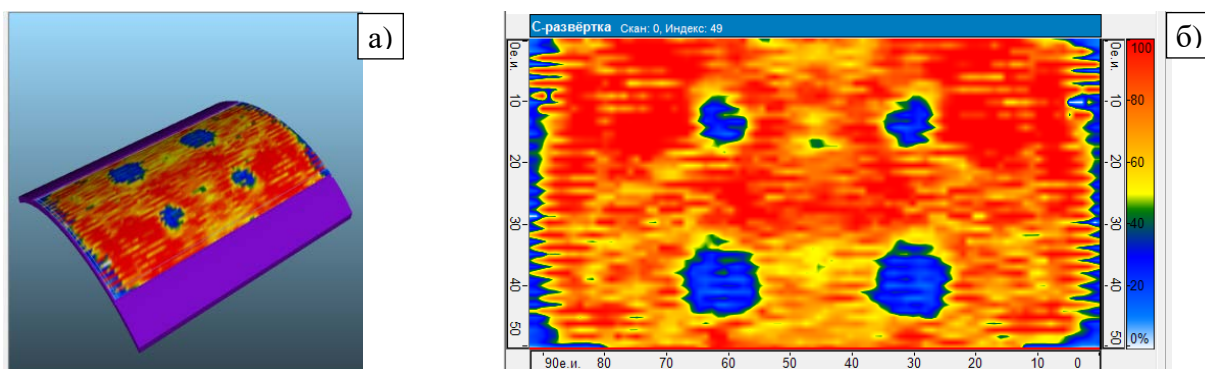


Рисунок 4 – Результаты контроля образца (зеркально-теневого метода контроля):

а – трехмерное представление результата;

б – представление результата контроля в форме С-скана

Таблица 1 – Результаты для образца №1

№ дефекта	Диаметр дефекта, мм	Расположение дефекта	Используемый преобразователь	Метод УЗ контроля	Результат
1	10	В обмотке	15 МГц, нефокусированный	Эхо-метод Зеркально-теневого	Дефект выявлен
2	6	В обмотке	15 МГц, нефокусированный	Эхо-метод Зеркально-теневого	Дефект выявлен
3	6	В лейнере	15 МГц, нефокусированный	Зеркально-теневого	Дефект выявлен
4	10	В лейнере	15 МГц, нефокусированный	Зеркально-теневого	Дефект выявлен

Таким образом, роботизированный ультразвуковой контроль позволил выявить дефекты всех размеров в композитной обмотке и лейнере фрагмента водородного баллона III типа. Полученные результаты демонстрируют применимость автоматизированного эхо-метода ультразвукового неразрушающего контроля с применением акустических волн высокой частоты для контроля композитной обмотки водородного баллона III типа. Для решения задачи автоматизированного контроля указанных объектов могут быть разработаны и использованы недорогие для изготовления системы автоматизированного контроля, обеспечивающие требуемое позиционирование преобразователя относительно поверхности баллона в процессе проведения сканирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания "Наука", проект FSWW-2021-0017.

Список литературы

1. Проблемы аккумулирования и хранения водорода / Фатеев В.Н. и др. // *Кимья Problemleri*. – 2018. – № 4 (16). – С. 453–483.
2. Воробей В.В., Маркин В.Б. Контроль качества изготовления и технология ремонта композитных конструкций – Новосибирск: Наука, 2006. – 189 с.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА 1575 ПРИ МАЛОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ

М.Р. ГАЗИЗОВ¹, И.С. ЗУЙКО, М.Ю. ГАЗИЗОВА, Р.О. КАЙБЫШЕВ

Белгородский государственный национальный исследовательский университет (БелГУ)

E-mail: gazizov@bsu.edu.ru

Термически неупрочняемый алюминиевые сплавы, принадлежащие системе легирования Al-Mg-Sc, используются для производства высоконагруженных сварных облегченных конструкций скоростных судов и экранопланов из-за их привлекательного сочетания высокой прочности и превосходной коррозионной стойкости [1, 2]. Известно, что Al-Mg-Sc сплавы обладают низкой усталостными характеристиками [1]. Изменения их механического поведения при статическом и усталостном нагружениях часто не коррелируют после различных режимов обработок. Целью данной работы является установить параметры механического поведения сплава при циклическом нагружении для Al-Mg-Sc-Zr сплава в крупнозернистом состоянии.

Химический состав сплава Al-6,0Mg-0,35Mn-0,2Sc-0,08Zr-0,07Cr (масс. %). Сплав был получен полунепрерывным литьем, гомогенизирован при 360 °С в течении 12 часов с охлаждением с печью. Полученные заготовки подвергли стабилизирующему отжигу при 100 °С в течении 20 часов, из которых далее были вырезаны цилиндрические образцы с размером рабочей части Ø5 мм×12,5 мм. Испытания на растяжение проводили при начальной скорости деформирования $9,5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для определения предела текучести ($\sigma_{0,2}$), временного предела прочности (σ_B) и удлинения до разрушения (δ). Испытания на малоцикловую усталость проводили с частотой $0,5 \text{ с}^{-1}$ по симметричной схеме нагружения растяжением-сжатием с постоянной общей амплитудой деформации $\varepsilon_{ac} = \pm 0,45 \% \dots \pm 1,0 \%$. Анализ микроструктуры проводили методом EBSD анализа с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600FEG. Тонкую структура сплава исследовали на сканирующем просвечивающем электронном микроскопе (СПЭМ) JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Детали исследования микроструктуры приведены в [1].

Результаты анализа микроструктуры сплава представлены на рисунке 1. Как видно, исследуемый сплав имеет однородную крупнозернистую структуру со средним размером кристаллитов $\sim 35 \text{ мкм}$, углом разориентировки границ зерен $\sim 36^\circ$ и долей высокоугловых границ $\sim 81 \%$, рисунок 1 а. В теле зерен и по границам присутствуют грубые частицы размером до 300 нм. Данные грубые частицы были идентифицированы, как Al_6Mn -фаза, рисунок 1 б. В теле зерен также обнаружены дисперсные частицы $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ размером около 50 нм и когерентными межфазными границами, рисунок 1 в. Эти частицы образуются в результате распада при гомогенизации пересыщенного твердого раствора скандия и циркония, сформировавшегося при быстром охлаждении в процессе полунепрерывного литья [1]. В целом, в структуре также присутствуют дислокации и малоугловые границы – МУГ, рисунок 1 в.

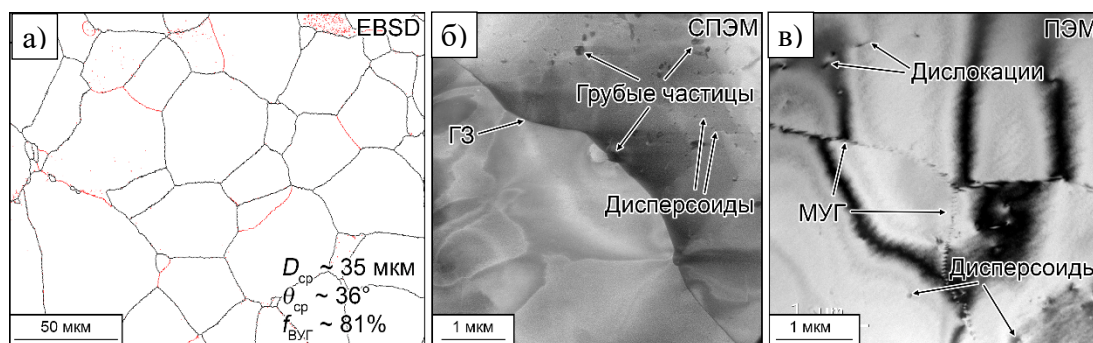


Рисунок 1 – Микроструктура сплава после гомогенизации и стабилизирующего отжига: а) анализ EBSD; б) сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ); в) ПЭМ

Изменение амплитудных напряжений при циклическом нагружении в зависимости от количества циклов нагружения для исследуемого сплава представлено на рисунке 2 а. Как видно, на всем интервале нагружения сплав происходит циклическое упрочнение так, что перед разрушением при $\varepsilon_{ac} = 1,0\%$ σ_a достигает ~ 375 МПа, что соизмеримо с σ_B . В дополнение, петли гистерезиса на всем интервале циклического нагружения имели близкую к симметричной форму (не приведены), что свидетельствовало об изотропной реакции сплава как при растяжении, так и сжатии [3]. Отметим, что сплав в целом проявляет традиционный для металлических материалов циклический отклик - увеличение амплитуды напряжений, вызванное увеличением амплитуды суммарной деформации, приводит к снижению усталостной долговечности [3]. Соответственно, усталостная долговечность сплава можно описать соотношением Басквина-Мэнсона-Коффина [3]

$$\varepsilon_{ac} = \varepsilon_{ae} + \varepsilon_{ap} = \frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b + \varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (1)$$

где ε_{ae} и ε_{ap} – амплитуды упругой и пластической деформаций, σ'_f/E – коэффициент усталостной прочности, нормированный на модуль Юнга (E), b – показатель усталостной прочности, ε'_f – коэффициент циклической пластичности, c – показатель циклической пластичности, N_f – количество циклов нагружения до разрушения, рисунок 2 б. Следует отметить, что анализ петель гистерезиса нагружения, проведенный при $N_f/2$, показал, что при амплитудах полной деформаций более $\sim 1,0\%$ пластическая деформация преобладает над упругой. При этом количество циклов нагружения до разрушения не превышает $N_f \sim 35$, рисунок 2 б. В целом исследуемый Al-Mg-Sc-Zr сплав в крупнозернистом состоянии демонстрирует низкую стойкость к усталостному разрушению по сравнению с Al-Cu сплавами [3].

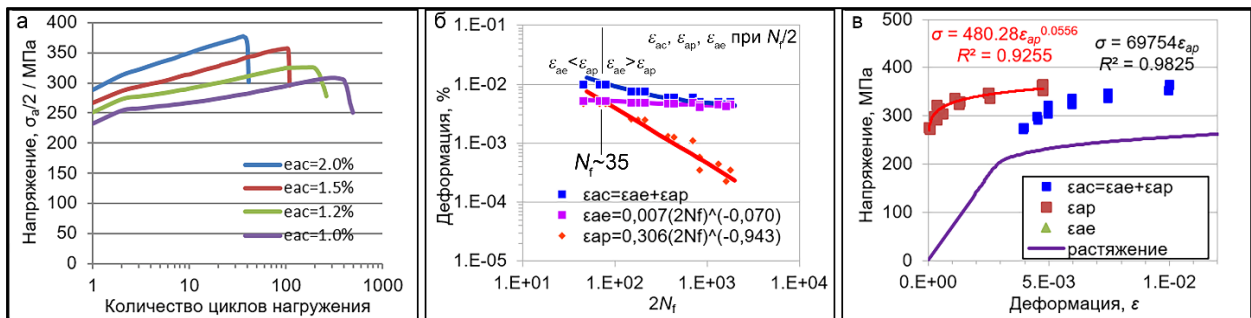


Рисунок 2 – Изменение амплитудных напряжений (σ_a) в зависимости от количества циклов нагружения (а); графическая интерпретация соотношения Басквина-Мэнсона-Коффина (б) и уравнений Рамберга-Осгуда (в). N_f – количество циклов нагружения до разрушения

Механическое поведение сплава при циклическом нагружении можно описать уравнением Рамберга и Осгуда [3] как

$$\varepsilon_{ac} = \varepsilon_{ae} + \varepsilon_{ap} = \frac{\sigma_a}{E} + \left(\frac{\sigma_a}{K'} \right)^{\frac{1}{n'}} \quad (2)$$

где K' - коэффициент циклической прочности, n' - показатель циклического деформационного упрочнения, рисунок 2в. Все параметры механического поведения при циклическом нагружении обобщены для сплава в таблице 1. Следует отметить, что кривая механического поведения для сплава при циклическом нагружении расположена выше, чем при статическом растяжении. Данный факт обусловлен тем, что анализ данных зависимостей проводили по петлям гистерезиса при $N_f/2$, т.е. после значительного циклического упрочнения на начальных этапах нагружения.

Таблица 1 – Прочность на растяжение и параметры механического поведения при циклическом нагружении

Сплав	$\sigma_{0,2}$ [МПа]	σ_B [МПа]	δ [%]	σ'_f/E	b	ε'_f	c	K' [МПа]	n'
Al-Mg-Sc	235±5	385±5	17±2	0,007	-0,070	0,306	-0,943	480	0,056

Таким образом, в исходном крупнозернистом состоянии Al-Mg-Sc-Zr сплав демонстрирует довольно низкое сопротивление циклическому нагружению. Исходя из литературных данных [1] необходимо провести обработку сплава с использованием больших и интенсивных пластических деформаций с целью получить мелкозернистую структуру с повышенной плотностью дефектов – дислокаций, которые должны улучшить механическое поведение при циклическом нагружении и обеспечить приемлемый уровень усталостной долговечности.

Работа выполнена при поддержке государственного задания FZWG-2023-0005 «Природа влияния холодной пластической деформации на фазовые превращения и свойства алюминиевых сплавов» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ».

Список литературы

1. Zhemchuzhnikova D.A., Petrov A.P., Ereemeev N.V., Ereemeev V.V., Kaibyshev R.O. Crack resistance of an alloy of the Al–Cu–Mg–Ag system // Metal Science and Heat Treatment. – 2016. – № 58. – P. 142–146.
2. Shvechkov E.I., Filatov Y.A., Zakharov V.V. Mechanical and Life Properties of Sheets from Alloys of the Al–Mg–Sc System // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – № 59. – P. 454–462.
3. Газизов М.Р., Кайбышев Р.О. Кинетика и механизм разрушения при циклическом нагружении Al–Cu–Mg–Ag сплава // Физика Металлов и Металловедение. – 2016. – № 117. – P. 748–757.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

П.В. ИСХАКОВА, С.В. КОЛОСОВ, С.А. БАРАННИКОВА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: iskhakova.polina@gmail.com

Исследования пластичности металлов и сплавов, выполненные в предыдущие годы [1, 2], показали, что наиболее важной чертой процессов пластического течения является их склонность к протеканию локализованным образом. Установлено, что на любой стадии процесса формоизменения в материале формируется специфическая картина распределения очагов локализации – паттерн локализованного пластического течения. Форма таких паттернов определяется действующим в материале законом деформационного упрочнения. Была высказана гипотеза о том, что наблюдаемые паттерны локализации могут быть использованы в качестве информативного признака при прогнозировании запаса пластичности. Эта идея становится еще более привлекательной, если принять во внимание, что при пластической деформации меняются многие важные свойства деформируемой среды, в частности, акустические.

Настоящая работа посвящена исследованию распределений локальных деформаций на параболической стадии деформационного упрочнения алюминиевого сплава в широком температурном интервале. Механические испытания на одноосное растяжение проводились на плоских образцах сплава А5М (содержание Al – не менее 99,5 масс. %) с размером зерна ~10,5 мкм в форме двойной лопатки с размерами 40x5x2 мм при постоянной скорости движения подвижного захвата испытательной машины «Instron-1185» 0,2 мм/мин. Температуру поддерживали постоянной с помощью непрерывной подачи паров подогреваемого азота из сосуда Дьюара в рабочую камеру с прозрачным окном для наблюдений внутри которой находился образец и массивные захваты испытательной машины, и измеряли с помощью термопары хромелю-алюмель, находящейся внутри рабочей камеры в контакте с образцом. Скорость подачи паров азота задавали при помощи нагревательного элемента, смонтированного внутри сосуда Дьюара. Температуру выше комнатной поддерживали постоянной в течение всего эксперимента путем подачи горячего воздуха на образец и массивные захваты испытательной машины, находящиеся внутри рабочей камеры, и измеряли с помощью термопары хромелю-алюмель, находящейся внутри рабочей камеры в контакте с образцом.

Результаты механических испытаний показали, что с увеличением температуры предел текучести и прочности уменьшается, а пластичность увеличивается, рисунок 1. Для выделения стадий деформационного упрочнения, имеющих разный показатель параболичности n , деформационные кривые анализировали в истинных координатах s - e . Установлено, что деформационные кривые исследуемого сплава при различных температурах относятся к диаграммам параболического типа. На деформационных кривых выделяются упругая стадия и стадия параболического деформационного упрочнения. Стадии пластического течения в виде площадки текучести и стадии линейного деформационного упрочнения не реализуются в исследуемом температурном интервале. В логарифмических истинных координатах деформационная кривая разбивается на ряд отрезков с дискретно изменяющимся показателем параболичности n . Для анализа были взяты участки с одним и тем же показателем параболичности $n = 0,5$. Анализ очагов пластической деформации методом спекл-фотографии [1] и изменения их положения с течением времени проводили при общей деформации соответствующей участкам деформационной кривой с показателем параболичности $n = 0,5$. Пример такого распределения локальных удлинений показан на рисунке 2 в виде набора полутоновых картин, где ось абсцисс соответствует длине рабочей части образца, ось

ординат – ширине рабочей части, шкала градации серого – степени локальной деформации. Разница между двумя соседними картинами соответствует 100 мкм перемещения подвижного захвата испытательной машины (0,25 % деформации).

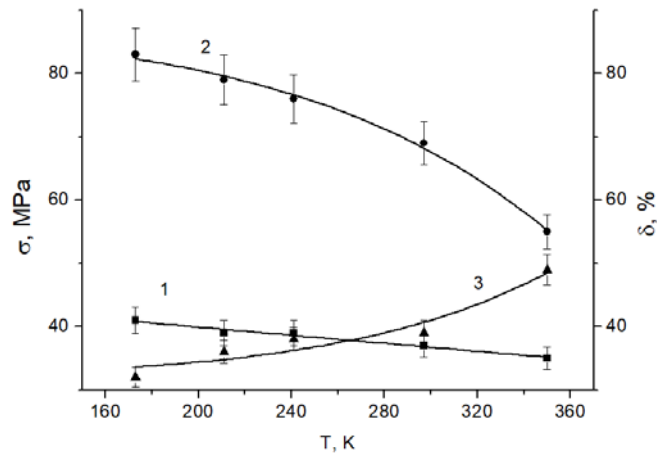


Рисунок 1 - Температурные зависимости механических свойств алюминия:
1 – предел текучести; 2 – предел прочности; 3 – относительное удлинение до разрыва

Для вычисления пространственного периода локализации деформации использовали хронограммы $X-t$, где X – координата очага локальной деформации, t – время. Типичная картина локализации деформации для параболической стадии пластического течения представляет собой стационарную систему эквидистантных очагов локализации, когда с течением времени положение очага локализованной деформации не меняется во времени (или слабо меняется во времени), при этом расстояние между очагами неизменно. Пример $X-t$ диаграммы для исследуемого температурного интервала представлен на рисунке 3.

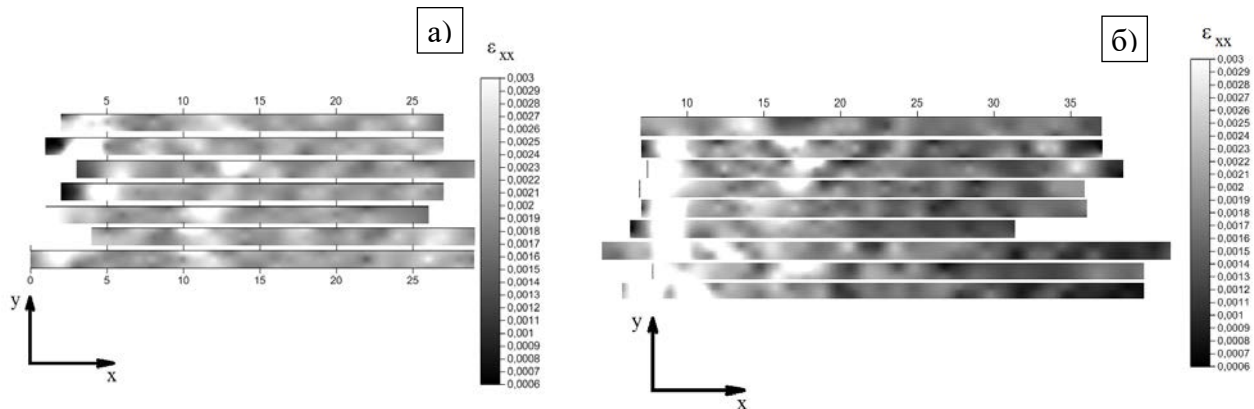


Рисунок 2 – Полутоновые картины распределения очагов локализации (паттерны) с течением времени (движение подвижного захвата испытательной машины) исследуемого сплава А5М при $T = 297\text{K}$ (а) и $T = 173\text{K}$ (б)

Пространственный период локализации λ оценивали как среднее расстояние между соседними очагами локализации по $X-t$ диаграммам на протяжении всей стадии пластического течения с показателем параболичности $n = 0,5$.

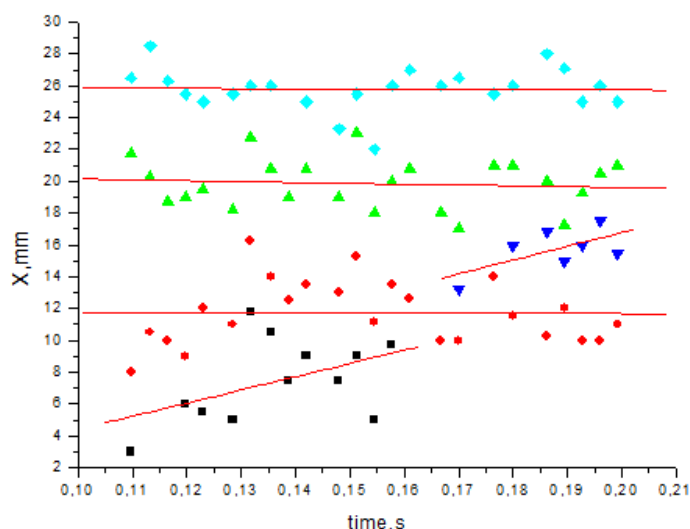


Рисунок 3 – Полутоновые картины распределения очагов локализации (паттерны) с течением времени (движение подвижного захвата испытательной машины) исследуемого сплава А5М при $T = 297\text{K}$

Таким образом, в настоящей работе методом спекл-фотографии визуализирована кинетика очагов локализации пластической деформации от предела текучести до формирования шейки в широком температурном интервале поликристаллического алюминия.

1. Установлены температурные зависимости механических характеристик и параметров локализации пластической деформации в сплаве А5М. С ростом температуры увеличивается пластичность и уменьшается прочность.

2. Изучено распределение локальных деформаций ϵ_{xx} по рабочей части образца А1 в зависимости от температуры. Показано, что распределение ϵ_{xx} становится менее однородным тем сильнее, чем ниже температура и чем больше общая деформация. Установлена температурная зависимость пространственного периода локализации деформации.

3. С ростом температуры увеличивается пластичность и уменьшается пространственный период локализации пластической деформации на фоне увеличения числа очагов локализации. Показано, что равномерная деформация характеризует степень однородности распределения локальных удлинений.

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

Список литературы

1. Зуев Л.Б., Лунев А.Г., Баранникова С.А., Стаскевич О.С. Локализация пластической деформации и упрочнение деформируемой среды // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – № 7. – С. 2–10.
2. Третьякова Т.В., Вильдеман В.Э. Пространственно-временная неоднородность процессов неупругого деформирования металлов. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. – 120 с.

К РАСЧЕТУ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ «КОСТЬ – ИМПЛАНТАТ»

В.В. КИМ, И.Ю. СМОЛИН, А. С. БУЯКОВ

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: valeriakim@ispms.ru

Имплантация является эффективным методом восстановления функциональности и эстетики челюстно-лицевой области. При этом важную роль в успехе процедуры играет соответствие формы имплантата антропометрическим особенностям пациента. Выбор имплантата должен осуществляться с учетом биомеханических свойств материала [1, 2], индивидуальных особенностей и требований к эстетическому восстановлению. Важным этапом в разработке индивидуальных биокерамических эндопротезов для челюстно-лицевой хирургии является расчет напряженно-деформированного состояния самих протезов и окружающих костных тканей.

Таким образом целью данной работы является трехмерное моделирование [3] напряженно-деформированного состояния системы «кость-имплантат» в челюстно-лицевой области на основе антропометрических данных пациента.

Важным этапом моделирования является подготовка 3D моделей кости и имплантата к проведению расчета. Для учета индивидуальных особенностей пациента 3D моделирование производилось в соответствии с данными КТ пациента, вследствие чего полученные модели имеют сложную конфигурацию и могут содержать дефекты. Главной сложностью процесса был перевод моделей из формата STL в твердотельный формат STEP, дальнейшее разбиение моделей на конечные элементы и создание расчетной сетки. По причине сложной геометрии моделей в качестве формы конечного элемента был выбран тетраэдр.

На первом этапе моделирования был использован фрагмент кости, примыкающий к латеральной части имплантата. Количество элементов было подобрано на основании анализа сеточной сходимости, для кости расчетная сетка содержала 91855 элементов, для имплантата – 145413 элементов.

На втором этапе была выбрана половина лицевой кости, количество элементов в кости составило 565729, в имплантате – 145413 элементов.

Имплантат и кость были расположены так, как они были бы расположены при эндопротезировании и показаны на рисунке 1.

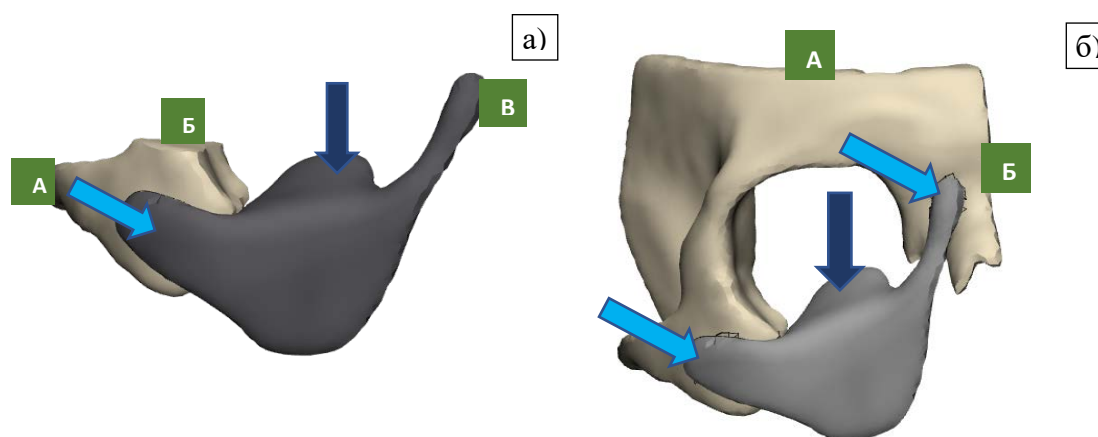


Рисунок 1 – Закрепления и нагрузки в системе «кость – имплантат»:

а) первый этап моделирования, б) второй этап моделирования

Имплантат изображен на рисунке 1 темно-серым цветом, кость – светло-серым цветом. Система была закреплена в местах соединения с другими костями и на рисунке 1 места закрепления указаны буквами в зеленых квадратах. Также к имплантату была приложена

нагрузка, которая на рисунке обозначена стрелками голубого и синего цвета. Нагрузка, приложенная к имплантату, указанная стрелкой голубого цвета, соответствует давлению на имплантат винта в месте крепления и принята равной 5 кПа. Нагрузка, указанная синим цветом, соответствует давлению глаза на орбитальный участок скуловой кости, и была принята равной 80 Па.

Моделирование было выполнено с помощью метода конечных элементов в программном комплексе ABAQUS.

Задача была решена в рамках линейной теории упругости, поэтому для проведения расчетов были необходимы только модуль Юнга и коэффициент Пуассона костной ткани и материала имплантата. Значения этих характеристик были взяты из литературных источников [4, 5] и приведены в таблице 1. При задании механических свойств участка кости учитывались характеристики компактной ткани.

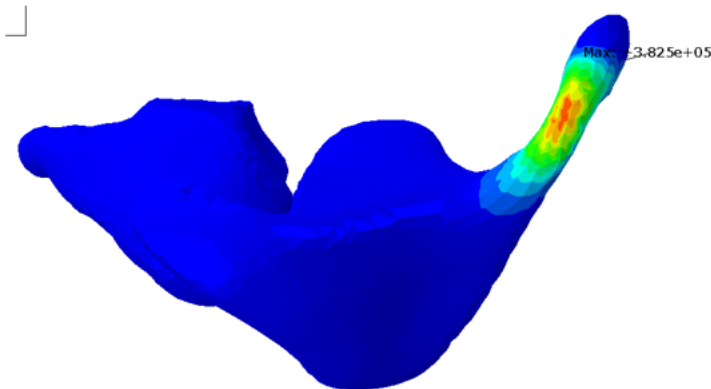
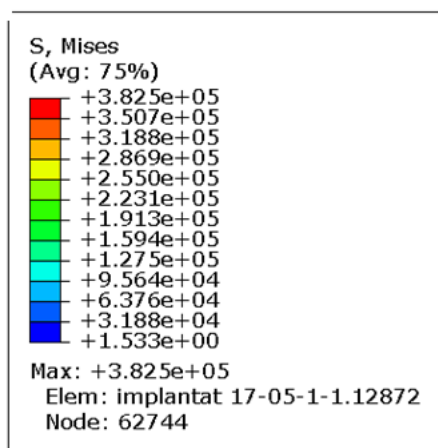
Таблица 1 – Механические свойства кости и керамического имплантата

Название	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона
Костная ткань	7	0,28
Керамика (ZrO ₂ --Al ₂ O ₃)	674	0,25

На рисунке 2 приведены результаты расчета напряженно-деформированного состояния системы «кость – имплантат» в случае статического нагружения. Анализ распределения интенсивности напряжений показывает, что увеличение напряжений отмечается в месте крепления.

На рисунке 2а точка максимума лежит на периферии области закрепления, на рисунке 2б точка максимума соответствует точке приложения нагрузки, что говорит об адекватности полученных результатов.

а)



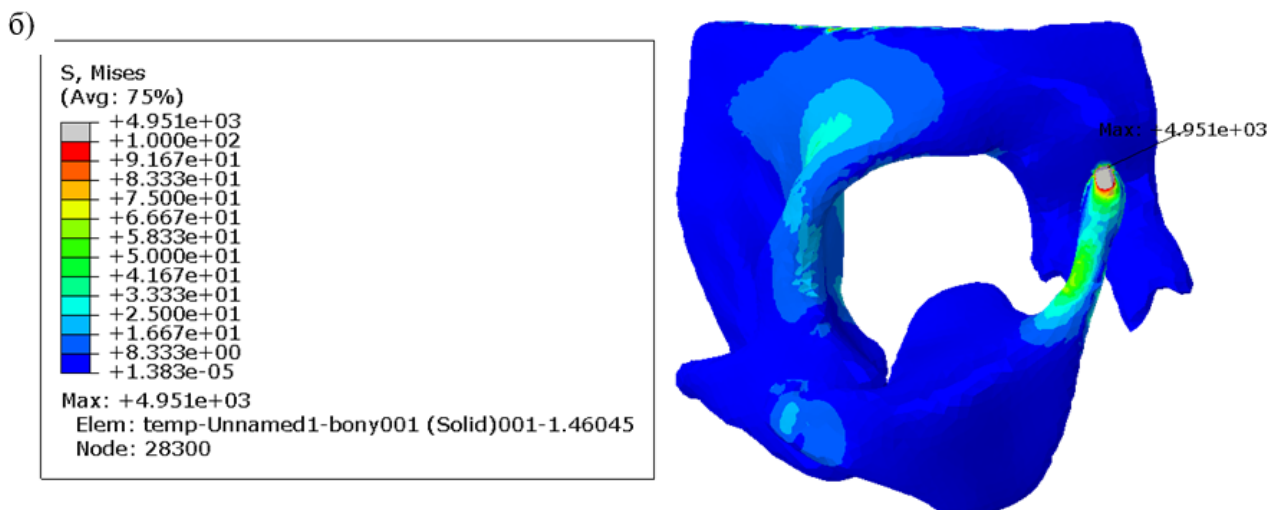


Рисунок 2 – Распределение интенсивности напряжения (Па)
в системе «кость – имплантат»:

а) на первом этапе моделирования, б) на втором этапе моделирования

Полученные в результате исследования напряженно-деформированного состояния системы «кость-имплантат» данные расчетов могут быть использованы при проектировании подобных имплантатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.

Список литературы

1. Kolmakova T.V., Buyakova S.P., Kulkov S.N. Researches of mechanical behavior of bone tissues for development and selection of individual ceramic implants // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 123. – P. 012005. – DOI 10.1088/1757-899X/123/1/012005.
2. Механические свойства керамического композита с бинепрерывной структурой / М.Д. Кормашова, А.С. Буяков, В.Ф. Войцик [и др.] // Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения»: Сборник научных трудов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. – С. 133–134.
3. Трехмерное моделирование с использованием 3D-печати при реконструктивных операциях на нижней челюсти / Ю.Ю. Диков, В. Соболевский, М. Кропотов, В.Ю. Ивашков // Саркомы костей, мягких тканей и опухоли кожи. – 2015. – № 1. – С. 50– 54.
4. Колмакова Т.В. Исследование деформационного поведения фрагмента кости при осевом сжатии, содержащего компактный и губчатый слои разной плотности // Компьютерные исследования и моделирование. – 2013. – Т. 5, № 3. – С. 433–441.
5. Чайковская Т.В., Марченко Е.С. Исследование напряженно-деформированного состояния кости средней фаланги указательного пальца руки человека при изменении плотности губчатой костной ткани // Фундаментальные основы механики. – 2022. – № 10. – С. 119–122. – DOI 10.26160/2542-0127-2022-10-119-122.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ УКЛАДКИ СЛОЕВ НА УДАРНУЮ ПРОЧНОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ

А.А. КОНОНОВА, М.В. БУРКОВ, А.В. ЕРЕМИН

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: kononova_aa@ispms.ru

Полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в конструкциях авиационной и космической техники, что обусловлено их высокими прочностными характеристиками [1]. Однако по сравнению с традиционными металлическими конструкциями в слоистых композитах при ударной нагрузке (попадание камней, града, столкновение с птицами, ремонтных работах и т.д.) могут возникать едва заметные повреждения, которые могут значительно снижать конструкционные характеристики и срок службы конструкции [2, 3]. Разработка надежных компьютерных моделей на основе данных натурных экспериментов является одним из эффективных способов изучения механики повреждений, понимания принципов, лежащих в основе различных методов испытаний. Целью данной работы является исследование низкоскоростного ударного поведения углепластиков с различными последовательностями укладками слоев с помощью компьютерного моделирования и натурального эксперимента.

Композитные пластины размерами 100x150x4,4мм формовались из термопластичного препрега Toray Cetex TC1200 методом горячего прессования. Образцы изготавливались со следующими укладками: $[-45/0/45/90]_{4s}$, $[-45/45/0/90]_{4s}$, $[0/-45/90/45]_{4s}$, $[0/90/-45/45]_{4s}$, $[(-45/45)_2(0/90)_2]_{2s}$, $[(0/90)_2(-45/45)_2]_{2s}$. Испытания на удар падающим грузом и сжатие после удара для определения остаточной прочности проводились в соответствии со стандартами ASTM D7136, рисунок 1 а, и D7137, рисунок 1 б, и моделировались МКЭ с помощью ABAQUS. Энергия удара 30 Дж, масса ударника 5,36 кг.

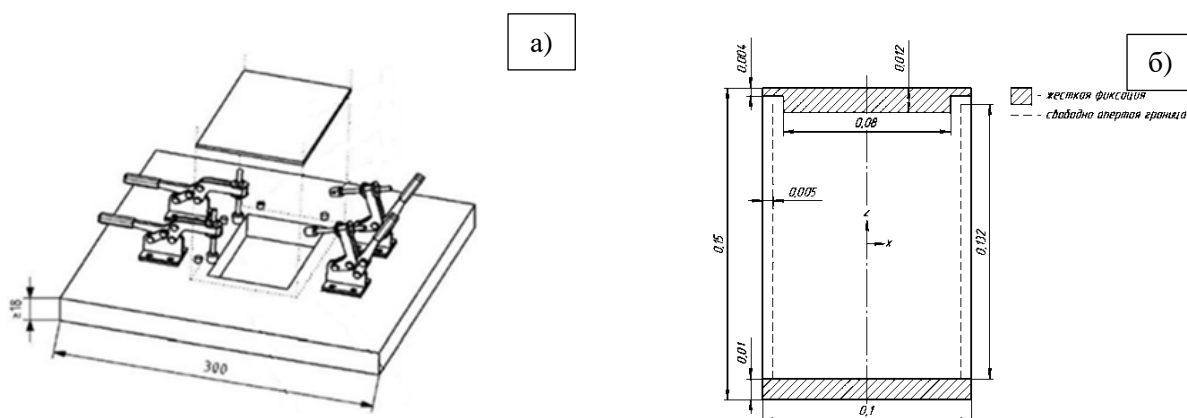


Рисунок 1 – Схема закрепления образца для испытаний по стандарту:

а) ASTM D 7136; б) ASTM D 7137

Композитная пластина и ударник моделируются с помощью ABAQUS/Explicit, как трехмерные деформируемые оболочечные и трехмерные жесткие элементы (дискретно жесткие) соответственно. Модель является полномасштабной, для моделирования разрушения используется критерий Хашина, включающий четыре различных способа разрушения материала с учетом энергий. Между композитной пластиной и ударником назначался жесткий контакт с коэффициентом трения равным 0,3. Взаимодействие слоев описывалось когезионным поведением со следующими параметрами инициации повреждения, его распространения и стабилизации: энергии разрушения $G_{IC} = 1,6$ кДж/м² и $G_{IIC} = 2,3$ кДж/м²; закон линейной деградации, основанный на законе смешанного режима критерия Бензегга-Кенана = 1,5; компоненты жесткости при сдвиге $K_{ss} = 10^8$ и $K_{tt} = 5 \cdot 10^7$; коэффициент

вязкости 0,007. Моделирование проводилось в три шага с использованием функции импорта модели и массового масштабирования 10^{-8} : 1) ударное испытание; 2) стабилизационный шаг – для снижения кинетической энергии (вибрации) в образце после удара, при этом ударный элемент и связанная с ним опорная система были исключены из моделирования, а также были добавлены граничные условия для испытания на сжатие; 3) сжатие после удара.

На рисунке 2 приведены диаграммы зависимости контактной силы от перемещения ударника, полученные в результате моделирования и натурального эксперимента.

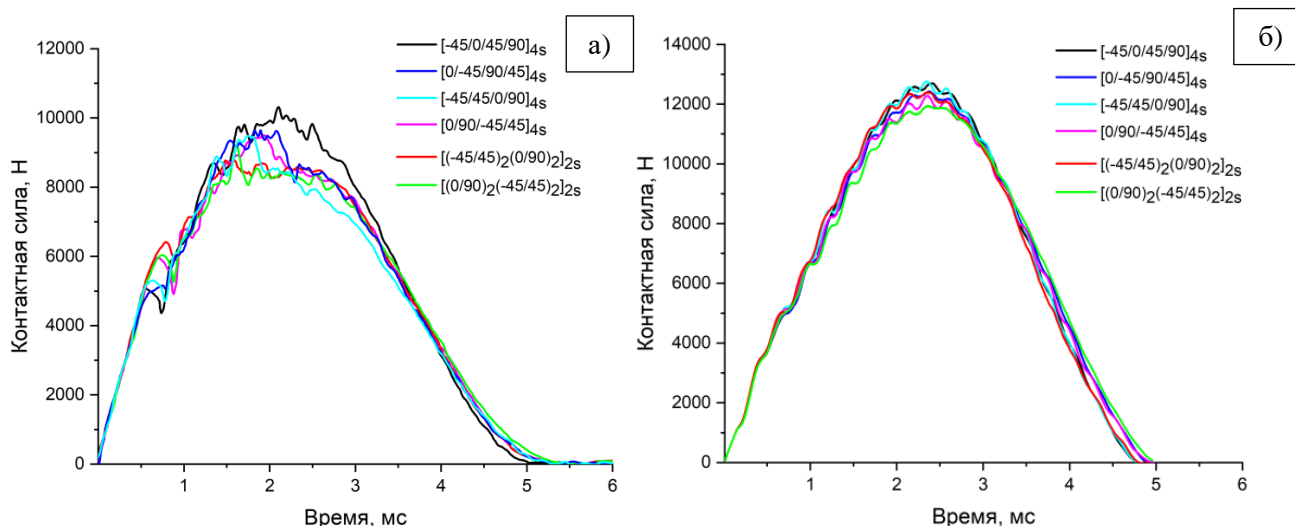


Рисунок 2 – Диаграммы зависимости контактной силы от перемещения:
а) натуральный эксперимент; б) моделирование

Изменения контактной силы и перемещения были очень близкими у всех образцов с разной ориентацией слоев. На экспериментальных зависимостях сила-время видны сильные колебания до того, как контактная сила достигла пикового значения, что может свидетельствовать о происходящем расслоении и повреждении матрицы.

Из данных, представленных в таблице 1, можно сделать вывод, что величина максимальной силы, действующей на боёк в момент начала отскока несколько больше для образцов с большей остаточной прочностью. В натуральных экспериментах и моделировании наблюдали слабое влияние угла ориентации слоев на отклик композитов при ударе в силу очень жестких граничных условий, реализованных в установке на низкоскоростной удар.

Таблица 1 – Результаты экспериментов

Образец	Энергия удара, Дж	Натурный эксперимент			Моделирование		
		Контактная сила, Н	Перемещение, мм	Остаточная прочность, МПа	Контактная сила, Н	Перемещение, мм	Остаточная прочность, МПа
[-45/0/45/90] _{4s}	30	10312,58±1250	5,08±0,28	272,6±20,1	12760.61	5.18	279.8
[0/-45/90/45] _{4s}		9641,82±140	5,25±0,06	256,2±7,4	12433.48	5.24	285.4
[-45/45/0/90] _{4s}		9480,32±610	5,23±0,09	253,1±14,7	12733.12	5.15	342.2
[0/90/-45/45] _{4s}		9496,57±370	5,22±0,19	270,7±5,8	12391.53	5.22	348.4
[(-45/45) ₂ (0/90) ₂] _{2s}		8766,65±160	5,19±0,04	267,8±13,4	12678.19	5.13	321.2
[(0/90) ₂ (-45/45) ₂] _{2s}		9184,18±210	5,31±0,04	268,3±20,8	12362.32	5.299	331.6

На рисунке 3 представлены примеры распределения полей деформации для образца при сжатии, полученные с помощью корреляции цифровых изображений, рисунок 3 а, и моделирования, рисунок 3 б. Оба поля отражают внеплоскостную компоненту, направленную от поверхности образца. Цветовые шкалы отображают величины деформации в градации от красного к синему (для цифровой корреляции изображений к фиолетовому). Данные изображения зарегистрированы непосредственно перед моментом разрушения и соответствуют максимальному прогибу, возникающему в результате потери устойчивости в ослабленной зоне. Разрушение всех образцов происходило по центру вследствие возникновения концентрации напряжений после удара. На распределении полей деформации, полученном с помощью корреляции цифровых изображений, присутствует фиолетовая зона в центре пластины с малыми величинами прогиба, что связано с отслаиванием внешнего слоя композита.

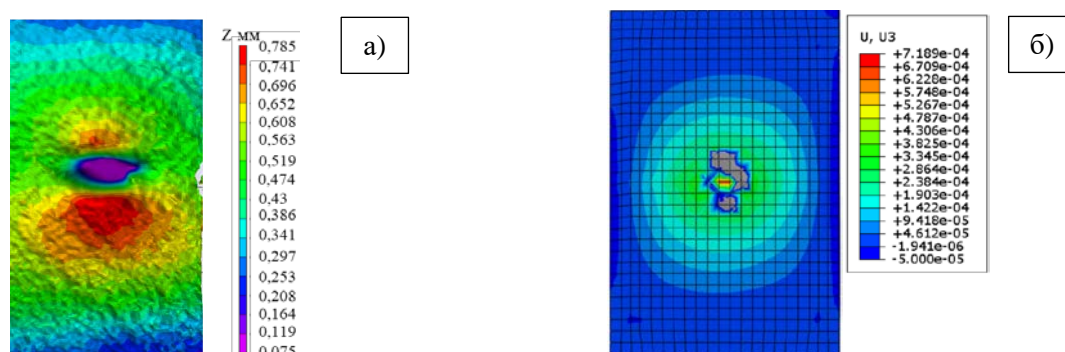


Рисунок 3 – Результаты эксперимента на сжатие образца углепластика с ударным повреждением:

а) корреляции цифровых изображений; б) поле деформаций для моделируемого образца

Также поле на рисунке 3 а имеет достаточно шершавую поверхность, что вызвано шумами, возникающими при прямом методе наблюдения. Метод конечных элементов – это идеализированный подход, содержащий ряд упрощений, поэтому он демонстрирует более сглаженное поле.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 21-79-10385

Список литературы

1. Sharma A.K. et al. Polymer matrix composites: A state of art review //Materials Today: Proceedings. – 2022. – Т. 57. – С. 2330-2333.
2. Kesarwani S. et al. Polymer composites in aviation sector //Int. J. Eng. Res. – 2017. – Т. 6, № 06.
3. 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.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ НА ОТКЛИК СПЛАВА Fe₉₅Ni₀₅ С ГРАДИЕНТНОЙ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

А.В. КОРЧУГАНОВ^{1,2}, Д.С. КРЫЖЕВИЧ¹, А.С. ГРИГОРЬЕВ¹, К.П. ЗОЛЬНИКОВ¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский государственный университет

E-mail: avkor@ispms.ru

Исследование поведения нанокристаллических материалов с градиентной зеренной структурой при ударных воздействиях представляет актуальную задачу, решение которой позволяет углубить знания об особенностях структурных трансформаций и механизмах разрушения гетерогенных материалов в процессе нагружения. Ударные нагрузки, как правило, ведут к генерации ударных волн, распространение которых может вызывать генерацию различных дефектов структуры, фазовые переходы, а также приводить к откольным явлениям при выходе ударных волн на тыльную поверхность образца. Существенное влияние на указанные процессы оказывают размеры зерен, структура границ зерен, наличие дефектов структуры, концентрация легирующих элементов и скорость удара [1]. В виду малости размеров зерен и скоротечности ударно-волновых процессов экспериментальное изучение динамического поведения нанокристаллических материалов при ударных механических нагрузках встречает существенные трудности, которые могут быть эффективно преодолены в рамках использования компьютерного моделирования.

В данной работе на основе молекулярно-динамического моделирования было исследовано поведение образцов сплава Fe₉₅Ni₀₅ с монокристаллической и градиентной нанозеренной структурой при ударно-волновом воздействии. Расчеты проводились в программном пакете LAMMPS [2]. Межатомное взаимодействие в системе Fe-Ni описывалось многочастичным потенциалом, разработанным в приближении метода погруженного атома [3]. Для идентификации структурных изменений в нагружаемых образцах был использован алгоритм Common Neighbor Analysis [4].

Зеренная структура образца с градиентной зеренной структурой, имеющего форму параллелепипеда, была построена методом Вороного-Лагерра. Все зерна в образце имели общее кристаллографическое направление, совпадающее с осью текстуры Z с индексами [123], рисунок 1. В направлении оси Z, начиная со свободной поверхности, последовательно располагались слои, в каждом из которых зерна имели следующие размеры в нм: 10, 10, 10, 15, 15, 30, 15, 15, и далее 10 нм. Вдоль направлений X и Y использовались периодические граничные условия, в направлении Z задавались свободные поверхности. Оси монокристалла X, Y, Z были ориентированы вдоль кристаллографических направлений [1 -2 1], [4 1 -2] и [123], соответственно. Размеры образцов составляли 30×30×500 нм. Начальная температура образцов составляла 300 К.



Рисунок 1 - Сечение образца с градиентной зеренной структурой в плоскости YZ. Черным цветом выделен ударник, зеленым и серым цветом отмечены атомы зерен и межзеренных границ, соответственно

Для задания ударного воздействия на левой свободной поверхности образцов выбирался слой толщиной 5 Å, имитирующий ударник. Он смещался в течение 3 пс как абсолютно твердое тело, а затем освобождался от воздействия. Скорость смещения ударника варьировалась в разных расчетах от 0.5 до 1.0 км/с.

Для анализа эволюции ударных волн рассмотрим профили сжимающих напряжений вдоль оси Z в различные моменты времени для различных скоростей ударника, рисунок 2. Скорость и амплитуда волн в монокристалле, рисунок 2 а, существенно выше, чем в образце с градиентной зеренной структурой, рисунок 2 б. При скорости 0.5 км/с ударная волна проходит через монокристалл без рассеяния. Для 1.0 км/с первые 10 пс происходит затухание амплитуды, волна четко разделяется на упругий предвестник и пластическую часть. Пластическая деформация начинается сразу после предвестника: для 5 пс – это значение координаты Z 30 нм, для 10 пс – 50 нм. После затухания амплитуды волны до значений ~38 ГПа новые дефекты уже не формируются. В образце с градиентной зеренной структурой тоже видно изначальное разделение волны на упругую и пластическую части. Причем, амплитуда волны постоянно уменьшается, а за ее фронтом волны зарождается пластическая деформация.

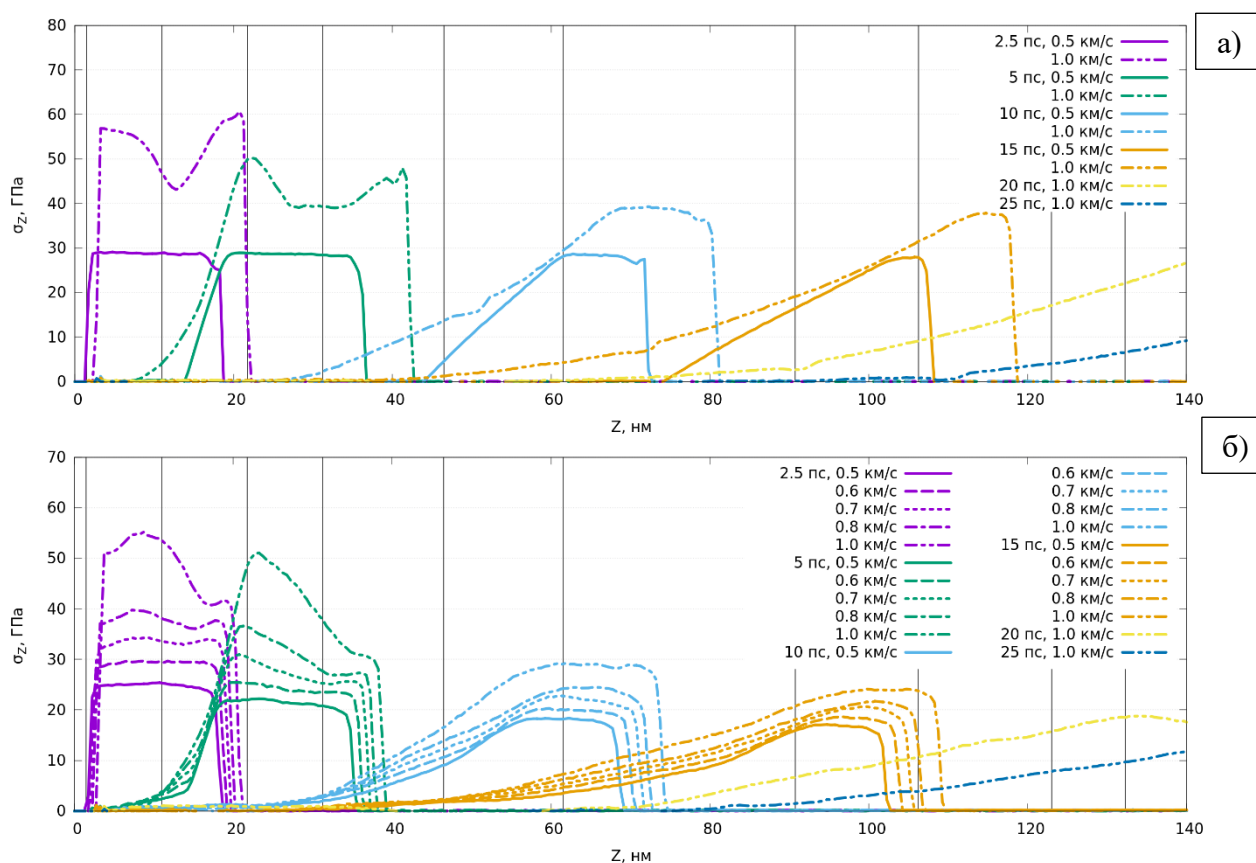


Рисунок 2 – Распределения сжимающих напряжений в направлении оси Z в:

- а) монокристалле, б) образце с градиентной зеренной структурой в разные моменты времени для различных скоростей нагружения. Вертикальными линиями показаны первоначальные границы слоев с различным размером зерен

Как для монокристаллического, так и для градиентного образца, пластическая деформация материала осуществляется через зарождение и движение частичных дислокаций, открывающих за собой дефекты упаковки вычитания (ДУ). Корреляцию между распределением напряжений и перестройками структуры в образце с градиентной зеренной

структурой можно проследить из сопоставления зависимостей на рисунках 2 и 3. Рисунок 3 показывает распределение плотности ДУ в различные моменты времени. Под этой плотностью подразумевается количество атомов, лежащих в двух атомных слоях, составляющих ДУ.

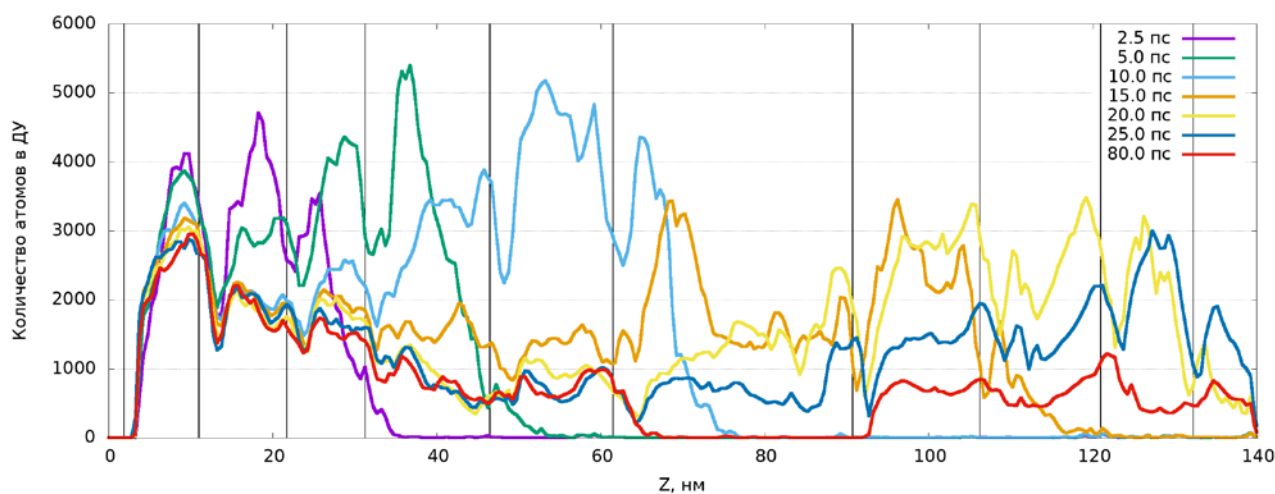


Рисунок 3 – Распределения количества атомов, составляющих ДУ в образце с градиентной зеренной структурой в различные моменты времени для скорости нагружения 1 км/с. Вертикальными линиями показаны первоначальные границы слоев с различным размером зерен

В течение первых 15 пс в первых трех слоях с малым размером зерен происходит полная релаксация сжимающих напряжений. Для этих слоев плотность дефектов уменьшилась незначительно после прохождения волны, что обусловлено высоким уровнем напряжений в проходящей волне. В слоях со средним размером зерен мгновенное значение плотности ДУ сразу после прохождения волны (5 и 10 пс) было максимальным среди всех зарегистрированных по образцу в различные моменты времени. Затем для 15 пс, плотность дефектов в этих слоях существенно понижается, а вместе с ней и сжимающие напряжения. Плотность ДУ понижается из-за закрытия их ведомыми частичными дислокациями, которые стекают в границы зерен. Причем, чем больше размер зерен, тем меньшая плотность ДУ остается в них после прохождения волны. Также с увеличением размера зерна уменьшается расстояние между ведущими и ведомыми дислокациями в ДУ. Таким образом, создавая определенный градиент размера зерен можно контролировать особенности протекания пластической деформации и плотность дефектов в нанокристаллических материалах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10406, <https://rscf.ru/project/20-79-10406/>.

Список литературы

1. Ligrani P.M., McNabb E., Collopy H. *et al.* Recent investigations of shock wave effects and interactions // *Adv. Aerodyn.* – 2020. – V. 2, № 1. – P. 4.
2. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.* – 1995. – V. 117, № 1. – P. 1–19.
3. Zhou X.W., Foster M.E., Sills R.B. An Fe-Ni-Cr embedded atom method potential for austenitic and ferritic systems // *J. Comput. Chem.* – 2018. – V. 39, № 29. – P. 2420–2431.
4. Honeycutt J.D., Andersen H.C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, № 19. – P. 4950–4963.

ИССЛЕДОВАНИЕ УДАРНЫХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ ZrB_2

А.Е. КУЗНЕЦОВА, Ю.Ф. ГОМОРОВА, С.П. БУЯКОВА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: aekuznetsova@ispms.ru

Керамометаллические композиционные материалы с твердой керамической матрицей и пластичными металлическими включениями обладают более высокой ударной вязкостью, что значительно расширяет спектр их использования [1, 2]. В таких композитах керамическая матрица обеспечивает высокую прочность, влияние металлической фазы проявляется увеличением вязкости разрушения композита в целом. Тем самым, создавая композиционный материал, возможно достичь сочетание свойств, которые не характерны исходным материалам по отдельности.

В литературе мало информации относительно исследований композитов с непрерывными металлической и керамической фазами и их отклике на механическое воздействие, к которым относятся композиционные материалы со слоистой структурой. В зависимости от практического назначения слоистых композитов одна из фаз - керамическая или металлическая в них может быть преобладающей. С точки зрения практического использования композиты со структурой из керамических и металлических слоев представляют интерес для электроники и топливной энергетики [3, 4]. В связи с этим представляют интерес разработка и исследование слоистых металлокерамических композитов, которые сочетают в материале лучшую по сравнению с металлами жесткость и большее по сравнению с керамическими материалами значение вязкости.

В настоящей работе были изготовлены слоистые керамометаллические композиты, которые представляли собой чередование пластин керамики толщиной 2000 мкм и металлических фольг толщиной 100 мкм, соединенных между собой ацетонорастворимым клеем, рисунок 1. При изготовлении композитов использовалась керамика на основе дигборида циркония ZrB_2 , дисперсноупрочненного включениями из частиц карбида кремния SiC (20 %). Керамические образцы получены спеканием при температуре 1900 °С в течение 30 мин в атмосфере аргона при давлении 22 МПа. Относительная плотность ZrB_2 составила $97,3 \pm 0,2$ %.

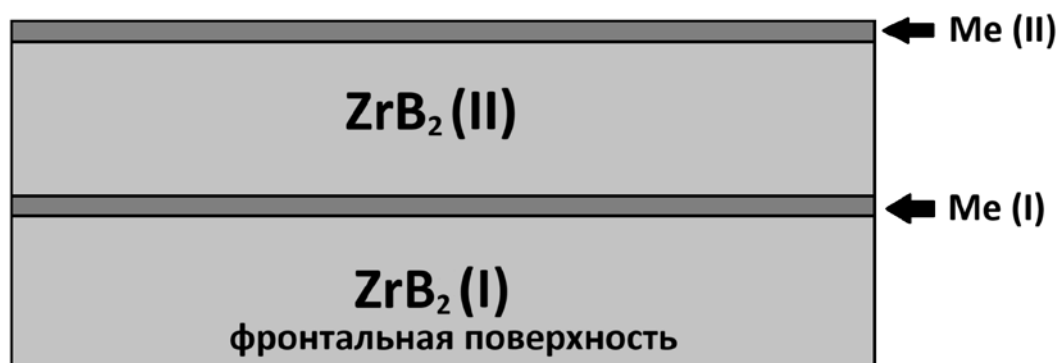


Рисунок 1 - Схема слоистых керамометаллических композитов

Металлические слои представлены двумя видами фольг: титана марки ВТ1-0 и алюминия марки А999. Металлические фольги получены прокаткой до толщины 300 мкм с последующим отжигом (для фольги Ti 800 °С, для фольг Al 300 °С, в течение 1 часа). Утонение полученных фольг до 100 мкм достигалось посредством электролитической полировки в растворе:

плавиковая (30 %), азотная (10 %) и серная (60 %) кислоты для Ti при комнатной температуре и в растворе: ангидрид хрома (9 %), вода (25 %), ортофосфорная (33 %) и серная (33 %) кислоты для Al при температуре 85–90 °С.

Механические испытания проводились на маятниковом копре консольно-закрепленного образца на испытательной машине Gotech GT-7045 НМН при комнатной температуре. В эксперименте определяли ударную вязкость (a_n , Дж/см²) через отношение энергии, затраченной на деформацию и разрушение образцов к площади поперечного сечения в месте удара. Удар производился со стороны керамического слоя (далее обозначается как «фронтальная поверхность»). Энергия ударника составляла 15 Дж, скорость движения ударника 3,46 м/с. После ударного нагружения композитов слои освобождали от клеявого соединения. Высвобожденные слои исследовали в зонах разрушения. В обоих композитах керамические слои подверглись разрушению. При ударном нагружении композита ZrB₂/Ti фольги Ti сохранили свою целостность при значительной деформации всего образца. При испытаниях композита ZrB₂/Al первая фольга Al, располагавшаяся за фронтальным керамическим слоем, разрушилась, а вторая фольга Al, располагавшаяся с тыльной стороны образца, испытала деформацию без следов зарождения трещины.

Результаты механических испытаний показали, что ударная вязкость слоистого композита ZrB₂/Ti превышала ударную вязкость керамики ZrB₂ (20 %SiC) и композита ZrB₂/Al, таблица 1. Присутствие слоев из фольги алюминия в слоистом композите ZrB₂/Al не оказало значительного влияния на величину a_n , для образцов композита она в среднем составила $a_n = 0,31$ Дж/см². Для разрушения керамометаллического слоистого композита ZrB₂/Ti было необходимо затратить энергию в 8,5 раз большую, чем для разрушения композита ZrB₂/Al, таблица 1. Столь существенная разница в ударной вязкости между слоистыми керамометаллическими композитами ZrB₂/Ti и ZrB₂/Al обусловлена разницей в прочностных характеристиках Ti и Al, предел прочности (σ_B) титана марки BT1-0 составляет 375 МПа, тогда как σ_B алюминия марки А999 всего 59 МПа.

Таблица 1 – Значения ударной вязкости

Тип образца	Ударная вязкость a_n , Дж/см ²
ZrB ₂	0,035
ZrB ₂ /Ti	2,61
ZrB ₂ /Al	0,31

Фольга Ti до ударного нагружения композита состояла из полиэдрических равноосных зерен, размер которых составлял 45±6 мкм. Исходная структура фольги Al представлена зернами со средним размером 71±12 мкм. ZrB₂-20 % SiC состоял из зерен диборида циркония размером 8±0,7 мкм и включений карбида кремния размером 12±0,8 мкм.

В образцах слоистого композита ZrB₂/Ti титановые фольги претерпели значительную деформацию в области удара, но сохранили целостность. На рисунке 2 а, б представлены РЭМ-изображения поверхностей титановых фольг Ti (I) и Ti (II) в зоне локализации деформации. На фольге Ti (I), расположенной ближе к фронту удара, в месте изгиба образовалась шейка, зерна сильно деформированы. В фольге Ti (II), удаленной от фронта удара, шейка отсутствует, деформация зерен представлена одиночным скольжением. Деформационный рельеф фольги Ti (II), рисунок 2б, демонстрирует меньшую развитость, чем рельеф фольги Ti (I), что явилось результатом диссипации энергии удара при разрушении второго керамического слоя.

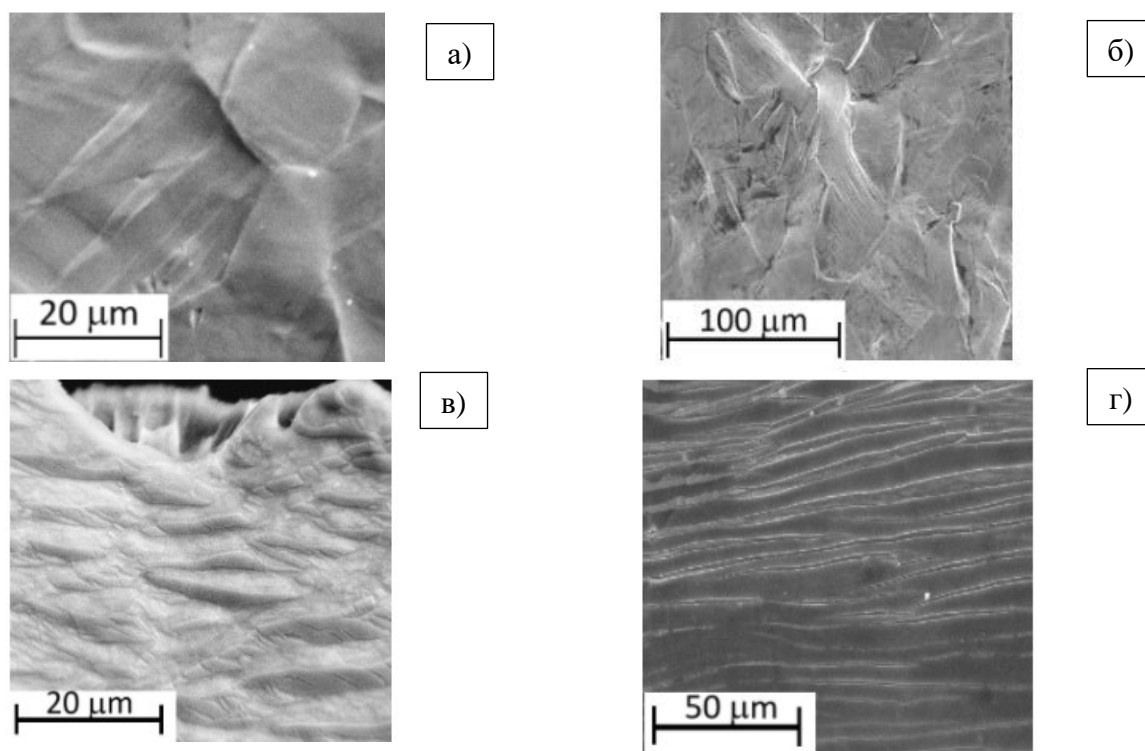


Рисунок 2 – РЭМ-изображения фольг в зоне локализации деформации:
а) Ti (I), б) Ti (II), в) Al (I), г) Al (II)

В образцах композита ZrB_2/Al фольга Al (I), расположенная ближе к фронту удара, претерпела полный разрыв, в фольге Al (II) можно наблюдать следы деформации. На рисунке 2 в различном квазивязкий характер разрушения фольги Al (I), который можно объяснить расслоением материала на ламели при движении магистральной трещины. На поверхности фольги Al (II) можно наблюдать растрескивание оксидной плёнки в зоне изгиба под действием растягивающих напряжений, рисунок 2 г.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Cai X., Xu Y., Zhong L., Liu M. Fracture toughness of WC-Fe cermet in W-WC-Fe composite by nanoindentation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 728. – P. 788-796. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.070.
2. Liu A., Pan Q., Liu N., Chen W., Chen J. Microstructure, mechanical properties, and fracture behaviour of Ti(C,N)-based cermets with a composite structure // *Ceramics International* – 2022. – Vol. 48. – P. 21071-21083. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.215.
3. Park J., Cho S., Kwon H. Aluminum-ceramic composites for thermal management in energy-conversion systems // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8(1). – P. 17852. – DOI:10.1038/s41598-018-36270-x
4. Xing Y., Baumann S., Uhlenbruck S., Rüttinge, M., Venskutonis A., Meulenberg W. A., Stöver D. Development of a metallic/ceramic composite for the deposition of thin-film oxygen transport membrane // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2013. - Vol. 33(2). – P. 287 – 296. - DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.025.

ЧИСЛЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕСПЛОШНОСТЕЙ В МАТРИЦЕ ОГНЕУПОРА НА ОСНОВЕ SiO₂ НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. ЛАПШИНА, Е.В. ШИЛЬКО

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: annlanna@ispms.ru

Повышение прочностных характеристик огнеупорных пористых керамических материалов является актуальной проблемой вследствие их широкого применения в металлургической промышленности и эксплуатации в условиях, предполагающих, помимо термических, и разнообразные механические воздействия [1]. Экспериментальный подбор оптимальных состава и структуры представляет собой дорогостоящую и трудоёмкую задачу. Поэтому рациональным подходом к изучению взаимосвязей между структурой и свойствами является компьютерное моделирование, позволяющее независимо варьировать структурные особенности, параметры матрицы и включений, а также применять различные условия механических испытаний. Одной из ключевых проблем при проектировании огнеупорных материалов является выявление связи несплошностей внутренней структуры (пор и микротрещин) и эффективных механических свойств материала. В настоящей работе данная проблема исследуется на примере динасового (диоксид-кремниевого) огнеупора. В недавней работе [2] представлены результаты численного изучения влияния мезомасштабных пор и микротрещин на прочность и упругие модули динасового огнеупора в двумерной постановке задачи. В то же время поры в реальном огнеупоре представляют собой объёмные дефекты (а микротрещины – локальные плоскостные), что делает актуальным решение указанной задачи в трёхмерной постановке, в том числе для оценки адекватности и точности результатов двумерного моделирования. Целью данной работы являлось построение и анализ механических свойств 3D модели пористой матрицы огнеупора на основе SiO₂.

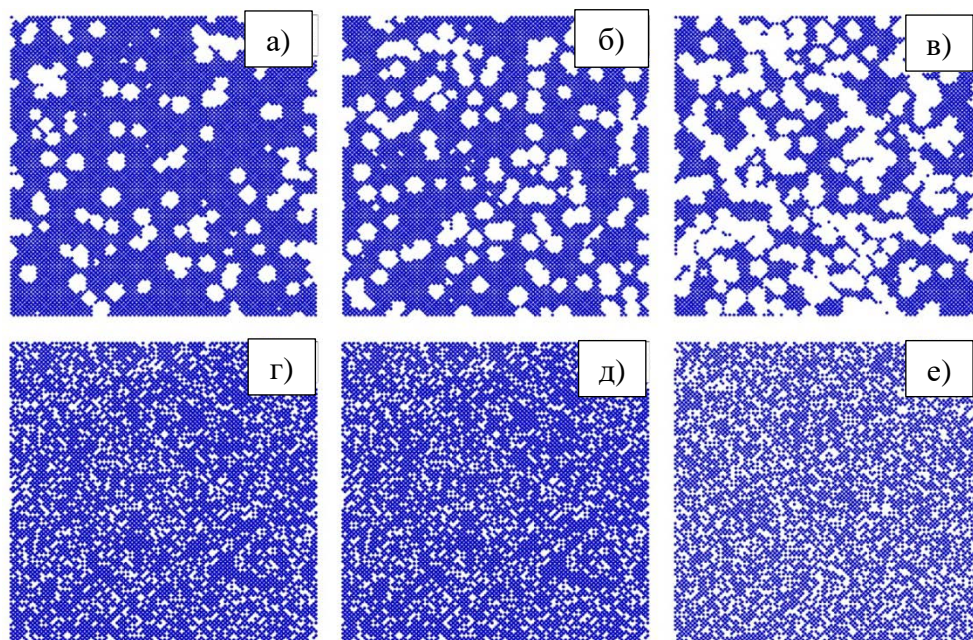


Рисунок 1 – Примеры сечений 3D модельных образцов пористой матрицы SiO₂ с диаметром пор $d_1 = 0,0006$ м (а-в) и $d_2 = 0,0001$ м (г-д). Пористость образцов: 22 % (а, г); 30 % (б, д); 50 % (в, е)

Исследование осуществлялось с применением метода однородно деформируемых дискретных элементов [3]. Генерируемые модельные образцы имели форму куба со стороной

$L = 1$ см и содержали ансамбль перекрывающихся округлых пор, образующих мезоскопическую пористость. Рассматривались два значения диаметра пор: $D_1 = 600$ мкм и $D_2 = 100$ мкм. Диаметр элемента (d_{aut}) составлял 100 мкм. Для каждого размера пор рассмотрены три значения пористости образцов: 22 %, 30 % и 50 %, рисунок 1. Использовались следующие механические параметры материала стенок пористого каркаса [2]: модуль Юнга $E = 65$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,2$, плотность $\rho = 2350$ кг/м³, предел прочности на сжатие 680 МПа, предел прочности на растяжение 136 МПа.

Для каждого процентного содержания пор создавалось по два образца для оценки влияния распределения пор по объёму на результаты. Модельные образцы подвергались одноосному сжатию и растяжению до разрушения.

Результаты расчётов показали, что с увеличением пористости кратно снижаются значения прочности образцов и модуля Юнга, таблица 1. Снижается и асимметрия прочности материала, характеризуемая отношением прочностей при нагружениях различного знака. Кроме того, при низких значениях пористости прочность образцов с «мелкими» порами значительно выше прочности образцов с «крупными» порами. С ростом пористости значения прочности стремятся к одному значению, не зависящему от размера пор. Полученный результат хорошо соотносится с экспериментальными зависимостями для диоксидциркониевой керамики и с результатами 2D моделирования образцов SiO₂ с закрытой пористостью (изолированные поры) [4].

Таблица 1 – Расчётные значения механических характеристик модели мезопористой матрицы SiO₂

Диаметр пор $d_1 = 0,0006$ м (крупные)				Диаметр пор $d_2 = 0,0001$ м (мелкие)			
Открытая пористость φ , %	Прочность на сжатие σ_c , МПа	Прочность на растяжение σ_t , МПа	Модуль Юнга E , ГПа	Открытая пористость φ , %	Прочность на сжатие σ_c , МПа	Прочность на растяжение σ_t , МПа	Модуль Юнга E , ГПа
23.00 (0.96)	82.55 (3.34)	4.54 (0.36)	33.91 (1.50)	22.1	105.93	31.12	31.70
30.38 (0.25)	63.44 (0.05)	3.86 (0.22)	26.64 (0.21)	30.6	73.81	22.69	22.41
51.02 (0.56)	20.80 (0.76)	3.46 (0.13)	10.44 (0.47)	50.7	20.89	7.83	6.87

Наибольший интерес представляют модельные образцы огнеупора с порами меньшего диаметра, показавшие более высокие значения прочности. Поэтому далее на основе образца с содержанием мелких пор 30% генерировались модели, в которых 10 %, 20 % и 30 % пар дискретных элементов находились в несвязанном состоянии, рисунок 2, что имитировало термически индуцированные плоскостные несплошности (микротрещины) на границах раздела мелких зерен в матрице реального огнеупора.

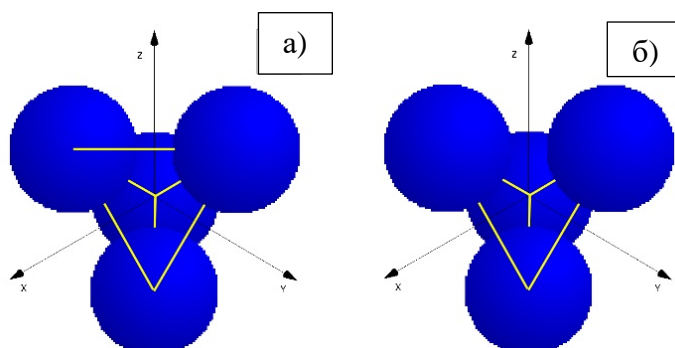


Рисунок 2 – Примеры конфигураций элементов:

- а) все элементы связаны друг с другом;
- б) верхняя пара элементов находится в несвязанном состоянии (микротрещина)

Образцы подвергались аналогичным тестам на одноосное сжатие и растяжение. Полученные оценки модуля Юнга, рисунок 3, также показали хорошее соответствие между 3D образцами с канальной (перекрывающийся) пористостью и 2D образцами с закрытой (изолированной) пористостью.

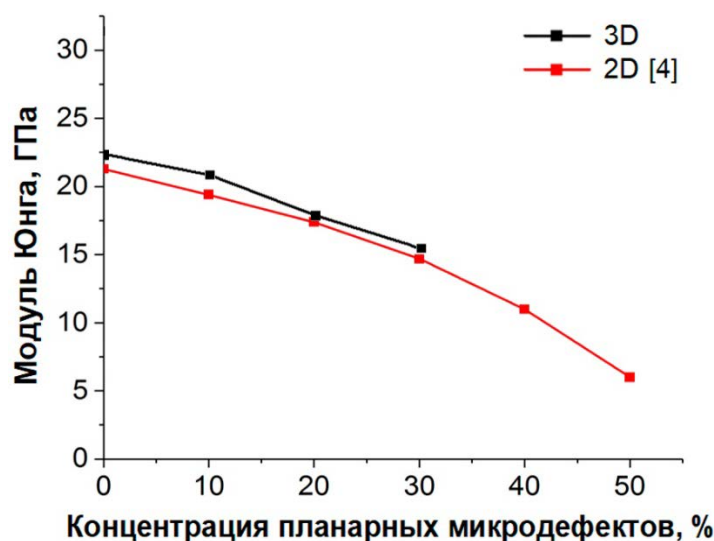


Рисунок 3 – Зависимости модуля Юнга от концентрации планарных дефектов (микротрещин) в 2D моделях с изолированными порами [4] и 3D моделях с перекрывающимися порами при фиксированном значении пористости 30%

Результаты численного 3D моделирования показали, что механическое поведение образцов реальных огнеупоров со связанной пористостью может быть успешно описано не только в трехмерной, но и в двумерной постановке задачи. В последнем случае поровая структура должна быть представлена ансамблем изолированных пор. Таким образом, дальнейшие исследования на основе двумерного моделирования целесообразно проводить с использованием образцов с несвязанными порами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00688, <https://rscf.ru/project/22-19-00688>

Список литературы

1. Кашеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров. М.: Интернет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
2. Григорьев А.С., Дмитриев А.И., Шилько Е.В. Оценка локальных механических свойств керамических огнеупоров на основе SiO₂ с помощью микромасштабного моделирования // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2022. – № 80. – С. 74 – 84.
3. Psakhie S.G., Dimaki A.V., Shilko E.V. et al. A coupled discrete element-finite difference approach for modeling mechanical response of fluid-saturated porous materials // International Journal for Numerical Methods in Engineering. – 2016. – V. 106. – P. 623–643.
4. Shilko E.V., Grigoriev A.S., Lapshina A.A. et al. Development of a mesoscale mechanical model of ceramic materials with multiscale porosity. Silica refractory case study // AIP Conference Proceedings. – 2023. – V. 2899. – 020130 p.

ЭФФЕКТ КОВКИ С ПЕРЕМЕННОЙ ОСИ ОСАЖИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЁННОГО СПЛАВА Al-7Fe-38Sn

А.Л. СКОРЕНЦЕВ^{1,2}, Н.М. РУСИН², В.Е. ЛИХАРЕВ^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: Vel6@tpu.ru

Введение. Алюминиевые антифрикционные сплавы системы Al-Sn обладают хорошими антикоррозионными и антизадирными свойствами, а также малым удельным весом, поэтому могут применяться для замены более дорогостоящих бронз в подшипниках скольжения [1]. Назначение олова – снизить интенсивность схватывания Al сплава со стальным контртелом при дефиците жидкой смазки на поверхности трения [2]. Олово не растворяется в твёрдом алюминии и располагается между зёрнами в виде тонких прослоек, которые таким образом разрушают и ослабляют алюминиевый каркас [3]. Предельная его концентрация, при которой зёрненный каркас остается еще связанным, составляет ~ 40 вес.% (20 % об.).

Повысить несущую способность композитов Al-Sn можно за счет введения между зёрнами матрицы твердых частиц, способных сдерживать локализацию пластического течения между зёрнами, разделёнными оловянными прослойками. Для этого они должны хорошо смачиваться жидким алюминием и оловом и иметь с ними прочные адгезионные границы после кристаллизации сплава. Указанным условиям удовлетворяют, например, частицы алюминидов железа состава Al_3Fe . Они могут быть введены в смесь порошков Al и Sn в готовом виде, либо синтезированы в процессе спекания. Например, в работе [4] спекали брикеты из смеси элементарных порошков Al, Sn и Fe, при нагреве которых алюминий диффундировал в железо, образуя на их месте агломераты из мелких сцементированных оловом алюминидов Al_3Fe . То есть, данный подход позволял избежать операции синтеза и помола частиц алюминидов, но обуславливал их неравномерное распределение вдоль границ зёрен матрицы.

При выходе на поверхность трения твёрдые, хорошо закреплённые в матрице частицы, способны воспринимать внешнюю нагрузку и передавать её матрице. Следовательно, чем равномернее они будут распределены в Al матрице, тем выше будет её износостойкость. То есть, желательно, объединённые в агломераты твёрдые частицы распределить более равномерно по объёму материала. Оказалось, что задача эта не простая, и все попытки разбить агломераты на более мелкие части путем деформационной обработки композитов при низком гидростатическом давлении, оказались безуспешными, и агломераты в деформируемом материале смещались как целое. Поэтому целью настоящей работы было исследование особенностей пластического течения и определение механических свойств спеченных композитов Al-Sn-Fe, подвергнутых интенсивной деформации ковкой в стеснённых условиях в закрытой пресс-форме.

Материалы и методика эксперимента. Элементарные порошки Al марки АСД-1, Sn марки ПО2 и Fe марки ПЖ-4 смешивались в конусном смесителе в течение четырех часов, а затем прессовались в брикеты пористостью ≈ 10 %. Смесь содержала, % вес.: олова – 38, железа – 7, остальное – алюминий. Брикеты имели размеры 20x20x10 мм и спекались в вакуумной печи при температуре 620 °С в течение 1 часа. Затем образцы подвергались ковке с переменной осью осаживания, схема реализации которой приведена на рисунке 1.

Спеченные брикеты перед ковкой нагревались 300 °С и доуплотнялись в исходной пресс-форме при давлении 300 МПа, полученные образцы затем снова нагревались до указанной температуры и осаживались до половины их высоты. Перед каждым повторным прессованием пресс-форма с помещенным в нее образцом нагревались в течение 20 минут до температуры 300 °С.

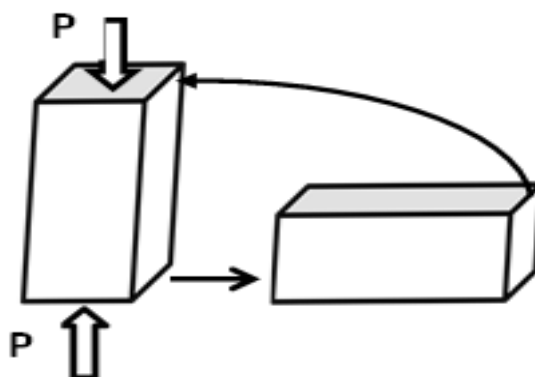


Рисунок 1 - Схема многократной ковки спеченных брикетов Al-7Fe-38Sn

Полученные прессовки разрезались пополам вдоль плоскости реализации деформации ковкой, шлифовались и полировались на сукне с нанесенной алмазной суспензией, содержащей абразивные частицы менее 1 мкм. Структура полученных шлифов исследовалась с помощью оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT, предоставленного ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН. Затем, из поковок были вырезаны образцы размером 5x5x10 мм для испытания материалов на сжатие (ГОСТ 25.503–97), которое осуществляли на машине Instron-1185 со скоростью осадки образцов 0.5 мм/мин. Для уменьшения трения на торцах сжимаемых образцов их смазывали смесью мазута с графитом.

Результаты. Структура композита Al-7Fe-38Sn, спеченного из смеси элементарных порошков, представляет собой алюминиевую матрицу, с заключёнными в ней агломератами из сцементированных оловом частиц Al_3Fe . Большая часть зёрен матрицы разделена прослойками олова, рисунок 2. Горячее доуплотнение спеченных композитов приводит к значительному повышению их прочности за счёт снижения пористости и улучшения качества межфазных границ, таблица 1, [4]. Однако развиваемой при этом деформации было недостаточно, чтобы изменить форму указанных содержащихся в матрице агломератов.

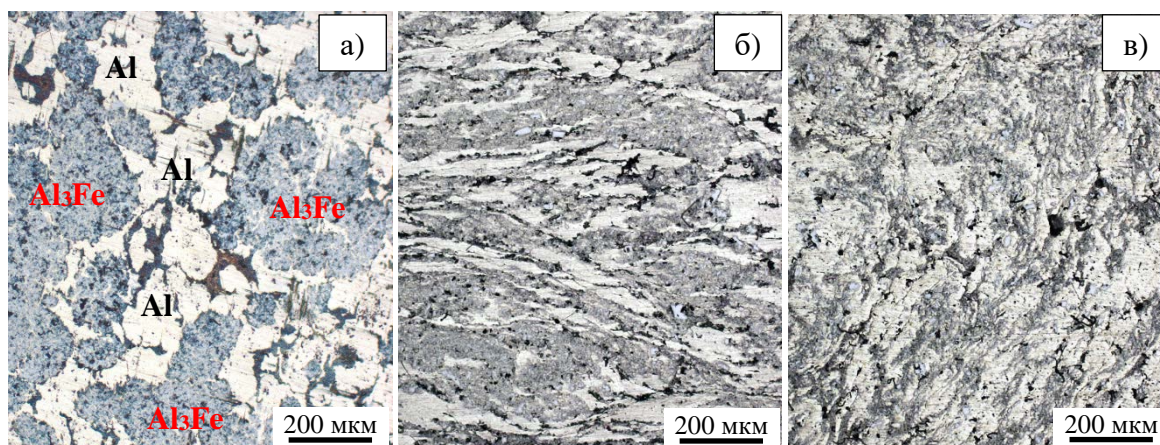


Рисунок 2 - Структура спечённого композита Al-7Fe-38Sn (а), а также после одной (б) и четырех (в) ковков при 300 °С. Направление сжатия образцов – вертикальное

Из фотографий на рисунке 2 видно, что в результате уже первойковки в закрытой пресс-форме алюминиевые зёрна и расположенные между ними оловянные прослойки вытягиваются в направлении течения материала. Заключённые в матрицу агломераты из твёрдых частиц меняют свою форму соответственно, рисунок 2 б.

При каждом последующем прессовании направление сжатия было перпендикулярным предыдущему. Как следствие, после 4-х ковков в результате периодической смены направления

течения материала малопластичные агломераты разбились на мелкие области из твёрдых частиц, то есть распределились по объёму более равномерно, а тонкие прослойки олова распались на изолированные включения, рисунок 2 в.

Испытания откованного композиционного материала Al-7Fe-38Sn на сжатие показали, что описанные выше структурные изменения почти не сказываются на величине σ_B , таблица 1. Предел текучести сплава с увеличением числа ковков до 4-х также вырос незначительно, со 100 до 112 МПа. При этом предел прочности σ_B подвергнутых ковке композитов Al-7Fe-38Sn заметно возрастает по сравнению со спеченным и доуплотненным образцами, достигает 133 МПа также практически не зависит от числа прессований. Однако пластичность композита в результатековки и измельчения его структуры не только не уменьшилась, но даже несколько выросла. Особенно заметно она выросла после 4 прессования, что позволило образцы из композиционного материала с большим содержанием твёрдых частиц осаживать без разрушения почти на 33 %. Вероятно, это связано с тем, что в процессековки олово находится в жидком состоянии и под давлением легко затекает в возникающие трещины и несплошности на границах фаз.

Таблица 1 – Механические свойства спеченного композита Al-7Fe-38Sn

Режим получения	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Деформация до разрушения $\delta(\sigma_B)$, %
Спекание	61	98	28
Доуплотнение	93	123	19
1 ковка	100	133	≈ 22
2ковки	98	131	≈ 18
3ковки	108	132	≈ 22
4ковки	112	133	≈ 33

Заключение. По результатам работы можно сделать вывод, что обработка спечённого и уплотнённого композита Al-7Fe-38Sn методомковки с переменной осью осаживания в закрытой пресс-форме при 300 °С приводит к измельчению его структуры и повышению прочности примерно на 8 %. Пластичность материала при этом растёт более заметно: от 20 после первойковки и до 70 % после четырёхкратнойковки.

Работа выполнена в рамках реализации проекта РНФ № 23-29-00669.

Список литературы

1. Миронов А.Е., Гершман И.С., Гершман Е.И. Влияние олова на триботехнические свойства сложнолегированных алюминиевых антифрикционных сплавов // Трение и износ. – 2018. – Т. 39. – № 5. – С. 499–506
2. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Effect of equal channel angular pressing on mechanical and tribological properties of sintered Al-Sn composites // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2020. – V. 29. – P. 1955–1963.
3. Миронов А.Е., Белов Н.А., Столярова О.О. Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения. – М.: Изд. дом МИСиС, 2016. – 222 с.
4. Rusin N.M., Skorentsev A.L. Mechanical and tribological properties of sintered aluminum matrix Al-Sn composites reinforced with Al₃Fe particles // Physics of Metals and Metallography. – 2021. – V. 122. – P. 1248–1255.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК СКАНДИЯ И ЦИРКОНИЯ
НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ИСКУССТВЕННОМ СТАРЕНИИ
СПЛАВОВ AL-MG-SI С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ**

К.А. МАЛКИН, М.А. ЛАПШОВ, Е.В. АРЬШЕНСКИЙ, С.В. КОНОВАЛОВ

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

Email: malkin.ka@ssau.ru

Алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Si находят широкое применение в различных отраслях промышленного производства благодаря прочностным свойствам, коррозионной стойкости и свариваемости [1, 2]. Прочностные характеристики данного сплава объясняются метастабильной упрочняющей фазой β'' (Mg_5Si_6), которая при термической обработке превращается в равновесную частицу Mg_2Si . Стоит упомянуть, что в равновесных условиях при соотношении $Mg/Si = 1.73$ они полностью реагируют друг с другом, образуя частицу Mg_2Si [3]. Высокое содержание Si оказывает положительное влияние на прочностные свойства сплава, а также ускоряет выпадения из твердого раствора фазы β'' [4].

Дополнительного повышения механических свойств сплавов бxxx серии можно добиться с помощью легирования переходными металлами, например Sc и Zr. Малые добавки Sc приводят к повышению таких характеристик, как удельная прочность сплава, коррозионная стойкость и деформируемость [5]. Увеличение механических характеристик сплавов с малым содержанием Sc связано с формированием при термической обработке наноразмерных упрочняющих частиц Al_3Sc . Также стоит упомянуть, что легирование Sc позволяет уменьшить размер зерна [6]. Zr добавляется для термостабилизации частиц Al_3Sc [7]. Также стоит упомянуть, что Zr повышает эффективность измельчения литой структуры Sc.

Были отлиты сплавы с соотношением $Mg/Si=0,3$ и, для сравнения, базовые сплавы без легирования скандием и цирконием. Масса отлитых слитков составляла 4,5 кг. В качестве шихты для сплава использовались следующие материалы: алюминий А85, магний МГ90, эталонный сплав Al12Si, а также эталонные сплавы Al-Sc2 и Al-Zr5. Температура литья составляла 720-740 °С. После этого с поверхности расплавленного металла удаляли окалину и заливали в стальную форму с равномерным временем заливки 40 с. После кристаллизации слиток извлекали из формы и охлаждали в воде, затем образцы разрезали на кубики размером 20x20x20 мм. Отливку проводили в стальную форму для получения литой структуры со скоростью кристаллизации и охлаждения, близкой к реальной промышленной. После отливки проводилось исследование химического состава методом атомно-эмиссионной спектроскопии, результаты которой приведены в таблице 1. Погрешность измерений составила от 0,0015 до 0,03% в зависимости от содержания элемента.

Таблица 1 - Химический состав сплавов

Сплав	Химический состав, %				Соотношение Mg/Si
	Mg	Si	Sc	Zr	
0,3Mg1Si	0,31	0,98	-	-	0,3
0,3Mg1Si0.05 Sc0.15Zr	0,31	1	0,05	0,14	

После отливки сплавов проводилась термическая обработка. Для каждого сплава отжиг включает в себя два этапа. Нагрев при 550 °С в течении 8 часов с последующим охлаждением в воде, а затем искусственное старение при 180 °С в течении 3 и 5 часов. После каждого этапа измерялась микротвердость для прогнозирования механических свойств сплавов, рисунок 1. Микротвердость определяли по методу Виккерса на цифровом стационарном твердомере HV-1000 (испытательное усилие 0,2452 Н). Микроструктура исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с целью изучения химического состава крупных интерметаллидных соединений.

В литом состоянии микротвердость легированного сплава выше, что объясняется наличием Sc и Zr в пересыщенном твердом растворе. Определённая доля Mg и Si находится в небольшом количестве частиц $Fe_2Mg_7Al_{10}Al_{18}$, однако наличия данных элементов обнаружено в твердом растворе, что благоприятно сказывается на образовании метастабильных упрочняющих частиц.

На первом этапе термической обработки микротвердость сплава 0,3Mg1Si несколько повышается, а микротвердость сплава 0,3Mg1Si0,05Sc0,15Zr в свою очередь понижается. Это объясняется тем, что в базовом сплаве 0,3Mg1Si Mg и Si растворяются в пересыщенном твердом растворе, а в легированном сплаве Zr, Si и Sc помимо процесса растворения выделяются из твердого раствора с образованием частиц Al_5SiZr_2 . В результате микротвердость в обоих сплавах становится практически одинаковой. В обоих сплавах образуются упрочняющие зоны Гинье-Престона и $\beta''(Mg_5Si_6)$. В легированном Sc сплавле наблюдается большее количество ГП-зон, а в базовом β'' -фазы. Вклад последних в упрочнение значительно больше, чем вклад ГП-зон [8].

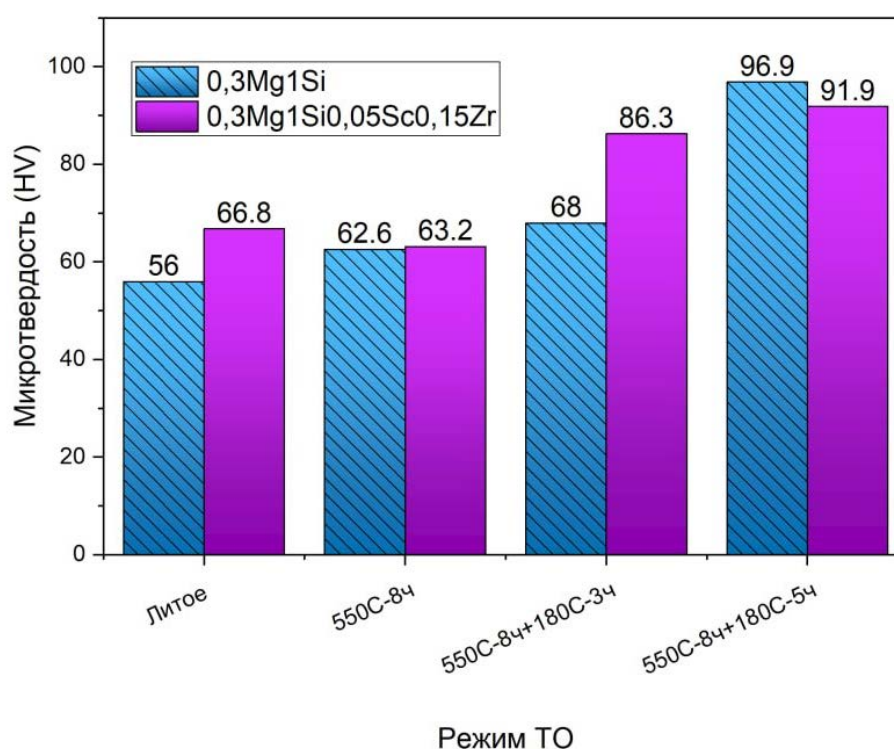


Рисунок 1 - Микротвердость сплавов в литом состоянии и после серии отжигов

После выдержки в течение 3 часов, в сплаве, содержащем Sc, ГП-зоны формируются быстрее, чем в базовом сплаве, в результате чего итоговая микротвердость в сплаве 0,3Mg1Si0,05Sc0,15Zr выше.

В процессе 5-часовой выдержки в сплаве 0,3Mg1Si не только образуются ГП-зоны, но и происходит быстрое превращение их в частицы β'' -фазы, поэтому прочность этого сплава выше. Можно предположить, что Sc начинает замедлять свой рост, когда частица достигает размера между ГП-зоной и метастабильной частицей Mg_5Si_6 . В целом следует отметить, что в сплаве 0,3Mg1Si0,05Sc0,15Zr наблюдается достаточно большое количество крупных ГП-зон, размеры которых иногда несколько меньше, чем у упрочняющей фазы β'' .

Результаты данного исследования показывают, что при искусственном старении в сплаве 0,3Mg1Si0,05Sc0,15Zr образуется большое количество ГП-зон. В то же время в сплаве 0,3Mg1Si значительно больше частиц Mg_5Si_6 и меньше ГП-зон. Это свидетельствует о

способности скандия ускорять формирование ГП-зон и тормозить рост упрочняющих частиц β'' -фазы. С практической точки зрения небольшие добавки скандия быстрее улучшают свойства на начальных этапах искусственного старения и замедляют его рост при последующей выдержке.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-19-00548. <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>

Список литературы

1. Alattar A.L., Bazhin V.Y. Development properties of aluminum matrix composites reinforced by particles of boron carbide // In Journal of Physics: Conference Series. - 2021. - Т. 1990, №. 1. - С. 012018.
2. Gutema E.M., Bazhin V.Y. Hardness of aluminum metal matrix composite reinforced with magnesium coated particles of silicon carbide-squeeze casting // In Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects. - 2018. - С. 383 - 390.
3. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys // Acta materialia. - 1998. - Т. 46, № 11. - С. 3893 - 3904.
4. Meyruey G., Massardier V., Lefebvre W., Perez M. Over-ageing of an Al-Mg-Si alloy with silicon excess // Materials Science and Engineering. - 2018. - Т. 730. - С. 92 - 105.
5. Madhusudhan Reddy, G., Mukhopadhyay, A. K., Sambasiva Rao, A. Influence of scandium on weldability of 7010 aluminium alloy // Science and Technology of Welding and Joining. - 2005. - Т. 10, № 4. - С. 432 - 441.
6. Davydov, V.G., Elagin, V.I., Zakharov, V.V., Rostoval, D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // Metal Science and Heat Treatment. - 1996. - Т. 38, № 8 - С. 347-352.
7. Zakharov, V.V. Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium // Metal Science and Heat Treatment. - 2014. - Т. 56, № 5. - С. 281-286.
8. Шеметев Г.Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение. - М.: Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2012. - 155 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО БЕЙНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ 20X2Г2СНМА

М.В.МАЙСУРАДЗЕ¹, А.А.КУКЛИНА^{1,2}

¹ФГАОУ ВО УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

²ФГБОУ ВО Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург

E-mail: kuklina.aleksandra@rambler.ru

Стали, обладающие после термической обработки микроструктурой бейнита, в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Например, в автомобилестроении используются феррито-бейнитные FB-стали [1], триплексные TRN-стали с комплексной микроструктурой, содержащие остаточный аустенит и дисперсные упрочняющие частицы [2], а также QR-стали, в которых в результате специальной ступенчатой закалки при температуре ниже M_n наряду с мартенситом обычно формируется некоторое количество бейнита.

В ходе дилатометрических исследований стали 20X2Г2СНМА была проведена изотермическая закалка в температурном интервале 280...380 °С. С учетом того, что температура начала мартенситного превращения исследуемой стали составила 340 °С, часть экспериментов была реализована ниже температуры M_n (при 280, 300, 320 °С), часть – выше температуры M_n (при 360 и 380 °С), а также реализован эксперимент с изотермической выдержкой при температуре M_n (340 °С). При осуществлении режимов изотермической закалки реализуются различные схемы превращения переохлажденного аустенита, в зависимости от того, в какой температурной области происходит изотермическое превращение переохлажденного аустенита.

Для исключения переохлаждения образцов ниже требуемой температуры выдержки с последующим отогревом было реализован следующий режим обработки за 10 и 20 °С выше требуемой температуры изотермической выдержки (360 °С) скорость охлаждения понижалась с 20 и 30 °С/с до 1 °С/с. Было установлено, что продолжительность стадии пониженной скорости охлаждения оказывает более значительное влияние на кинетику последующего изотермического превращения, чем скорость охлаждения от температуры аустенитизации, уменьшается инкубационный период превращения и превращение начинается и заканчивается раньше, чем в случае замедленного охлаждения в интервале 370...360 °С. При этом изменение скорости охлаждения от температуры аустенитизации до 370 °С (20 или 30 °С/с) не влияет на дальнейший процесс образования бейнита. Возможно это связано с тем, что чем дольше длится замедленное охлаждение до температуры изотермической выдержки, тем больше центров зарождения бейнита формируется, вследствие чего превращение начинается и заканчивается раньше.

Кинетика изотермического бейнитного превращения определялась из исходных дилатограмм по следующей формуле:

$$P_b = (\Delta l_t - \Delta l_{\min}) / (\Delta l_{\max} - \Delta l_{\min}), \quad (1)$$

где P_b – доля бейнитного превращения; Δl_t – текущее удлинение образца в данный момент времени, мкм; Δl_{\min} – удлинение образца в начале изотермической выдержки, мкм; Δl_{\max} – максимальное значение удлинения образца, достигаемое в процессе изотермической выдержки, мкм.

Математическое описание кинетики изотермического бейнитного превращения производилось при помощи уравнения Остина-Риккета:

$$P_b = 1 - [1 / \{1 + k(\tau^n)\}], \quad (2)$$

где τ – время, с; k , n – постоянные коэффициенты.

Как видно из рисунка 1, в случае изотермической закалки при температурах 340...380 °С превращение аустенита начинается в момент достижения заданной температуры изотермической выдержки. При охлаждении после выдержки на графике видны перегибы, свидетельствующие о протекании мартенситного превращения. При этом температура начала мартенситного превращения, реализующегося после образования изотермического бейнита, ниже, чем у мартенсита, полученного в результате непрерывного охлаждения от температуры аустенитизации.

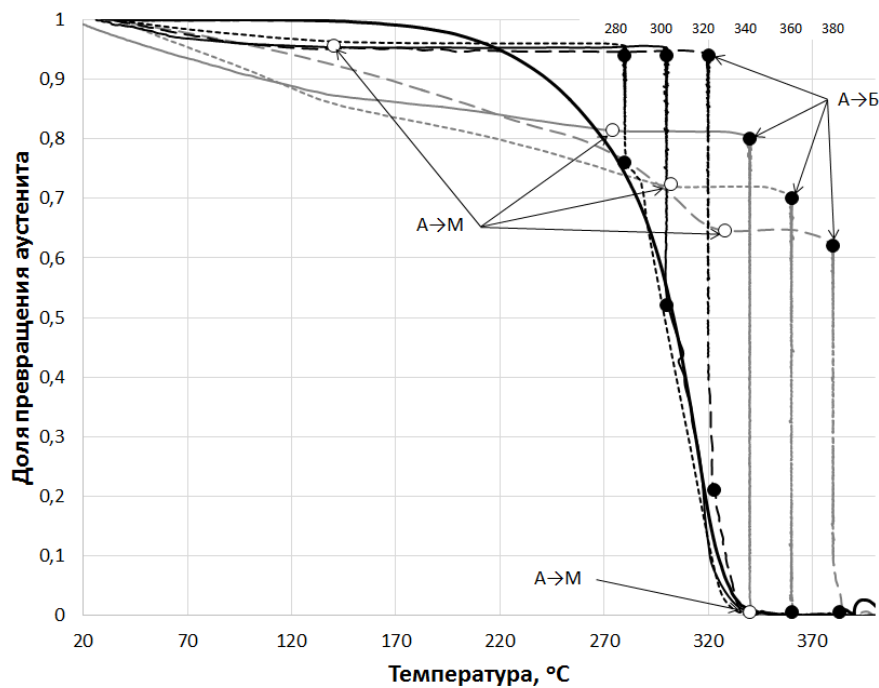


Рисунок 1 – Зависимость доли превращения переохлажденного аустенита в стали 20Х2Г2СНМА от температуры при реализации изотермической закалки при разных температурах и непрерывного охлаждения со скоростью 10 °С/с (● – начало и конец образования изотермического бейнита; ○ – начало образования атермического мартенсита; сплошная черная линия – кинетика образования атермического мартенсита)

В случае изотермической закалки при температуре ниже M_n , характер превращений переохлажденного аустенита изменяется. При охлаждении от температуры аустенитизации до температуры изотермической выдержки происходит формирование некоторого количества мартенсита: 20 % при охлаждении до температуры 320 °С; 50 % - при охлаждении до 300 °С; 75 % - при охлаждении до 280 °С. Увеличение доли мартенсита, формирующегося перед образованием изотермического бейнита, приводит к пропорциональному уменьшению доли бейнита, поскольку в данном случае бейнитное превращение реализуется более полно. После изотермической закалки ниже M_n , независимо от температуры выдержки, формируется около 5% обогащённого углеродом мартенсита (начало при 140 °С).

Кинетика изотермического бейнитного превращения была математически описана уравнением Остина-Риккета (2). В результате последовательных итераций, направленных на наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей доли бейнита от времени выдержки, были определены параметры уравнения (2) – n и k , рисунок 2 .

Установлено, что при температуре изотермической выдержки 280...300 °С значения коэффициентов практически не изменяются ($n = 0,6...0,7$, $\ln(k) = -3,6...-4,3$), что свидетельствует об одинаковом характере образования бейнита. При повышении температуры изотермической выдержки до 340 °С коэффициент n линейно возрастает до 1,6, а $\ln(k)$ линейно снижается до -9,6. При температуре изотермической выдержки 360 °С на графиках

зависимости коэффициентов уравнения (2) от температуры наблюдается экстремум: коэффициент n достигает значения 3,8...4,0, а $\ln(k)$ – уменьшается до -25...-27. Дальнейшее повышение температуры изотермической выдержки до 380 °С приводит к уменьшению коэффициента n до 2,5...2,7 и повышению $\ln(k)$ до -17...-18. Наличие экстремума на температурной зависимости коэффициентов связывается с изменением морфологии образующегося бейнита. Таким образом, при температуре выше 360 °С в стали 20Х2Г2СНМА образуется преимущественно верхний бейнит, при температуре ниже 360 °С – преимущественно нижний бейнит, а при температуре ниже 300 °С – только нижний (низкотемпературный) бейнит.

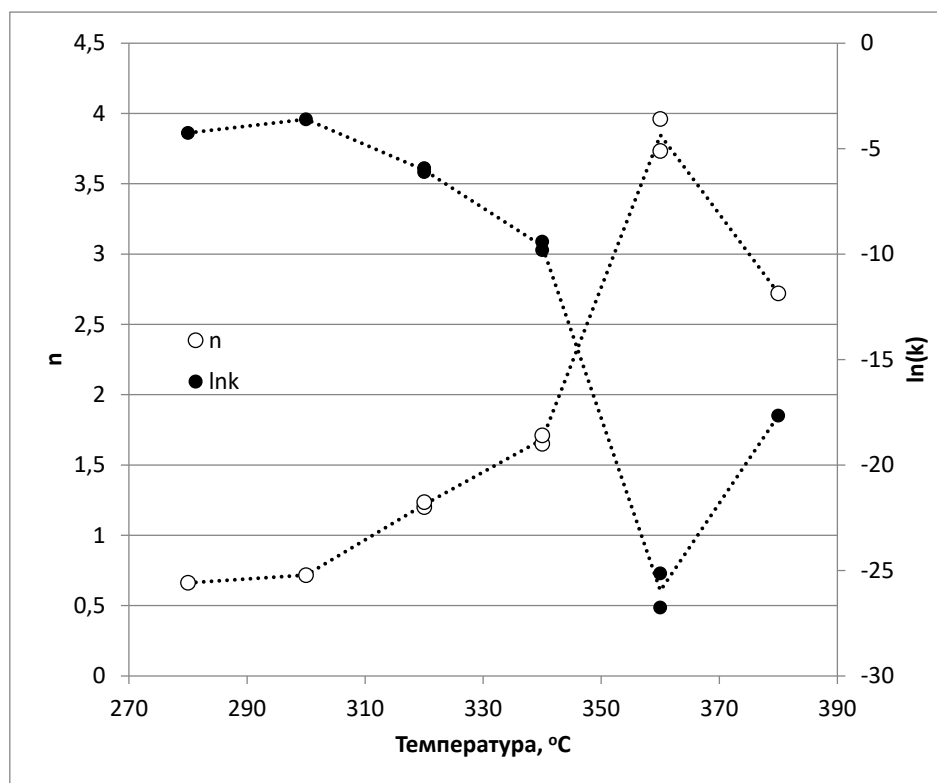


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов уравнения Остина-Риккета (2) от температуры изотермической выдержки для стали 20Х2Г2СНМА

Список литературы

1. Dongxin Y., Yumana Q., Zhao D., Xiaoyan L., Fucheng Z., Zhinan Y., Yanguo L. Investigating microstructural properties of ferrite/bainite dual-phase steel through simple process control // *Materials Science and Technology*. – 2022. – Vol. 38, №16. – P. 1348–1357. DOI: 10.1080/02670836.2022.2078934.
2. Li Z., Kiran R., Hu J., Hector Jr. L.G., Bower A.F. Analysis and design of a three-phase TRIP steel microstructure for enhanced fracture resistance // *International Journal of Fracture*. – 2020. – Vol. 221. – P. 53–85. DOI: 10.1007/s10704-019-00405-6.
3. Caballero F.G., Capdevila C., García De Andrés C. Modelling of kinetics and dilatometric behaviour of austenite formation in a low-carbon steel with a ferrite plus pearlite initial microstructure // *Journal of Materials Science*. – 2002. Vol. 36. – P. 3533-3540. DOI: 10.1023/A:1016579510723.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУР И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В РАЗНЫХ СЕЧЕНИЯХ ПРУТКА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
ПОСЛЕ ПОПЕРЕЧНО-ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ**

А.О. МИТЯШИНА¹, А.И. ГОРДИЕНКО^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: agni.mityashina@yandex.ru

Для повышения механических свойств низкоуглеродистых малолегированных сталей используют различные виды термомеханических обработок (ТМО). Для дополнительного упрочнения стали после ТМО используют ускоренное охлаждение, которое способствует формированию бейнитных структур [1]. Традиционно при производстве стального проката и труб используется продольная прокатка. Другим вариантом термомеханической обработки является метод поперечно-винтовой прокатки (ПВП), используемый при прошивке и раскатке трубных заготовок и получении бесшовных труб. Поперечно-винтовая прокатка характеризуется высокими сдвиговыми деформациями. В очаге деформации на поверхности прутка реализуется схема близкая к всестороннему неравномерному сжатию. Было показано, что при реализации неравномерного одноименного объемно-напряженного состояния достигается максимальная пластичность материала [2]. Следовательно, наибольшая проработка структуры будет происходить во внешней зоне прокатываемого прутка. В центре прутка реализуется схема деформации растяжением [3]. Разные схемы напряженного состояния, реализуемые на поверхности и в центральных сечениях прутка, будут способствовать формированию отличающихся структур. Это может привести к тому, что свойства материала в разных сечениях прутка будут различаться. В связи с этим, целью настоящей работы являлось изучение и сравнение микроструктур и механических свойств в разных сечениях прутка низкоуглеродистой стали после поперечно-винтовой прокатки.

Низкоуглеродистую сталь 10Г2ФБЮ подвергали обработке методом поперечно-винтовой прокатки, которую выполняли от температур 850 °С с последующим ускоренным охлаждением. Охлаждение осуществляли со скоростью 6°С/с при помощи спреера до температуры 530 °С, выдерживали при этой температуре три минуты и затем ускоренно охлаждали до температуры 200 °С.

Микроструктурные исследования стали выполняли с помощью оптического микроскопа марки Zeiss Axiovert и растрового электронного микроскопа (LEO EVO 50). Микротвердость по Виккерсу измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 с нагрузкой 50 г. Испытания на статическое растяжение проводили на установке Поляни.

В горячекатаном состоянии низкоуглеродистая сталь представлена феррито-перлитной структурой, рисунок 1 а. Перлит представляет собой области, неравномерно распределенные в структуре образца.

В результате проведения поперечно-винтовой прокатки микроструктура низкоуглеродистой стали становится более однородной, рисунок 1 б и в. В микроструктуре стали наблюдается измельчение ферритных зерен с 12 мкм до 5,4-6,0 мкм и уменьшение доли и размеров областей перлитной фазы, по сравнению с горячекатаным состоянием, таблица 1. После обработки стали помимо ферритной и перлитной фаз, наблюдается формирование бейнитной составляющей, рисунок 1 б и в.

Было обнаружено, что микроструктуры в сечении близком к краю и центральном сечении прутка отличаются. Во-первых, значение среднего размера ферритных зерен больше в центральных сечениях прутка (6,0 мкм), по сравнению с сечениями близкими к краю прутка (5,4 мкм), таблица 1. Во-вторых, изменяется и доля бейнитной фазы. В сечениях близких к краю прутка ее доля больше (17,5 %), чем в центральных сечениях (14,7 %), таблица 1.

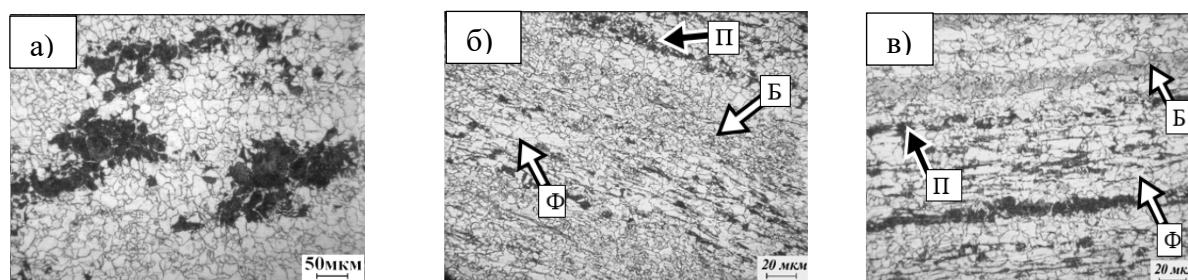


Рисунок 1 – Микроструктуры стали 10Г2ФБЮ в горячекатаном состоянии (а) и после поперечно-винтовой прокатки в сечении близком к краю (б) и в центральном сечении прутка (в):
Ф – феррит; П – перлит; Б – бейнит

Таблица 1 – Структурные параметры стали 10Г2ФБЮ в горячекатаном состоянии и после прокатки

Сталь 10Г2ФБЮ	<i>D</i> ферритных зерен, мкм	Объемная доля бейнита, %	Объемная доля перлита, %
Исходное состояние	12	-	20
Режим I Сечение близкое к краю	5,4	17,5	6,2
Режим I Центральное сечение	6,0	14,7	7,7

Исследования с помощью РЭМ позволили обнаружить присутствие в микроструктуре мартенсит-аустенитной (М-А) составляющей и карбидных включений Fe_3C , рисунок 2. По данным РЭМ в разных сечениях прутка формируется разный тип бейнитной составляющей. В сечениях близких к краю прутка формируется гранулярный бейнит, а в центральном сечении прутка наблюдается формирование реечного бейнита, рисунок 2.

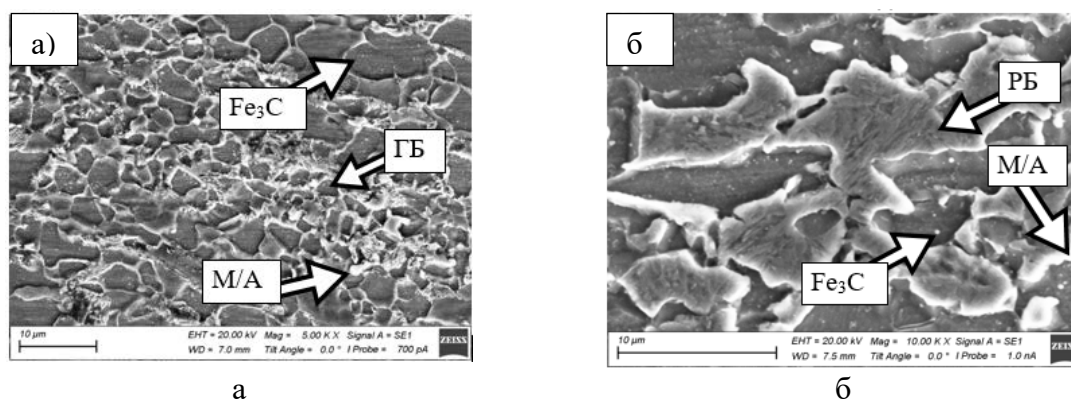


Рисунок 2 – РЭМ-изображения микроструктур стали после поперечно-винтовой прокатки в сечении близком к краю (а) и в центральном сечении прутка (б):
ГБ – гранулярный бейнит; РБ – реечный бейнит; М-А – М-А составляющая

При проведении дюрометрических исследований в сечении близком к краю прокатанного прутка наблюдали увеличение значений микротвердости ферритной матрицы до 184 HV_{50} , таблица 2, а в центральном сечении прутка до 179 HV_{50} , по сравнению с горячекатаным состоянием (165 HV_{50}). Данный результат связан с измельчением ферритных зерен относительно исходного состояния и с упрочнением матрицы карбидами. Формирование реечного бейнита в центральных сечениях прутка способствовало тому, что микротвердость в

бейнитных областях выше, таблица 2, по сравнению с сечениями, близкими к краю прутка, где сформировался гранулярный бейнит.

Таблица 2 – Результаты измерений микротвердости и механических испытаний образцов стали 10Г2ФБЮ

Сталь 10Г2ФБЮ	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	ϵ , %	HV ₅₀ Ферритной составляющей	HV ₅₀ Бейнитной составляющей
Исходное состояние	360	650	23	165	-
Режим I Сечение близкое к краю	460 ↑27%	710 ↑9,2%	26 ↑13%	184	235
Режим I Центральное сечение	440 ↑22%	780 ↑20%	18,5 ↓19,5%	179	285

Проведение испытаний на растяжение образцов стали в горячекатаном состоянии и после поперечно-винтовой прокатки выявило наличие площадки текучести на диаграммах растяжения во всех исследованных случаях, рисунок 3. Прочностные характеристики стали после проведения поперечно-винтовой прокатки повышаются на 15–31 %, относительно горячекатаного состояния стали ($\sigma_B = 650$ МПа). При сравнении значений прочности в разных сечениях прутка был сделан вывод о том, что образцы из центральных сечений прутка обладают более высокой прочностью, по сравнению с образцами из сечений близких к краю прутка, таблица 2. При этом, пластичность образцов из центральных сечений ниже. Это связано с формированием более прочного реечного бейнита в центральных сечениях прутка.

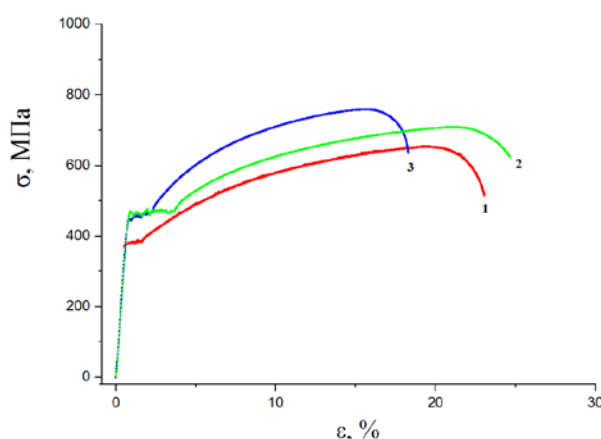


Рисунок 3 – Диаграммы растяжения образцов стали 10Г2ФБЮ
1 – исходное состояние; 2 – сечение близкое к краю прокатанного прутка;
3 – центральное сечение прокатанного прутка

Авторы благодарят Мишина И.П. (ИФПМ СО РАН) за помощь в проведении поперечно-винтовой прокатки.

Список литературы

1. Константинова А.А. Особенности термической обработки низкоуглеродистой стали // Современные проблемы и направления развития металлургии и термической обработки металлов и сплавов. – 2020. – С. 86–89.
2. Пашинская Е.Г. Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации // Вебер. – Донецк, 2009. – С. 352.
3. Найзабеков А.Б., Арбуз А.С. Влияние поперечно-винтовой прокатки на микроструктуру стали 40Х // Вестник КазНТУ. – 2015. – №5. – С.249–255.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОСТИ МОДИФИКАТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПЛАСТМАСС

МО ЦЗЫЖУЙ, Е.В. ТРУБНИКОВ, А.А. КОНДРАТЮК

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: alexcon@mail.ru

Создание приборов и машин нового поколения с высокими технико-экономическими характеристиками, отличающиеся высокой надежностью и долговечностью, тесно связано с применением перспективных конструкционных материалов, в том числе полимерных, на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

СВМПЭ устойчив к воздействию радиации и вакуума, сохраняет конструкционные характеристики в диапазоне температур от $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Введение в состав данной матрицы определенных наполнителей- модификаторов позволяет дополнительно повысить необходимые эксплуатационные характеристики получаемых пластмасс, в том числе прочность и пластичность. Композиционные материалы, имеющие в своём составе наноразмерные частицы зачастую демонстрируют интересные физико-механические свойства уже при малом содержании углеродных нанотрубок ((УНТ) до 2 % весовых). Объем мирового производства УНТ с каждым годом возрастает также, как и область их применения. Превуалирует химический метод их получения, который довольно сложен, что сказывается на цене получаемых изделий. Поэтому в литературных первоисточниках фактически отсутствуют данные о характеристиках ПКМ с содержанием УНТ порядка 15-25 %.

Нами предлагается новый метод получения УНТ из органического сырья и результаты его использования в качестве наполнителя ПКМ на основе СВМПЭ. Предварительно, все изготовленные модельные образцы полимерных композиционных материалов были взвешены и измерены с целью определения их плотности. По результатам расчетов были построены пять зависимостей изменения плотности ПКМ от количества вводимых в них модификаторов, они приведены на рисунке 1.

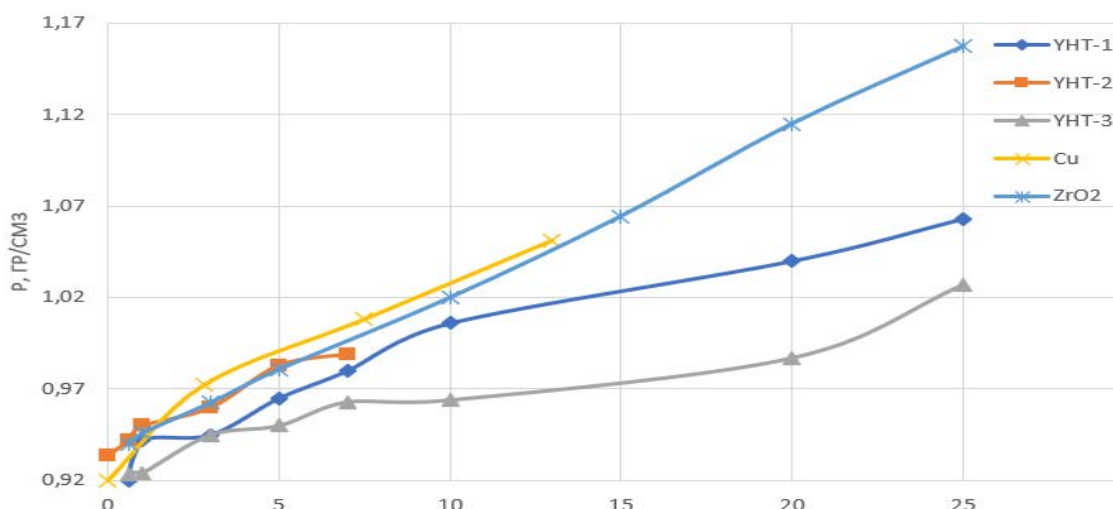


Рисунок 1 – Плотность образцов с различным содержанием наполнителей

Анализ полученных зависимостей указывает на небольшую разницу соответствующих плотностей изготовленных нами ПКМ (с одинаковым количеством наполнителей). Углеродные нанотрубки были получены из органического сырья, называемого «сфагнум» методом пиролиза при трёх различных температурных режимах, и обозначены соответственно УНТ-1; УНТ-2; УНТ-3. В качестве сопоставляемых наполнителей использованы порошки диоксида циркония и меди.

На предварительном этапе было подготовлено пять порошковых композиций разного состава. Пропорции компонентов в них была различна. Объединяла их основа – матрица.

Этой основой выступал сверхвысокомолекулярный полиэтилен из одной партии поставки имеющий определённый гранулометрический состав. В эту композиционную основу вводились наполнители-модификаторы в количествах от 0,5 % до 25 % (весовых). Порошки Cu и ZrO₂ не требовали особой предварительной подготовки. Нами использовался медный порошок электролитически стабилизированный, марки «ПМС-1», изготовленный по ГОСТу. Порошок диоксида циркония был также промышленного производства со средним размером частиц порядка 25 нм. Порошок меди можно отнести к мелкодисперсным, а диоксид циркония к наноразмерным [2]. Технология подготовки наполнителей группы УНТ была несколько сложнее. После пиролиза они были представлены в виде комковых конгломератов, что потребовало предварительного дробления их в керамических ёмкостях, после чего они диспергировались (механоактивизировались) с использованием инертных шаров в планетарной мельнице «Активатор – 2SL». Это позволило довести их размерность до 6-10 нм. Далее реализовывалось смешивание модификаторов с порошком СВМПЭ с помощью установки «Смеситель С 2.0». Для интенсификации процесса использовались инертные молибденовые тела. Длительность процесса и используемые, приборы и оборудование для подготовки всех пяти композиций были идентичны.

Следующим этапом работы было горячее компрессионное прессование подготовленных порошковых композитов (ГП). Особенностью термокомпрессионного спекания является то, что нагревание порошковой композиции осуществляется одновременно с подачей давления на неё и привязкой данных операций к заданному временному циклу. [3,4]. В результате были сформованы модельные заготовки, из которых методом механической обработки были подготовлены образцы ПКМ для исследований на статическое растяжение, согласно ГОСТ 11262-80.

С целью получения достоверных данных образцов, их изготавливалось не менее трех штук для каждого процентного состава. Растяжение проводилось до разрушения образцов, и было реализовано на испытательной машине «Instron - 5582» и универсальной испытательной машине «МИМ». [5, 6] Полученные данные были обработаны и представлены на двух рисунках.

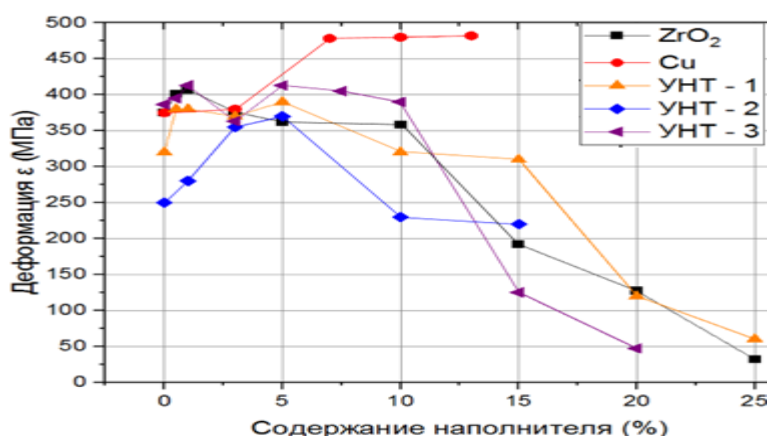


Рисунок 2 – Зависимости предела прочности от содержания наполнителя

На рисунке 2 представлена зависимость предельной прочности каждого из композитов от содержания вводимого наполнителя, а на рисунке 3 влияние количества наполнителя на значение деформации при разрушении материала.

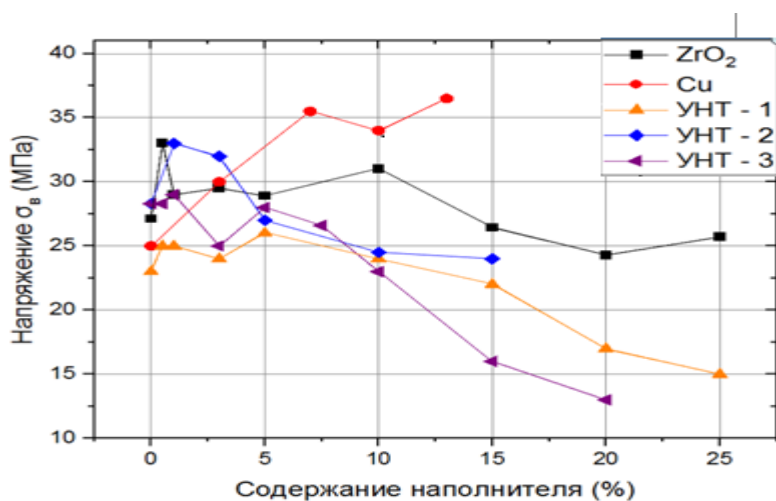


Рисунок 3 – Зависимости деформации разрушения от содержания наполнителя

Проводя анализ полученных экспериментальных данных, можно сделать следующий ряд основных выводов: Использование модификаторов-наполнителей в количествах до 10 % повышало предельную прочность ПКМ во всех случаях, причём чем больший размер они имели, тем заметнее этот эффект. Влияние на пластические свойства ПКМ (на величину деформации разрушения) аналогичны, хотя и выражены менее заметно. В случае необходимости получения увеличенных значений прочности и пластичности рекомендуется введение наполнителей в количествах, не превышающих 5-7 % весовых, и в общем случае изменение дисперсности вышеперечисленных наполнителей-модификаторов от мелкодисперсных величин до наноразмерных снижает прочность и пластичность ПКМ на основе СВМПЭ.

В работе было использовано оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710

Список литературы

1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. / Под ред. И.Н. Андреевой, Е.В. Веселовской, Е.И. Наливайко и др. – Л.: Изд-во Химия, 1982. – 80 с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. Пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина – СПб: Профессия, 2008. -560 с.
3. Кондратюк А.А., Клопотов А.А., Муленков А.Н., Зиганшин А.И., Васендина Е.А. // Изв. Вузов. Физика. – 2012. - № 5/2. – С. 151-155
4. Vitske, Rudolf Evaldovich. Influence of Filling Agent Quantity on Characteristics of Polymeric Composites / R.E. Vitske, A.A. Kondratyuk, V.P. Nesterenko // Key Engineering Materials Scientific Journal. – 2016. – Vol. 685. – P. 548-552.
5. Nanostructuring of a Surface Layer as a Way to Improve the Mechanical Properties of Hypoeutectic Silumin / A.A. Kondratyuk, Yu.F. Ivanov, A.A. Klopotov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2020. – Vol. 731: Advanced Materials for Engineering and Medicine (AMEM-2019). – [012013, 6 p.].
6. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ.пос./В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб., Изд-во «Профессия», 2003.-2004.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИИ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЗЛОВ ТРЕНИЯ

Ю.О. НОСОВ, А.А. КАМЕНСКИХ

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: ura.4132@yandex.ru

В современной механике деформируемого твердого тела при моделировании поведения машин, технических систем, процессов и явлений требуется учет различных механизмов сопряжения подсистем (элементов) объекта исследования [1-3]. Такие элементы чаще всего относятся к узлам трения или фрикционным механическим системам [2]. При этом для уменьшения износа поверхностей скольжения широко используются смазочные материалы [4]. В данной работе в качестве примера контактного узла, представлена опорная часть мостового сооружения [5], в которой, важным этапом исследования является анализ сопряжения поверхностей стальных плит с антифрикционной прослойкой, включающей углубления со смазочными материалами.

Актуальной задачей механики мостовых сооружений является увеличение долговечности конструкции опорных частей. Для анализа работоспособности конструкции необходимо учитывать вязкоупругие и реологические характеристики материала слоя скольжения и смазки. В качестве материала слоя скольжения рассматриваются современные антифрикционные материалы, например, модифицированный фторопласт. В мостовых опорах широко применяется пастообразные смазочные материалы, например, ЦИАТИМ-221, обладающие широким диапазоном рабочих температур (от -60 до $+150$ °С), эффективной вязкостью при температуре -50 °С не более 800 Па·с, высокой гигроскопичностью и т.д.

На базе лаборатории «Пластмасс» ПНИПУ (г. Пермь) выполнена серия натуральных экспериментов, направленная на определение реологических и термомеханических характеристик набора смазочных материалов: ЦИАТИМ-221, ЦИАТИМ-221F, ТОМФЛОН СК 170 FH, ТОМФЛОН СБС 240 FM. Исследования проводились с использованием реометр Discovery Hybrid Rheometr (TA Instruments – Waters LLC, USA, New Castle), рисунок 1.

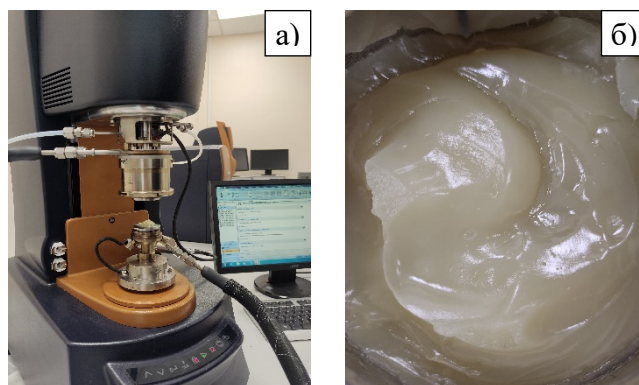


Рисунок 1 – Экспериментальные исследования смазочных материалов:
а – экспериментальная установка; б – образец смазки ЦИАТИМ-221

В процессе эксперимента образец подвергается динамическому деформированию на малый угол смещения φ с постоянной скоростью сдвига и охлаждением/нагреванием образца с постоянным шагом. Рассматривался рабочий диапазон температур $[-40; +80]$ °С. Результаты легли в основу численной процедуры идентификации определяющих соотношений, описывающих поведение смазки.

В рамках численного моделирования, за частую, смазочный материал рассматривают, как ньютоновскую среду, но в режимах граничного трения смазочный материал может

приобретать вязкоупругие свойства, трансформируясь в модель Максвелла [6]. На опорную часть воздействуют различные циклические силовые и температурные нагрузки. Смазочный материал в процессе работы мостового сооружения в целом и опорной части в частности, из-за тяжелого граничного трения, трансформируется в модель Максвелла.

Для описания поведения смазочного материала выбрана вязкоупругая модель Максвелла, которая реализуется с помощью рядов Prony [7]:

$$\sigma(t) = \int_0^t 2 \left[G_\infty + G_0 \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp\left(-\frac{t-\tau}{\beta_i}\right) \right] d\varepsilon(\tau), \quad (1)$$

где G_0 – модуль сдвига при $t=0$; n – количество рядов Prony; τ – время релаксации; α_i – коэффициенты сдвигового модуля; $\beta_i = \frac{\beta_i}{A(t)}$ – приведенное время; $A(t)$ – функция сдвига.

Для описания зависимости времени от температуры модели используется температурно-временная аналогия:

$$A(t) = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}, \quad (2)$$

где T – текущая температура, T_r – постоянная базовая температура, C_1, C_2 – эмпирические постоянные для материала.

Зависимость сдвигового модуля от времени релаксации при использовании модели Prony:

$$G(t) = G_0 \left[\alpha_\infty + \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\beta_i}\right) \right]. \quad (3)$$

Неизвестные коэффициенты:

$$\bar{x} = \{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N, C_1, C_2, C_3\} \quad (4)$$

Поиск неизвестных выполняется при помощи многопараметрической оптимизации методом Нелдера-Мида. Функционал нелинейной оптимизации:

$$\Phi(X) = \left\| \frac{G'_g - G'_f(\bar{x})}{G'_g} \right\| \rightarrow \min, \quad (5)$$

где G'_g – экспериментально полученный модуль сдвига; $G'_f(\bar{x})$ – модуль сдвига полученный численно.

Для поиска неизвестных создана численная процедура идентификации вязкоупругих и реологических свойств смазочного материала. Выполнение программы останавливается при достижении погрешности оптимизационным алгоритмом Нелдера-Мида менее 5%. На рисунке 2, в качестве примера, показаны термомеханические свойства ЦИАТИМ-221, полученные экспериментально.

Полученные значения неизвестных коэффициентов (4), позволяет получить более качественные данные о контактном взаимодействии элементов узлов трения при использовании смазочного материала. Созданная численная процедура позволяет получить неизвестные коэффициенты уравнения (1), что позволяет построить вязкоупругое поведение тела Максвелла, при длительном контактном взаимодействии.

Исследования также включали построение вязкопластического поведения смазки в рамках модели Anand [8], которая позволила получить наилучшее соответствие между экспериментальными и численными данными.

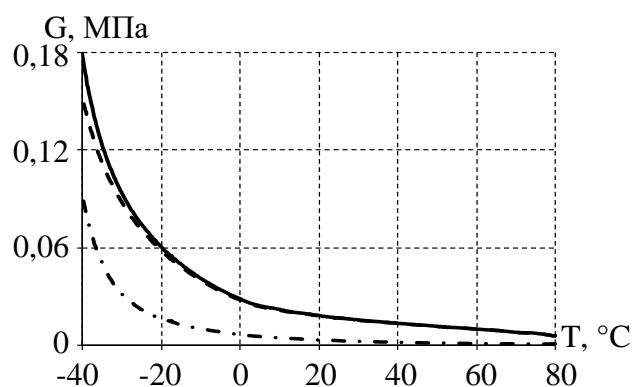


Рисунок 2 – Зависимость физико-механических характеристики материала от температуры:
сплошная линия – комплексный модуль сдвига;
пунктирная – модуль накопления; штрихпунктирная – модуль потерь

Представленные подходы позволяют описать поведения смазочного материала при больших скоростях деформации. Численные модели поведения смазочных материалов были имплементированы в программный комплекс ANSYS. В рамках исследования выполнено моделирование деформационного поведения смазочных материалов на тестовых задачах и в конструкции опорной части Л-100 производства ООО «АльфаТех» (г. Пермь) при динамическом нагружении. Рассматривается контактное взаимодействие смазочного материала с прослойкой из модифицированного фторопласта и со стальными элементами конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-01313.

Список литературы

1. Shapovalov V.V., Sladkovsky A., Erkenov A.Ch. Actual problems of modern tribotechnology and ways of solution// Bulletin of Higher Educational Establishments. Mechanical Engineering. – 2015. – № 658 (1). – P. 64-75.
2. Shapovalov V.V., Ryabysh D.A., Areshjan G.A. Technology for monitoring current states of mechanical systems// Vestnik RGUPS. – 2021. – № 82 (2). – P. 67-74.
3. Ren Y., Zhang L., Xie G et.al A review on tribology of polymer composite coatings // Friction. – 2021. – №9(3). – P. 429–470.
4. Лужнов Ю.М., Калачев Ю.Н., Александров В.Д., Морщилов М.В. Смазка и смазочные материалы (трибологические аспекты смазки) – М МАДИ – 2019 – 40 с.
5. Adamov A., Kamenskikh A., Nosov Yu. Analysis of deformation behavior of the antifriction layer part with a spherical recess for lubricant // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2371. – Art. 020005.
6. Бердичевский Е.Г. Реологические свойства смазочных материалов при тяжелых режимах граничного трения // Вестник Новгородского государственного университета. – 2017. – №7 (105). – С. 41-43.
7. Шилько С.В., Гавриленко С.Л., Панин С.В., Алексенко В.О. Определение реологических параметров полимерных материалов на основе идентификации вязкоупругой модели Прони по результатам статических и динамических испытаний// Механика машин, механизмов и материалов. – 2017. – №3 (40). – С. 53-58.
8. Nosov Y.O., Kamenskikh A.A. Experimental Study of the Rheology of Grease by the Example of CIATIM-221 and Identification of Its Behavior Model // Lubricants. – 2023. – Vol. 11. – Art. 295.

МИКРОСТРУКТУРА И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УМЗ ВОЛЬФРАМА

К.И. ПЕРЕСКОКОВА¹, В.П. ПИЛЮГИН², А.А. КУКЛИНА^{1,3}, Д.В. ЗАЙЦЕВ^{1,3}

¹Уральский государственный горный университет

²Институт физики металлов УрО РАН

³Уральский федеральный университет

E-mail: kseniya.pereskokova@mail.ru

Благодаря своим высоким характеристикам: температуре плавления, теплопроводности, механической прочности, - вольфрам является основой твердых и многих жаропрочных сплавов. Целью настоящей работы являлось определение прочностных свойств монокристаллического вольфрама – слитка, полученного электро-лучевым переплавом, и сравнению его со свойствами вольфрама, подвергнутого интенсивной пластической деформации.

Образцы для исследований были изготовлены из монокристаллического стержня вольфрама, полученного методом электро-лучевого переплава, с помощью прецизионного 2-х осевого электроэрозионного проволочно-вырезного станка АРТА 123 ПРО, рисунок 1. Для механических испытаний на 3-х точечного изгиба и сдвига подготавливали образцы правильной прямоугольной формы: длина – 12 мм, ширина – 1,5 мм, высота – 1 мм. Механические испытания проводились при комнатной температуре после проведения полировки поверхностей. Испытания по схемам 3-х точечного изгиба и сдвига проводили на испытательной двухколонных машинах AGS-2kNX и AGX-50kN, соответственно. Обработку полученных данных, включающую в себя построение деформационных кривых и определение основных механических характеристик образцов, проводили при помощи программ Trapezium™, входящего в комплект установки. Также образцы вольфрама подвергались сдвигу под давлением 10 ГПа и температуре 300 °С на углы: 45 °, 90 °, 180 ° и 360 °. Твердость образцов в исходном состоянии и после сдвига под давлением измеряли при помощи твердомера Shimadzu HNV-G30 (Виккерс). Микроструктуру и трещины в лабораторных образцах изучали на электронном сканирующем микроскопе VEGA LMS (TESCAN).



Рисунок 1 - Монокристаллический стержень вольфрама, полученный методом электро-лучевого переплава

Перед испытаниями была проведена аттестация микроструктуры исходного состояния образцов после отреза. В ходе этого было выявлено, что на поверхности присутствуют оплавленные частицы и трещины, образующие сетчатую структуру с прямоугольными элементами, рисунок 2. Появление трещин вызвано термоударом при резке образца. Глубина трещин небольшая и при условии предварительной механической полировки образцов, их можно не учитывать.

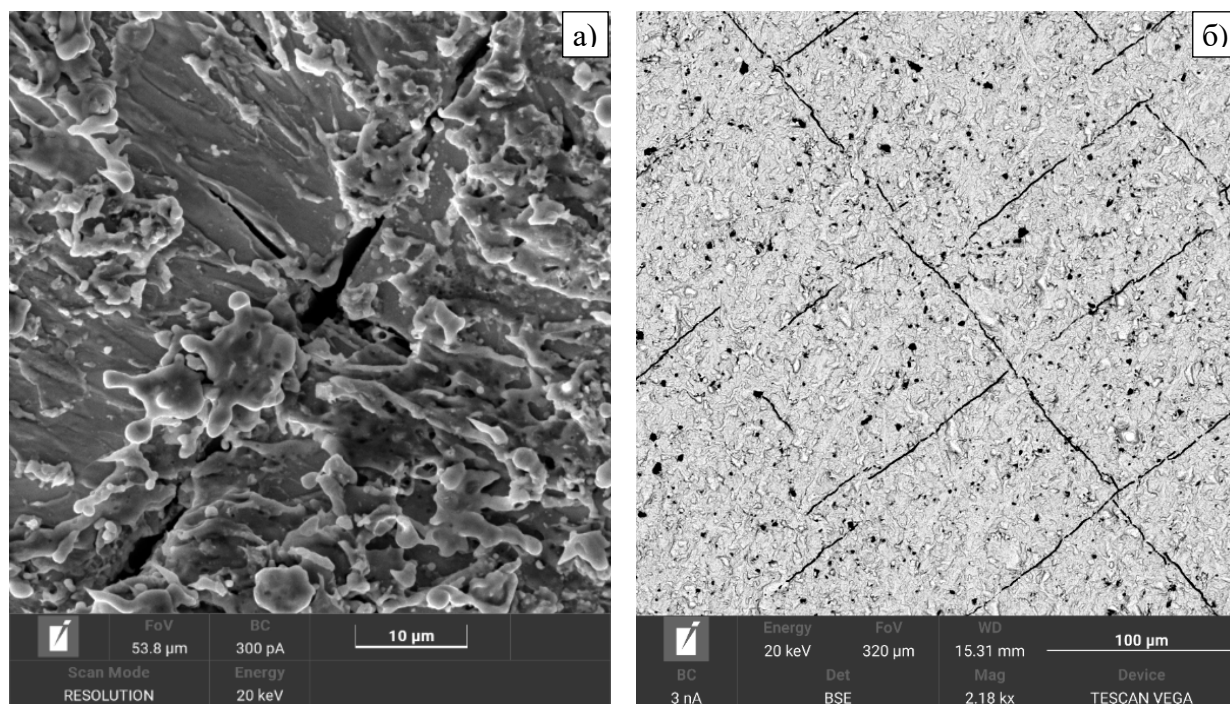


Рисунок 2 - Поверхности образцов вольфрама после резки на электроэрозионном станке: а – поверхность непосредственно после реза; б – поверхность после небольшой полировки

Деформационные кривые исходных образцов вольфрама испытанных при сдвиге и изгибе, приведены на рисунке 3. Разрушение при трехточечном изгибе происходило в области максимального напряжения – линии приложения нагрузки. Трещин на поверхности не наблюдается. Испытания на срез проводились одновременно по двум плоскостям. Разрушения протекали по одной из плоскостей в области линии нагружения. В данном случае видны трещины, начинающиеся от края образца. Трещины растут не характерным способом для разрушения хрупких материалов: наблюдаются мосты, искривления трещины и спутанные трещины перед вершиной основной трещины. Поверхности лабораторных образцов при изгибе и срезе демонстрируют хрупкое поведение.

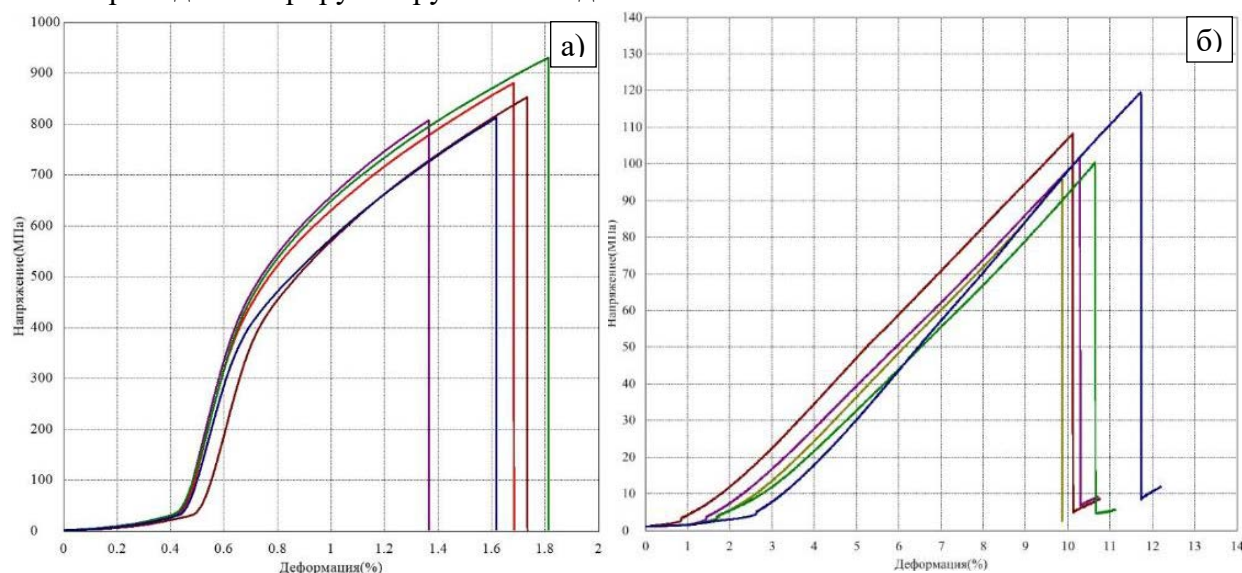


Рисунок 3 - Деформационные кривые вольфрама в исходном состоянии: а) при трех-точечном изгибе; б) при сдвиге

Изображения образцов вольфрама, подвергнутых сдвигу под давлением 10 ГПа и температуре 300 °С на углы: 45 °, 90 °, 180 ° и 360 °, показаны на рисунке 4. В некоторых случаях наблюдалось появление трещин у краев образцов, которые не приводили к разрушению образца.

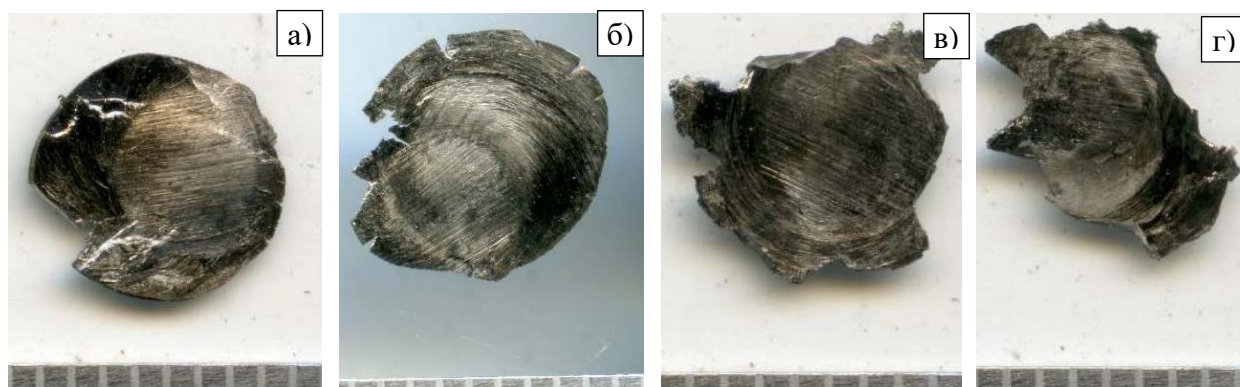


Рисунок 4 - Образцы вольфрама после интенсивной пластической деформации после нагружения давлением в 10 ГПа и поворота:
а) на 45 °; б) на 90 °; в) на 180 °; г) на 360 °

Измерение твердости исходного образца и образцов после сдвига по методу Виккерса под давлением показало, что наблюдается увеличение твердости с увеличением угла поворота, рисунок 5.

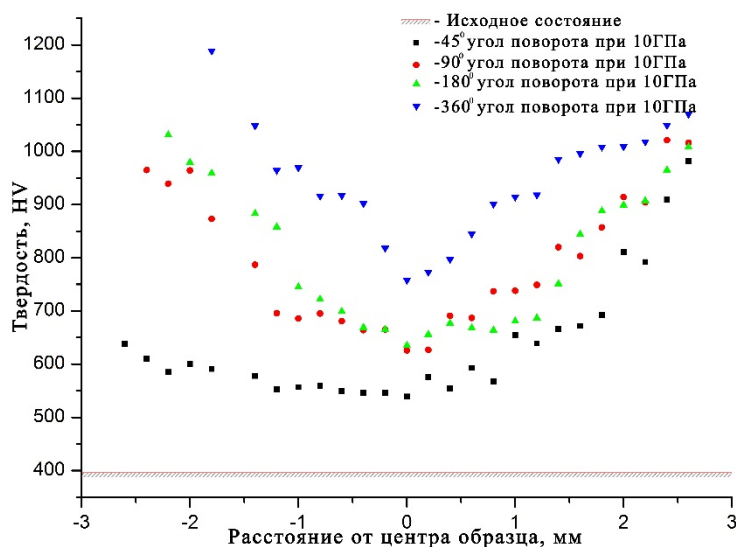


Рисунок 5 - Распределение твердости по диаметру образца

Измерение твердости образцов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, выполняли по диаметру образца, с шагом ~150 мкм между отпечатками. Видно, что у всех образцов минимум твердости приходится на центр, тогда как твердость монотонно увеличивается по краям образца. Кривые распределения твердости симметричны кроме образца, который повернули на 45 °. Возможно это связано с небольшим перекосом системы нагружения. Увеличение твердости в более, чем в два раза, указывает на микроструктурные изменения в образцах. Перераспределение интенсивности пиков на рентгенограммах, частично подтверждает эту гипотезу. Следующим шагом в этой работе будет детальное изучение микроструктуры образцов, подвергнутых интенсивной деформации при помощи, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ СПЛАВА V–W–Cr–Zr ПРИ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

И.В. СМОРНОВ, В.И. ТОЛСТИХИН

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: smirnov_iv@bk.ru

В настоящее время ванадиевые сплавы рассматриваются в качестве перспективных конструкционных материалов для работы в реакторах деления и синтеза [1, 2]. Деформационное воздействие является неотъемлемой частью технологического процесса получения заготовок и готовых изделий, а также используется в качестве этапов термомеханической обработки, обеспечивающей модификацию микроструктуры и механических свойств. Кручение в условиях высокого квазигидростатического давления является хорошим модельным методом, позволяющим достигать больших величин пластической деформации, вплоть до разрушения образца. При этом изучение параметров микроструктуры в совокупности с характеристиками прочностных свойств позволяет выявить особенности реализации механизмов трансформации микроструктуры. Такие исследования не только важны для решения задач физики прочности и пластичности, но и востребованы при разработке новых способов обработки ванадиевых сплавов. В настоящей работе проведено изучение влияния степени пластической деформации на параметры микроструктуры и значения микротвердости сплава V–Cr–W–Zr.

Использован сплав V–0.66 Zr–8.62 Cr–0.04 W–0.04 C–0.06 O–0.04 N (ат. %) после термомеханической обработки [3], обеспечивающей наноструктурирование гетерофазной структуры, и последующего часового гомогенизирующего отжига при 1400 °С. Деформацию образцов-дисков толщиной $h_1 \approx 0.2$ мм (после деформации $h_0 \approx 0.15$ мм) и диаметром 8 мм производили методом кручения под высоким давлением (7 ГПа) при комнатной температуре и числе оборотов наковален (N) 0.1, 1 и 5. Оценки величин сдвиговой ($\gamma = 2\pi NR/h$ [4]) и истинной логарифмической ($e \approx \ln(h_0/h_1) + \ln(1+\gamma^2)^{0.5}$ [4]) деформации в зависимости от расстояния от центра (R) и числа оборотов (N) приведены в таблице 1. Получение и анализ карт ориентаций зеренной структуры проведены на растровом электронном микроскопе Thermo Fisher Apreo 2 S (20 кВ, 26 нА), оснащенный детектором EDAX Velocity Super. Микротвердость образцов определялась методом Виккерса на оптическом микроскопе «Neophot 21» с устройством «mhr 100» при нагрузке индентора 0.5 Н и выдержке 15 секунд. Исследование микроструктуры и измерение микротвердости после различных величин деформации проведены в сечении, перпендикулярном плоскости наковален (ПН).

Таблица 1 – Оценки величин сдвиговой деформации (γ) и значения микротвердости (HV)

	N = 0.1		N = 1		N = 5	
	R = 0.5 мм	R = 3.5 мм	R = 0.5 мм	R = 3.5 мм	R = 0.5 мм	R = 3.5 мм
γ	2	15	21	146	105	733
e	1.1	3.0	3.3	5.3	4.9	6.9

После гомогенизирующего отжига при 1400 °С средний размер зерен составляет 35 мкм, рисунок 1 а, а микротвердость достигает ≈ 1.6 ГПа.

При деформации до $e = 1.1$ исходные равноосные зерна, рисунок 1 а, трансформируются в вытянутые зерна, рисунок 1 б. Ширина таких зерен варьируется от 10 до 40 мкм, в то время как их размеры в длину могут достигать нескольких сотен мкм. Коэффициент неравноосности изменяется в интервале от 0.5 до 0.2. Тот факт, что представленные на рисунке 1 б зерна вытянуты в направлении под углом (от 0 до 20°) относительно ПН, а следовательно, по направлению максимальных сдвиговых напряжений, свидетельствует об изменении их формы

при малых значениях e путем скольжения. Кроме того, в зернах наблюдается образование малоугловых разориентировок непрерывного типа, о чем свидетельствует появление градиентной окраски на картах ориентации, рисунок 1 б. Помимо этого внутри крупных зерен и вблизи большеугловых границ наблюдается появление отдельных зерен шириной 0.5 – 5 мкм и длиной от 5 до 20 мкм. Коэффициент неравносности таких зерен варьируется от 0.5 до 0.1. Возникшие в результате фрагментации зерна также вытянуты в направлениях близких к направлению параллельному ПН. Объемная доля таких зерен мала по сравнению с долей исходных крупных зерен, изменивших свою форму. Таким образом, формируется разноразмерная структура.

Увеличение e до 2.1, рисунок 1 в, способствует началу интенсивной фрагментации структуры, что приводит к формированию скоплений зерен и субзерен шириной от 0.2 до 0.7 мкм и протяженностью от 0.4 до 3 мкм. Коэффициент неравносности таких зерен изменяется от 0.5 до 0.2. Такие скопления располагаются между частично сохранившихся исходных вытянутых в направлении параллельном ПН зерен шириной 1.5–5 мкм и длиной 5–20 мкм. Коэффициент неравносности этих зерен составляет 0.3–0.1. Объемные доли фрагментированных зерен и крупных зерен почти одинаковы.

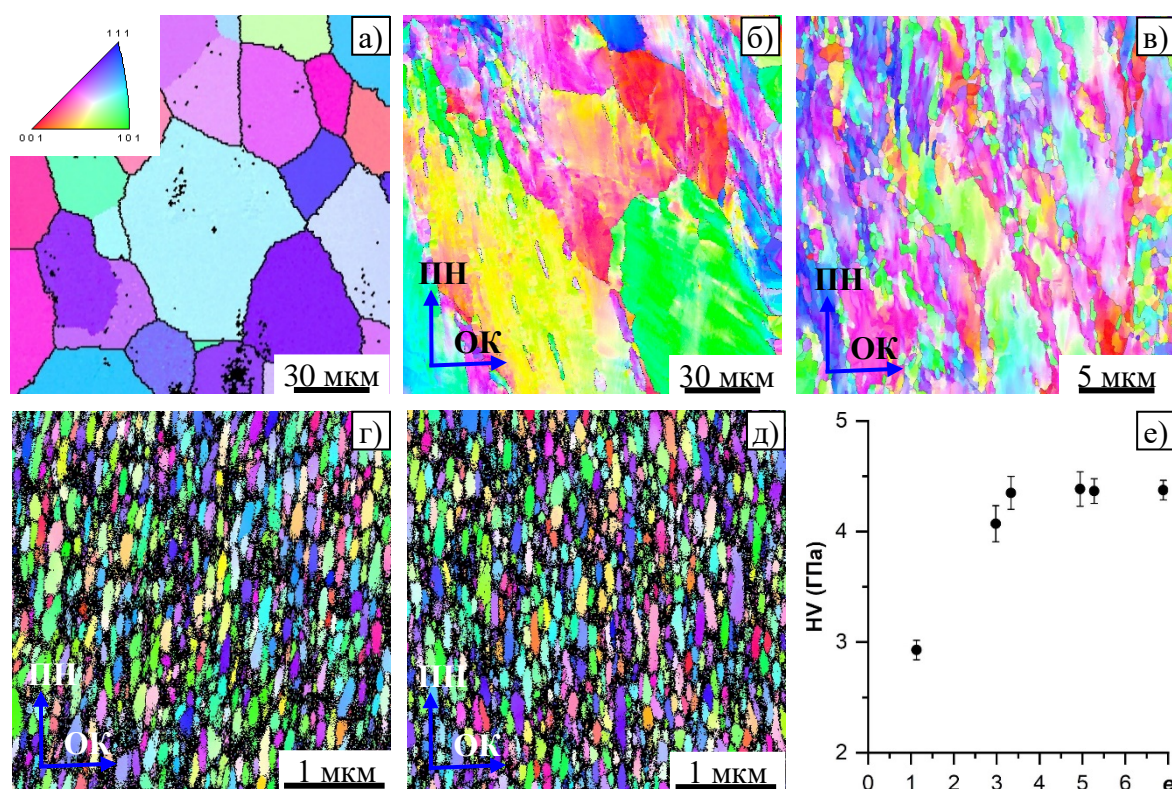


Рисунок 1 – Карты ориентации зерен сплава V–Cr–W–Zr перед деформацией кручением (а) и после деформации кручением: б) при $e \approx 1.1$; в) при $e \approx 2.1$; г) при $e \approx 3$, д) при $e \approx 6.9$; е) график зависимости HV сплава V–Cr–W–Zr от e

Значительная трансформация микроструктуры происходит при достижении $e = 3$, рисунок 1 г. Микроструктура представлена вытянутыми в направлении параллельном ПН зернами шириной 0.05–0.25 мкм и длиной 0.05–1 мкм. Зерна длиной более 1 мкм разделены на субзерна длиной 0.3–0.5 мкм. Обнаруженная анизотропия зеренной структуры является следствием анизотропии полей смещений и поворотов, характерных для данного метода интенсивного деформационного воздействия [5].

Методом дифракции обратно рассеянных электронов не удастся установить существенные различия в СМК структуре при повышении e от 3 до 6.9. Для этого требуется детальное исследование методами просвечивающей электронной микроскопии.

Фрагментация зеренной структуры сопровождается увеличением значений HV. После $e = 1.1$ микротвердость составляет 2.93 ГПа, что на 1.33 ГПа выше по сравнению с исходными значениями. Формирование СМК структуры во всем объеме материала при $e = 3$ приводит к увеличению HV до ≈ 4.07 ГПа, а выход на насыщение при $e \approx 3.3$ характеризуется HV = 4.35 ГПа.

Изучаемый сплав характеризуется низкой объемной долей второй фазы 0.08 об. %, большая часть которой представлена грубыми частицами, не участвующими в дисперсном упрочнении. В интервале $e = 1.1-3.3$ выявлено линейное изменение микротвердости при повышении степени деформации: $\Delta HV/\Delta e = 0.64$ ГПа. Для сравнения [5], в сплаве близкого состава после внутреннего окисления V-W-Cr-ZrO₂, объемная доля второй фазы в 200 раз больше (1.6 об. %), и существенно выше доля наноразмерных частиц, обеспечивающих реализацию дисперсного упрочнения. В таком же интервале пластической деформации этот сплав характеризуется упрочнением $\Delta HV/\Delta e = 0.39$ ГПа. Этот факт свидетельствует о том, что в изучаемом сплаве в интервале $e = 1.1-3.3$ вклад деформационного упрочнения (включая зернограничное упрочнение) преобладает над вкладом дисперсного упрочнения. В то же время при более высоких e изучаемый в работе сплав раньше выходит на насыщение, достигая предельных значений микротвердости (4.35 ГПа), которые на 0.5 ГПа ниже по сравнению со сплавом после внутреннего окисления.

Авторы выражают благодарность: д.ф.-м.н., профессору Чернову В.М. и Потапенко М.М. (ОАО «ВНИИНМ им. Бочвара», Москва) за предоставленный сплав; д.ф.-м.н., доценту Дитенбергу И.А. и д.ф.-м.н., профессору Тюменцеву А.Н. за обсуждение полученных результатов. Исследование проведено с использованием оборудования центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ». Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01096, <https://rscf.ru/project/23-79-01096/>.

Список литературы

1. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J. et al. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Vol. 417. – P. 289–294.
2. Zinkle S.J., Möslang A., Muroga T. et al. Multimodal options for materials research to advance the basis for fusion energy in the ITER era // Nuclear Fusion. – 2013. – Vol. 53, № 10. – A. 104024.
3. Ditenberg I.A., Smirnov I.V., Grinyaev K.V. et al. Thermomechanical treatment influence on strength properties of vanadium alloys of V-Me(Cr, W)-Zr system at different temperatures // Materials Characterization. – 2022. – V. 192. – P. 112191.
4. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // Progress in Materials science. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 893-979.
5. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Гриняев К.В. и др. Эволюция дефектной субструктуры при больших пластических деформациях сплава V-4Ti-4Cr // Журнал технической физики – 2011. – Т. 81, вып. 6. – С. 68–74.
6. Smirnov I.V., Grinyaev K.V., Ditenberg I.A. et al. Evolution of microstructure and microhardness of dispersion-hardened V-Cr-Zr-W alloy during deformation by torsion under pressure // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1783. – P. 020211-1 – 020211-4.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МОДЕЛЕЙ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА PANDA

А.А. КАМЕНСКИХ, Ю.А. СТРАЖЕЦ

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: strazhecjulia@gmail.com

Оптическое волокно постоянно испытывает на себе внешние воздействия различного характера, что приводит к изменению его оптических параметров и напряженно-деформированного состояния (НДС) [1-3]. Для обеспечения стабильного функционирования волновода следует правильно подобрать материалы, которые будут выступать в качестве защитно-упрочняющего покрытия. Процедура математического моделирования поведения оптических волокон делает возможным произвести оценку степени влияния различных факторов на работоспособность волокна в рамках технологических и эксплуатационных процессов [4], а также осуществить подбор материалов, наиболее полно отвечающим требованиям, выдвигаемым к конструкции. Для качественного описания работы конструкции необходим правильный подбор моделей, описывающих поведение материалов, из которых она изготовлена, для прогнозирования поведения объекта.

В данной работе анализируется влияние различных моделей поведения кварцевых стекол и материалов защитного полимерного покрытия волокна типа Panda на его оптические и деформационные характеристики. Также проводится исследование зависимости работоспособности волновода от количества слоев полимерного покрытия (однослойное и двухслойное). В работе проводится многовариантное численное моделирование поведения волокна типа Panda. В рамках исследования рассматривается три геометрические модели оптического волокна, рисунок 1.

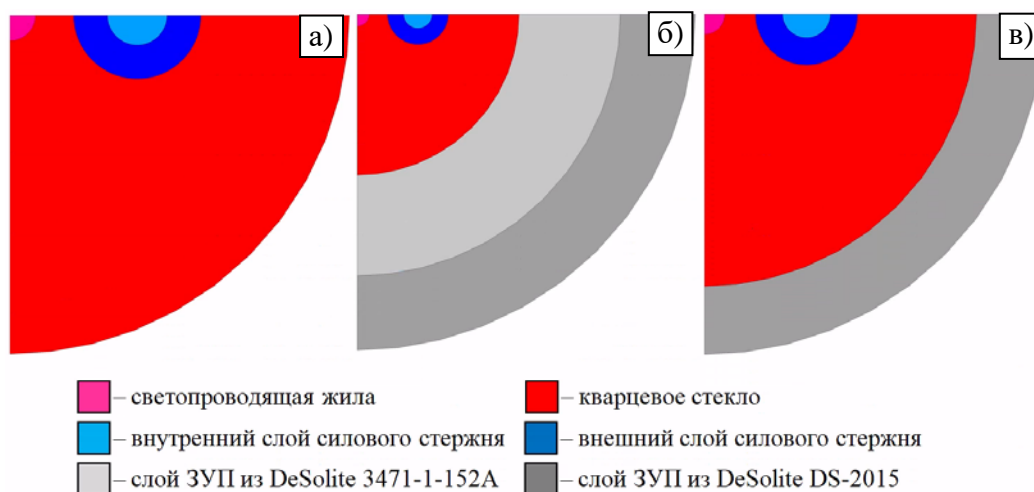


Рисунок 1 – Оптическое волокно типа Panda:

- а) без учета защитного покрытия; б) с учетом двухслойного защитного покрытия;
в) с учетом однослойного защитного покрытия

Исследование проводится в несколько этапов. Первый – анализ влияния термоупругой и термовязкоупругой постановки задачи на получение поля остаточных напряжений в рамках процесса остывания заготовки до комнатной температуры. Второй – анализ влияния моделей поведения кварцевых стекол с разным легированием и полимерных материалов защитного покрытия на параметры системы при индентировании волокна в алюминиевую поверхность без учета трения. Третий – анализ влияния нагрузки и трения между защитным многослойным полимерным покрытием и алюминиевой поверхностью на деформационные и оптические параметры системы. Четвертый – анализ работы системы при однослойном защитно-

упрочняющим покрытием и сравнительный анализ поведения конструкции с моделью, включающей двухслойное защитное покрытие.

На первом этапе работы реализуется процесс вытяжки и остывания оптического волокна типа Panda без учета полимерных защитных покрытий с 2000 °С до комнатной температуры 23 °С. Защитное покрытие наносится на волокно в конце технологического процесса. Анализируется влияние термоупругой и термовязкоупругой постановок задачи на поле остаточных напряжений. Результаты показывают, что использование термовязкоупругой модели поведения стеклянных элементов волокна имеет существенное влияние на одну из основных оптических характеристик системы, рисунок 2. Математическая постановка задачи описана в [1].

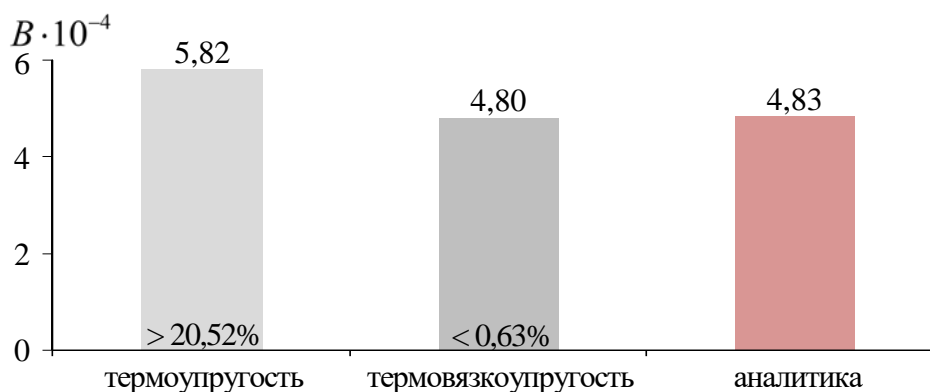


Рисунок 2 – Модовое двулучепреломление моделей оптического волокна типа Panda. Значение модового двулучепреломления, полученное численно в термовязкоупругой постановке, наиболее близко к аналитическому значению, так как погрешность вычислений составляет менее чем 1 %

На втором этапе проводится анализ влияния модели поведения кварцевых стекол с разным легированием и материалов защитного покрытия на деформационные и оптические параметры волновода в рамках процесса индентирования оптического волокна в алюминиевую поверхность в упругой и вязкоупругой постановках. Задача о влиянии сопряжения волокна с металлическими и неметаллическими поверхностями контакта является актуальной с точки зрения анализа деформационных и оптических характеристик объекта исследования [2]. Рассматривается контакт оптического волокна в двухслойном защитном покрытии без учета трения при постоянной действующей силе 0,05 кН. Было установлено, что в рамках задачи контактного взаимодействия волокна в двухслойном защитном покрытии с металлической поверхностью максимальное влияние на поведение конструкции оказывает вязкоупругое поведение полимерных материалов защитного покрытия. После процесса индентирования волокна в алюминиевую поверхность уровень напряжений в объемах кварцевых стекол становится одинаковым при всех вариантах моделей поведения стекол. Также учет вязкости стекол не оказывает влияния на оптические характеристики волокна при решении задачи об индентировании.

Далее рассматривается контакт оптического волокна в двухслойном защитном покрытии при разном уровне нагрузки, сила индентирования варьируется от 0,05 до 0,35 кН с шагом 0,05 кН. В рамках данного анализа установлено, что зависимости деформационных, оптических и контактных параметров системы от уровня воздействующей силы для всех моделей поведения материалов покрытий близки к линейным. Проводится исследование влияния на работоспособность волокна коэффициента трения в диапазоне от 0 до 0,6 с шагом 0,06 при постоянной силе внешнего воздействия 0,05 кН.

Наконец, рассматривается влияние толщины однослойного покрытия на НДС и оптику при контакте волокна с алюминиевой поверхностью. Толщина однослойного защитного покрытия

изменяется от 10 до 50 мкм с шагом 5 мкм. Рассматривается защитное покрытие из DeSolite DS-2015. Установлено, что толщина покрытия оказывает влияние на напряжения и деформации всех конструктивных элементов волокна. В качестве примера, на рисунке 3 показаны интенсивности напряжений и деформаций в объеме светопроводящей жилы от толщины защитно-упрочняющего покрытия для модели с упругим поведением стекол и вязкоупругим поведением материалов защитного покрытия.

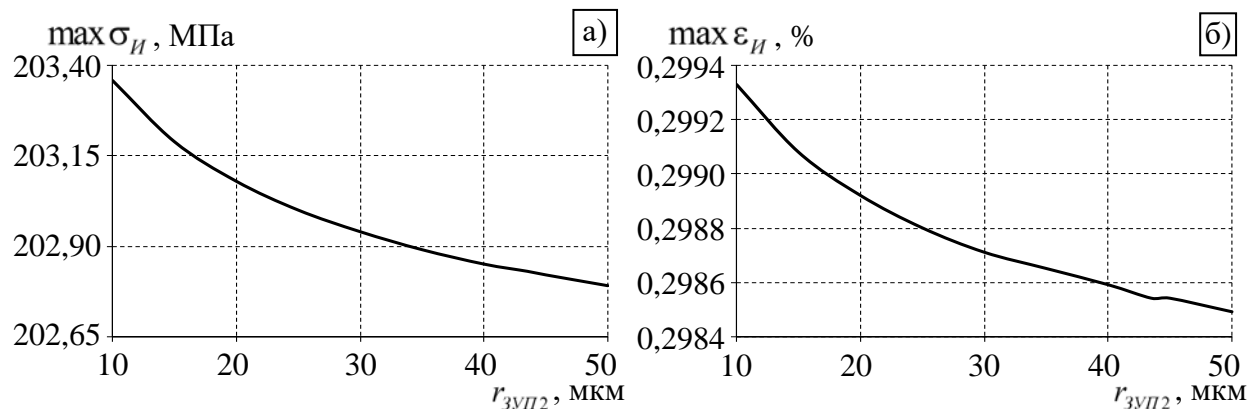


Рисунок 3 – Зависимость параметров НДС от толщины однослойного защитного покрытия: а) интенсивность напряжений; б) интенсивность деформаций

Зависимости максимальной интенсивности напряжений и максимальной интенсивности деформаций в объеме светопроводящей жилы от радиуса защитного покрытия не линейны. При радиусе защитного покрытия 10 мкм максимальные значения интенсивностей напряжений и деформаций равняются 203,36 МПа и 0,2993 %, соответственно. При радиусе защитного покрытия 50 мкм максимальные значения интенсивностей напряжений и деформаций равняются 202,79 МПа и 0,2985 %, соответственно. Характер изменения оптических характеристик не линейный. В середине интервала толщины от 40 до 50 мкм наблюдается изменение характера зависимости деформаций, что связано с изменением распределения контактного давления и деформационным поведением полимера.

При дальнейшем развитии темы необходим подбор материалов, которые могут применяться в качестве однослойного защитного покрытия, и анализ их работы при различных воздействиях на оптическое волокно. А также анализ влияния характера сопряжения защитного покрытия между собой (многослойное) и с кварцевым основанием.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2023-0007).

Список литературы

1. Труфанов А.Н., Труфанов Н.А. О моделях формирования напряженного состояния в анизотропных оптических волокнах // Прикладная фотоника. – 2014. – № 1. – С. 97–111.
2. Хлыбов А.В. Волоконно-оптические поляриметрические датчики физических величин: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.03 / Хлыбов Артём Владимирович; – Санкт-Петербург, 2004. – 215 с.
3. Analysis of the Polymer Two-Layer Protective Coating Impact on Panda-Type Optical Fiber under Bending / Y.I. Lesnikova, A.N. Trufanov, A.A. Kamenskikh // Polymers. – 2022. – Vol. 14, Iss. 18. – Art. 3840.
4. Лесникова Ю.И. Анализ влияния двухслойного защитно-упрочняющего покрытия на деформационные и оптические характеристики волокна типа Panda // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2022. – Т. 24, № 1. – С. 49–61.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКАНДИЯ, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ЭРБИЯ В ВЫСОКОМАГНИЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОСЛЕ ЛИТЬЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Е.А. СУЗДАЛЬЦЕВ, И.Д. БАХТЕГАРЕЕВ, В.Ю. АРЫШЕНСКИЙ, Е.В. АРЫШЕНСКИЙ

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

Email: 2021-00937@students.ssau.ru

Производство продуктов из алюминия на сегодняшний день является неотъемлемой частью промышленности, за последний год оно составило 4 миллиона тонн. Алюминий и сплавы на его основе имеют применение во многих сферах промышленного производства. На сегодняшний день алюминиевые полуфабрикаты широко применяются в авиационной, электротехнической, автомобильной, транспортной и строительной отрасли. Алюминиевые сплавы с высоким содержанием магния отличаются повышенной прочностью, и достаточной пластичностью, магний является эффективной добавкой в качестве отвердителя, которую можно добавлять в больших количествах [1–3]. Высокомагниевые сплавы обладают хорошими сварочными характеристиками и хорошей устойчивостью к коррозии, что делает продукты из этой группы сплавов, востребованной в области судостроения, сплавы применяются в корпусах судов, трапах и других изделиях, которые подвержены воздействию морской атмосферы. Для полуфабрикатов из алюминия или изделий больших размеров твердость микроструктуры является одним из ключевых факторов. Для повышения некоторых механических свойств используется легирование малыми добавками редкоземельных металлов, например, сплавы 01570 и 1580 содержащие добавки скандия отличаются гораздо большей прочностью, чем сплавы без добавления. Скандий является эффективным легирующим компонентом алюминиевых сплавов. Небольшая добавка скандия (около 0,2–0,3 %) повышает прочностные характеристики деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов на 100–150 МПа, предельно измельчает литое зерно (вплоть до формирования недендритной структуры), также скандий способствует модифицированию зеренной структуры (после достижения значений 0,6 %), а также формированию упрочняющих наночастиц Al_3Sc со структурой L12, что увеличивает прочностные характеристики сплавов. [4–5]. Но проблема заключается в стоимости легирования, скандий является крайне дорогим. В связи с этим учёные из разных стран, пытаются найти достойную замену переходному металлу, не теряя при этом механические свойства сплава. Для компенсации потери механических свойств используется изменение состава или термообработка сплава.

Использование Zr вместе со Sc в высокомагниевых алюминиевых сплавах может привести к образованию гетерогенных частиц, таких как фазы Al_3Sc , Al_3Zr и $Al_3(Sc, Zr)$, во время затвердевания, кроме того, наноразмерные фазы Al_3Sc , Al_3Zr и $Al_3(Sc, Zr)$ могут осаждаться в сплавах во время высокотемпературной термической обработки, что препятствует укрупнению зерен сплавов Al после при горячей деформации за счет эффекта закрепления границ зерен [6].

Потенциальной заменой Sc является Er, поскольку Er диффундирует быстрее, чем Sc в матрице α -Al. Между тем, Hf может быть подходящей заменой Zr, поскольку первый обладает более низкой диффузионной способностью. В этом отношении комбинация Er / Hf демонстрирует более перспективные свойства, чем комбинация Sc / Zr, при упрочнении алюминиевых сплавов [7].

Целью статьи является сравнить влияние малых добавок переходных металлов при термической обработке на механические свойства (на примере изменения микротвердости) в высокомагниевых алюминиевых сплавах 1590, 1599-3, 1599-4.

Методика исследований Изготовление сплавов проводилось в индукционной печи средней частоты с последующей отливкой слитка в стальной кокиль, масса слитка составила

4 кг. В качестве шихты для сплавов использовались следующие материалы: первичный алюминий марки А92, первичный магний марки МГ90, цинк марки Ц1, лигатуры марок Al-Zr5%, Al-Sc2%, Al-Mn10%, Al-Er5%, Al-Hf2%. Присадка лигатур осуществлялась при температуре 770-780°C с последующей выдержкой 5 мин для лучшего усвоения. Далее расплав охлаждался до температуры 740 °С для присадки магния и цинка. После присадки всех легирующих компонентов производился сьем шлака с поверхности расплава и отбор пробы для определения химического состава сплава. Химический состав сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав сплавов марок 1590, 1599-3, 1599-4

Сплав	Массовая доля элементов, %								
	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Zr	Sc	Er	Hf
1590-3	0,05	0,08	0,41	5,58	0,20	0,10	0,14	0,03	0,16
1590-4	0,04	0,07	0,41	5,57	0,20	0,10	0,14	0,10	0,05
1599	0,04	0,08	0,41	5,53	0,20	0,09	0,07	0,06	0,10

Для очистки расплава от водорода и неметаллических включений перед отливкой слитка, расплав рафинировался карналлитовым флюсом массой 20 г. Температура литья составляла 720–740 °С. После охлаждения слиток извлекался из стального кокиля и помещался в емкость с водой.

Исследование химического состава проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Погрешность измерений составляла от 0,0015 до 0,03 % в зависимости от содержания элемента.

Термообработка слитков происходила за счёт отжига в электрической муфельной печи при температурах 370 и 440 °С с различными выдержками – от 2 до 100 часов с последующим замером микротвердости. Испытания на микротвёрдость проводились при помощи цифрового стационарного твердомера по методу микро–Виккерса на модели HV-1000 (усилия для испытаний составили 0,2452 Н).

Анализ результатов эксперимента. На рисунке 1 представлена динамика изменения микротвердости для сплавов 1590, 1599-3, 1599-4 при проведении термической обработки при температуре 370 °С.

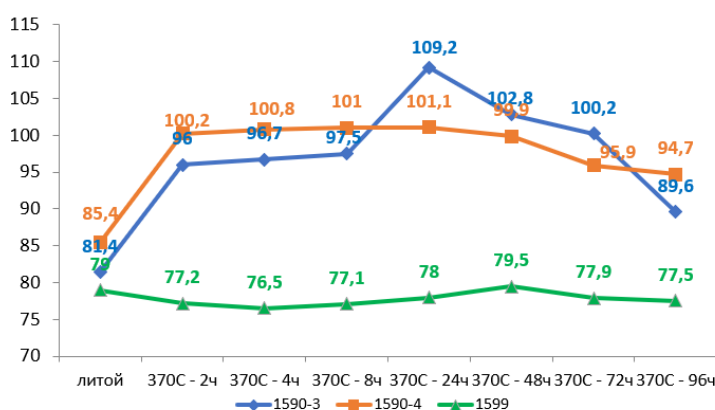


Рисунок 1 - Показатели микротвердости для сплавов марок 1590, 1599 в литом состоянии и после термической обработки 370 °С

По графику видно, что уже после 2 часов выдержки наблюдается резкий рост микротвердости в сплавах 1590-3 и 1590-4, это объясняется тем, что в сплавах 1590-3, 1590-4 происходит выпадение дисперсоидов Al₃Sc, при этом стоит отметить, что рост у этих сплавов

примерно одинаковый. В сплаве 1599 изменения микротвердости не изменяется, в связи с недостаточным количеством Sc в сплаве для дисперсного упрочнения. Микротвердость сплава 1599 на всём протяжении отжига варьируется в значениях 75-80 HV. В сплаве 1590-3 после 8 часов начинается рост микротвердости и составляет 109,2 HV, что говорит о максимальном выпадении мелкодисперсных частиц типа Al_3Sc . Далее происходит падение микротвердости, что говорит о начале коагуляции частиц Al_3Sc , однако стоит отметить, что в сплаве 1590-3 значение микротвердости выше, чем у сплава 1590-4, что можно объяснить увеличенным содержанием гафния в сплаве, который снижает коагуляцию мелкодисперсных частиц Al_3Sc .

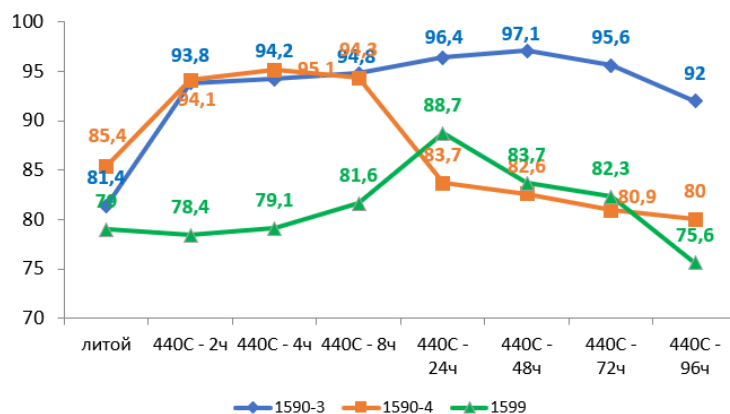


Рисунок 2 – Показатели микротвердости для сплавов марок 1590, 1599 в литом состоянии и после термической обработки 440 °С

На рисунке 2 можно наблюдать, что сплавы 1590-3, 1590-4 на 2 часа термической обработки показывают резкий рост, что не наблюдается в сплаве 1599, как и при температуре выдержки 370 °С. Это объясняется тем, что в сплавах 1590-3, 1590-4, при большем содержании Sc, чем в сплаве 1599, происходит выпадение дисперсоидов Al_3Sc из пересыщенного твердого раствора. После 8 часов выдержки при температуре 440 °С наблюдается резкое падение значения микротвердости, что говорит о коагуляции частиц Al_3Sc в диапазоне от 8 до 24 часов. Коагуляция частиц Al_3Sc вызвана низким содержанием гафния в сплаве в количестве 0,05 %, по сравнению со сплавом 1590-3, где оно составляет 0,16%, поэтому в сплаве 1590-3 резкого падения значения микротвердости мы не наблюдаем.

Выводы. Проведенные исследования показывают максимальное значение микротвердости – 109,2 HV, полученное при 24-х часовом отжиге сплава 1590-3 в электрической муфельной печи с температурой 370 °С. Рост микротвердости этого сплава обусловлен образованием большого количества частиц Al_3Sc ввиду высокой скорости распада пересыщенного твердого раствора. С увеличением температуры отжига до 440 °С сплав 1590-3 показывает выше значения микротвердости на протяжении от 2 до 100 ч, вследствие высокого содержания гафния в сплаве, который затормаживает коагуляцию частиц Al_3Sc и делает сплав более термостабильным. Что нельзя сказать, о сплаве 1590-4, который при температуре отжига 370 °С показывает высокие значения по микротвердости, но при температуре отжига 440 °С происходит падение после 8 часов выдержки.

В сплаве 1599 выявлены наименьшие показатели микротвердости по сравнению со сплавами 1590-3, 1590-4 при температурах выдержки 370 °С и 440 °С, что можно объяснить низким содержанием скандия в сплаве равным 0,07% и недостаточным для дисперсионного упрочнения.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-19-00810.

Список литературы

1. Котенков, П.В. Оценка модифицирующей способности опытных лигатур Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Ti-Zr / П.В. Котенков, Э.А. Попова, Э.А. Пастухов // *Расплавы*. – 2014. - № 4. – С. 21-27.
2. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в новых высокомагниевого сплавах, экономнолегированных малыми скандиевыми добавками / А.А. Рагазин, Е.В. Арышенский, В.Ю. Арышенский [и др.] // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2022. – Т. 19, № 4. – С. 491-500.
3. Исследование влияния термической обработки на сплавы системы Al-Mg-Si с избытком кремния, легированные небольшими скандий-циркониевыми добавками / С.В. Коновалов, Е.В. Арышенский, Д.Ю. Распосиенко [и др.] // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2023. – Т. 20, № 2. – С. 269-279.
4. Захаров, В.В. Об экономии скандия при легировании им алюминиевых сплавов / В.В. Захаров, И.А. Фисенко // *Технология легких сплавов*. – 2013. – № 4. – С. 52-60.
5. Microstructure, mechanical properties, and damping capacity of high-Zn-content Al-Zn-Mg alloys with Sc and Zr additions / К. Cao, С.У. Liu, Z.L. Li, L.Y. Wang // *VACUUM*. – 2023. – V. 216.
6. Диалло, А. Б. Применение алюминия и его сплавов с другими металлами на практике / А.Б. Диалло, А.Ю. Ключин, В.К. Кемайкин // *Научные исследования: от теории к практике*. – 2016. – № 4-2(10). – С. 22-24.
7. First-principles study on the effects of Er/Hf ratio on the properties of L12-Al3(Er,Hf) / Fenghua Luo, Aoke Jiang, Xiaoming Wang // *Materials Today Communications*. – 2023 – V. 36.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГОВ НА ПАРАМЕТРЫ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ТАНТАЛА ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРОКАТКОЙ

В.И. ТОЛСТИХИН¹, И.В. СМИРНОВ^{1,2}

¹Томский государственный университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: tolstikhin.off@mail.ru

Как известно, тантал является представителем тугоплавких металлов и характеризуется сочетанием высокой температуры плавления (≈ 3020 °С) и хорошей пластичности при комнатной температуре [1, 2]. Кроме того, этот металл демонстрирует высокую химическую стойкость и инертность. В совокупности с вышесказанным, тантал является привлекательным для создания на его основе материалов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. На сегодняшний день изучение особенностей структурного состояния материалов и соответствующих параметров их механических свойств в зависимости от условий термодинамического воздействия по-прежнему является одним из актуальных вопросов физики прочности и пластичности. Такие исследования позволяют не только выявлять механизмы трансформации микроструктуры, но и устанавливать взаимосвязь типа «микроструктура – свойства». Такой подход востребован как при разработке новых способов и режимов обработки таких материалов, так и для анализа их поведения в экстремальных условиях эксплуатации. Деформация прокаткой является одним из основных способов деформационной обработки металлов давлением, и широко используется как в производстве при получении листовых заготовок, так и в качестве этапов термомеханических обработок, обеспечивающих контролируемую трансформацию структурно-фазового состояния [3]. В настоящей работе проведено исследование особенностей протекания процессов релаксации и рекристаллизации в чистом тантале, деформированном прокаткой при комнатной температуре.

В работе использовался чистый Та (99,99 %), образцы которого деформировали прокаткой при комнатной температуре до степени пластической деформации $\varepsilon = 50$ %. После деформации образцы подвергали вакуумному отжигу продолжительностью 1 час при температурах 800, 900, 1000, 1100, 1200 °С. Получение и анализ карт ориентации зеренной структуры проведено с использованием растрового электронного микроскопа Thermo Fisher Apreo 2 S (20 kV), оснащенного детектором EDAX Velocity Super. Микротвердость (H_V) определяли методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0.5 Н и выдержке 15 секунд. Исследование микроструктуры и измерение микротвердости после деформации и последующих отжигов проведено в сечении, перпендикулярном плоскости прокатки.

После деформации микроструктура тантала характеризуется вытянутыми в направлении прокатки (НП) зернами, рисунок 1 а, длина которых достигает нескольких сотен мкм. При этом, ширина зерен, определяемая их размерами в направлении перпендикулярном НП, варьируется от 0.1 до 5 мкм. Установлено, что среднее значение размеров зерен в этом направлении составляет ~ 0.5 мкм. Градиентная окраска внутри зерен на картах ориентации свидетельствует о наличии высокой плотности малоугловых разориентировок, как следствие деформационного воздействия в условиях прокатки.

Установлено, что после отжигов микроструктура так же представлена вытянутыми в НП зернами, шириной от 0.1 до 5 мкм, но их средний размер увеличивается до 0.7 мкм после отжига при 800 °С, рисунок 1 б, и до 0.9 мкм после отжига при 900 °С, рисунок 1 в. При этом существенно снижается доля малоугловых разориентировок. На фоне полосовой структуры появляются локальные участки шириной 1-3 мкм и длиной до 10 мкм с безградиентной окраской. Указанные особенности связаны с реализацией процессов возврата, частичной релаксацией наиболее высокодефектных структурных состояний и активизацией первичной рекристаллизации.

После отжига при 1000 °С (0,38 $T_{пл.}$), рисунок 1 г на фоне дефектной структуры наблюдается формирование зерен вытянутых в НП от 10 до 20 мкм при характерной ширине этих зерен в интервале от 4 до 10 мкм, рисунок 1 г. Коэффициент неравноосности варьируется от 1:2 до 1:3. Важной особенностью таких зерен является отсутствие внутри них градиентной окраски, что косвенно свидетельствует о снижении дефектности. При этой температуре процессы первичной рекристаллизации приводят к существенному росту зерен.

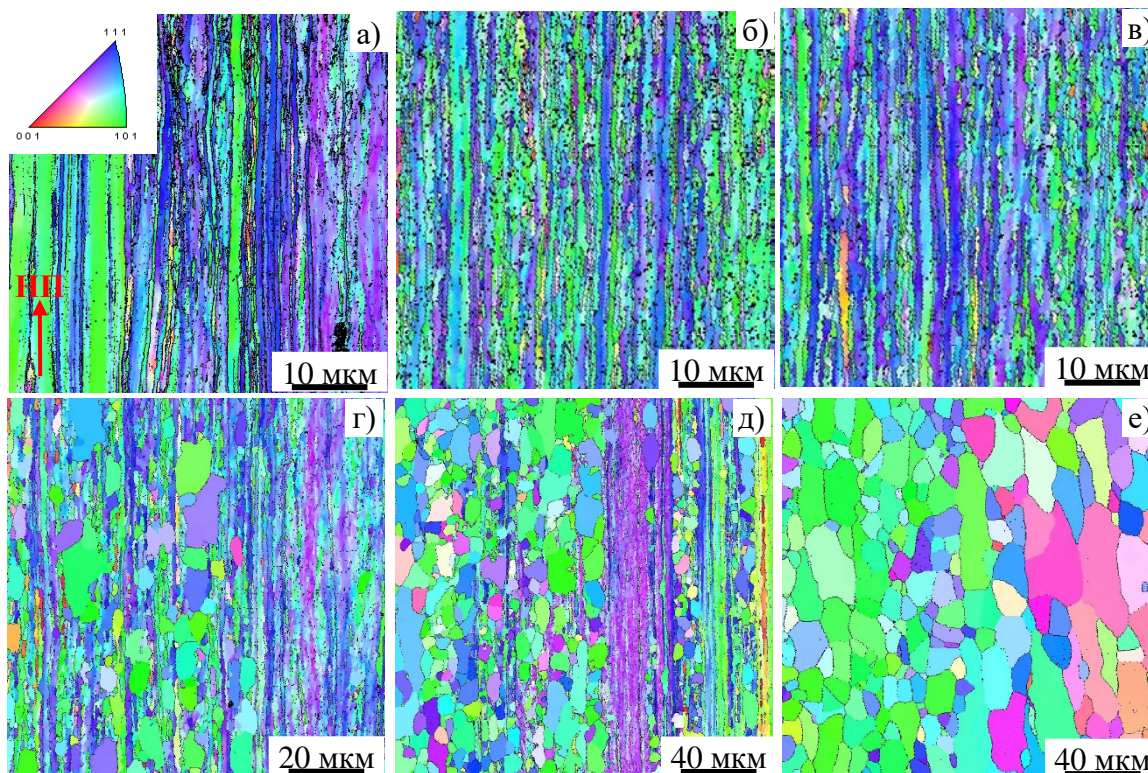


Рисунок 1 – Зеренная структура тантала после деформации прокаткой (а) и последующих отжигов при 800 (б), 900 (в), 1000 (г), 1100 (д) и 1200 °С (е)

Повышение температуры отжига до 1100 °С характеризуется частичным сохранением дефектной полосовой структуры, представленной зернами шириной от 1 до 40 мкм, при этом средние размеры рекристаллизованных зерен увеличиваются. Их размеры в НП достигают до 15 мкм, а в направлении перпендикулярном НП до 10 мкм, рисунок 1 д. Коэффициент неравноосности таких зерен варьируется от 1:2 до 1:5.

После отжига при 1200 °С состояние полностью представлено зернами с безградиентной окраской, рисунок 1 е, при этом их размер значительно увеличивается – усредненные размеры зерен в направлении перпендикулярном НП составляют 11 мкм, в то время как в НП достигают 18 мкм. Таким образом, при данной температуре весь объем материала представлен рекристаллизованными зернами, а исходное структурное состояние исчезает полностью, что характерно для окончания этапа первичной рекристаллизации.

Представленная трансформация зеренной структуры чистого тантала в результате повышения температуры отжигов сопровождаются изменением значений микротвердости. После деформации прокаткой при комнатной температуре микротвердость составляет 2,59 ГПа, при этом разброс значений (ΔH_V) составляет $\pm 0,06$ ГПа. После отжига при 800 °С микротвердость снижается до 2,42 ГПа, а увеличение ΔH_V до $\pm 0,09$ ГПа связано с неоднородностью структуры, как следствие появления участков, являющихся «зародышами» последующей рекристаллизации на фоне исходного дефектного состояния. Отжиг при температуре 900 °С приводит к тому, что такие участки охватывают весь объем образца,

вследствие чего микротвердость снижается до 2,21 а ΔH_V до $\pm 0,03$ ГПа. Снижение микротвердости до 1,94 ГПа с увеличением ΔH_V до $\pm 0,05$ ГПа после 1000 °С связано с появлением зерен первичной рекристаллизации на фоне частично релаксированной полосовой структуры. После 1100 °С структурное состояние, характеризующееся высокой разнотвердостью, охватывает более 70 % объема материала на фоне остатков полосовой структуры. Среднее значение микротвердости при этом снижается до 1,72 ГПа, а разброс значений составляет $\pm 0,06$ ГПа. После 1200 °С процесс первичной рекристаллизации происходит во всем объеме материала, а разнотвердость снижается. Как следствие H_V снижается до 1,41 ГПа, а разброс значений микротвердости не превышает $\pm 0,03$ ГПа.

Анализ температурной зависимости микротвердости показывает, что при повышении температуры от комнатной до 800 °С снижение микротвердости составляет всего 0.17 ГПа, в то время как в температурном интервале от 800 °С до 1200 °С H_V снижается почти линейным образом на 1,48 ГПа, рисунок 2. Резкий излом графика $H_V(T)$ свидетельствует о том, что структурное состояние после деформации прокаткой термически стабильно до 800 °С включительно.

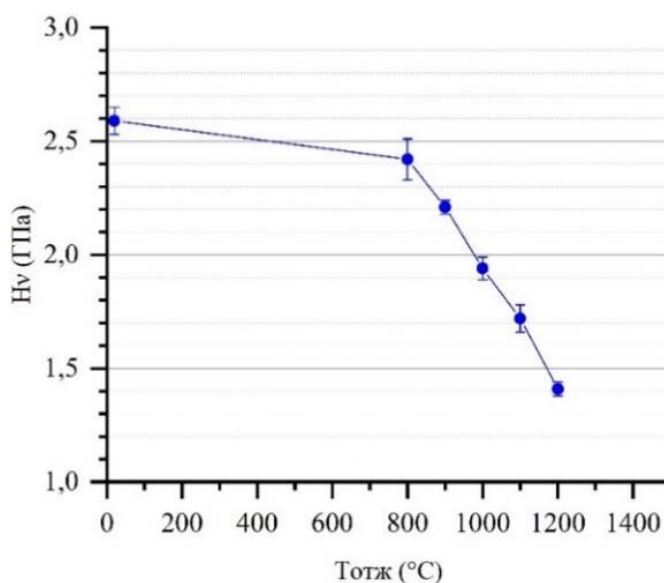


Рисунок 2 – Температурная зависимость микротвердости

Как известно, деформационное упрочнение тугоплавких металлов обычно термически стабильно до $0.4 \cdot T_{пл}$. Снижение до $\sim 0.3 \cdot T_{пл}$ в данном случае связано с формированием после деформации прокаткой высокодефектного состояния с высокой плотностью участков, являющихся потенциальными «зародышами» зерен рекристаллизации.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. доценту Дитенбергу И.А. за обсуждение и помощь в интерпретации полученных результатов. Исследование проведено с использованием оборудования центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ». Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Список литературы

1. Ниобий, тантал и их сплавы. под. ред. Е.М. Савицкого / Изд.: Металлургия. – 1966. – 331 с.
2. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. – Наука, 1967. – 352 с.
3. Смагоринский М.Е., Булянда А.А., Кудряшов С.В. Справочник по термомеханической и термоциклической обработке металлов. – СПб.: Политехника, 1992. – 416 с.

ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ ГИБРИДНОГО СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПО СТАНДАРТУ ASTM D7905

ХУ СИНЬ¹, М.В.БУРКОВ^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: burkov@tpu.ru

Стеклопластики имеют высокие механические и другие специальные свойства, такие как коррозионная стойкость, обладая ценой ниже, чем углепластики. Детали, изготавливаемые из стеклопластиков, часто находят применение в авиационной, морской и автомобильной промышленности, при строительстве водохранилищ, нефтеперерабатывающих заводов, а также в производстве различных бытовых товаров. В качестве связующих используются термопластичные и термореактивные полимеры. В настоящее время актуальным является исследование композитов, в которых помимо основного армирования непрерывными волокнами используются дополнительные наполнители. В качестве таковых могут выступать различные микро- и наночастицы металлов в форме шаров и волокон, наночастицы графена (в форме пластин), углеродные микроволокна или углеродные нанотрубки. Среди вышеуказанных наполнителей, углеродные волокна и нанотрубки могут одновременно повышать как механические свойства, так и электрические, и тепловые. При этом изготовление таких гибридных композитов из сухого волокна с термореактивными матрицами является достаточно изученным, а полученные материалы обладают повышенными характеристиками. Модификация же КМ, изготавливаемых из термопластичных препрегов, является менее изученной. В данной работе была поставлена задача исследовать возможность модификации стеклопластиков на основе полиамидного связующего добавлением углеволокон и нанотрубок на слои препрега.

Для исследования были изготовлены образцы без наполнения и с разными наполнителями по двум методам: распылением (S) и нанесением на полиамидную сетку (M). Каждый из методов производства включал свой исходный состав стеклопластика без наполнителя и стеклопластики с армированием углеродными нанотрубками (CNT) и короткими углеродными волокнами (CF). После изготовления образцов были проведены испытания на определение трещиностойкости по стандарту ASTM D7905 [1]. Эскиз образца приведен на рисунке 1.

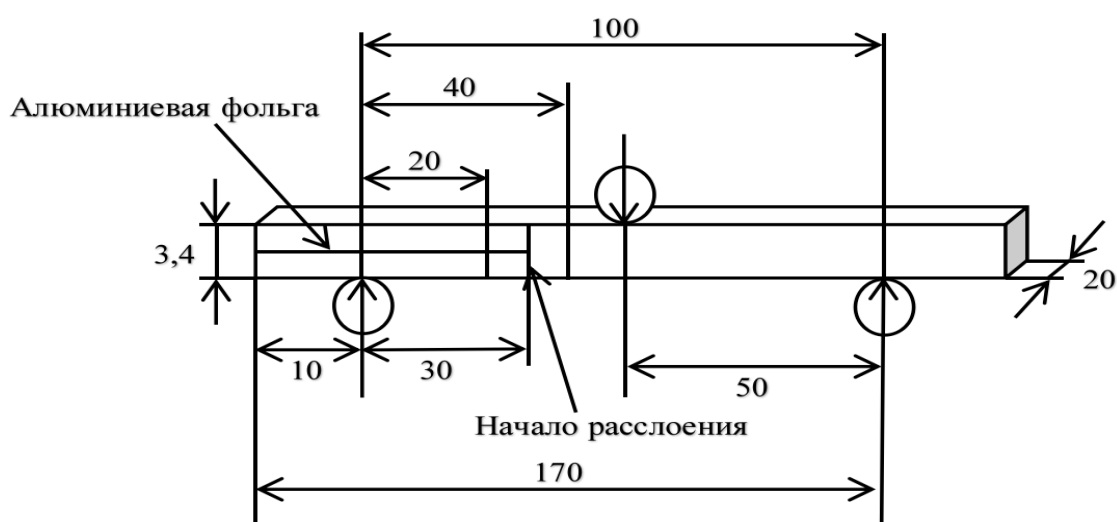


Рисунок 1 – Эскиз образца

Всего было изготовлено 9 составов стеклопластиков с укладкой $[0]_{8S}$. Из каждого вырезали по три образца для испытаний. Длина образца составляла 170 мм, ширина 20 мм, толщина 3,4 мм. В середине укладки согласно стандарту была добавлена алюминиевая фольга, действующая в качестве антиадгезионной пленки, создающей начальную зону расслоения. Толщина пленки составляла 10 мкм, а начальная длина (a_i) – примерно 45 мм. Для облегчения визуального обнаружения вершины расслоения и проведения процедуры калибровки податливости наносили калибровочные метки. Для этого белым маркером красили боковую сторону образца и отмечали вершину фольги тонкой вертикальной линией, затем отмечали три вертикальные калибровочные метки на боковой поверхности, расположенные в пределах пленки на расстоянии 20, 30 и 40 мм от начала фольги. Затем образцы были испытаны на изгиб по стандарту ASTM D7905 [1]. Трещиностойкость определяли в двух состояниях: NPC – трещиностойкость образца после формования и PC – после прироста естественной трещины по окончании NPC испытания.

Расчет трещиностойкости производится следующим образом:

$$G_{Пс} = \frac{3mP_{Max}^2 a_i^2}{2B} \quad (1)$$

где m – коэффициент, определенный по результатам калибровки податливости, P_{Max} – максимальная сила при испытании на разрушение, a_i – длина трещины перед началом роста расслоения, B – ширина образца.

На рисунке 2 показано сравнение значений трещиностойкости в состоянии NPC и PC с разными составами, полученными методом распыления.

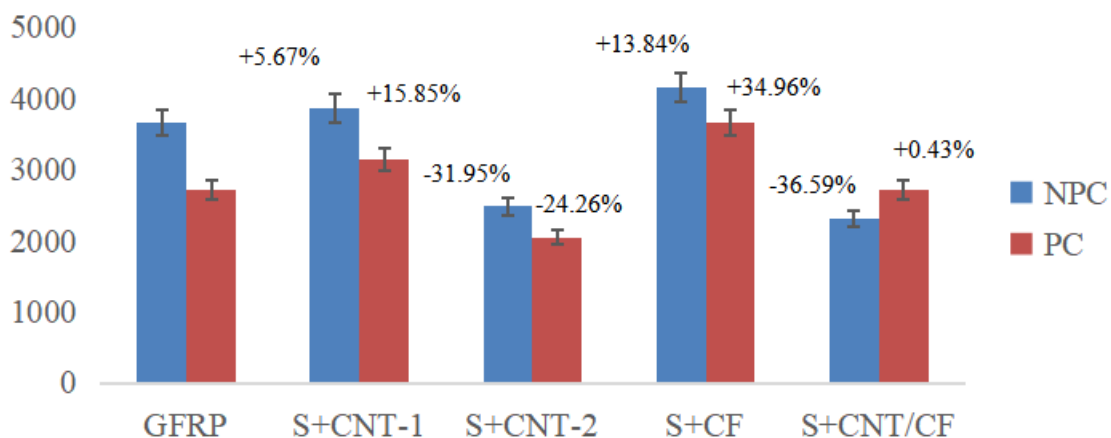


Рисунок 2 – Сравнение трещиностойкости всех S образцов в состоянии NPC и PC

На рисунке 3 представлены значения трещиностойкости на NPC и PC с разными составами, изготовленными с использованием полиамидной сетки. В таблице 1 приведены сводные данные по определению трещиностойкости всех составов стеклопластиков.

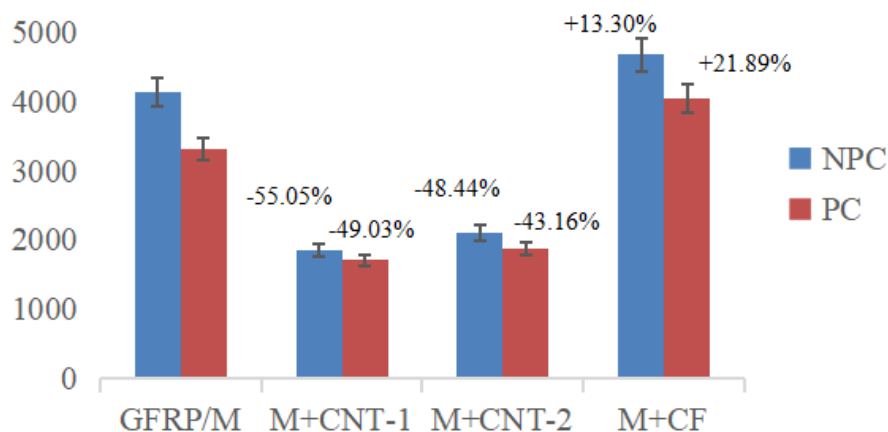


Рисунок 3 – Сравнение трещиностойкости всех М образцов в состоянии NPC и PC

Таблица 1 - Значения трещиностойкости всех составов стеклопластика

G _{пс} , Дж/м ²	GFRP	S+CNT-1	S+CNT-2	S+CF	S+CNT/CF	GFRP/M	M+CNT-1	M+CNT-2	M+CF
NPC	3654,5 ±159,7	3861,7 ±266,3	2487,0 ±277,2	4160,2 ±248,1	2317,5 ±799,2	4135,5 ±629,2	1858,9 ±456,5	2107,7 ±895,7	4685,6 ±371,3
PC	2710,6 ±131,8	3140,2 ±370,5	2053,1 ±533,0	3658,3 ±233,7	2722,3 ±721,9	3319,8 ±274,9	1711,7 ±293,2	1887,0 ±286,6	4046,5 ±601,3

По результатам сравнения видно, что по методу распыления значение трещиностойкости при добавлении нанотрубок S+CNT-1 (напыление в один слой) повышается в обоих состояниях на 5-15 %. Напыление нанотрубок в два слоя (S+CNT-2) резко снизило трещиностойкость на 30 %. Совместное добавление нанотрубок и углеволокон (S+CNT/CF) в состоянии PC практически не изменило трещиностойкости. Использование углеволокон (S+CF) привело к повышению трещиностойкости в обоих состояниях: +14 % и +35 %, для NPC и PC соответственно.

Применение второго метода изготовления с помощью нейлоновой сетки, на которую напыляли наполнители, дало похожие результаты. Единственное отличие, что добавление нанотрубок независимо от количества слоев напыления приводило к резкому падению трещиностойкости на ~50 %. Углеволокна при этом, аналогично вышеуказанным результатам, дают прирост трещиностойкости на 13-22 %.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710».

Список литературы

1. D7905/D7905M – 14 Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ПРИБОРА OLYMPUS 38DL

ЦЗЯХАО Ч.

Томский политехнический университет

E-mail: czyahao3@tpu.ru

Введение. Модуль упругости является фундаментальным показателем механических свойств материалов, который определяет их способность к деформации и восстановлению формы после нагрузки [1]. Он используется для оценки прочности и устойчивости конструкций, выбора материалов для различных приложений и разработки новых материалов с оптимальными свойствами [2]. Однако, традиционный метод определения модуля упругости, который основан на проведении разрушающих испытаний, имеет свои недостатки [3]. Поэтому для неразрушающего измерения модуля упругости металлических материалов широко используются ультразвуковые измерения. Ультразвуковой толщиномер Olympus – это одно из наиболее распространенных ультразвуковых измерительных устройств, которое может быть использовано для измерения модуля упругости металлических материалов. Целью данной работы является анализ точности и достоверности определения модуля упругости различных металлических материалов с помощью ультразвукового толщиномера Olympus 38DL.

Материалы и методики. Для измерения были отобраны одиннадцать образцов: стали 20X13, P18, A12, ШХ15 и Ст3; алюминиевые сплавы Д16 и АМц; титановый сплав ВТ6; медные сплавы ЛС59, БрКд, М2. Все они являются коммерчески доступными.

Для измерения использовали ручной ультразвуковой толщиномер Olympus 38DL PLUS, произведенный компанией Olympus в США. Для испытания применяли два датчика, подходящие для эхо-импульсного измерения скорости звука в материалах с волнами сжатия и сдвига: широкополосный датчик Р-волн V112 (10 МГц) и датчик нормального падения V156 (5 МГц). Расчёты проводили на основе методики [1].

Результаты и их обсуждение. Данные экспериментальных измерений приведены в таблице 1, где отдельно измерялись толщина каждого образца и время движения поперечной и продольной волн. Из полученных данных видно, что время движения поперечной волны больше, чем время движения продольной волны, что в основном соответствует правилу, согласно которому чем толще образец, тем больше время движения звуковой волны.

Таблица 1 – Экспериментальные данные

Образец	Толщина образца h , мм	Время движения поперечной волны t_T , мкс	Время движения продольной волны t_L , мкс
20X13	18,53	10,52	6,24
P18	19,04	11,89	6,28
A12	10,49	5,61	3,53
ШХ15	16,49	12,62	18,04
Ст3	15,81	11,35	5,30
Д16	9,84	6,42	3,86
АМц	14,80	8,92	4,52
ВТ6	12,12	12,12	16,96
ЛС-59	12,81	13,96	17,29
БрКд	12,55	12,33	15,09
М2	15,43	13,06	19,54

Для получения скоростей продольных и поперечных волн v_L и v_T через образцы брали время прохождения сигнала туда и обратно продольной и поперечной волны t_L и t_T через каждый

образец. Толщину образца h для расчета измеряли штангенциркулем. Полученные скорости использовали для расчета коэффициента Пуассона (ν) для каждого образца в соответствии с уравнением (1) [1]:

$$\nu = \frac{1 - 2(v_T / v_L)^2}{2 - 2(v_T / v_L)^2}. \quad (1)$$

Далее модуль Юнга (E) каждого образца получали, взяв отношение Пуассона (ν), время прохождения сигнала туда и обратно поперечной волны t_T , плотность ρ образца и подставив его в уравнение (2) [1]:

$$E = \frac{v_L^2 \rho (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{1 - \nu}. \quad (2)$$

Модуль сдвига (G) получали из времени сигнала туда и обратно поперечной волны t_T и плотности образца ρ по уравнению (3) [1]:

$$G = v_T^2 \rho. \quad (3)$$

Далее рассчитанные и полученные значения модуля Юнга сравнивали с известными значениями модуля Юнга для данных сплавов, взятыми из литературных источников, таблица 2. Для того чтобы более наглядно оценить степень отклонения расчетного значения модуля Юнга от действительного значения модуля Юнга рассчитали абсолютную погрешность ΔX и относительную погрешность δ_x . Положительное значение относительной погрешности указывает на то, что измеренное значение выше действительного значения, а отрицательное значение указывает на то, что измеренное значение ниже действительного значения. Значения погрешности представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение рассчитанного значения модуля Юнга со стандартными значениями и результаты абсолютной погрешности и относительной погрешности между модулем Юнга и действительным значением

Образец	Расчетное значение модуля Юнга, ГПа	Действительное значение модуля Юнга, ГПа	Абсолютная погрешность ΔX , ГПа	Относительная погрешность δ_x , %
20X13	234	218	16	7
P18	236	228	8	3
A12	258	198	59	30
ШХ15	265	211	54	25
Ст3	166	200	-34	-17
Д16	64	72	-8	-11
АМц	81	71	10	14
ВТ6	90	115	-25	-22
ЛС-59	168	105	63	60
БрКд	222	123	99	80
М2	240	132	108	82

На основе таблицы 2 построили график распределения абсолютной погрешности и относительной погрешности модуля Юнга каждого образца, рисунок 2.

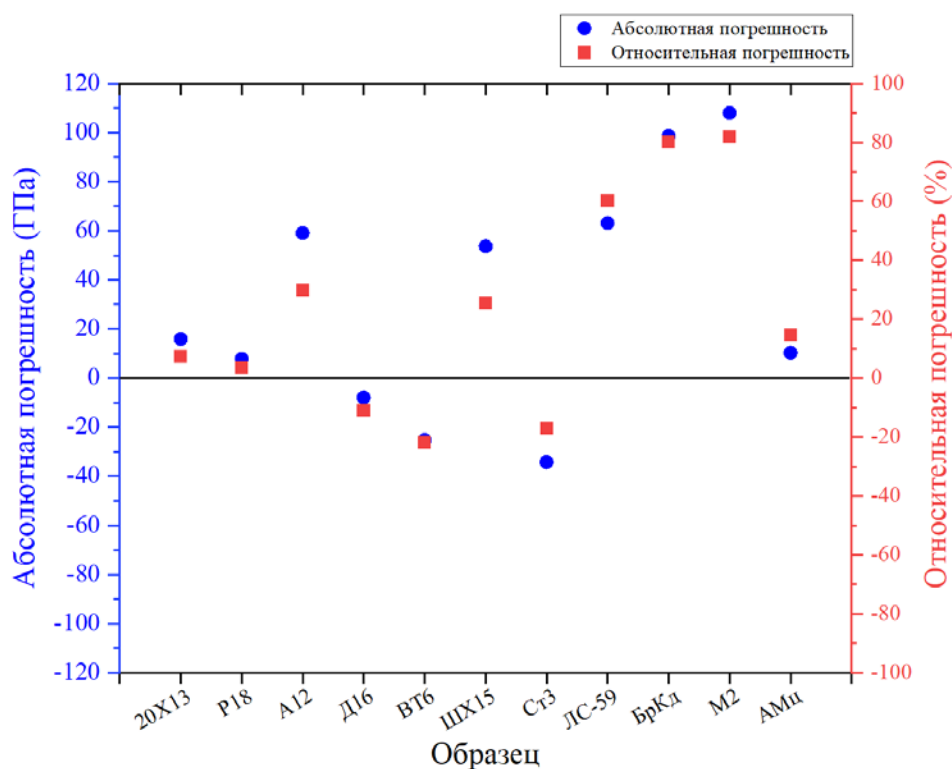


Рисунок 2 – График распределения абсолютной и относительной погрешностей

Из рисунка 2 видно, что кроме медных сплавов, погрешность всех остальных материалов ближе к нулевой шкале, что свидетельствует о большей точности измеренных данных. У сплавов на основе меди ЛС-59, БрКд и М2 погрешность измерений составила 60-80 %. Видимо это связано с высокой анизотропией меди и ее сплавов. В литературе упоминается, что медные сплавы в литом состоянии плохо контролируются с помощью ультразвука [4]. Также на точность измеряемых величин влияет ровность поверхности образца в процессе измерения. Кроме того, кристаллическая структура сплавов на основе меди сложна – различные фазы и их границы также могут вызывать акустическое рассеяние, что приводит к ошибкам в траектории распространения и измерениях скорости.

Заключение. Анализ значений модуля Юнга различных металлических материалов, найденных с помощью ультразвукового метода, показал, что ультразвуковой толщиномер Olympus 38DL можно использовать для определения модуля Юнга материалов, однако на точность измерения могут влиять пористость, зернистость, кристаллическая структура или размеры измеряемого объекта. Тем не менее, при измерении большинства материалов с плоской поверхностью и равномерной толщиной точность измерений вполне приемлема.

Список литературы

1. Smith J. Modulus of elasticity theory. Journal of Materials. 2010. – Vol. 12. – P. 123-145.
2. Johnson A. Applications of modulus of elasticity. Proceedings of Conference on Materials Science. 2015. – P. 45-67.
3. Lee C. Limitations of traditional modulus of elasticity measurement. International Journal of Testing. 2019. Vol. 5. P. 210-223.
4. Терехов К., Борисенков С. Применение методов ультразвуковой диагностики для различных материалов // Технологии в электронной промышленности. – 2013. – № 4. – С. 62-65.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К АБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ
ДВОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ ZrB_2 -SiC-TaB₂**

В.В. ШИМАКОВ^{1,2}, А.С. БУЯКОВ^{1,2}, С.П. БУЯКОВА^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: vvshmakov@ispms.ru

В последние годы среди исследователей все чаще звучит мнение о приближении к пределу эксплуатационных свойств композиционных материалов, полученных традиционным способом механического смешивания компонентов [1]. Другими словами, формирование композитов путем введения новых фаз не позволяет получить качественный прирост эксплуатационных характеристик материалов.

В то же время многообещающим является подход, основанный на приложении методов структурного дизайна и проектирования морфологии композиционных материалов, позволяющим управлять структурой, что зачастую приводит к кратному увеличению механических свойств. Так в работе [2] авторами было показано, что управлением структурой композита WC-Co, без введения новых фаз, удалось добиться увеличения ударной вязкости путем рекомбинации макроструктурных элементов композита и направленного формирования морфологии.

Одними из наиболее интересных материалов для применений принципов и подходов структурного дизайна являются бориды, карбиды и нитриды металлов IV и V групп периодической системы химических элементов относятся к классу керамик, температура эксплуатации изделий из которых способна превышать 2000 °C [3]. Благодаря низкому удельному весу, стойкости к окислению, а также высокой износостойкости, такие керамики и композиты находят применение в качестве материалов для изготовления термобарьерных элементов космических летательных аппаратов, высокоэнергетических установок и объектов атомной промышленности [4].

Керамические композиты на основе диборида циркония также находят применение в качестве материалов способных работать в условиях трения и абразивного изнашивания. Исследования показывают, что система ZrB_2 -SiC обладает уникальными трибологическими свойствами вследствие формирования поверхностного слоя оксида бора и боросиликатного стекла, что в свою очередь приводит к снижению коэффициента трения [5]. Однако, в ряде практических применений стойкость к абразивному изнашиванию представляет куда больший интерес, по сравнению с определением коэффициента трения, хотя такого рода испытания являются менее частым предметом интереса исследователей.

В то же время, применение керамических материалов ограничено их высокой хрупкостью и низкой толерантностью к развитию трещин при ударных и динамических нагрузках, в том числе тепловых нагрузках. Ранее [6] было показано, что формирование двойной композиционной структуры, где в качестве матрицы выступает система ZrB_2 -SiC, а включения представлены системой TaB₂-SiC, позволяет кратно увеличить вязкость разрушения материала и создать условия для реализации процесса высокотемпературного самозалечивания эксплуатационных дефектов.

Целью настоящей работы явилось исследование стойкости к абразивному изнашиванию системы ZrB_2 -SiC-TaB₂ со структурой типа «композит в композите». В качестве контрольного образца выступал композит того же состава, но с гомогенным распределением компонентов.

Исходные порошки ZrB_2 , SiC, и TaB₂ подвергали высокоэнергетической механической активации в среде аргона. После чего методом распылительной сушки получали сферические гранулы системы TaB₂-SiC. После высушивания керамические гранулы отжигали в вакууме при температуре 1600 °C для удаления органической связки.

Для равномерного распределения гранул и матрице смешивание компонентов производили в магнитной мешалке ММ-5М1.

Спекание керамических композитов осуществляли в установке горячего прессования при температуре 1800 °С и выдержке в течение 20 минут.

Испытания образцов на абразивный износ проводили согласно стандарту ASTM G65-04. Подготовленные образцы закрепляли в установке абразивного износа и ориентировали таким образом, чтобы резиновый ролик касался образца ровно по центру. На образец действовала нагрузка равная 13,61 кг при пройденном расстоянии 4309 м. Во время испытания песок, фракцией 200-300 мкм, попадал в место контакта ролика и образца со скоростью истечения 370±5 г/мин. По завершении испытания, а также на дистанции 1000, 2000, 3000 метров, образцы взвешивали на лабораторных весах с точностью 0,0001 г.

Микроструктура образцов после испытания стойкости к абразивному изнашиванию представлена на рисунке 1.

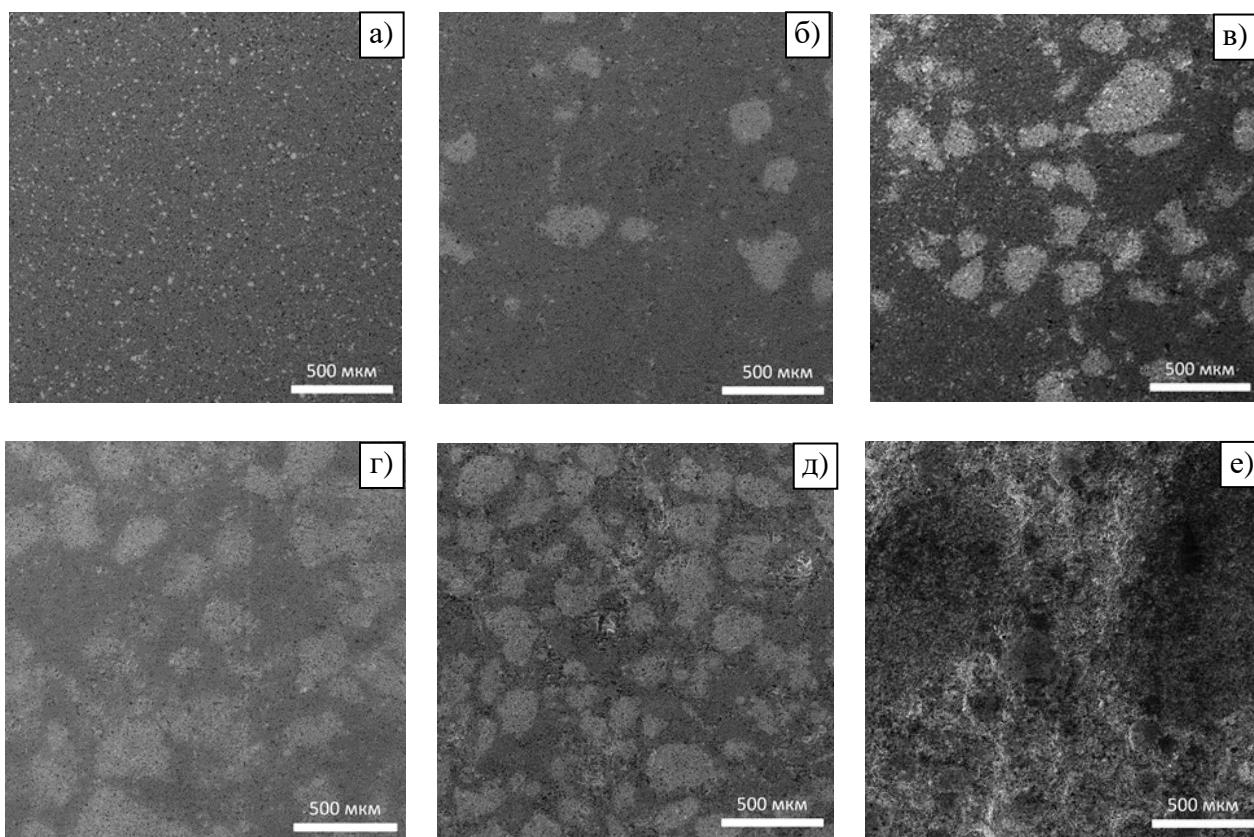


Рисунок 1 – Микроструктура композитов после абразивного изнашивания HC (а), DC10 (б), и DC20 (в), DC30 (г), DC40 (д) и DC50 (е)

Образцы HC, DC10 и DC20 после испытания на абразивный износ не имеют выраженных следов износа, поверхность выглядит полированной. Микроструктура образцов DC10 и DC20 свидетельствует о наличии следов износа преимущественно в матрице образцов, что объясняется наличием менее твердого ZrB_2 . На поверхности DC30 наблюдаются более выраженные следы износа, чем на образцах DC10 и DC20.

Поверхность образцов DC40 и DC50 изношена сильнее остальных. На некоторых участках образцов глубина износа составляет более 100 мкм. По-видимому, это связано с уменьшением мягкой матрицы на поверхности образцов, вследствие чего износ происходит более интенсивно, вырывая включения. На рисунке 2 показана зависимость потери объема от пройденного расстояния.

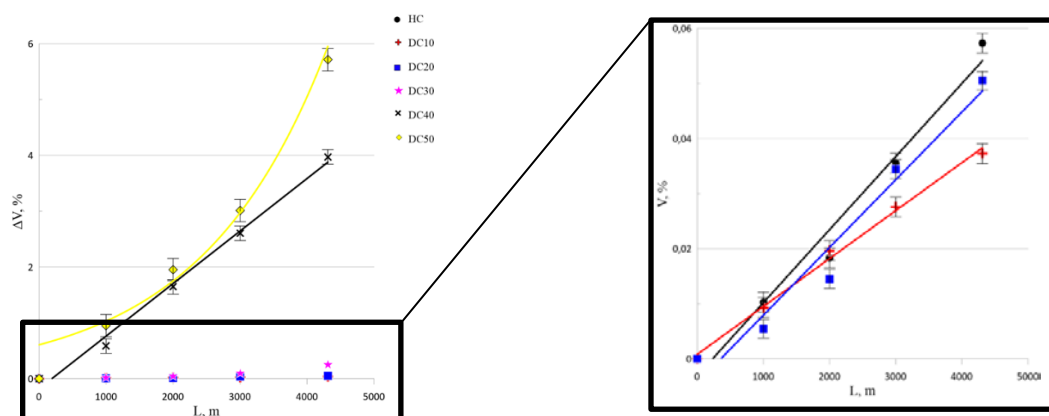


Рисунок 2 – Зависимости потери объема от пройденного расстояния

Наименьшую потерю объема демонстрируют образцы DC10, DC20 и HC, потеря объема которых, после 4309 метров пути составила 0,037 %, 0,05 % и 0,057 % соответственно. Увеличение интенсивности износа с увеличением объемного содержания включений, связано с уменьшением объема более мягкой матрицы, при котором износ происходит по границе матрица/включения с последующим вырыванием включений с поверхности образцов.

Показано, что увеличение содержания композиционных включений в матрице до 30 об. % приводит к кратному снижению стойкости к абразивному изнашиванию, а потеря объема увеличивается в геометрической прогрессии и при величине пути 4309 м достигает 0,24 %. Введение в композиционную матрицу 40 и 50 об. % композиционных включений приводит к катастрофическому снижению стойкости к абразивному изнашиванию, потеря объема при котором достигает 4 и 6 % соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Watts J., Hilmis G., Fahrenholtz W. G. Mechanical characterization of ZrB₂-SiC composites with varying SiC particle sizes // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94, №. 12. – P. 4410-4418.
2. Ke Z. et al. Microstructure and mechanical properties of dual-grain structured WC-Co cemented carbides // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – №. 17. – P. 21528-21533.
3. Debnath D., Chakraborty S., Mallick A.R., Gupta R.K., Das P.K. Mechanical, tribological and thermal properties of hot pressed ZrB₂-SiC composite with SiC of different morphology // Advances in Applied Ceramics. – 2015. – Vol. 114, №. 1. – P. 45-54.
4. Venkateswaran T., Basu B., Raju G., Kim D.Y. Densification and properties of transition metal borides based cermets via spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26, №. 13 – P. 2431-2440.
5. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – V. 22, №. 3. – P. 279-288.
6. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of ZrB₂-SiC-TaB₂ based UHTC // Ceramics International. – 2023. – V. 49, №. 9. – P. 13648-13656.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬ 65X13

И. ЧЖЭ¹, И.Э. ВАСИЛЬЕВА², О.Ю. ВАУЛИНА²

¹Шеньянский политехнический университет

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

kolgay@tpu.ru

Введение. В настоящее время покрытия широко используются не только для повышения износостойкости и коррозионной стойкости металлорежущего и деформирующего инструмента [1], но и для повышения усталостной прочности в разных областях техники.

Традиционный метод повышения режущих свойств инструмента легированием в настоящее время сдерживается в связи с дефицитом ряда легирующих элементов. Поэтому важной задачей становится поиск режимов дополнительной обработки инструмента. Ионно-плазменные покрытия на поверхности режущего инструмента позволяют повысить его сопротивление износу при эксплуатации, расширить границы технологических возможностей и уменьшить расход дорогостоящих легирующих элементов [2].

Материалы и методы исследования. Образцы исследования представляли собой пластинки размером 10×15×1 мм³. Поверхность стали готовили механической шлифовкой и полировкой. Затем поверхность образцов насыщали азотом (N) и послойно нитридом титана и нитридом циркония (TiN+ZrN) – восемь слоев. Интересны в исследовании были многослойные покрытия (TiN+ZrN – 8 слоев), где «твердый слой – TiN» будет отвечать за твердость и высокую износостойкость, а «мягкий – ZrN» за релаксацию напряжений [2, 3].

Структурные исследования выполняли на металлографическом лабораторном микроскопе ЛабОмет–И. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М. Нанотвердость была измерена на наноинденторе MTS G200. Испытания на износ проводили на стандартной лабораторной установке.

Результаты исследования. Исследования проводили на инструментальной стали 65X13. Структура в исходном состоянии (состоянии поставки) представляет собой зернистый перлит с включениями карбидов. Средняя микротвердость составляла 220...240 Н/мм².

Микротвердость образцов, с нанесенными покрытиями измеряли на торцевой поверхности от поверхности к сердцевине образца, по несколько дорожек для одного покрытия. Графики зависимости микротвердости по глубине образца приведены на рисунке 1. Для напыляемых композиций видно, что насыщенный поверхностный слой обладает большей микротвердостью, чем сердцевина. Микротвердость у поверхности по торцу обработанных образцов составляет от 320 Н/мм² для азотированных образцов до 420 Н/мм² для образцов с многослойным покрытием, снижается на расстоянии 400...600 мкм к сердцевине до 200...220 Н/мм². Таким образом, микротвердость увеличилась от 1,5 (для N-покрытий) до 2-х раз (для (TiN+ZrN) – покрытия (восемь слоев)) в сравнении с микротвердостью исходной стали. Характер переходной зоны имеет плавный переход от упрочненного слоя к основному металлу. Толщина модифицированного слоя во всех случаях примерно одинаковая ~ 500 мкм.

Измерения твердости тонкого поверхностного слоя при малых нагрузках для всех образцов проводили на наноинденторе MTS G200. Для каждого покрытия сделано несколько измерений, построены графики зависимости нанотвердости от силы проникновения индентора, рисунок 2.

Технология определения нанотвердости также позволяет автоматически рассчитать модуль Юнга, который характеризует свойства материала сопротивлению упругой деформации. Полученные значения средней нанотвердости и значения модуля Юнга представлены в сводной таблице 1. Видно, что наибольшей нанотвердостью обладают образцы с многослойными покрытиями.

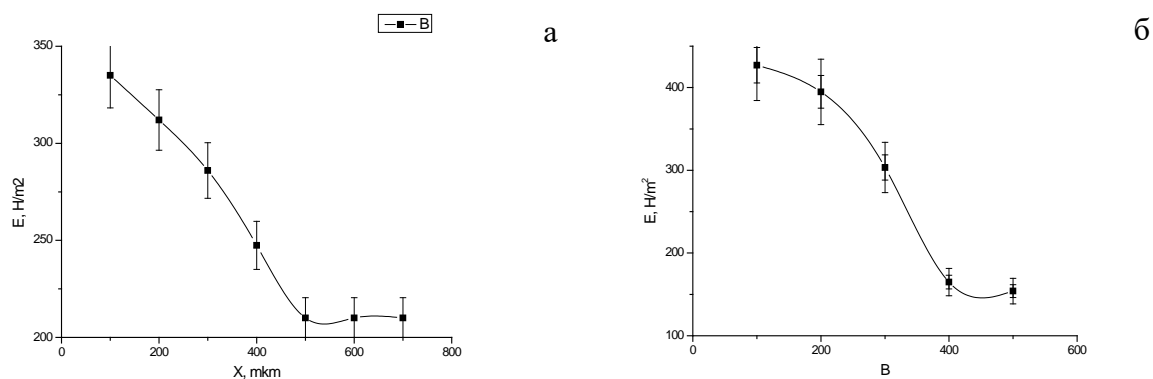


Рисунок 1 - Зависимость микротвердости (E) по толщине образцов с покрытиями (x):
а) N; б) TiN+ZrN

Коррозионные испытания проводили в 10%-растворе азотной кислоты в воде. Схема испытания: окунание и выдержка в атмосфере. Испытания азотистых покрытий на коррозионную стойкость проводили согласно ГОСТ 9.308-85. Полученные результаты отражены в сводной таблице 1.

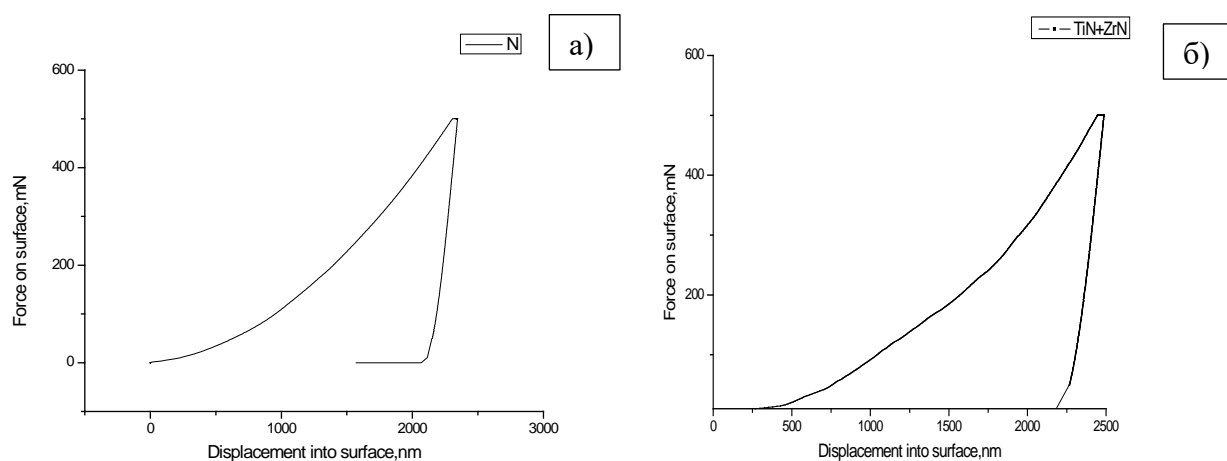


Рисунок 2 – Зависимость нанотвердости от силы проникновения индентора в образец:
а) N; б) TiN+ZrN

Нержавеющая сталь 65X13 из исследованных материалов показала средние коррозионные свойства между азотированными образцами и образцами со сложным покрытием. Эта сталь известна своей высокой способностью сопротивляться воздействию различных коррозионных сред, в том числе и воздействию азотной кислоты [5]. Лучший результат коррозионных испытаний показало многослойное покрытие TiN+ZrN, которое за общее время коррозионных испытаний практически не потеряло массу. Азотированные образцы показали коррозионную стойкость в водном растворе азотной кислоты несколько ниже исходной стали, таблица 1.

Износостойкость на абразивное изнашивание материала в работе определяли при трении о нежестко закреплённые абразивные частицы. Дорожки износа азотированных образцов демонстрируют схожий характер с исходной сталью. Поверхность дорожек имеет «ручьеобразное» строение, обладает металлическим блеском, что характерно хрупкому излому. Дорожки износа для TiN+ZrN-покрытий отличаются от выше описанных: обнаруживается характерное «чашечное» строение, матовый характер без металлического блеска, что присуще вязкому излому, это объясняется наличием в этих покрытиях пластичных составляющих.

Полученные результаты испытаний на износостойкость представлены в виде гистограмм на рисунке 3 и в таблице 1. Видно, что лучшие результаты на износостойкость показало сложное восьмислойное покрытие TiN+ZrN.

Таблица 1 – Сводные данные, полученные в результате исследований

Материал	E_{cp} , Н/мм ²	H_{cp} , Н/мм ²	$K_{и}$	h_i
65X13	232024	4066	1.1	0,33
N	232111	4352	1.3	1,92
TiN+ZrN	235983	5935	4,2	0,03

(E_{cp} – модуль Юнга; H_{cp} – средняя нанотвердость; $K_{и}$ – относительный износ; h_i – относительное изменение массы в результате коррозии через $\Delta t_i=60$ мин)

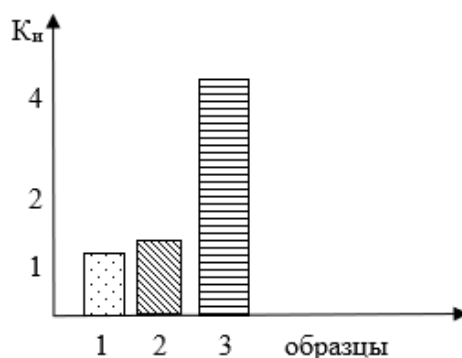


Рисунок 3 - Коэффициент износостойкости ($K_{и}$) исследуемых образцов:
1 – 65X13, 2 – азотированный; 3 – TiN+ZrN (8 слоев)

Заключение. Возможные пути повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости инструментальных материалов за счет легирования имеют существенный недостаток в связи с дефицитом и дороговизной легирующих элементов и в значительной мере исчерпали свои возможности. В работе показано, что применение новых прогрессивных технологий ионно-плазменного нанесения покрытий может существенно повысить служебные характеристики инструментальных материалов и получить значительный экономический эффект.

В работе исследовали покрытия N и многослойное – TiN+ZrN (8 слоев), нанесенные на сталь 65X13 ионно-плазменным методом. Установлено, что азотирование и ионноплазменное многослойное покрытие позволяют повысить физико-механические характеристики инструментальной стали 65X13 в несколько раз. Лучшие значения эксплуатационных свойств показало сложное покрытие TiN+ZrN (8 слоев). Хуже проявили себя азотированные образцы.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710».

Список литературы

1. Табаков В.П., Чихранов А.В. Определение механических характеристик износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана // Изв. Самарского НЦ Росс.академии наук, Т. 12, №4. – 2010. – С.292–297.
2. Циркин А.В. Разработка многослойного покрытия для торцовых фрез //Вестник Ульяновского государственного технического университета (Вестник УлГТУ). – 2003. – № 3–4. – С. 33–35.
3. Васильев В.Ю., Пустов Ю.А. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов. Учебное пособие – Москва: МИСиС. – 2005. – 130 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТОЙ СТАЛИ AISI410

ЛИ ЛИНМО¹, Е ЯНЬСУН^{1,2}, О.Ю. ВАУЛИНА¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Шеньянский политехнический университет

Введение. Термическая обработка является важным процессом для улучшения механических свойств стали. Термическая обработка оказывает существенное влияние на структуру металла, в частности, на его кристаллическую решетку. В процессе обработки происходят изменения, которые могут значительно повысить прочность и твердость стали. Существует несколько основных видов термической обработки, каждый из которых направлен на достижение определенных целей.

При проведении термической обработки необходимо учитывать не только желаемые свойства стали, но и специфику конкретного материала. Также важно правильно подобрать режим обработки, чтобы избежать нежелательных изменений в структуре материала. Контроль параметров обработки и последующая термообработка играют ключевую роль в достижении оптимальных результатов.

Цель работы является подбор режимов термической обработки стали AISI 410, а также исследование структуры и свойств данной стали после обработки.

Материал и методы исследования. Сталь AISI 410 - это мартенситная нержавеющая сталь [1] с добавлением от 11,5 % до 13,5 % хрома, таблица 1. Сталь AISI 410 обладает хорошей стойкостью к высокотемпературному окислению и локальной коррозии, а также позволяет получить необходимые свойства путем термообработки, часто используется в производстве коррозионностойких механических деталей и т. д.

Таблица 1 – Химический состав стали AISI 410

Химический элемент	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
Содержание, %	0,15	1,0	0,045	0,03	1,0	13	0,6	остальное

Для термической обработки (диффузионный отжиг и закалка) использовали муфельные печи UED-7-12. Металлографический анализ проводили на оптическом металлографическом инвертированном микроскопе Лабомет-И [1]. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3.

Результаты исследования. Травленная поверхность исходных образцов (в состоянии поставки) представлена на рисунке 1.

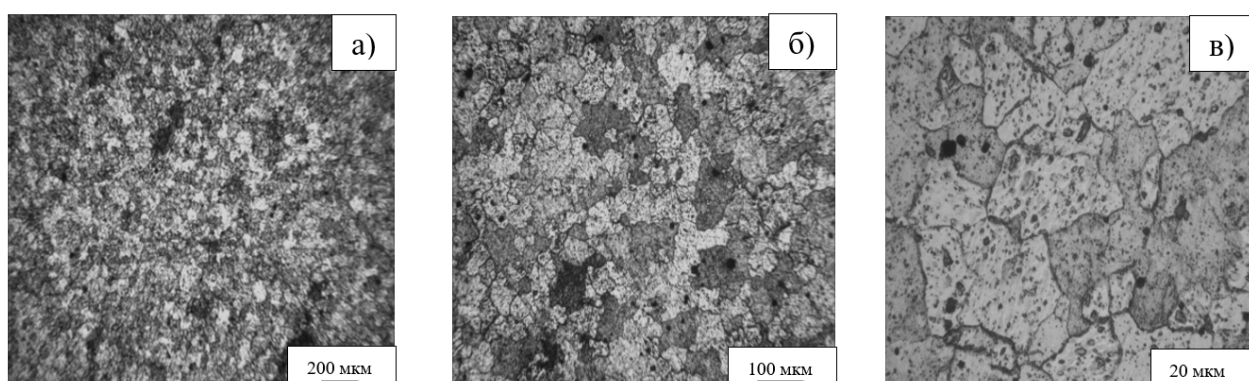


Рисунок 1 – Микроструктура исходных образцов стали AISI 410: а–в) разные места и увеличения

При содержании в исследуемой стали 13 % хрома эвтектоидное содержание углерода снижается до 0,38 %. Однако сталь AISI 410, имея в своем составе 0,15 % углерода, остается доэвтектоидной. Исходя из этого, в равновесном состоянии данная сталь должна состоять из феррита и небольшого количества перлита. Часть хрома и марганца, таблица 1, израсходуется на легирование цементита, а остальная часть этих элементов пойдут на легирование феррита. В связи с изменением состава феррита и цементита изменяется состав эвтектоида в сторону меньших концентраций углерода, следовательно, в структуре стали AISI 410 количество перлита увеличивается по сравнению с нелегированной сталью. Средний размер зерен $40,5 \pm 15,17$ мкм, соотношение феррита к перлиту – 90 % /10 %.

Далее образцы подвергались диффузионному отжигу (температура отжига 1050 °С, выдержка – 20 минут, охлаждение – в печи). Микроструктура поверхности показана на рисунке 2.

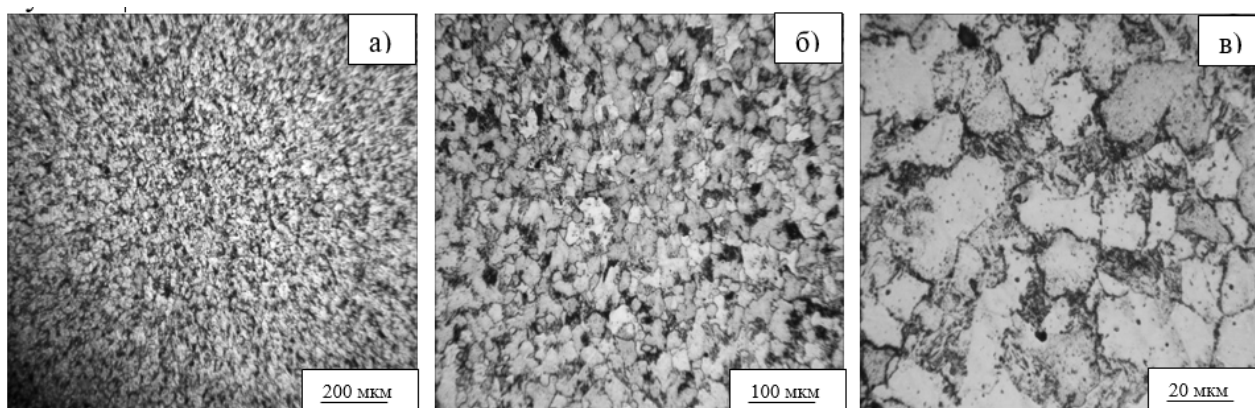


Рисунок 2 – Микроструктура стали AISI 410 после диффузионного отжига:
а–в) разные места и увеличения

После отжига структура стала более равномерной, равноосной. В процессе высокотемпературного отжига происходит растворение частиц карбидной фазы (первичных карбидов). Структура стали сохранилась смесь высокохромистого феррита и перлита (состава легированного хромом феррита и карбида). Средний размер зерен $33,67 \pm 14,23$ мкм, соотношение феррита к перлиту – 75 % /25 %.

После диффузионного отжига была проведена закалка. Режим закалки: температура 1020 °С, выдержка – 20 минут, охлаждение – масло. Микроструктура представлена на рисунке 3.

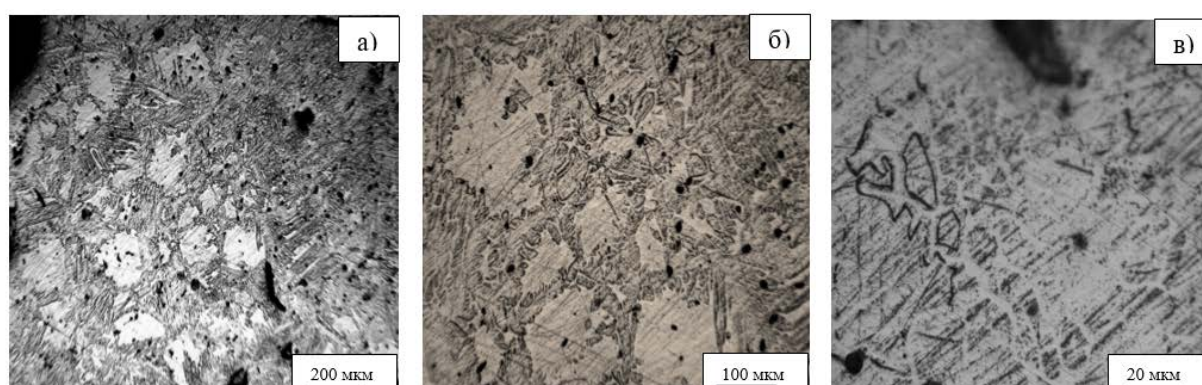


Рисунок 3 - Микроструктура стали AISI 410 после закалки:
а–в) разные места и увеличения

Охлаждение из аустенитной области фиксирует в стали мартенситную структуру. В зависимости от температуры нагрева под закалку и состава стали, в ней может присутствовать

некоторое количество частиц карбидов, феррита, либо остаточного аустенита. Таким образом после закалки наблюдается структура, состоящая из игл мартенсита с карбидами и остаточный аустенит. Выбранный режим не удачный, т.к. наблюдаются достаточно крупные области ($\sim 120 \pm 23$ мкм) остаточного аустенита. За счет увеличения скорости растворения карбидов достигается и возрастает концентрация аустенитообразующих элементов (углерода [2, 3]) в структуре стали AISI 410 при температуре нагрева под закалку свыше 1000°C , что способствует формированию остаточного аустенита и увеличению его количества. Следовательно, температуру под закалку стоит уменьшить.

Наиболее часто для оценки механических свойств сталей используют измерения твердости, так как она коррелирует с прочностью. Результаты измерения микротвердости представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значение микротвёрдости

Тип образца	Микротвердость, МПа	Изменения микротвёрдости относительно исходного образца, %
До термообработки	121,0 \pm 7,3	-
После диффузионного отжига	168,9 \pm 12,3	\uparrow 30
После закалки	346,6 \pm 41,9	\uparrow 186

Из таблицы 1 видно, что микротвердость увеличилась относительно микротвердости образцов до термообработки. Увеличение микротвердости после диффузионного отжига можно объяснить небольшим уменьшением размера зерен, а также увеличением зерен перлита. Известно, что упрочнение при закалке сталей на мартенсит обусловлено действием нескольких факторов, и прежде всего присутствия углерода в твердом растворе. После выдержки при 800°C [4] и закалки в масло сталь имеет структуру, состоящую из феррита и мелкодисперсных легированных карбидов, и характеризуется минимальной твердостью. Повышение температуры нагрева под закалку до температуры 1020°C приводит к частичному растворению карбидов и фиксации при закалке в стали мартенситной структуры [4]. С ростом температуры аустенитизации за счет ускорения растворения карбидов происходит прирост твердости закаленной на мартенсит стали. Это связано со значительным увеличением степени тетрагональности (с/а) кристаллической решетки мартенсита [3].

Таким образом, можно сделать следующие выводы. После диффузионного отжига структура сохранилась в виде легированных феррита и перлита, зерна уменьшились на 17 %. После закалки структура стали AISI 410 состоит из игл мартенсита с карбидами и остаточного аустенита. Микротвердость повысилась после диффузионного отжига на 30 %, а после закалки на 186 %.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710».

Список литературы

1. 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
2. Garcia de Andrés C., Álvarez L.F., López V. Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel. Journal of Materials Science. 1998; 33: 4095-4100. <https://doi.org/10.1023/A:1004424329556>
3. Гринберг Е.М., Гончаров С.С., Мова Д.А., Кондаурова Е.Ю., Суровцева Е.А. Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и твердость сталей типа X13 с различным содержанием углерода. Известия ТулГУ. Технические науки. 2009; (3): 1-11.
4. Ивашко В.В. Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13. Вестник БарГУ. Серия: Технические науки. 2015; (3): 45-48.

СЕКЦИЯ 2

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛАМИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ
Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC**

А.В. АБДУЛЬМЕНОВА

Томский политехнический университет

E-mail: ava@tpu.ru

Введение. Разработка и получение функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе стойких к воздействию высоких температур и агрессивных сред, является актуальной задачей. Перспективными являются материалы на основе МАХ-фаз, где М – переходный металл, А – элемент IIIA–IVA подгруппы, Х – углерод, азот или бор [1]. На текущий момент среди множества синтезированных МАХ-фаз особенно устойчивыми к окислению в широком диапазоне температур являются фазы на основе алюминия, в частности Ti₃AlC₂. Однако карбоалюминид титана имеет неудовлетворительные механические характеристики при высоких температурах [2, 3]. Для улучшения механических характеристик при сохранении высокой стойкости к окислению используются различные подходы: добавки частиц, создание текстурированной структуры, армирование, добавление слоев металлов. Особый интерес представляют композиты типа металл/керамика, в которых при использовании металлов с высокой пластичностью можно получить стойкий к высоким температурам композит с улучшенными механическими свойствами. Ранее [4] было установлено, что новые ламинированные композиты Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC продемонстрировали хрупко-пластичный характер разрушения. В тоже время отсутствуют исследования по стойкости к окислению данных материалов. Таким образом, целью настоящей работы является исследование окислительного поведения ламинированных композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC (Nb/ТАС) при высокотемпературном окислении на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °С.

Материалы и методы исследования. Исходное сырье представляет собой ламинированный композит с чередующимися слоями прекерамических бумаг (~300 мкм) с порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы Ti₃Al_{0,75}Si_{0,25}C₂ (ТАС) и металлических фольг Nb (~100 мкм). Спекание сформированных «стеков» производилось методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10-4 при 1250 °С, 50 МПа и времени выдержки 5 мин. Высокотемпературные испытания на окисление на воздухе при 800–1300 °С в течение 2 ч проводили с использованием атмосферной печи STG-100-17. Образцы нагревались до определенной температуры со скоростью 8 °С/мин. Прирост массы при окислении измеряли с помощью аналитических весов CP124 S. Исследование фазового состава проводилось методом рентгенофазовой дифракции на XRD-7000S. Исследование микроструктуры и элементного состава проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega3, оснащенный детектором энергодисперсионной спектроскопии.

Результаты. Для анализа стойкости к окислению композитов проводилось сравнение их удельных привесов с композитной керамикой на основе ТАС без добавления слоев ниобия. Керамические образцы ТАС показали более высокую стойкость к окислению при всем диапазоне температур окисления. Анализ изменения удельного привеса свидетельствует о высокой стойкости к окислению композитов ТАС. С увеличением температуры до 1300 °С удельный привес увеличивается до ~2 мг/см². Добавление металлических слоев Nb оказывает значительное влияние на стойкость к окислению композитов Nb/ТАС. Значения удельного привеса увеличиваются от 7,6 до 23 мг/см² с ростом температуры окисления от 800 до 1300 °С, соответственно. Визуальный контроль и анализ данных микроструктуры окисленных образцов свидетельствуют о том, что основной вклад в увеличение удельного привеса оказывает окисление ниобиевых слоев на боковой поверхности образцов.

Анализ дифрактограмм показал, что после окисления ламинированного композита Nb/ТАС при 800 °С, формируются оксидные фазы α-Al₂O₃ и r-TiO₂ (рутил), рисунок 1. Рефлексов от

фаз с ниобием не наблюдается ввиду недостаточного проникновения рентгеновского излучения через керамические слои (толщина верхнего слоя ТАС ~300 мкм). Однако при повышении температуры до 900 °С наблюдается появление оксидной фазы γ -Nb₂O₅ ромбической сингонии. Настоящий факт указывает на то, что образец при данной температуре частично расслоился/разрушился, и рентгеновские лучи попали в область слоев ниобия. Увеличение температуры до 1000–1100 °С не ведет к изменению фазового состава, однако с 1200 °С наблюдается появление оксидной фазы Al₂TiO₅ с ромбической структурой. Кроме этого, с 800–1100 °С на дифрактограммах можно заметить рефлекс от фаз Ti₃Al(Si)C₂ и TiC, которые при повышении температуры не наблюдаются, что указывает на рост оксидной пленки.

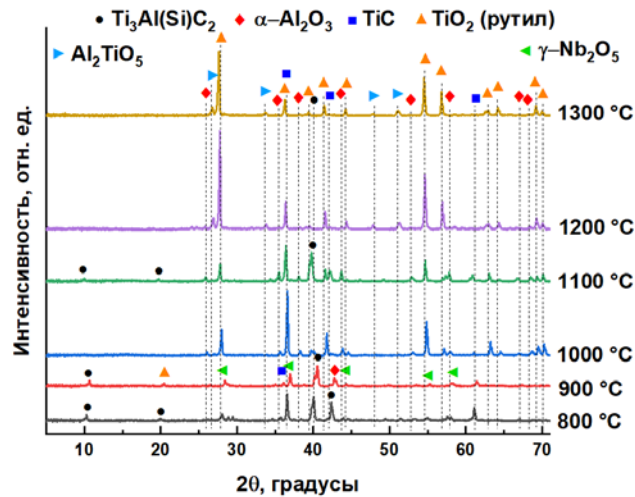


Рисунок 1 - Дифрактограммы ламинированного композита Nb/ТАС после окисления на воздухе при различной температуре в течение 2 ч

Верхние оксидные слои для ламинированных композитов ТАС/Nb после высокотемпературного окисления показаны на рисунке 2. На поверхности внешнего слоя ТАС при температурах ниже 1200 °С образуются оксиды TiO₂/Al₂O₃. Средняя толщина оксидных слоев увеличивается с 1,5 до 2,5 мкм при повышении температуры окисления с 800 до 1100 °С, соответственно. Хорошо видно, что на поверхности образуется тонкий непрерывный защитный слой, обеспечивающий хорошую стойкость к окислению. Это также подтверждает, что значительно более высокий удельный прирост массы ламинированных композитов обусловлен боковым окислением слоев ниобия. Повышение температуры окисления до 1200 и 1300 °С приводит к образованию сложной многослойной оксидной структуры, состоящей из внешнего TiO₂/Al₂TiO₅, прерывистого слоя Al₂O₃ и пористого слоя TiO₂/SiO₂/Al₂TiO₅. Средняя толщина оксидных слоев составила 110 и 230 мкм для образцов, окисленных при 1200 и 1300 °С, соответственно.

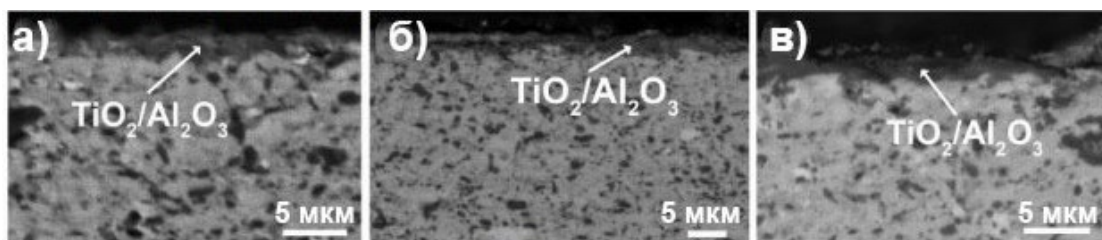


Рисунок 2 - СЭМ-изображения поперечных сечений ламинированных композитов Nb/ТАС после высокотемпературного окисления при различных температурах в течение 2 часов: а) 800 °С; б) 900 °С; в) 1100 °С

По данным элементного состава при окислении ниобия в боковых частях металл-керамического композита формируется слой Nb_2O_5 , рисунок 3. Данный факт также подтверждается наличием фазы Nb_2O_5 на дифрактограммах, рисунок 1. В результате образования оксида, при высоких температурах, происходит значительное объемное расширение Nb. За счет этого, по мере роста оксидного слоя Nb_2O_5 вглубь материала происходит его растрескивание при достижении определенных толщин. Дальнейшее окисление может приводить к релаксации напряжений, создаваемых в керамических слоях путем расслоения композита и/или образования трещин в керамических слоях.

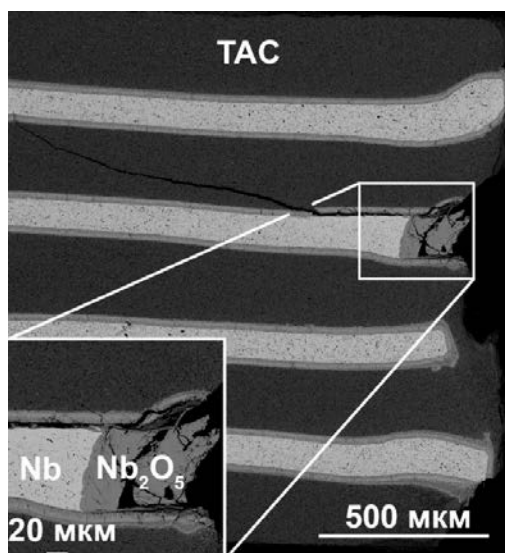


Рисунок 3 – СЭМ изображение поперечного сечения образца после окисления в течение 2 ч. при температуре 1000 °С

Заключение. Окисление поверхностных керамических слоев ТАС в ламинированных композитах Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC приводит к образованию тонкого оксидного слоя TiO₂/Al₂O₃ при температурах до 1100 °С. В результате окисления при более высоких температурах образовывается многослойная оксидная структура, состоящая из фаз TiO₂, Al₂TiO₅, Al₂O₃ и SiO₂. Окисление внутренних слоев Nb с поперечной поверхности приводит к значительному объемному расширению из-за образования оксидного слоя Nb₂O₅ и оказывает существенное влияние на стойкость к окислению полученных композитов. Нестабильное поведение, вызванное окислением внутренних слоев Nb, может быть смягчено путем создания композита Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC с керамическим слоем ТАС на боковой поверхности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-19-00109.

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. – Vol. 28, No. 1–4. – P. 201–281.
2. Fu L., Xia W. MAX phases as nanolaminate materials: chemical composition, microstructure, synthesis, properties, and applications // Advanced Engineering Materials. – 2021. – Vol. 23, No. 4. – P. 2001191.
3. Kewate O.J., Punniyakoti S. Ti₃AlC₂ MAX phase and Ti₃C₂T_x MXene-based composites towards supercapacitor applications: A comprehensive review of synthesis, recent progress, and challenges // Journal of Energy Storage. – 2023. – Vol. 72. – P. 108501.
4. Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V., Ivashutenko A.S., Perevislov S.N., Lider A.M., Travitzky N. Spark plasma sintering of Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC laminated composites // Materialia. – 2023. – Vol. 27. – P. 101673.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННО-ДУГОВОГО ПЛАВЛЕНИЯ В СРЕДЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$

Е.Д. АНЖИГАТОВА, Р.Р. ЭЛЬМАН

Томский политехнический университет

E-mail: eda5@tpu.ru

В настоящее время рост индустриализации и повышение динамики потребления ресурсов заставляет задуматься об их исчерпаемости, что активно подталкивает человечество для поиска альтернативных источников энергии. Помимо этого, присутствует фактор ухудшения экологической ситуации в мире [1, 2]. Актуальной целью является поиск материалов накопителей водорода, так как с их помощью можно реализовать источник возобновляемой энергии [2]. В связи с этим материалы накопители должны обладать высокой емкостью и устойчивостью к водородному разрушению (после нескольких циклов использования). Такие характеристики можно придать материалу благодаря введения новых добавок [1, 3]. Целью данной работы является синтез сплава $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ методом электронно-дугового плавления в среде аргона.

Для синтеза материала $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$, использовались чистые порошки (не менее 99.9 масс. %): ванадия, титана, циркония и хрома. Перед синтезом порошки были предварительно спрессованы холодным статическим одноосным методом в закрытой пресс-форме. Плавку 8 г навесок производили в дуговой печи 5SA Centorr Vacuum Industries с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поде в атмосфере аргона (содержание Ar не менее 99,998 об. %) при силе тока от 150 до 300 А, время выдержки при максимальной температуре составляло от 15 до 30 сек. С целью придания сплавам однородной структуры и избавления сплавов от примесей производился отжиг образцов при температуре 1100°C в течении 50 часов. Диспергирование образцов проходило в два этапа. Образцы подвергались гидрогенизации под давлением 40 атм и температуре 500 °C с выдержкой около 3 часов, затем следовало механическое измельчение в керамической ступке.

Интерметаллическое соединение $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ изготавливали с помощью электродуговой печи при трёх режимах спекания, таблица 1, в г.Екатеринбург.

Таблица 1 – Режимы спекания исследуемых образцов

Ток, А	240	220	200
N (Номер образца)	1	2	3

Для сплавления один образец (диаметром 12 мм, высотой 5–7 мм, массой 3 г) помещался в вакуумную камеру. Затем в камеру подавался инертный газ (аргон) под давлением 0,5 атм. На рисунке 1 изображены снимки микроструктуры образца N1.

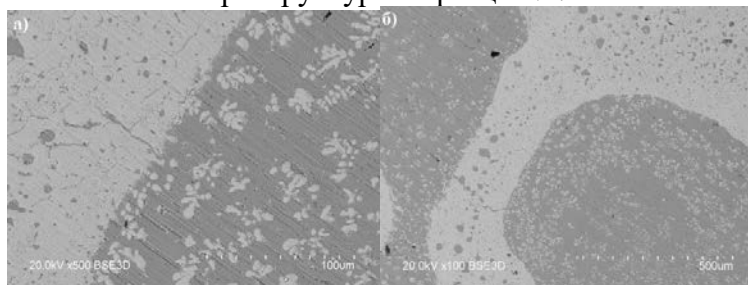


Рисунок 1 – Микроструктура образца N1 при увеличении: а) 100 мкм; б) 500 мкм

На рисунке 1а показана микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать разделение две области. Первая область – это матрица циркония (светло-серый) с вкраплениями ванадия (темно-серый), и вторая область матрица ванадия (темно-серый) с вкраплениями циркония (светло-серый). Рисунок 1б, с увеличением 500 мкм, демонстрирует

Секция 2. Функциональные материалы

глобулярное включение ванадия (темно-серый), окруженное слоем циркония (светло-серый). Аналогичная картина наблюдается и для образца N2, рисунок 2.

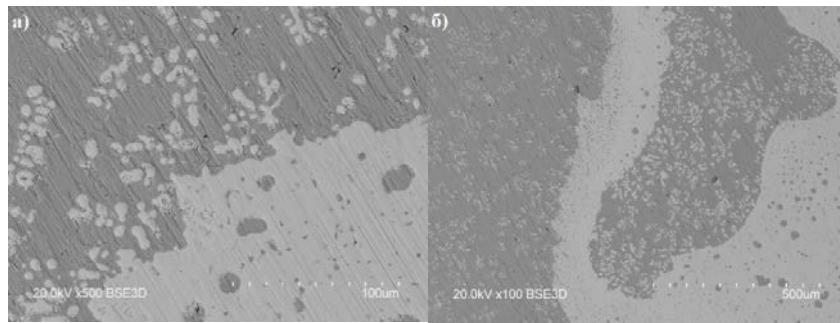


Рисунок 2 – Снимки микроструктуры ИМС N2:
а) увеличение 100 мкм; б) увеличение 500 мкм

На рисунке 3 изображены снимки микроструктуры образца N3.

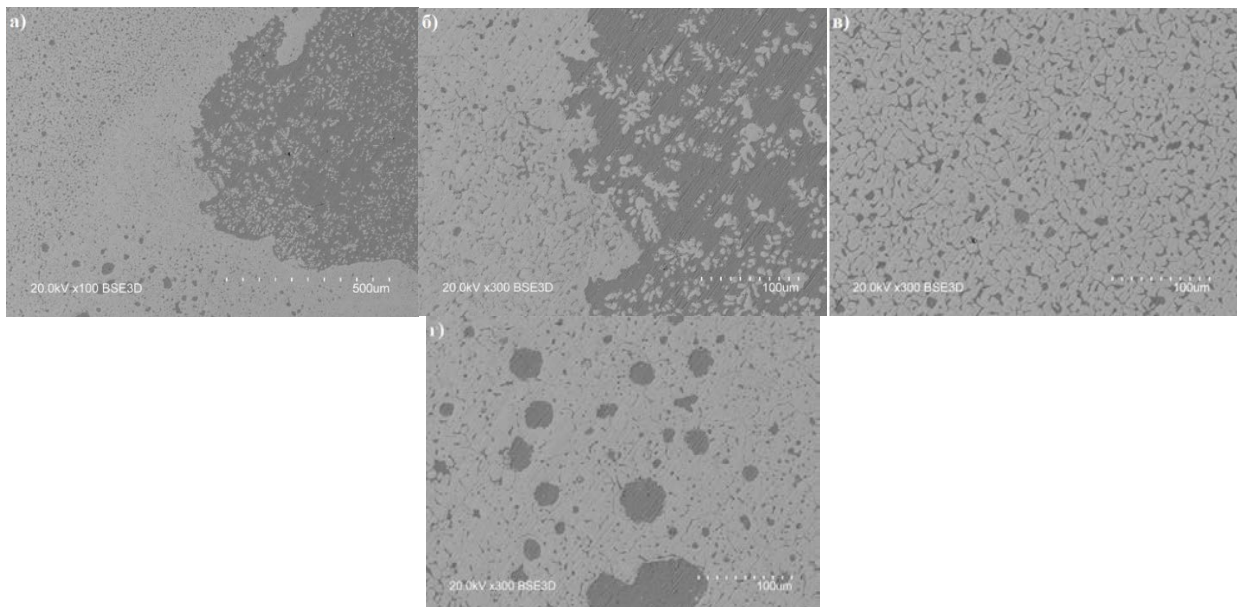


Рисунок 3 - Снимки микроструктуры ИМС: а) увеличение 500 мкм; б) увеличение 100 мкм;
в) увеличение 100 мкм; г) увеличение 100 мкм

На рисунке 3а изображена микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать глобулярное включение ванадия (темно-серый), окруженное слоем циркония (светло-серый). На рисунке 3б изображена микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать разделение две области первая область – это матрица циркония (светло-серый) с вкраплениями ванадия (темно-серый), и вторая область матрица ванадия (темно-серый) с вкраплениями циркония (светло-серый). На рисунке 3в изображена микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать матрицу циркония и выделившиеся по границам ванадий. Рисунок 3г демонстрирует микроструктуру сплава при увеличении 100 мкм, глобулярные включения ванадия (темно-серый), окруженное слоем циркония (светло-серый).

С целью придания сплавам однородной структуры и избавления сплавов от примесей, было принято решение производить отжиг образцов при температуре 1100 °С в течении 50 часов.

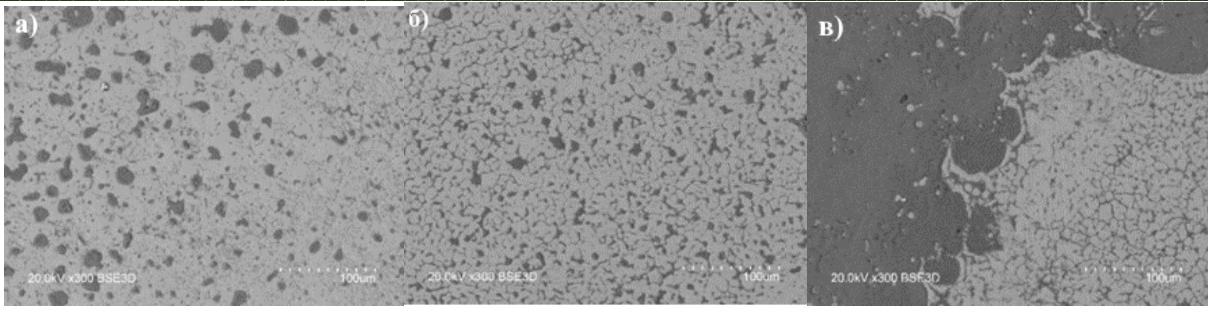


Рисунок 4 - Снимки микроструктуры ИМС

На рисунках 4 а, б изображены микроструктуры сплавов N1 и N2 при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать глобулярные объемные включения ванадия (темно-серый), в матрице циркония (светло-серый). Структура после отжига стала более однородной. Для образца N3 наблюдаются две области, в первой находится сплошная фаза циркония с неоднородными включениями и вкраплениями, во второй можно заметить выделившуюся сетку из циркония (светло-серая) в матрице ванадия (темно-серая).

Следующим шагом было диспергирование образцов в порошок. На рисунках 5 а, б представлены микрофотографии с распределением по размеру частиц.

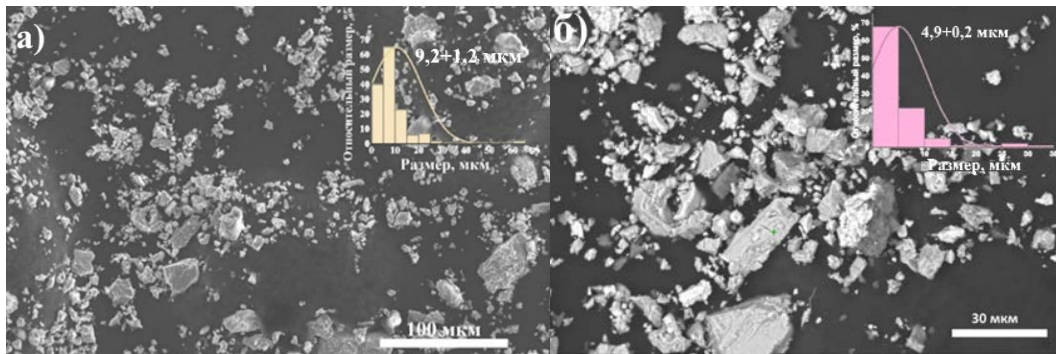


Рисунок 5 – Снимки порошка: а) N3; б)N1

Получившийся порошок для образца N3 имеет неправильную форму, частицы представлены в виде осколков, которые были сформированы в процессе диспергирования. Средний размер частиц составляет $(9,52 \pm 1,22)$ мкм, также наблюдаются крупные куски, которые не удалось измельчить в ступке механически. В образце N1 частицы получились намного меньше, чем в предыдущем, почти в 2 раза. Частицы представлены в виде осколков, средний размер составляет $(4,95 \pm 0,21)$ мкм.

По результатам проведенных исследований, в образцах, помимо основных элементов, из которых и были произведены образцы, присутствуют ещё и кислород с углеродом, что свидетельствует о наличии оксидов и карбидов, что в дальнейшем может повлиять на водородную ёмкость сплавов. Анализ микроструктуры показал, что в полученных образцах N1 и N2 нет однородных областей, в глобулярные осадки выпали цирконий и ванадий. В образце N3 существует несколько областей, одна из них более однородная.

Работа выполнена в рамках государственного задания Наука № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Viano A.M. et al. Hydrogenation of titanium-based quasicrystals //Physical Review B. – 1995. – Т. 51, №. 17. – С. 12026.
2. Yartys V.A., Burnasheva V.V., Semenenko K.N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy 1982. Vol. 7. –Р. 957.
3. Lys A. et al. Enhancing the hydrogen storage properties of A_xB_y intermetallic compounds by partial substitution: a short review //Hydrogen. – 2020.– Т. 1, №. 1. – С. 38–63.

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ УЧЕТА ВКЛАДОВ РАЗНЫХ МЕХАНИЗМОВ
В ОТКЛОНЕНИЕ ТЕТРАХИРАЛЬНОГО ОБРАЗЦА**

Л.Р. АХМЕТШИН^{1,2}, Е.А. КАЗАНЦЕВА^{1,2}, К.В. ИОХИМ^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский государственный университет

E-mail: Akhmetshin.lr@gmail.com

Механические метаматериалы – это материалы с уникальными свойствами, обусловленными их микромасштабной организацией. Метаматериалы можно считать дизайнерскими материалами из-за их своеобразной геометрии. Существует много типов метаматериалов, которые можно классифицировать относительно упругих модулей [1]. Для адекватной оценки упругих модулей представляет интерес развивать аналитические подходы к описанию механического поведения метаматериалов. Аналитический аппарат может быть применен к анализу линейных свойств механических метаматериалов и предоставить некоторые рекомендации для их проектирования. Ся и др. [2] предложили дизайн трехмерных антитетрахиральных мегаструктур и разработали аналитическую модель для прогнозирования их модуля упругости и коэффициента Пуассона. С помощью аналитического подхода в работе [3] оценивались статические свойства ветряной мельницы с хиральной ячеистой структурой.

В работе рассматривался двухмерный тетрахиральный механический метаматериал, в котором связки соединяются с кольцом по касательной. Геометрические параметры структуры: L_1 50 мм – размер одной элементарной ячейки, r_1 – внутренний радиус кольца, r_2 – внешний радиус кольца, t – толщина связки, h – ширина структуры. Ширина структуры появляется в процессе её экструдирования вдоль оси Z . Был рассмотрен образец, состоящий из 27 ячеек (3 ячейки вдоль оси X и 9 – вдоль оси Y).

Хиральная структура обладает эффектом «нагружение–скручивание»: при одноосном нагружении она скручивается и в двухмерном случае наблюдается сдвиг образца с его отклонением от оси нагружения [4]. Важно правильно оценивать механизмы деформирования в таких сложных структурах. Настоящая работа посвящена исследованию влияния каждого из геометрических параметров тетрахиральной структуры на отклонение образца при его одноосном сжатии. Варьируя указанные геометрические параметры тетрахиральной структуры, получается ряд частных случаев метаматериала, рисунок 1.

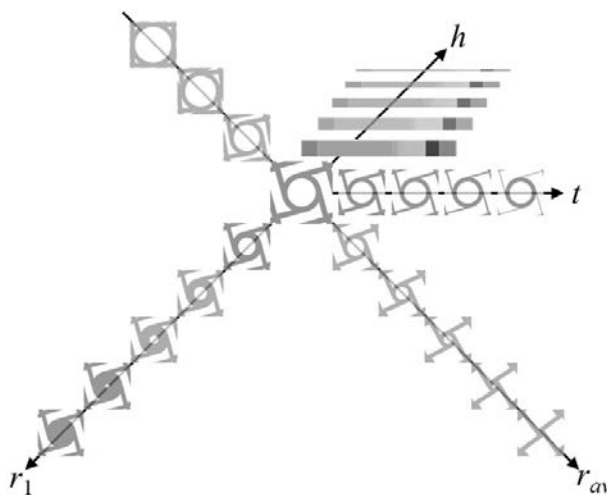


Рисунок 1 - Частные случаи тетрахиральной структуры при изменении её параметров

Численное моделирование проводилось методом конечных элементов. Образец из метаматериала при расчете методом конечных элементов моделируется, как совокупность трехмерных твердотельных элементов. Для интересующих нас полей перемещений u_i и

напряжений σ_{ij} ставится краевая задача, определяемая системой уравнений теории упругости. Система включает уравнения равновесия, соотношения Коши и закон Гука, в качестве определяющих соотношений. В работе рассмотрена задача одноосного сжатия образца из механического метаматериала. Деформирование образца происходит без контактных взаимодействий составляющих его элементов. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона принимали следующие значения: $E = 2,6$ ГПа, $\nu = 0,4$. Заметим, что деформационное поведение метаматериалов в большей степени зависит не от значений упругих модулей, а от геометрии макроструктуры метаматериала.

В рассматриваемом случае, геометрические параметры изменялись независимо друг от друга, рисунок 1, например, при изменении толщины стержня, ширина структуры и радиусы оставались исходными. Аналогичная процедура варьирования применялась и для других параметров. Для того, чтобы исследовать влияние среднего радиуса кольца независимо от его толщины варьировался параметр $r_{av} = (r_1 + r_2) / 2$, при условии $r_2 - r_1 = 5$ мм.

На рисунке 2 представлены зависимости безразмерных величин – отношения отклонения к размеру ячейки и отношения объема базового материала к объему образца, если его рассматривать как некое эффективное сплошное тело. Из зависимости видно, что наибольший диапазон отклонений обеспечивает изменение среднего радиуса r_{av} (круглый маркер) – 13 мм в отрицательную сторону. Это достигается при оптимальном соотношении длины связки и размера кольца. Также заметно, что при одинаковом объеме образца могут наблюдаться различия в способности скручиваться.

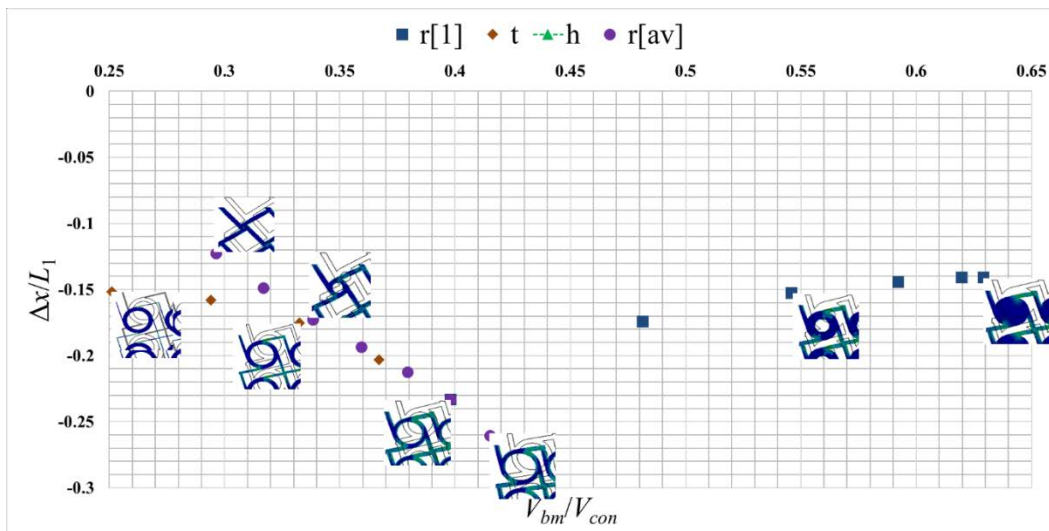


Рисунок 2 – Зависимость отклонения образца из двухмерного метаматериала от переменных параметров хиральной структуры: внутренний радиус кольца, толщина связки, ширина структуры и средний радиус кольца

Из полученных результатов численного решения можно предположить, что вклад каждого параметра в общую картину механического поведения, а именно в эффект «нагружение–скручивание» является аддитивным, это можно записать следующим образом:

$$\Delta x = \Delta x_{r_1} + \Delta x_{r_{av}} + \Delta x_t$$

где Δx – отклонение образца от исходного положения, Δx_{r_1} – вклад в отклонение при изменении внутреннего радиуса, $\Delta x_{r_{av}}$ – вклад в отклонение при изменении внешнего радиуса, Δx_t – вклад в отклонение при изменении толщины связки.

Рисунок 2 свидетельствует, что при увеличении объема происходит увеличение отклонения (t или r_{av}), но, когда изменяется r_1 , происходит увеличение объема и отклонение уменьшается. Чтобы определить вклад каждого параметра отдельно, необходимо вводить некоторые

дополнительные условия. К примеру, примем условие отсутствия деформирования кольца, получим:

$$\Delta x_1 = \Delta x_{rav} + \Delta x_t. \quad (1)$$

Аналогично, можно получить уравнение, при котором отсутствует скручивание структуры:

$$\Delta x_2 = \Delta x_{r_1} + \Delta x_t. \quad (2)$$

Очередное уравнение определяется при условии отсутствия деформирования связок тетрахиральной структуры:

$$\Delta x_3 = \Delta x_{r_1} + \Delta x_{rav}. \quad (3)$$

Объединяя уравнения (1), (2) и (3), получаем систему уравнений (4), содержащую три уравнения для трех искомых величин: Δx_{r_1} , Δx_{rav} , Δx_t , при условии что Δx_1 , Δx_2 , Δx_3 будут определены из численного расчета:

$$\begin{cases} \Delta x_1 = \Delta x_{rav} + \Delta x_t \\ \Delta x_3 = \Delta x_{r_1} + \Delta x_{rav} \\ \Delta x_2 = \Delta x_{r_1} + \Delta x_t \end{cases} \quad (4)$$

Рассмотрим полученную систему уравнений, проведя численные испытания с упомянутыми ограничениями:

- для определения Δx_1 модуль Юнга материала кольца был увеличен в 1000 раз;
- для определения Δx_2 был установлен запрет на скручивание структуры;
- для определения Δx_3 модуль Юнга материала связок был увеличен в 1000 раз.

Эти условия соответствуют отсутствию деформации кольца, связок и скручивания структуры. Были получены следующие результаты отклонения: $\Delta x_1 = -1.03$ мм, $\Delta x_2 = -1.25$ мм и $\Delta x_3 = -1.17$. Из (4) следует: $\Delta x_{r_1} = -0.695$ мм; $\Delta x_{rav} = -0.555$ мм; $\Delta x_t = -0.475$ мм, что соответствует вкладу в механизм скручивания тетрахиральной структуры метаматериала.

В работе было исследовано влияние каждого из геометрических параметров тетрахиральной структуры на асимметричное деформирование образцов (поперечное отклонение образца при его одноосном сжатии), вызванное скручиванием хиральной структуры. Стоит отметить, что степень влияния геометрических параметров на отклонение материала оказалась разной. Также, в ходе работы были выявлены три фактора, соответствующие разным механизмам, вносящим вклад в несимметричное поведение образца – его отклонение от оси сжатия: деформирование кольца, деформирование связок, скручивание хиральной структуры.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00402, <https://rscf.ru/project/23-29-00402/>.

Список литературы

1. Yu X., Zhou J., Liang H., Jiang Z., Wu L. Mechanical Metamaterials Associated with Stiffness, Rigidity and Compressibility: A Brief Review // Progress in Materials Science. – 2018. – V. 94. – P. 114–173. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.12.003.
2. Xia R., Song X.K., Sun L.J., Wu W., Li Ch., Cheng T., Qian G. Mechanical properties of 3D isotropic anti-tetrachiral metastructure // Physica. Status Solidi. – 2017. – V. 25, No. 4. – Art. 1700343. DOI: 10.1002/pssb.201700343.
3. Qiu L., Yu Y., Zheng L., Chen M. A novel analytical method of windmill chiral cell structure (WCCS) // Composite Structures. – 2021. V. 268. – Art. 113973. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113973.
4. Akhmetshin L.R. A novel mechanical two-dimensional tetrachiral metamaterial // Nanoscience and Technology: An International Journal. – 2022. – V. 13, No. 2. – P. 15-22. DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2021038840.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ
В СИСТЕМЕ SrO–Al₂O₃–SiO₂

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

НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов

им. И.В. Гребенщикова, Россия, Санкт-Петербург

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

Последнее время материалам на основе системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ (SAS), которая содержит кристаллическую фазу моноклинного стронциевого анортита и его твердые растворы, уделяется повышенное внимание со стороны исследователей. Материалы на основе системы SAS обладают рядом привлекательных свойств: высокие температуры плавления, термостойкость, высокие прочностными свойства, стабильными диэлектрическими характеристиками и высокой химической стойкостью. Эти свойства делают материалы на основе системы SAS перспективными для различных применений и исследований [1–4]. Исследования системы SAS [5, 6, 7] показали, что в этой системе существуют следующие трехкомпонентные соединения: SrAl₂Si₂O₈, Sr₂Al₂SiO₇ и Sr₆Al₁₈Si₂O₃₇. На основе данных соединений разрабатывают новые радиопрозрачные керамические материалы.

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС), при температуре – 1250 °С и изотермической выдержки 12 часов, в системе SAS было синтезировано 5 образцов № 1-5, имеющих стехиометрию, отвечающую тройным соединениям в бариевой и стронциевой алюмосиликатных системах, взятых по соотношениям SrO:Al₂O₃:SiO₂: 1:1:2; 6:9:2; 2:1:1; 1:1:1; 3:3:2, фазовой диаграммы системы SAS [7], химический состав которых представлен на рисунке 1 и в таблице 1. Идентификация кристаллических фаз (таб.1) синтезированных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Оценка количественного состава была выполнена методом Ритвельда с помощью программы RietToTensor [8].

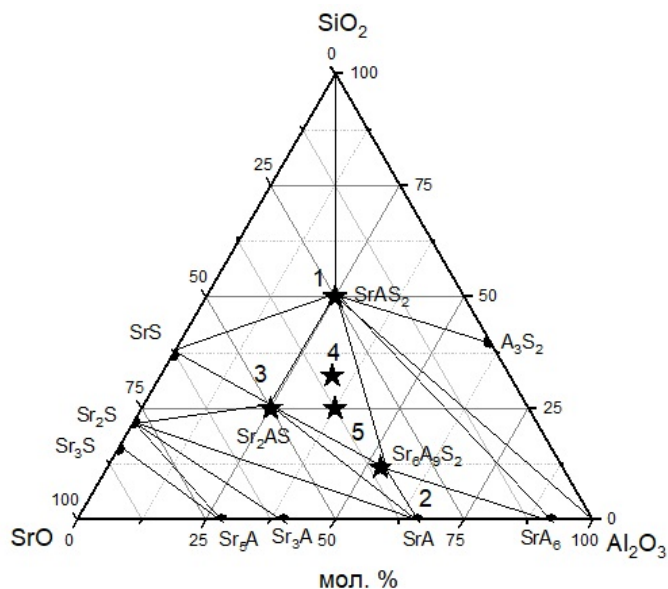


Рисунок 1 – Диаграмма треугольников сосуществующих фаз системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ в субсолидусной области при температуре 1350 °С [7], синтезированные образцы отмечены звездочками

Элементный состав образцов и равномерность распределения компонентов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с применением сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 (ИГДД РАН) и сканирующего электронного микроскопа с

Секция 2. Функциональные материалы

автоэмиссионным катодом Шоттки КУКУ-EM8000 (TESCAN). Для снятия наведенного заряда на исследуемую поверхность осаждали тонкий слой углерода.

Работа по исследованию парообразования и термодинамических свойств синтезированных образцов была выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии (температурный интервал $-1477-1977$ °C) [9].

В настоящей работе были получены значения физико-химических и механических свойств синтезированных образцов, а именно температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), открытая пористость, плотность, модуль Юнга, температура плавления. Результаты, полученных значений, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав, физико-химические свойства образцов, синтезированных при температуре 1250 °C в течение 12 часов в системе SAS

N	Химический состав по синтезу мол%, в скобках по анализу мол. %.			Качественный анализ	Количественный анализ	Плотность, г/см ³ (± 0.001)	Модуль Юнга, ГПа ($\pm 3\%$)	Т _{пл.} , °C (± 20)	ТКЛР (30-720 °C), 10 ⁻⁶	Открытая пористость, %
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
1	25 (25.30)	25 (22.47)	50 (52.24)	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	100	2.747	76	1647	5.37	26
2	35.3 (36.03)	52.93 (50.61)	11.77 (13.36)	Sr ₆ Al ₁₈ Si ₂ O ₃₇	19	3.248	81	1625	8.72	36
				SrAl ₂ O ₄	65					
				SrSiO ₃	16					
3	50 (48.65)	25 (24.36)	25 (27.00)	SrAl ₂ O ₄	53	3.397	50	1624	10.55	25
				SrSiO ₃	26					
				Sr ₂ SiO ₄	21					
4	33.3 (32.92)	33.3 (31.70)	33.34 (35.37)	SrSiO ₃	29	3.141	80	1564	7.94	32
				SrAl ₂ Si ₂ O ₈	64					
				Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	7					
5	37.5 (38.18)	37.5 (33.86)	25 (27.96)	SrAl ₂ O ₄	52	3.271	85	1577	8.82	32
				SrSiO ₃	38					
				Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	10					

Данные РФА, таблица 1, свидетельствуют об образовании в синтезированных образцах кристаллических фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [7].

Химический анализ (СЭМ с EDX) показал незначительные отличия в составе, полученном по синтезу и по анализу, что может быть связано с особенностями метода.

Сравнительный визуальный анализ морфологии поверхности частиц по данным микроскопии, рисунки 2–3, показал, что заметных различий в морфологии поверхности, в зависимости от состава не наблюдается.

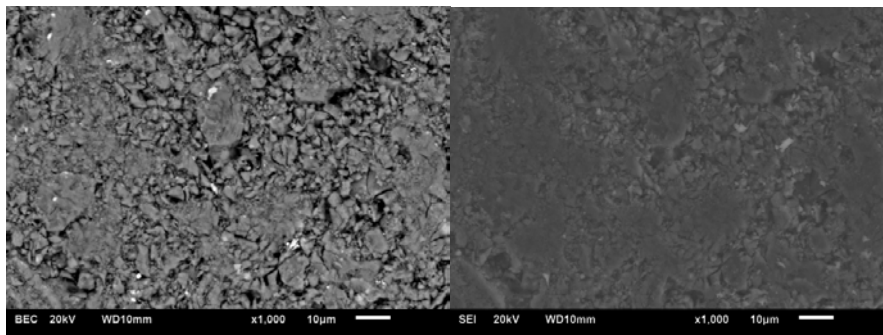


Рисунок 2 – СЭМ изображение образца № 1

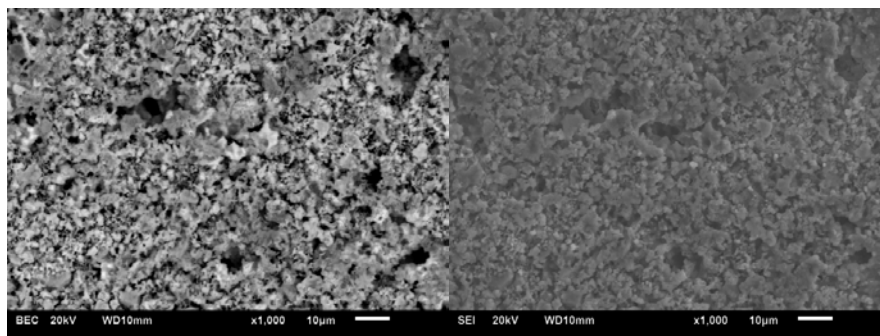


Рисунок 3 – СЭМ изображение образца № 4

Значения, полученных характеристик в образцах, позволяет сделать вывод, что материалы на основе исследованных образцов являются весьма перспективными конструкционными материалами. Высокая механическая прочность, высокая температура плавления, низкая плотность делают их пригодными для использования в качестве материалов микроэлектроники, авиа-космической отрасли.

Список литературы

1. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор). // Труды ВИАМ. – 2015. – № 11. – С. 24–37.
2. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Федоренко Е.Ю., Трусова Ю.Д. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники. // Вестник НТУ. Серия: Химия, химическая технология и экология. – 2014. – № 28. – С. 72–79.
3. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V. Structure of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ system (review). // Glass and Ceramics. – 2003. – Vol. 60, N 1–2. – P. 43–46.
4. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Fedorenko E.Y., Zakharov A.V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO–Al₂O₃–SiO₂ and SrO–Al₂O₃–SiO₂ systems. // J. Silicate Based Composite Mater. – 2015. – Vol. 67, N 1. – P. 20–23.
5. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Н.А. Торопов и др.. Вып. 3. Тройные системы. - Л.: Наука, 1072. - 448 с.
6. Adarsh Shukla. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. – Montreal.– 2012. – 349 p.
7. Dear P.S., Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO–Al₂O₃–SiO₂ // Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, – 1957. – 50, N 11.– P. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.
8. Bubnova, R.s & Firsova, V. & Volkov, Sergey & Filatov, S. (2018). RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions. Glass Physics and Chemistry. 44. 33-40. 10.1134/S1087659618010054.
9. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., and Balabanova E. A. Vaporization and the Thermodynamic Properties of the SrO–Al₂O₃–SiO₂ System. ISSN 1087-6596, Glass Physics and Chemistry, – 2023, – Vol. 49, No. 1, – P. 41–49. Q4 DOI: 10.1134/S1087659622600909.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ
И НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМИНИЯ

П.А.БАРАНОВА, А.А.КЕНЖИЕВ, Н.Е.КУРДЮМОВ

Томский политехнический университет

E-mail: pab13@tpu.ru

Глобальное потепление – одна из основных проблем современного мира. Его причиной является парниковый эффект, вызванный интенсивными выбросами углекислого газа в атмосферу в результате технологической деятельности человека. Решением данной проблемы могут стать альтернативные источники энергии. Возобновляемые источники энергии (ВИЭ), такие как солнечная энергия, энергия ветра, приливов и отливов, доступны в ограниченный период времени. Поэтому важно наиболее эффективно накопить энергию. Водород, как энергоноситель, перспективен в качестве накопителя.

Водород может накапливаться в кристаллической решетке металлов с образованием гидридов, потому что имеет небольшой размер и массу. Именно поэтому в качестве материала-накопителя чаще всего используют гидриды металлов. Одним из подходящих материалов-накопителей водорода является магний. Но температура сорбции и десорбции у этого материала высокая, что является недостатком. Есть необходимость разработать метод, который устранил этот недостаток.

Добавление к гидриду магния нанопорошка алюминия, полученного методом электровзрыва проводника (ЭВП), позволит снизить температуру сорбции и десорбции.

Метод ЭВП представляет собой процесс взрывного разрушения проволоки под действием тока, высокой плотности ($>10^{10}$ А/м²). Материал проволоки трансформируется в наночастицы при условии, что плотность вводимой энергии достаточно высокая, чтобы качественно диспергировать металлическую проволоку на наночастицы. Характеристиками метода ЭВП являются длительность импульса тока и мощность взрыва [1].

Ранее, изучение влияния добавление порошка ЭВП-алюминия на свойства гидрида магния никем не проводилось. Из этого следует **цель** работы – изучение влияния концентрации алюминия, полученного методом электровзрыва проводника, и параметров синтеза на свойства композита на основе гидрида магния и алюминия.

Получение гидрида магния производится из порошка магния, который предварительно активировали в шаровой мельнице АГО-2 в течение 120 минут в атмосфере аргона при скорости вращения банки 900 об/мин и размером стальных шаров 5 мм. Процесс гидрирования проходил при температуре 370°C, давлении 35 атмосфер и выдержкой 4 часа.

Получение композита гидрида магния с 10% содержанием наноразмерного порошка алюминия производится также с помощью механосинтеза в шаровой мельнице.

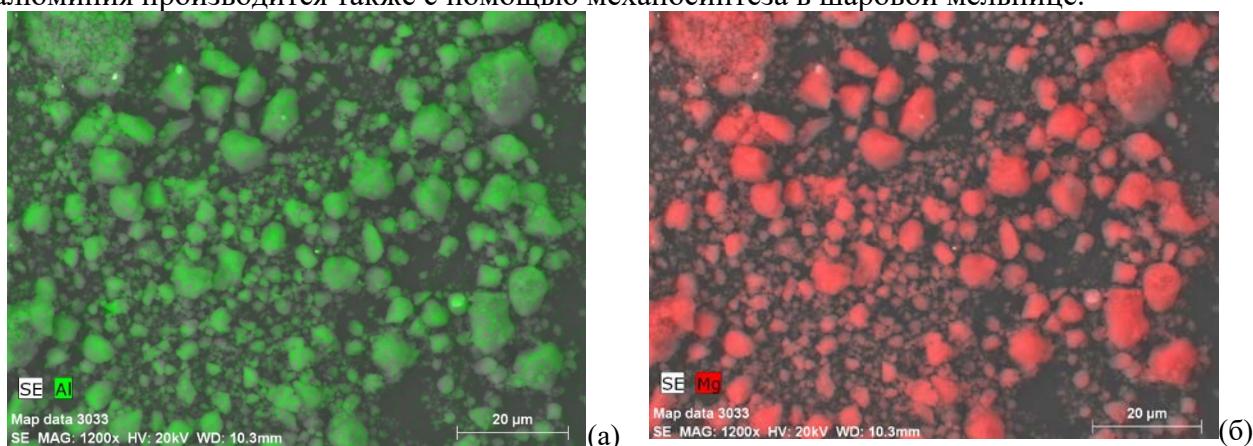


Рисунок 1 – СЭМ изображение и отображение ЭДС распределения алюминия (а) и магния (б) в композите

Исходя из результатов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, видим, что композит представляет собой структуру ядро-оболочка, в которой гидрид магния – крупные частицы, а покрывает их наноразмерный порошок алюминия, рисунок 1.

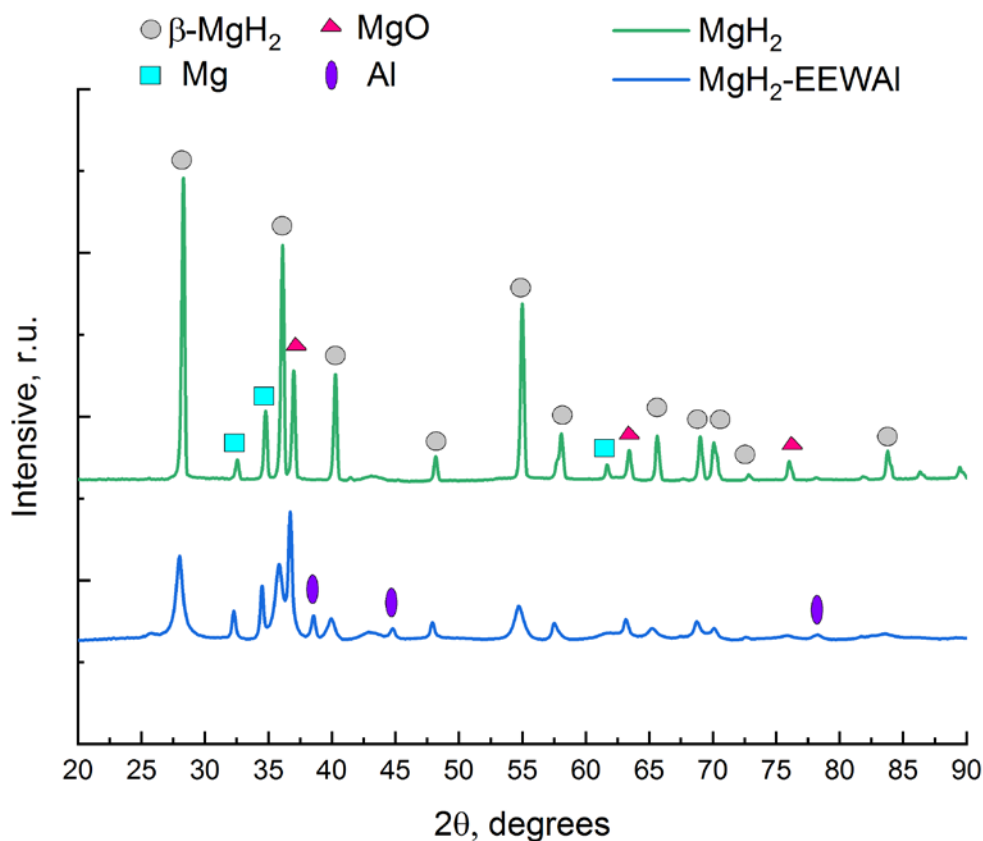


Рисунок 2 – Дифрактограммы гидрида магния и композита гидрида магния с ЭВП алюминием

Кристаллическую структуру образцов анализировали методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) в диапазоне сканирования (20–90)° с использованием XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Дифрактометр работал в конфигурации Брэгга-Брентано с трубкой Cu Ka ($\lambda=0,154$ нм, 40 кВ, 30 мА) с расходящейся щелью 1 нм. Результат анализа фазового состава представлен на рисунке 2.

На рисунке выше можно наблюдать присутствие необходимых фаз в композитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Mostovshchikov Andrei V., Goldenberg Boris G., Nazarenko Olga B. Effect of synchrotron radiation on thermochemical properties of aluminum micro- and nanopowders // *Materials Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 285.
2. Nazarenko Olga, Gromov Alexander, П'ин Alexander, Pautova Julia, Tikhonov Dmitry. Electroexplosive nanometals // *Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications*. – 2014. – P. 67-69.
3. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Корщунов А.В., Роот Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов // ТПУ. – 2017. – 212 с.

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ МУНТ В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ И ВРЕМЕНИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТА

А.И.БЕРДЮГИН, А.В.БАДЬИН, К.В.ДОРОЖКИН

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: a.berdyugin@mail.tsu.ru

Получение информации о распределении наполнителя в матрице композиционного материала является одной из важных задач поскольку позволяет оценивать степень однородности распределения частиц или агломератов наполнителя в связующем веществе в зависимости от технологии изготовления [1].

Зависимость материальных параметров от электромагнитного отклика возможно определить эмпирически [2]. Для этого необходимо определить объемное содержание наполнителя в связующем веществе композита, а также измерить электромагнитный отклик и определить диэлектрическую проницаемость в этих же точках.

В общем случае область измерения электромагнитного отклика определяется границами “пятна” квазиоптического пучка на поверхности исследуемого листового материала и толщиной слоя в области “пятна”, рисунок 1.

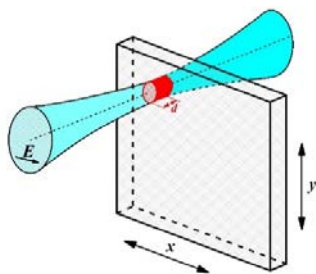


Рисунок 1 – Локализация квазиоптического пучка на исследуемом образце материала при измерении электромагнитного отклика

В работе объектами исследования выступили образцы композитов на основе эпоксидной матрицы (ЭС) с добавлением многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с массовой концентрацией 1%, полученные каталитическим газофазным осаждением этилена в присутствии $\text{FeCo-Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Процесс создания композита на основе ЭС состоял из нескольких этапов. МУНТ со средним диаметром 9,4 нм и массовой концентрацией 1% смешивались с ЭС. После чего 2 из 3-х растворов перемешивались с помощью ультразвукового диспергатора в течении 1 и 2 минут при мощности 75 Ватт и помещались в формы для полимеризации в течении 24 часов. В результате, после механической обработки абразивным составом с размером частиц менее 40 мкм было получено 3 образца, рисунок 2, композиционных материалов в виде плоскопараллельных круглых пластин радиусом 43 мм.

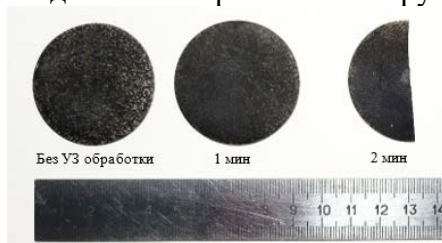


Рисунок 2 – Изображения готовых образцов на основе ЭС и МУНТ

На образце выбирались несколько локальных точек (от 3 до 5) для осуществления спектроскопии при помощи терагерцового спектрометра СТД-21. В каждой точке

определялась толщина (d), коэффициенты прохождения (T), отражения (R) и фазовый сдвиг (φ), действительная (ϵ') и мнимая (ϵ'') части диэлектрической проницаемости. На полученных частотных зависимостях была выбрана точка 206,4 ГГц.

Методика определения объемного содержания МУНТ в композите заключалась в использовании цифровой просвечивающей оптической микроскопии для оценки площадей агломератов МУНТ, располагающихся в области точек, ограниченных апертурой квазиоптического пучка, которые также были подвержены спектроскопии. Диаметр области в 5 мм выбран равным апертуре пучка на частоте 206,4 ГГц спектрометра СТД-21. Ограничением метода определения объемного содержания МУНТ является намеренное упрощение, что все агломераты являются сквозными, т.е. не учитывается глубина залегания и его протяженность по всему объему образца исследуемого композита.

В результате данной оценки был получен набор материальных параметров и электромагнитного отклика в нескольких точках исследуемых образцов композитов. При этом объемное локальное содержание МУНТ (V_n) определялось по формуле $V_n = \frac{\sum S_n}{S_{\text{пучка}}} \times 100\%$, где S_n – площадь агломератов МУНТ, находящихся в области пучка диаметром 5 мм, а $S_{\text{пучка}}$ – общая площадь апертуры пучка диаметром 5 мм.

Для выявления закономерностей влияния объемного локального содержания МУНТ и ультразвуковой обработки на диэлектрическую проницаемость было определено значение диэлектрической проницаемости связующего материала – ЭС, без добавления МУНТ. По результатам спектроскопии на СТД-21 диэлектрическая проницаемость ЭС на частоте 206,4 ГГц составила: $\epsilon'_m = 2,9$ отн.ед., а $\epsilon''_m = 0,05$ отн.ед. На основании полученных результатов были построены зависимости диэлектрической проницаемости от объемного локального содержания МУНТ по каждому времени ультразвуковой обработки. Общий график зависимости от 0 до 2 минут ультразвуковой обработки показан на рисунке 3.

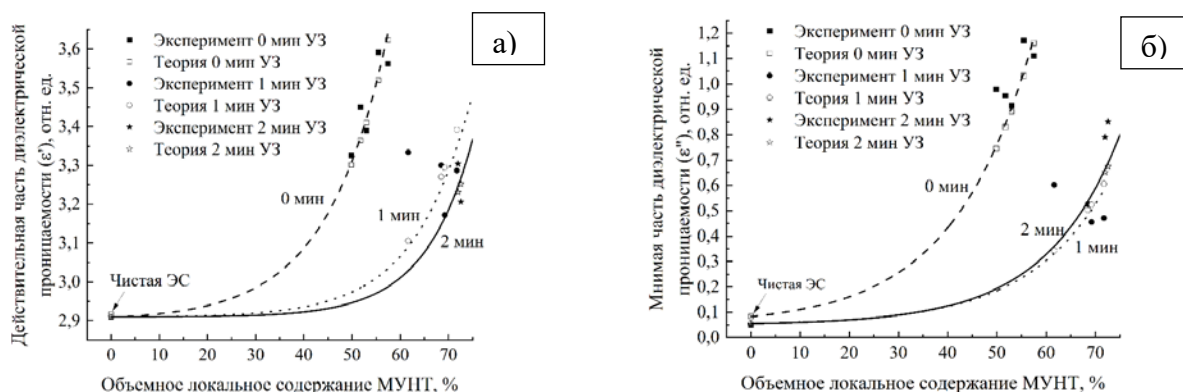


Рисунок 3 - Зависимость диэлектрической проницаемости от локального процентного содержания МУНТ в образце композита с разным временем УЗ
а) действительная часть; б) мнимая часть

Экспериментально полученные точки были аппроксимированы по экспоненциальной зависимости вида:

$$\epsilon_{эфф}(V_n, t_{у3})_f = \epsilon_{mf} + (a_0 + Ae^{R_0 t_{у3}})e^{V_n(b_0 + K t_{у3})}, \quad (1)$$

где ϵ_{mf} – действительная (ϵ'_m) либо мнимая (ϵ''_m) части комплексной диэлектрической проницаемости матрицы (ЭС) на заданной частоте f , $t_{у3}$ – время ультразвуковой обработки в секундах, V_n – объемное локальное содержание МУНТ в процентах.

По всем образцам было взято среднее значение объемного содержания и его среднеквадратическое отклонение. На рисунке 4 показан график зависимости областей неоднородности от времени ультразвуковой обработки смеси композита перед

полимеризацией. ТГц метод получения областей неоднородностей подробно описан в работе [3]. Области неоднородностей, полученные оптическим методом, были вычислены путем вычитания из 100 % величины среднего локального объемного содержания МУНТ для каждого образца.

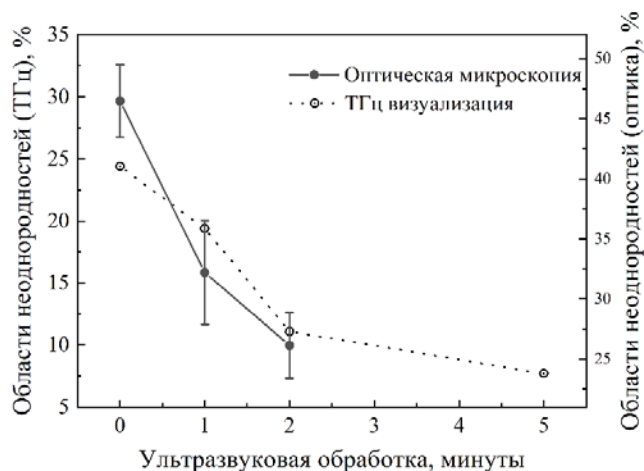


Рисунок 4 – Зависимость локального содержания областей неоднородности в композите на основе МУНТ от времени ультразвуковой обработки, полученных двумя методами: ТГц визуализацией и оптической микроскопией

Из графика, рисунок 4, видно, что зависимость площади областей неоднородностей от ультразвуковой обработки сохраняется в экспоненциальной форме и для оптического метода. Количественные различия уровней областей неоднородностей в двух методах объясняется тем, что ТГц метод учитывает отклонения областей неоднородности от среднего уровня для каждого образца как низкого уровня (плотная агломерация МУНТ), так и высокого уровня электромагнитного отклика (малая концентрация МУНТ или их отсутствие). Кроме этого, на электромагнитный отклик влияет глубина залегания МУНТ и их протяженность вдоль оси параллельной направлению падающего электромагнитного излучения. В свою очередь оптический метод учитывает только наличие агломератов МУНТ и их отсутствие, при этом предполагается, что протяженность агломератов является сквозной.

Предложенный метод может послужить инструментом для контроля локального объемного содержания наполнителя при известном значении диэлектрической проницаемости связующего материала в процессе создания композиционных структур. Кроме этого, данный метод с использованием выведенной эмпирической зависимости (1) позволит прогнозировать электромагнитные характеристики создаваемых композитов по значениям локального объемного содержания МУНТ и времени ультразвуковой обработки.

Научное исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22.29.20248, <https://rscf.ru/project/22.29.20248/> и средств Администрации Томской области.

Список литературы

1. Бердюгин А.И. Пространственное распределение электромагнитных характеристик неоднородных композиционных диэлектриков в терагерцовом диапазоне частот: дис.. канд. физ.-мат. наук / А. И. Бердюгин. – Томск, 2023. – 156 с.
2. Zakri T. Theoretical evidence for Lichtenecker's mixture formulae based on the effective medium theory / T. Zakri, J.P. Laurent, M. Vauclin // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1998. – Vol. 31, No 13. – Article number 1589. – 7 p.
3. Berdyugin A.I. Continuous wave THz imaging of multi-walled carbon nanotubes polymer composites / A.I. Berdyugin, A.V. Badin, G.E. Kuleshov, E.A. Trofimow, P.P. Smygalina, K.V. Dorozhkin, T.N. Schematilo, R.P. Gursky // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2291. – 7 p.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА (ПЭС) В УСЛОВИЯХ ЛИНЕЙНОГО ТРИБОКОНТАКТА

Д.Г.БУСЛОВИЧ¹, Ч. ХЭ², Л.А. КОРНИЕНКО¹, С.В.ПАНИН^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский политехнический университет

E-mail: buslovich@ispms.ru

Полиэфирсульфон (ПЭС), один из видов полисульфона, также является превосходным высокоэффективным инженерным пластиком с высокой температурой стеклования (T_g) 225 °С и температурой эксплуатации до 180 °С. Кроме того, ПЭС обладает относительно высокой прочностью и модулем упругости, хорошей усталостной прочностью и стабильностью размеров, а также высокой химической, огне- и радиационной стойкостью и т.д. [1].

Однако механические и трибологические свойства ПЭС должны быть улучшены, чтобы соответствовать современным требованиям к изделиям из полимеров [2]. Для повышения износостойкости полиэфирсульфона используются различные методы, такие как введение нано-и микронных наполнителей, химическая модификация, обработка поверхности ионизирующим излучением, механическая активация и т.д. [3].

В настоящей работе проведено исследование трибологических характеристик композитов на основе ПЭС, наполненных углеродными волокнами различной длины. Использовали металлическое (сталь ШХ15) контртело при линейном контакте (схема «вал-колодка»).

В работе в качестве материала матрицы использовали порошок ПЭС (“Solvay”, Brussels, Belgium) со средним размером частиц 10 мкм. В качестве наполнителей используются следующие типы материалов: молотые углеродные волокна (МУВ), $l=200$ мкм, $\varnothing=7,5$ мкм (ООО «ЗУКМ», Челябинск); рубленные углеродные волокна (РУВ), $l=2$ мм (ООО «ЗУКМ», Челябинск); также использовали углеродные нановолокна «Таунит» длиной 2-3 мкм, диаметром 60 нм (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов, Россия).

Испытания на трение осуществлялись по схеме «вал-колодка» по ASTM G 77-98, контртело сделано из стали ШХ15. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда 10*16*6,4 мм с отклонением $\pm 0,05$ мм. Диаметр вала 35 мм; нагрузка $F_n=60$ Н; скорость скольжения $v=0,3$ м/с; дистанция скольжения 1 км.

В таблице 1 приведены коэффициенты трения и интенсивности изнашивания всех исследованных композитов в условиях металлополимерного трибосопряжения (схема испытаний «вал-колодка»). Видно, что введение 1 % УНВ увеличивает интенсивность износа из-за неравномерного распределения углеродных нановолокон в матрице. Введение 10 % углеродных волокон снижает коэффициент трения композита в 2,5 раза, а износостойкость - в 10 раз вне зависимости от размера волокна.

Таблица 1 – Коэффициент трения и интенсивность изнашивания ПЭС и композитов на его основе (схема «вал-колодка», режим $P = 60$ Н, $V = 0,3$ м/с)

Состав (вес.%)	Коэффициент трения f	Интенсивность изнашивания I , (10^{-6} мм ³ /Н·м)	Температура T , °С
ПЭС	0.577±0.037	66.68±2.55	32.11±1.21
ПЭС/1 УНВ	0.560±0.025	108.41±1.62	39.85±1.50
ПЭС/10 УВ _{200мкм}	0.197±0.033	6.92±1.43	25.75±1.27
ПЭС/10 УВ _{2мм}	0.238±0.034	6.06±0.98	27.17±0.46

На рисунке 1 приведены зависимости коэффициентов трения всех исследованных композитов от дистанции испытаний. Коэффициент трения чистого ПЭС стабильный и составляет 0,55. Коэффициент трения композита "ПЭС/1 УНВ" изменяется от уровня 0,2 в начале трибоиспытаний до величины 0,55 и далее не меняется, рисунок 1 (б). Это означает, что на поверхности образца не образуется трибослой.

Изменение во времени коэффициента трения двухкомпонентного композита "ПЭС/10 УВ_{200мкм}" показывает большие осцилляции в первой половине дистанции, а затем становится стабильно низким, рисунок 1(в). Судя по кинетике изменения коэффициента трения, сформировался сплошной трибослой. Это означает, что состав и структура композита обеспечивают возможность его формирования и закрепления.

На поверхности двухкомпонентного композита "ПЭС/10УВ_{2мм}" тоже образуется трибослой, но коэффициент трения остается повышенным, рисунок 1 (г), что связано с неустойчивостью (слабой способностью к закреплению) трибослоя.

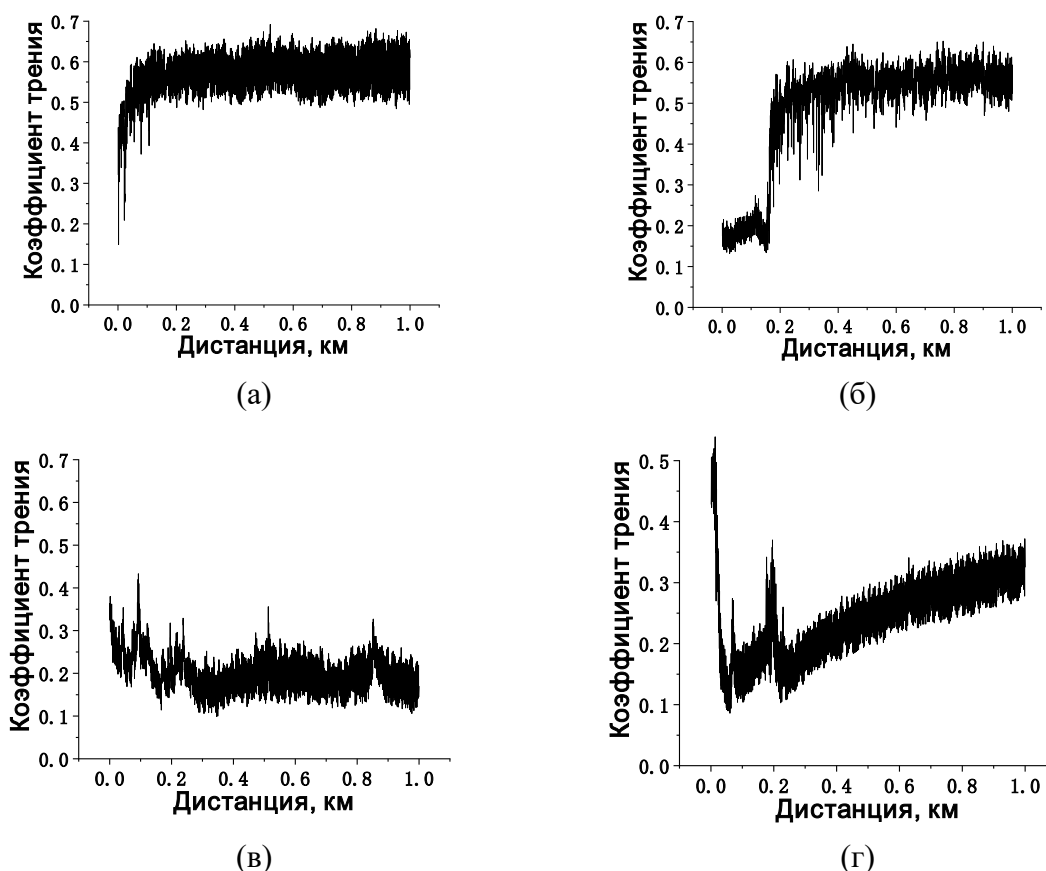


Рисунок 1 – Временная зависимость в значениях f для ПЭС и композитов на его основе:
 а) ПЭС, б) ПЭС/1 УНВ, в) ПЭС/10 УВ_{200мкм}, г) ПЭС/10 УВ_{2мм}

Как видно из рисунка 2 (з, е, л, м), глубина дорожки трения композитов с введением углеродных волокон двух разных длин уменьшается на порядок благодаря трибослою, образованному углеродными волокнами на поверхности композита.

В условиях нагружения $P = 60$ Н, $V = 0,3$ м/с в ПЭС/10УВ на поверхности износа наблюдаются разрушенные УВ, рисунок 2(з), а коэффициент трения быстро уменьшается до 0,197, рисунок 1 (в), при достаточно низкой интенсивности износа ($I \sim 6,92 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н*м). Это означает, что сформировался трибослой, армированный разрушенными УВ.

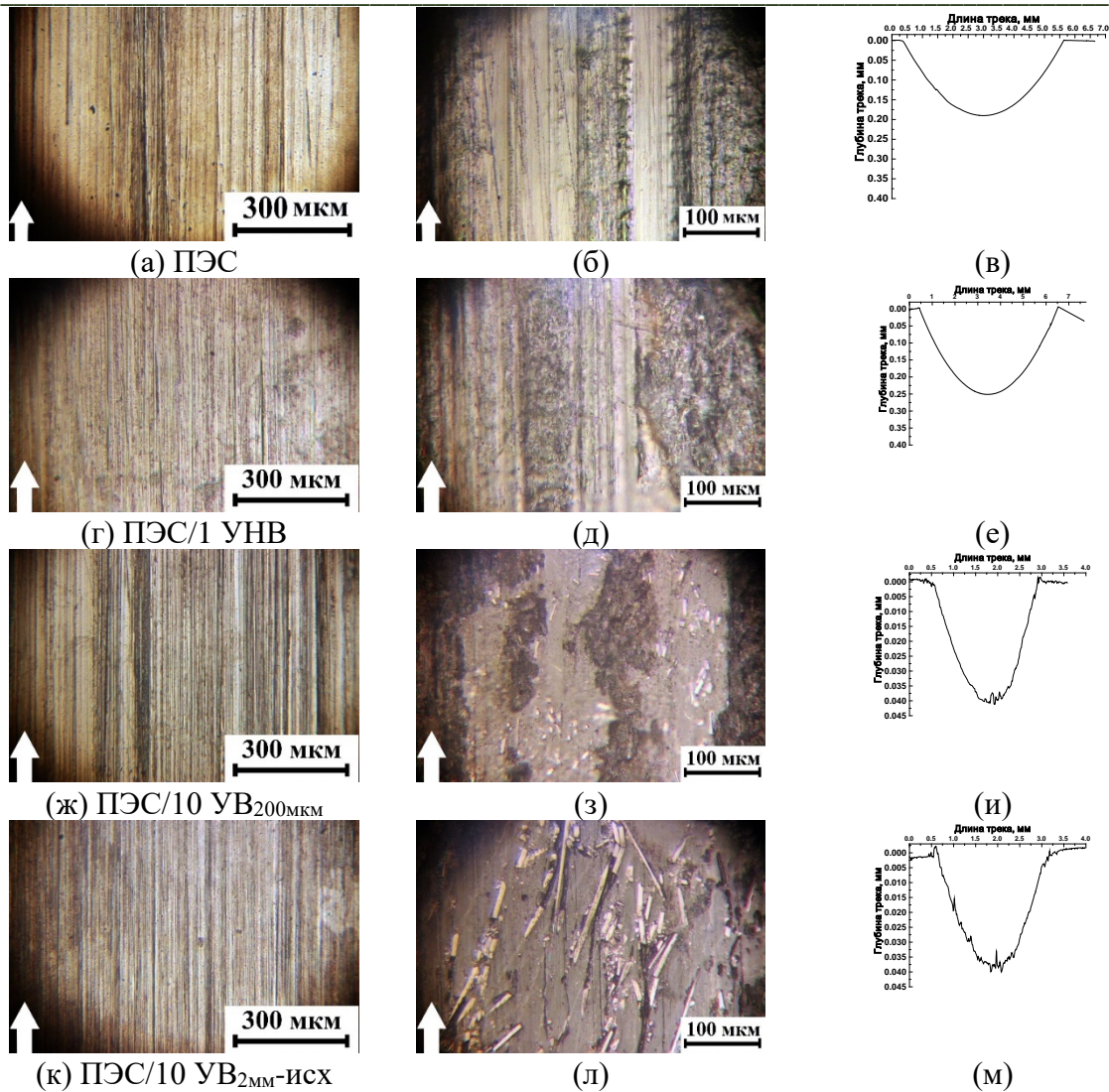


Рисунок 2 – Топография поверхностей износа полимерных образцов, металлического контртела и профили дорожки трения после дистанции испытаний 1 км

Исследованы трибологические характеристики композитов на основе ПЭС, наполненных углеродными волокнами, в условиях линейного полимерного трибосопряжения. Введение углеродных волокон двух различных длин приводило к образованию на поверхности скольжения композита трибослоя, который защищал его от изнашивания, снижая интенсивность износа до 10 раз.

Благодарность: Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0002

Список литературы

1. Fink J.K. High performance polymers. - William Andrew, Norwich, NY, 2008. – 481 p. ISBN 9780815515807
2. Yuan H., Zhang S., Lu C. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent – free polyamic acid sizing // Applied Surface Science. – 2013. – № 279. – P. 279–284.
3. Mamah S.C. Recent development in modification of polysulfone membrane for water treatment application // Journal of Water Process Engineering. – 2021. – № 40. – P. 101835.

**ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И ОКСИДА МАГНИЯ**

К.И. БУСУЕК, Р.Р. ЭЛЬМАН

Томский политехнический университет

E-mail: kib7@tpu.ru

Одной из основных проблем использования водорода как топлива является его сложность хранения и транспортировки. Использование металлгидридов является одним из способов решения этой проблемы. Они образуют стабильные связи с водородом, что позволяет хранить его в связанной форме и освобождать при необходимости, исследования в области твердотельного хранения водорода позволяют определить оптимальные свойства гидридов металлов, такие как емкость, скорость освобождения и термическая стабильность [1–2].

Это помогает разрабатывать новые материалы, которые могут быть использованы для более безопасного и эффективного хранения водорода. Одним из интересных материалов для хранения водорода является магний, он имеет высокую емкость водорода, равную 7,6 масс. % H_2 , и обратимостью к циклическим реакциям гидрирования и дегидрирования и достаточными ресурсами в природе. Однако температура десорбции водорода из гидрида магния составляет около 400 °С [3], что является достаточно высокой для многих практических применений. Также практическому применению магния мешают низкая скорость сорбции и десорбции, которая вызвана высокой термической стабильностью и наличием оксидной пленки.

Для повышения эффективности применения магния как материала накопителя водорода возможно добавление катализаторов для ускорения процесса десорбции водорода и создание специальных структур, таких как наночастицы или наноструктуры гидрида магния, для улучшения кинетики реакций десорбции и сорбции водорода или добавление добавок, не оказывающих прямой каталитический эффект, для более равномерного измельчения с достижением меньшего размера частиц порошка, в частности такими добавками могут служить оксиды непереходных металлов [4–6]. Оксид магния имеет высокое значение электроотрицательности, что способствует улучшению измельчения гидрида магния в шаровой мельнице, препятствуя повторной холодной сварке частиц порошка гидрида магния при соударении млеющих шаров.

Несмотря на то, что высокая температура десорбции является ограничением для практического применения гидрида магния, активные исследования и разработка новых методов могут помочь преодолеть это препятствие и сделать его более конкурентоспособным в области энергетики и других областях применения в будущем.

Таким образом, данная работа посвящена исследованию композита на основе гидрида магния с добавлением порошка оксида магния. Для этого с использованием планетарной шаровой мельницы был синтезирован композит на основе гидрида магния с добавлением 10 масс. % MgO для дальнейшего анализа его микроструктуры и сорбционных/десорбционных свойств по водороду. Синтез производился при параметрах 360 об/мин, 6 часов и соотношением массы шаров к массе порошков 20:1. Частота вращения составила 9 Гц, что является максимальным значением при синтезе композитов с добавлением оксидов металлов.

Оксид магния был впервые синтезированного в Лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН методом электродугового распыления с последующим отжигом на воздухе от 550 °С до 900 °С с шагом 50 градусов и выдержкой в каждой точке в течении 2 часов, по результатам термогравиметрического анализа наблюдается полное окисление магния при температуре 735, когда происходит полное выгорание углерода, наличие углерода обусловлено графитовыми электродами, в один из которых помещался чистый порошок магния.

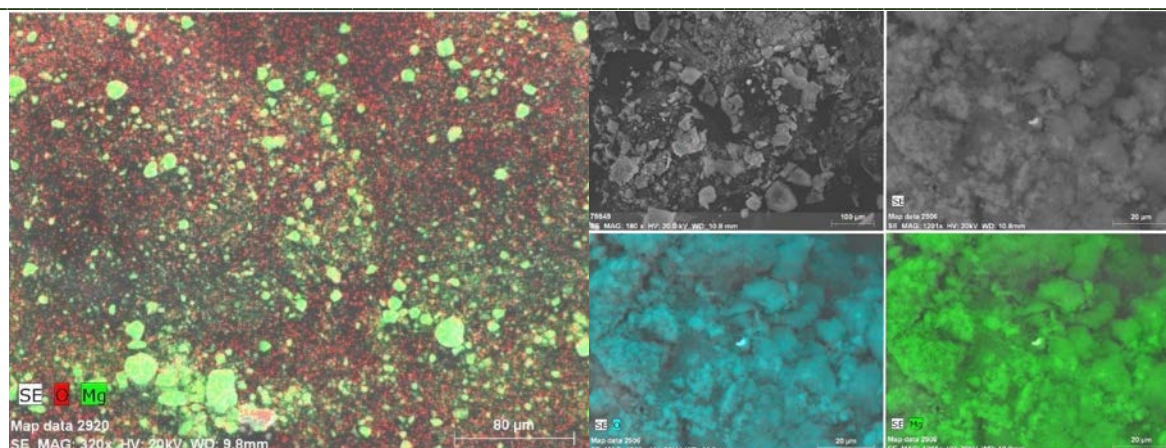


Рисунок 1 – Элементный состав композита MgH_2 –10 масс. % MgO (а) и оксида магния (б)

Методом электронной сканирующей микроскопии было показано равномерное распределение кислорода на поверхности более крупных частиц гидрида магния в композите MgH_2 –10 масс. % MgO , рисунок 1 (а), что может свидетельствовать о равномерном распределении частиц оксида магния на более крупных частицах гидрида магния. Средние размеры частиц MgH_2 и частиц полученного композита MgH_2 –10 масс. % MgO составили 10 ± 4 мкм и 297 ± 33 нм, соответственно, наблюдается уменьшение размера частиц в 33 раза.

Таким образом, добавление оксида магния обеспечивает достижение более меньшего размера частиц порошка композита в сравнении с чистым гидридом магния измельченных в планетарной шаровой мельнице при одинаковых параметрах.

Методом термостимулированной десорбции показано снижение температуры десорбции водорода при всех скоростях нагрева 8 °С/мин, 4 °С/мин и 6 °С/мин на 107 °С, 124 °С и 127 °С относительно чистого гидрида магния, соответственно. Таким образом, наблюдается снижение энергии активации десорбции водорода для композита составила 72 ± 1 кДж/моль и для чистого гидрида магния 154 ± 3 кДж/моль, таким образом, наблюдается снижение энергии активации десорбции водорода на 82 кДж/моль.

Наблюдается уменьшение энергии активации десорбции при добавлении к гидриду магния 10 масс. % MgO в 2,14 раз, что подтверждает положительное влияние добавки оксида магния на кинетику десорбции водорода из композита на основе гидрида магния без действия каталитического эффекта на десорбцию водорода из композита MgH_2 –10 масс. % MgO .

Было проведено измерение концентрации водорода в образцах с использованием анализатора водорода. Содержание водорода в полученном композите и в чистом гидриде магния составило 6,03 масс. % и 7,22 масс. % водорода, что на 1,56 и 0,38 масс. % меньше теоретической емкости гидрида магния.

Учитывая то, что оксид магния является некаталитической добавкой и замедляет физико-химические реакции гидрида магния с водородом, улучшение кинетики дегидрирования может быть объяснено высокой электроотрицательностью оксида магния, что обеспечивает уменьшение силы трения во время шарового измельчения и препятствованию повторной холодной сварке частиц гидрида магния [7].

Таким образом, предполагается циклическая устойчивость данного композита к реакциям гидрирования и дегидрирования вызванная способностью оксида магния, как соединения на основе непереходного металла, ингибировать агломерацию частиц гидрида магния в циклических реакциях и в процессе шарового измельчения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Zhang X.L. Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis //Materials Today Nano. – 2020. – Т. 9. – С. 100064
2. Tarasov B.P. et al. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies //International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46, №. 25. – С. 13647-13657.
3. Zhang X.L. et al. Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis //Materials Today Nano. – 2020. – Т. 9. – С. 100064
4. Cheng, F.; Tao, Z.; Liang, J.; Chen, J. Efficient hydrogen storage with the combination of lightweight Mg/MgH₂ and nanostructures. Chem. Commun. – 2012, Т. 48. – С. 7334–7343
5. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling //Progress in materials science. – 2001. – Т. 46, №. 1-2. – С. 1–184.
6. Jain, A.; Agarwal, S.; Ichikawa, T. Catalytic tuning of sorption kinetics of lightweight hydrides: A review of the materials and mechanism. Catalysts 2018, №. 8. – С. 651.
7. Ares-Fernández J.R., Aguey-Zinsou K.F. Superior MgH₂ kinetics with MgO addition: A tribological effect //Catalysts. – 2012. – Т. 2, №. 3. – С. 330-343.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВМІМВF₄ И ПОЛИМЕРНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЕГО ОСНОВЕ**

Е.Д. ВАСИЛЬЕВА, А.Н. ИВАНОВ

Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

E-mail: vasilyeva_edm@mail.ru

Общеизвестно, что основными недостатками водных электролитов являются низкое разрядное напряжение, узкая рабочая температурная область, высокая коррозионная активность. В то же время ДСК с водными электролитами имеют более высокую общую емкость вследствие их значительно большей удельной емкости ДЭС на единицу истинной поверхности. В то же время неводные жидкие электролиты имеют более высокое напряжение разложения ($>2,3$ В), широкие области рабочих температур, высокую коррозионную устойчивость. К их недостаткам относятся низкая электропроводность и невысокие величины удельной емкости углеродных электродов, необходимость тщательной изоляции от внешних воздействий, высокая стоимость.

Коммерческий интерес к такой важной технологии, как электрохимическое накопление энергии, вызывает интерес научного сообщества к ионным жидкостям (ИЖ), заключенным внутри материалов с порами нанометрового размера. Характеристика поведения ИЖ в ограниченном пространстве (структурных, динамических и электрических свойств внутри нанопор) имеет ключевое значение для проектирования электрохимических двухслойных конденсаторов с оптимальными свойствами. ВМІМВF₄ (1-бутил-3-метилимидазолий bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) является ионным электролитом, который широко исследуется для использования в суперконденсаторах [1-3] за счет его хорошей ионной проводимости около 10^{-3} См/см при комнатной температуре, термической стабильности до 200 °С и невоспламеняемости. Что касается невоспламеняемости, то ВМІМВF₄ не поддерживает горение и может использоваться в пожароопасных условиях. Он также обладает низкой вязкостью, что облегчает процесс зарядки и разрядки суперконденсатора. Кроме того, ВМІМВF₄ является экологически безопасным материалом, поскольку он не содержит токсичных веществ и легко биоразлагаем.

Идея создания гибридных твердотельных электролитных систем является весьма привлекательной по причине объединения свойств ионного проводника и сепаратора мембраны предотвращающего короткие замыкания в электрохимических устройствах. Возможность получения и применения загущенных ионных жидкостей ионогелей которые сохраняли бы свойства присущие данным материалам путем включения ИЖ в пористые матрицы. Помимо основных функций возлагаемых на электролиты важное практическое значение имеет коррозионная стойкость коллектора обычно изготовленного из алюминия в ионных жидкостях и в композитных материалах на их основе от которой зависит надежность и долговечность устройств. Использование полимерных сепараторов обусловлено возможностью насыщения такого сепаратора жидким электролитом.

Известны и ранее изучены многие полимерные сепараторы на основе полиэтиленоксида (PEO), полиакрилонитрила (PAN), полиметилметакрилата (PMMA), поливинилденфторида (PVdF HFP) и др. Среди упомянутых полимерных материалов особо выделяются полимерные сепараторы на основе PVdF за счет высокой диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 8$), которая обратно пропорциональна силе притяжения между катионом и анионом солей лития что приводит к увеличению ионной проводимости в литий полимерных электролитах.

Для определения электрохимических характеристик коммерческого ВМІМВF₄ (Shandong Fan Tai Fine Chemical Biotechno, Китай) чистотой более 98,5 % исследованы методом циклической вольтамперометрии и импедансометрии, рисунок 1, с помощью гальваностата потенциостата Autolab PGSTAT302N при комнатной температуре, в среде аргона, по трехэлектродной схеме подключения (относительно электрода сравнения $E_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ в

ацетонитриле, концентрация (Ag^+) 10 ммоль + гексафторфосфат тетрабутиламмония (ТВАРФ₆) с концентрацией 100 ммоль) при скорости развертки 100 мВ/с.

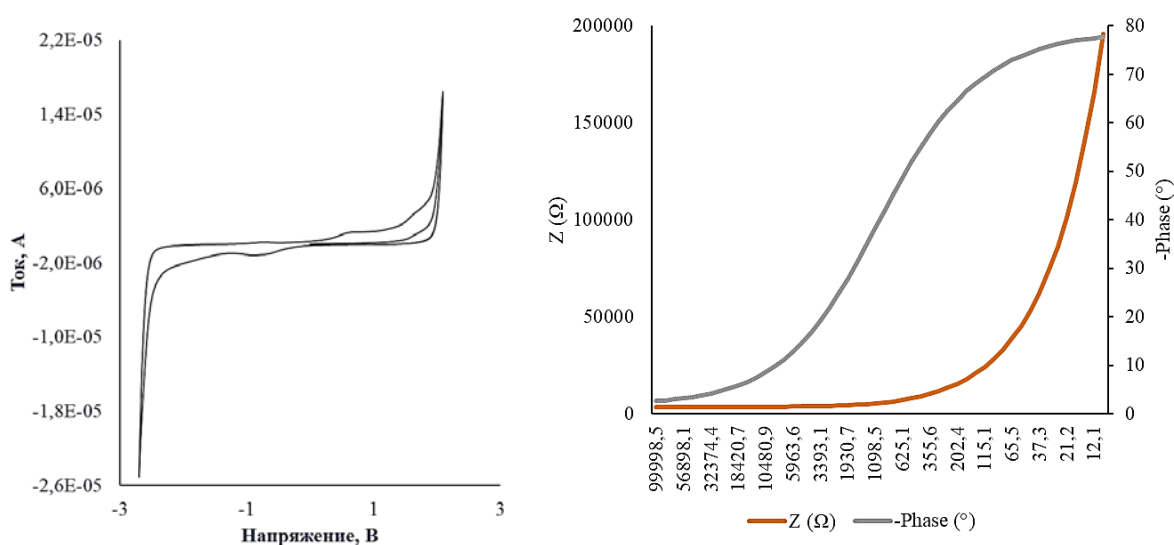


Рисунок 1- Вольтамперная характеристика и импеданс VMIMBF₄

Ширина электрохимического окна составила 4,3 В при показателе импеданса 3,2 кОм. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный электрод с диаметром рабочей части 1 мм. В качестве противоиэлектрода была выбрана платиновая фольга площадью 3 мм². Диапазон частот для импедансометрии составил 100 кГц – 10 Гц, по двухэлектродной схеме подключения. Для сравнения и «калибровки» результатов полученных спектров импеданса ионной жидкости был приготовлен и исследован раствор 0,1 М КСl.

Пленка на основе поливинилденфторида когексафторпилен (PVDF HFP), полученная по схеме, рисунок 2, путем растворения в ацетонитриле с внедрением соли LiBF₄ и коммерческого VMIMBF₄ показала наиболее приемлемые характеристики для электролита, эксплуатируемого при низких температурах –28 °С.

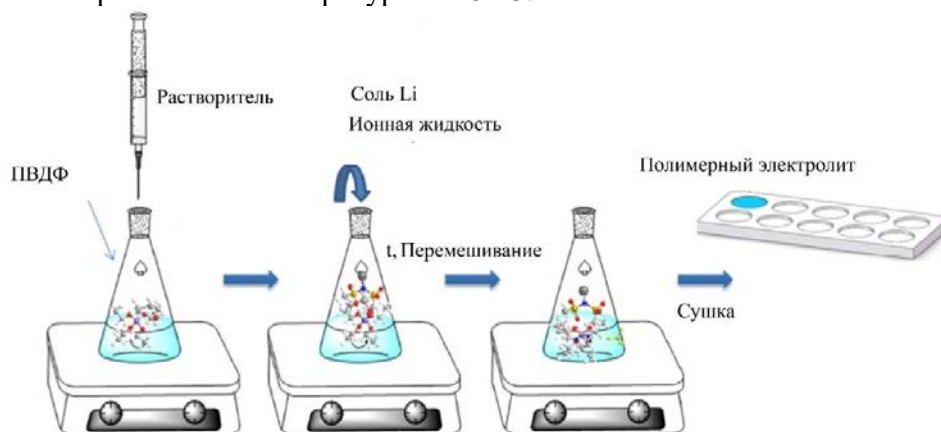


Рисунок 2 - Схематическое изображение процесса получения полимерного электролита

Для определения емкости ячейки в герметичном пакете с медной и алюминиевой фольгой с зажатой между ними полученной пленкой использовали цифровой анализатор компонентов АКТАКОМ АММ-3046 (ЗАО НПП «Эликс», Россия), рисунок 3.

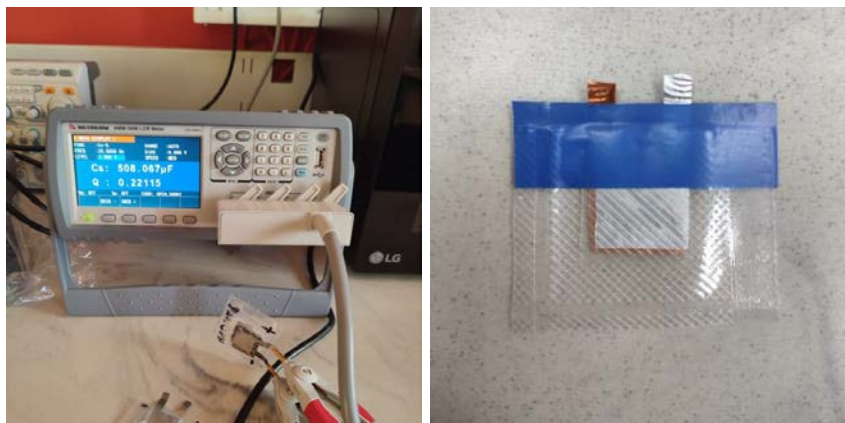


Рисунок 3 - Процесс проведения замеров на цифровом анализаторе АКТАКОМ АММ-3046 и внешний вид образцов ячеек

Полученные пленки обладают уникальными свойствами, такими как достаточная ионная проводимость 30 мС/см и механическая стабильность, что делает их пригодными для практического применения. При этом показателями емкости при изгибании с углом наклона 90° равной 4,6 мкФ, пополам 4,6 мкФ оставались неизменными. В то же время огнестойкость такой пленки неудовлетворительна, рисунок 4.

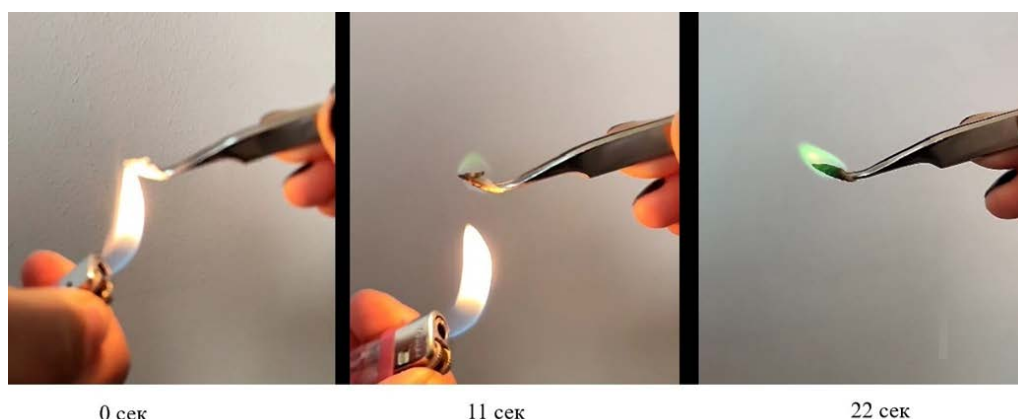


Рисунок 4 – Тест на огнестойкость полимерного электролита

Для полной оптимизации их характеристик и повышения коммерческой жизнеспособности необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FSRG 2022 0011.

Список литературы

1. J.M.P. Martirez et al. BMIMBF₄-Based Ionic Liquid Electrolyte for Supercapacitor Applications: A Review. International Journal of Electrochemical Science.– 2014.– 9(4).– 1826– 1850.
2. C. Liu et al. High-Performance Supercapacitors Based on BMIMBF₄ Electrolyte. Electrochimica Acta, 2009, 54(1), P.362–367.
3. F. Ghezzi et al. A Review of BMIMBF₄ as an Electrolyte Material for Supercapacitors. Journal of Power Sources. – 2011.– 196(12), 5 p.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ СТЕРИЛИЗАЦИИ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ИМПЛАНТАТЫ ИЗ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ

А.О. ВОРОБЬЕВ¹, И.О АКИМЧЕНКО¹, Е.Н.БОЛЬБАСОВ^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

²Институт 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. Одним из перспективных полимерных материалов, для изготовления индивидуальных имплантатов методом 3D печати является сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (VDF-TeFE). Такие имплантаты повторяют форму и размер замещаемого дефекта, обладают высокой биосовместимостью, способны длительно и без изменений выдерживать воздействие высоких температур и сред с показателем pH в широком диапазоне, что позволяет имплантату сохранять свою структурную целостность.

Инфекционные заражения являются одной из главных проблем современной хирургии, связанной с имплантацией медицинских изделий. Для снижения риска инфицирования стерилизация является важным предоперационным этапом подготовки для уничтожения инфекционных микроорганизмов с поверхности имплантируемого изделия. Неудачная стерилизация, может подвергнуть пациента различным инфекциям, которые способствуют отторжению имплантата, увеличивают сроки реабилитации, и могут приводить к летальному исходу. Выбор метода стерилизации и оценка его влияния на имплантируемое изделие имеет важное прикладное значение. Для обеспечения безопасности имплантации и сохранения функциональности необходимо тщательно выбирать метод стерилизации имплантируемого изделия в зависимости от материала, из которого оно изготовлено [2, 3].

В настоящей работе было проведено сравнительное исследование влияния паровой стерилизации, радиационной стерилизации и стерилизации оксидом этилена на физико-химические и медико-биологические свойства модельных имплантатов, изготовленных методом FDM 3D печати из сополимера ВДФ-ТеФЭ. Рентгенограммы и термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии индивидуальных имплантатов до и после стерилизации различными методами, представлены на рисунке 1. Установлено, что стерилизация паром приводит к увеличению размеров кристаллитов электрически активной (сегнетоэлектрической) кристаллической фазы в сополимере ВДФ-ТеФЭ, из которого изготовлен имплантат, при этом изменений кристаллической структуры при радиационной стерилизации и стерилизации оксидом этилена не наблюдается.

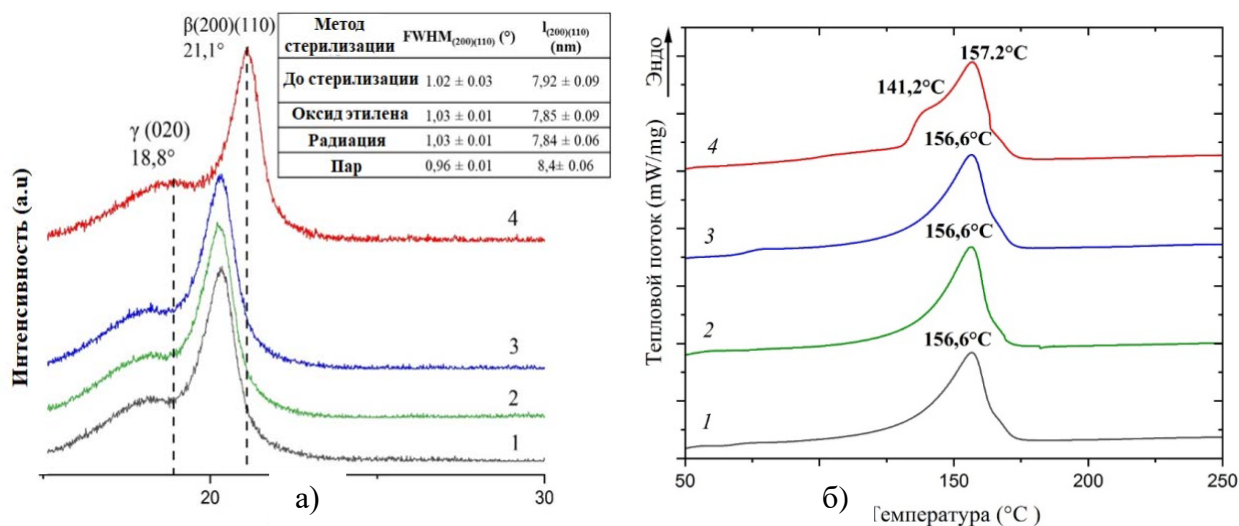


Рисунок 1 – а) Рентгенограммы имплантатов, изготовленных из сополимера ВДФ-ТеФЭ методом 3D печати до и после стерилизации; б) термограммы ДСК имплантатов до и после стерилизации

В таблице 2 показано влияние метода стерилизации на прочность и относительное удлинение образцов стандартной формы из сополимера ВДФ-ТеФЭ. Предел прочности для контрольного образца составил 23 ± 1 МПа при относительном удлинении 31 ± 1 %. Исследование показывает, что стерилизация паром приводит к увеличению прочности на разрыв до 10 % (26 ± 1 МПа), но значительно снижает относительное удлинение по сравнению с образцом до стерилизации. Полученные результаты могут быть объяснены увеличением степени кристалличности в процессе стерилизации паром при повышенных температурах. Стерилизация радиацией и оксидом этилена не влияют на механические свойства модельных имплантатов сополимера ВДФ-ТеФЭ.

Таблица 2 – Результаты механических испытаний образцов до и после стерилизации различными методами

Образец	Предел прочности (σ), МПа	Относительное удлинение, %	Модуль Юнга (Et), %
Контроль	23 ± 1	31 ± 1	438 ± 25
Радиация	23 ± 1	27 ± 1	438 ± 39
Газ	23 ± 1	27 ± 1	430 ± 26
Пар	26 ± 1	24 ± 1	435 ± 27

Результаты воздействия элюатов из полимерных 3D-форм после разной стерилизации (паром, газом и радиацией) на жизнеспособность клеток фибробластов представлены на рисунке 3.

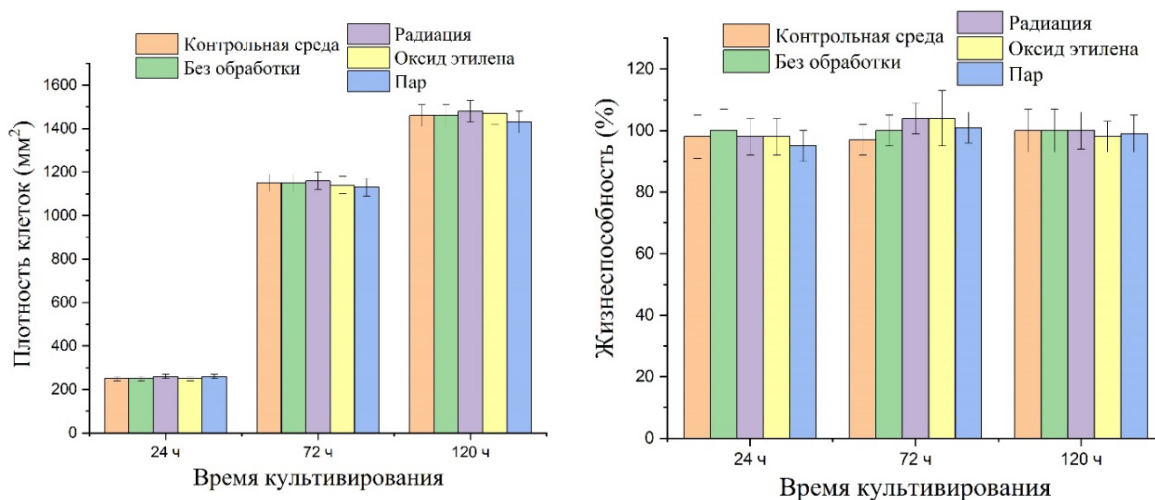


Рисунок 3 – Жизнеспособность фибробластов при культивировании в экстрактах изготовленных 3D форм после стерилизации различными методами

Проведенные исследования цитотоксичности *in vitro* показывают, что элюаты модельных имплантатов до и после стерилизации не содержат токсичных соединений способных экстрагироваться в питательную среду и подавлять рост культуры фибробластов 3T3L1 и обладают высокой биосовместимостью. Результаты микробиологического экспериментального исследования демонстрируют высокую эффективность всех методов стерилизации модельных имплантатов *in vitro*.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках реализации проекта *Приоритет-2030-НИИ/ИЗ 127-375-2023*

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. Rutala, W.A. Guideline for Disinfection and Sterilization in Healthcare Facilities; CDC, – 2008 – Vol. 2008.– P. 163.
3. Redigueri, C.F.; Sassonia, R.C.; Dua, K.; Kikuchi, I.S.; de Jesus Andreoli Pinto, T. Impact of Sterilization Methods on Electrospun Scaffolds for Tissue Engineering. Eur. Polym. J. – 2016. – Vol. 82 – P. 181–195.

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТВЕРДОСТЬ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
ДЕФОРМИРОВАННОГО СПЛАВА Co-28Cr-6Mo**

Ю.В. ГАМИН¹, А. МАХМУД АЛЬХАЖ АЛИ¹, Т.Ю. КИИ¹

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

E-mail: y.gamin@mail.ru

В качестве материала имплантов тазобедренных суставов в мировой практике используются титановые сплавы, нержавеющие стали и сплавы системы Co-Cr (Co-Cr-Mo) [1, 2]. Последние обладают благоприятным сочетанием свойств, таких как высокая прочность, отличные коррозионные свойства, стойкость к износу в процессе эксплуатации [3]. Сплавы системы Co-Cr-Mo имеют две модификации – высокотемпературную γ -фазу с решеткой ГЦК и низкотемпературную ε -фазу с решеткой ГПУ [4]. Кроме того, в зависимости от химического состава сплава и его термомеханической обработки в структуре могут формироваться карбиды типа $M_{23}C_6$ и интерметаллидные соединения σ -фазы, что во многом определяет его механические и эксплуатационные свойства [5, 6]. В стандарте на деформированные полуфабрикаты регламентируются механические свойства для деформированного и термообработанного (ТО) состояния поставки [7]. В связи с этим, важным является понимание процесса формирования микроструктуры и свойств при различных режимах ТО.

Целью настоящей работы является изучение изменения микроструктуры, фазового состава и твердости сплава системы Co-Cr-Mo после отжига при различных температурах.

Исследования проводились для сплава Co-28,1Cr-5,8Mo-0,3Mn-0,17Si-0,02Fe-0,017C (% масс.). Исходный слиток был гомогенизирован при температуре 1250 °С, 9 ч и деформирован до конечного прутка диаметром 32 мм в горячем состоянии ($T=1200$ °С). После деформации прутки закаливали в воде с температуры деформации. Отжиг образцов проводился при трех температурах 850, 950 и 1050 °С и с различными выдержками по времени от 2 до 12 ч.

Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Lab.A1 после 12 ч отжига. Измерения твердости проводили в 9 точках на универсальном твердомере DUROLINE MH-6 (время выдержки 5 с, нагрузка 1 кг) по методу Виккерса, после чего определялось среднее значение. Анализ фазового состава определялся методом РФА на универсальном дифрактометре в Cu-K α -излучении в диапазоне углов (2θ) 20-100° с шагом 0,1° и экспозицией на точку 1 с.

Исходная твердость образцов после деформации и закалки составляет 360 ± 10 HV, рисунок 1. При температуре отжига 850 °С наблюдается повышение твердости с увеличением времени выдержки. После 4 ч отжига твердость возрастает до 395 HV и далее меняется незначительно – максимальное значение 405 HV после 12 ч. При 950 °С твердость в начале незначительно снижается до 350 HV, но при последующем увеличении времени выдержки колеблется приблизительно в диапазоне 355–370 HV, что сопоставимо с исходным уровнем твердости. При более высокой температуре 1050 °С после первых 2 ч зафиксировано существенное понижение твердости образца до ~ 300 HV. Дальнейшее увеличение времени выдержки при данной температуре не оказывает влияния на твердость.

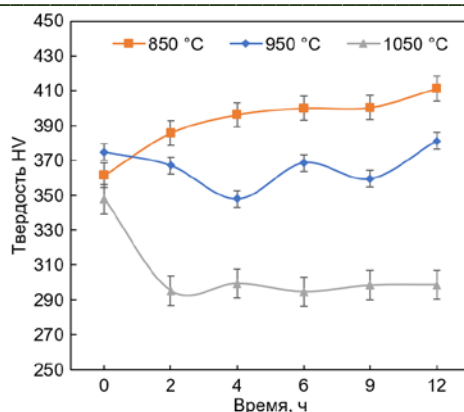


Рисунок 1 – Изменение твердости сплава Co-28Cr-6Mo в зависимости от температуры и времени отжига

Микроструктура закаленного сплава представляет собой равноосные зерна со средним размером 20 ± 3 мкм и множеством внутризеренных двойников, рисунок 2 а. Крупных выделений фаз не наблюдается. Проведенный анализ РФА показал, что данная структура полностью представляет собой твердый раствор Co с ГПУ решеткой (ϵ -мартенсит).

После отжига при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается некоторая зеренная неравномерность, рисунок 2 б. Границы зерен становятся более выраженными и округлыми, а по их границам видны выделения в виде мелкодисперсных светлых частиц, локализованных в основном в областях с более мелкими зернами. При $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно отметить меньшую неравномерность по размеру зерен, однако это может быть связано с выбором области наблюдений на разных образцах, рисунок 2 в. При температуре отжига $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ микроструктура существенно отличается, рисунок 2 г. Границы зерен на оптических снимках становятся неразличимыми после травления, а количество светлых частиц фазы существенно снижается.

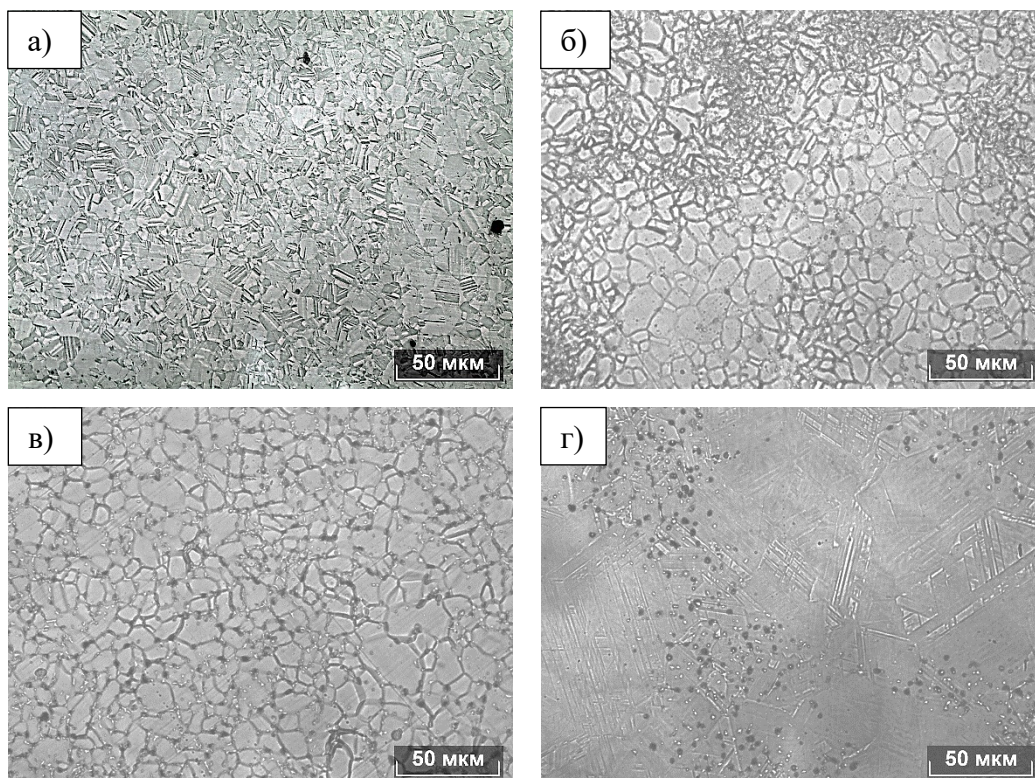


Рисунок 2 – Оптические микроструктура образцов: а) после закалки; б) после отжига при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$; в) после отжига при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$; г) после отжига при $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3 показана дифрактограмма сплава для различных температур отжига. Можно видеть, что при температурах 850 и 950 °С фазовый состав сплава состоит практически полностью из ϵ -Со и незначительной доли σ -фазы. При высокотемпературном отжиге 1050 °С в структуре начинает увеличиваться доля γ -фазы и снижаться количество ϵ -мартенсита. В целом полученные данные хорошо согласуются с наблюдаемой микроструктурой и измерениями твердости и подтверждают, что полиморфное фазовое превращение исследуемого сплава происходит в диапазоне 950–1000 °С. Интерметаллидная σ -фаза в незначительном количестве наблюдается во всех случаях, но ее растворимость в твердом растворе увеличивается с ростом температуры.

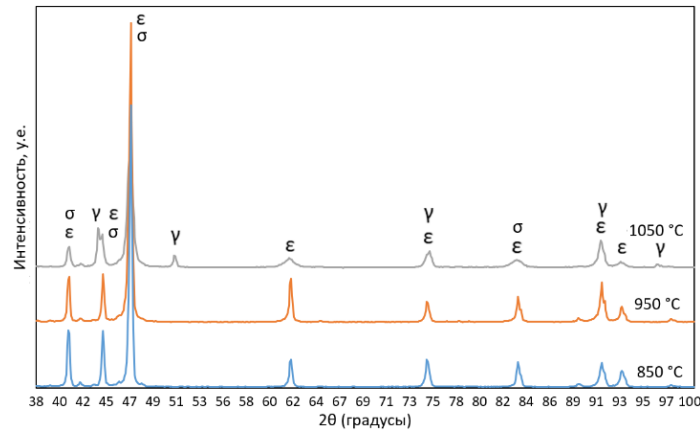


Рисунок 3 – Дифрактограмма сплава Co-Cr-Mo при различных температурах отжига

Результаты могут быть использованы для выбора режимов термической обработки с целью получения требуемого уровня механических свойств и соотношения прочности и пластичности. В дальнейшем планируется более подробное исследование полученных данных для определения зависимостей формирования фазового состава и микроструктуры при других температурах обработки сплава.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00477, <https://rscf.ru/project/23-19-00477/>.

Список литературы

1. Bandyopadhyay A., Traxel K.D., Avila J.D., Mitra I., Bose S. CoCr Alloys. Biomaterials Science (Fourth Edition), Academic Press, 2020, pp. 257–269. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00020-9>
2. Tanzi M.C., Farè, S. Candiani, G. Chapter 4 - Biomaterials and Applications. In Foundations of Biomaterials Engineering; Academic Press, 2019; pp. 199-287. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101034-1.00004-9>
3. Chen, Q., Thouas, G.A. Metallic implant biomaterials. Materials Science and Engineering:R: Reports, vol. 87, 2015, pp. 1-57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
4. Narushima, T., Ueda, K., Alfirano. Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials. In Advances in Metallic Biomaterials. Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, vol 3. Springer, 2015, pp.157–196. https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_7
5. Luiz H.M. Antunes, Carmo R.P. de Lima. Cobalt-Chromium Alloys – Properties and Applications. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09386-3>
6. CoCr-based alloys. In: Black J, Hastings G, editors. Handbook of biomaterial properties. London: Chapman & Hall; 1998. pp. 167–178. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5801-9>
7. ГОСТ ИСО 5832-12-2011 Импланты для хирургии. Металлические материалы. Часть 12: Сплав кобальт-хром-молибден деформируемый.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕМИНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

К.Г. ГАСПАРЯН, П.М. ТЮБАЕВА

¹Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

E-mail: gasparyan20022@gmail.com

Современные технологии в области материаловедения постоянно развиваются, и внимание всё чаще привлекают экологически чистые материалы и технологии. В данной работе был предложен и исследован инновационный нетканый материал на основе биополимера поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) с функциональной добавкой гемина, выработанный методом электроформования. Цель данного исследования заключается в изучении влияния добавки гемина на процесс электроформования и свойства полученного нетканого материала на основе биополимера ПГБ.

ПГБ, рисунок 1(а) – это биоразлагаемый полимер, синтезируемый некоторыми видами микроорганизмов рода *Alcaligenes*, *Azobacter*, *Bacillus* и *Pseudomonas* [1, 2], его преимущество заключается в том, что он отличается высокой биосовместимостью, также полимер является экологически чистым, так как разлагается под воздействием микроорганизмов, а продукты его разложения нетоксичны. Гемин, рисунок 1(б) – это железосодержащий порфирин, природное биологически активное вещество, обладающее антибактериальными и противовоспалительными свойствами. Его антимикробные свойства делают его перспективным компонентом для создания эффективных материалов в области регенеративной медицины и тканевой инженерии [3, 4].

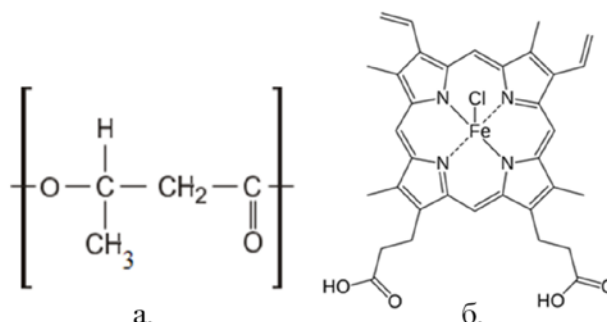


Рисунок 1 – Структурная формула:
а) ПГБ; (б) гемин

Нетканые волокнистые материалы были получены методом электроформования с использованием однокапиллярной установки, рисунок 2. Для подготовки растворов был использован ПГБ концентрации 7%, растворенный в хлороформе, и гемин, растворенный в N,N-диметилформамиде. Были подготовлены растворы с различными концентрациями гемина (1 %, 3 % и 5 %).

Процесс формования проходил следующим образом: под воздействием электростатической силы волокна вытягивались из раствора в ячейке и оседали на подложку, находящуюся на нижнем электроде. В процессе формования растворитель испарялся, и волокно застывало. Условия формования включают напряжение 17- 20 кВ и расстояние между электродами в 200 мм.

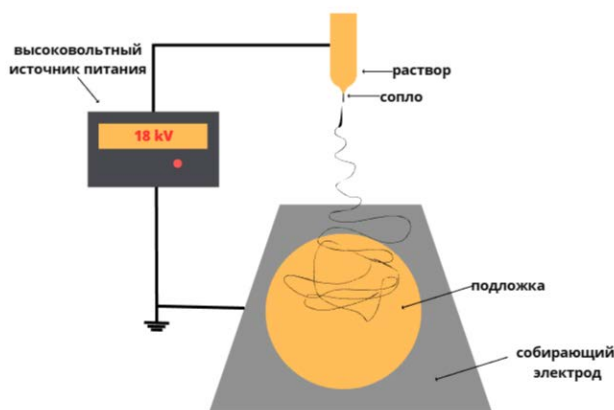


Рисунок 2 – Схема установки для электроформования

Далее у полученных материалов были исследованы морфологические, структурные, теплофизические и механические свойства.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рисунок 3, показала, что добавление гемина значительно улучшает морфологию мембранных материалов, так как при добавлении гемина от 1% до 5% наблюдается значительно меньше структурных дефектов по сравнению с чистым ПГБ. Размеры дефектов уменьшились с 4–20 мкм до 2–7 мкм, а количество клеев уменьшилось с 80–170 мкм до 50–100 мкм.

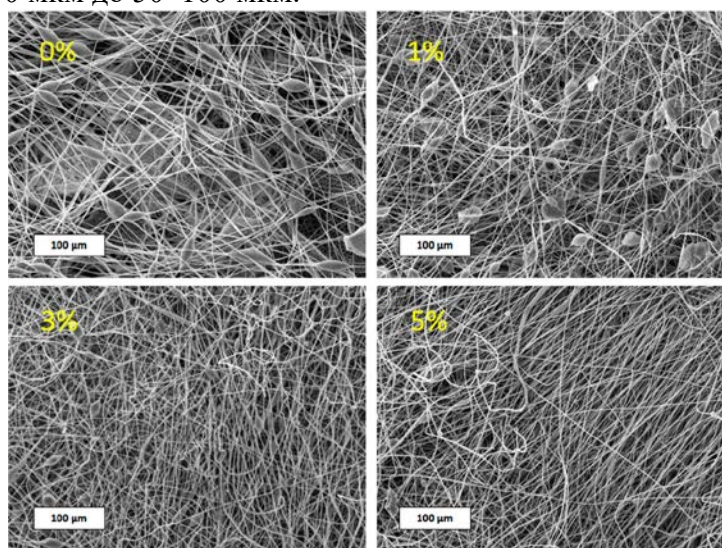


Рисунок 3 – СЭМ-изображения волокнистых мембранных материалов ПГБ/гемин в концентрациях от 0 % до 5 %

Также было выявлено, что добавление гемина в процессе электроформования нетканых материалов приводит к улучшению их структуры. Этот метод позволяет добиться контролируемого упорядочения как кристаллических, так и аморфных фаз материалов, а также преимущественной ориентации волокон вдоль определенной оси [5]. При этом включения гемина в композите служили местами кристаллизации при затвердевании, и вся структура кристаллической фазы модифицировалась, рисунок 4.

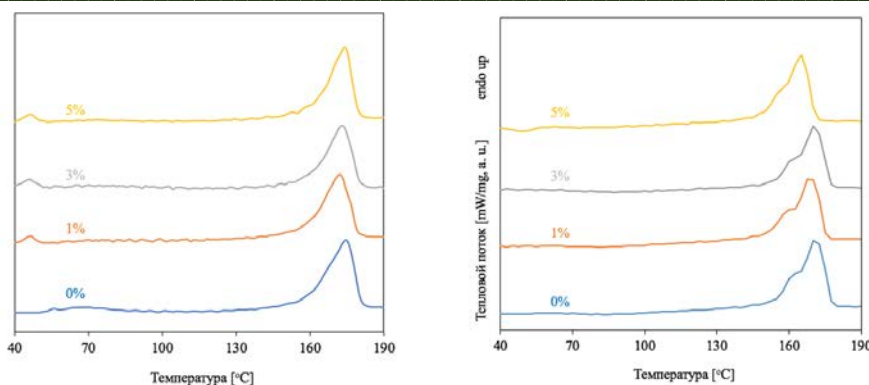


Рисунок 4 – Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

При увеличении содержания гелина степень кристалличности снижалась с 48 % до 41 %. Размеры кристаллитов немного увеличились, при добавлении 1% гелина размер кристаллитов увеличился на ≈ 23 %, в то время как при 3 % и 5 % увеличение было менее выраженным (на 16 % и 14 % соответственно). Эта тенденция объясняется агрегацией гелина в растворе с увеличением его концентрации.

Также был проведен анализ на разрывной машине, который показал, что введение гелина в раствор ПГБ, улучшает механические свойства материала. Увеличился предел прочности в 3,2 раза и удлинение при разрыве в 1,7 раза, это обусловлено более организованной и однородной структурой.

В данной работе продемонстрировано, что введение гелина в матрицу ПГБ оказывает значительное влияние на его структуру и механические свойства. Добавка гелина в исходный раствор полимера значительно улучшает процесс электроформования, повышая электропроводность и обеспечивая получение материалов с однородной структурой, низкой плотностью и контролируемым размером пор. Эти функциональные нетканые материалы обладают высокой сорбционной способностью и могут быть успешно применены в биомедицинских областях, включая регенеративную медицину и тканевую инженерию.

Работа выполнена при финансировании Российского Научного Фонда (соглашение №22-73-00038).

Список литературы

1. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов / – 1-е изд. – Минск: УО Издательство Белорусский государственный технологический университет – 2014 – 106 с.
2. Ugur A., Sahin N., Beyatli Y. Accumulation of poly-hydroxybutyrate in *Streptomyces* species during growth with different nitrogen sources // *Turk. J. Biol.* – 2002.
3. Чжан Л.; Ян Р.; Ю Х.; Сюй З.; Канг Ю.; Кюи Х.; Сюэ П. MnO₂-наночастицы фиброина шелка (SF) с инкапсуляцией хлорина (Ce6) для расширенной фотоуправляемой терапии путем модуляции микроокружения опухоли. *Дж. Матер. хим.* – 2021.– 9.– 3677–3688.
4. Алшарабасы А.М.; Пандит А. Последние достижения в области разработки и применения нанокомпозитов на основе гелина/координационного полимера. – 2020.– 33.– 2003883.
5. Аринштейн А. Формирование надмолекулярной структуры при электропрядении и ее влияние на уникальные особенности электропряденных полимерных нановолокон. *Проблемы нелинейной механики и физики материалов*; Спрингер: Чам, Швейцария, 2018.– С. 173–204.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННЫХ ОТЖИГОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ TiNi

А.А. ГУСАРЕНКО¹, А.И. ЛОТКОВ¹, В.Н. ГРИШКОВ¹, Н.В. ГИРЦОВА¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: aag@ispms.ru

Сплавы на основе TiNi сочетают в себе важные функциональные свойства (эффекты памяти формы и сверхэластичности), хорошие прочностные свойства, а также высокую коррозионную стойкость и биосовместимость. Благодаря уникальному сочетанию этих свойств, сплавы на основе TiNi нашли применение в разных сферах деятельности человека от медицины до авиакосмической промышленности.

Получить сплавы с заданными свойствами можно путём дизайна их микроструктуры. Измельчение микроструктуры можно рассматривать как одно из направлений структурного дизайна, которое позволяет улучшить физико-механические свойства сплавов без изменения их химического состава. В настоящее время одним из эффективных методов измельчения зёрненно-субзёрненной структуры являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1,2]. Ковка с переменной оси деформирования (abc прессование) является одним из известных методов ИПД, благодаря которому можно получить ультрамелкозернистую структуру в крупногабаритных заготовках никелида титана [3].

Важно отметить, что при производстве деталей и изделий из сплавов на основе TiNi, они подвергаются термомеханическим обработкам. Поэтому важной задачей является не только получение ультрамелкозернистой структуры методами ИПД, но также и определение температурного интервала, в котором полученная структура будет стабильна.

В связи с этим целью данной работы было изучить влияние последеформационных изохронных отжигов в интервале температур 573-973 К на микроструктуру и механические свойства сплава на основе TiNi подвергнутого abc прессованию.

Для исследования был выбран сплав Ti_{49,8}Ni_{50,2} (ат. %). Ковку с переменной оси деформирования (abc прессование) осуществляли при 573 К. Метод abc прессования заключается в повторении циклов обжатия образцов сплава. Каждый цикл включает в себя последовательное сжатие образцов в трёх взаимно перпендикулярных направлениях. Образцы для деформирования abc прессованием представляли собой куб со сторонами ~20 мм. Они были получены в результате одного цикла свободного abc прессования заготовок сразу после их отжига при 1073 К. Для задания abc-деформации образцы в форме куба (полученные после формовки при 1073 К) помещали в пресс-форму и выдерживали в печи при 573 К в течение 10 минут. После нагрева в печи, пресс-форму с образцом устанавливали на гидравлическом прессе ДГ 2432А (600 т) и проводили их сжатие. Скорость деформирования составляла 0.16 – 0.18 с⁻¹.

При abc прессовании образцам были заданы следующие величины истинных деформаций, ϵ : 1.84, 3.60, 5.40, 7.43, 9.55. В качестве исходных образцов для исследования влияния температуры последеформационных изохронных отжигов на зёрненно-субзёрненную структуру и механические свойства сплава были взяты образцы с величиной заданной деформации $\epsilon = 9.55$. Изохронные отжиги исходных образцов проводили при температурах 573 К, 673 К, 773 К, 873 К и 973 К в течение 1 часа в атмосфере гелия.

Исследование микроструктуры образцов до и после отжигов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Тонкие фольги для ПЭМ были приготовлены из пластин толщиной 0.5 мм, которые были вырезаны с помощью электроэрозионной машины из образцов с $\epsilon = 9.55$ до и после изохронных отжигов. Для получения окончательных фольг использовали либо электролитическую полировку в электролите, содержащем серную, азотную и плавиковую кислоты в соотношении 6:1:3, либо метод ионного травления на приборе Ion-slicer EM-09 100 15.

Испытание на растяжение образцов до и после отжигов проводили при комнатной температуре на машине Walter+Bai AG LFM 125, с программным обеспечением «Dionpro». Образцы для испытаний были вырезаны на электроэрозионном станке в виде двойной лопатки с рабочей базой 7 мм. Для каждой температуры изохронного отжига испытывали 4÷6 образцов.

В результате исследований было установлено следующее. После отжига образцов с $\epsilon = 9.55$ при температуре, равной температуре деформирования, то есть при 573 К, зёрненно-субзёрненная структура образцов изменяется незначительно: так же, как и в исходных образцах, наблюдается микрополосовая структура с конгломератами зёрен-субзёрен. Последеформационный отжиг при 673 К приводит к увеличению доли наноразмерных зёрен-субзёрен (10–30 нм) и вследствие этого к уменьшению среднего размера зёрен-субзёрен $\langle d \rangle$, рисунок 1. Наибольшие изменения зёрненно-субзёрненной структуры образцов наблюдаются после изохронных отжигов при 773 К. Микрополосовая структура с конгломератами зёрен-субзёрен (которая наблюдалась в исходных и отожжённых при 573 К и 673 К образцах) трансформируется в микроструктуру со значительным количеством зёрен с большеугловыми границами. При этом средний размер зёрен-субзёрен остаётся менее ~ 200 нм. Процесс рекристаллизации начинается при 773 К. Скорость роста зёрен резко увеличивается при повышении температуры изохронного отжига: после отжига при 873 К средний размер зёрен-субзёрен составляет 2 ± 0.5 мкм, а после отжига при 973 К максимальный размер зёрен-субзёрен достигает 6 ± 0.5 мкм.

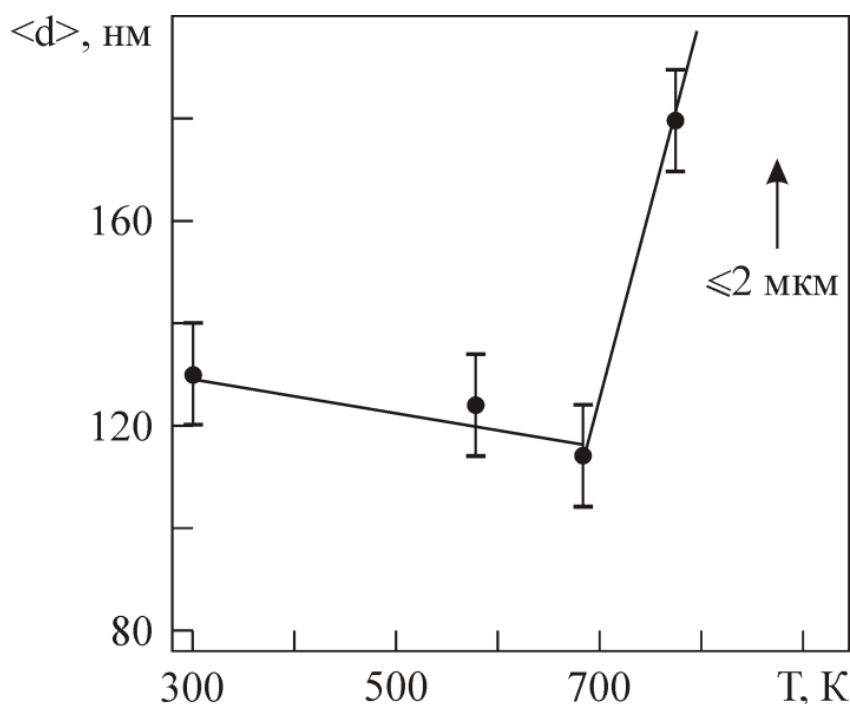


Рисунок 1 – Зависимость величины среднего размера зёрен-субзёрен образцов сплава на основе TiNi с $\epsilon = 9.55$ от температуры изохронных отжигов

Влияние изохронных отжигов на механические свойства (предел текучести σ_T и предел прочности σ_B) образцов с величиной заданной деформации $\epsilon = 9.55$ представлено на рисунке 2. Как видно из рисунка 2, последеформационные отжиги при 573–673 К приводят к повышению механических свойств. Это обусловлено появлением значительной доли наноразмерных зёрен-субзёрен. Повышение температуры изохронного отжига до 973 К приводит к значительным изменениям механических свойств образцов. А именно: величина предела

текучести уменьшается до 400 ± 25 МПа и достигает уровня σ_T образцов в крупнозернистом состоянии (на рисунке 2 обозначен красной пунктирной линией); предел прочности уменьшается до 920 ± 35 МПа и также достигает уровня σ_B образцов в крупнозернистом состоянии (на рисунке 2 обозначен синей пунктирной линией).

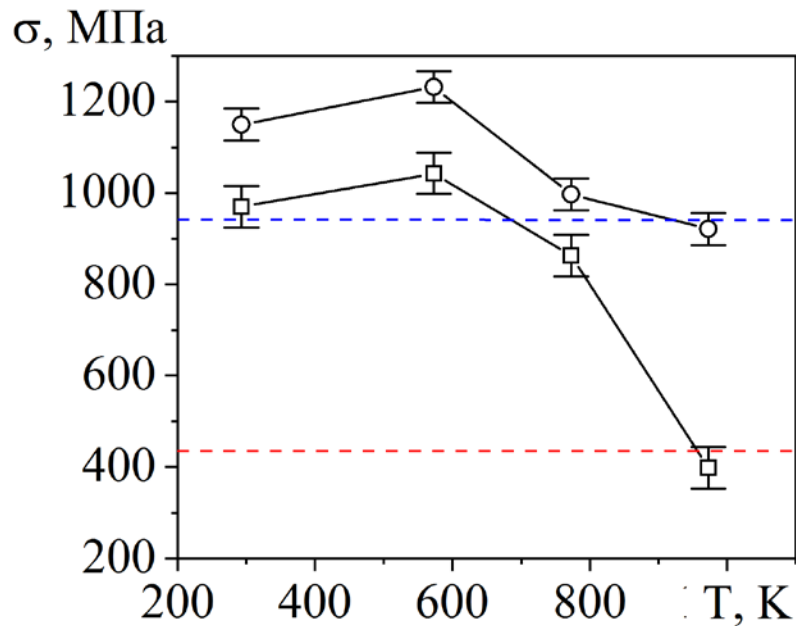


Рисунок 2 - Зависимость механических свойств (предела текучести, σ_T (□) и предела прочности, σ_B (○)) образцов сплава на основе TiNi с $e = 9.55$ от температуры изохронных отжигов. Пунктирные линии соответствуют уровню величины предела текучести (красная) и предела прочности (синяя) образцов в крупнозернистом состоянии

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW – 2021 – 0004.

Список литературы

1. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G. etc. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later // JOM. – 2016. – Vol. 68. – P. 1216–1226.
2. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, No. 3. – P. 782–817.
3. Mironov S.Y., Salishchev G.A., Myshlyaev M.M., Pippan R. Evolution of misorientation distribution during warm «abc» forging of commercial-purity titanium // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Vol. 418. – P. 257–267.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТИТАНОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ,
ГОРЯЧЕУПЛОТНЕННЫХ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ
СМЕСИ ТИТАНА С ТОЛУОЛОМ**

Д.В. ЕРШОВ¹, А.В. БАРАНОВСКИЙ²,

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: dve12@tpu.ru

Титан и композиты на его основе широко известны своей высокой удельной прочностью, коррозионной и термической стойкостью и широко используются в авиационном и космическом машиностроении [1, 2] и в аддитивных технологиях [3]. Существенным недостатком титановых сплавов является проблема схватывания материала в трибосопряжениях, трудоемкость механической обработки и высокая стоимость сырья. Формирование плотных композиционных изделий с сохранением отличительных свойств титана наравне с повышением его механических и трибологических свойств является современной и актуальной задачей. Упрочнение композитов на основе титановых сплавов осуществляют при помощи различных добавок, таких как углеродные нанотрубки, TiC, TiB, SiC, Al₂O₃, TiN и Si₃N₄ [4-6]. При этом упрочняющие компоненты на данный момент наиболее предпочтительно получать in-situ методами, в связи с чем широко распространены процессы механоактивации элементарных порошков с фазообразующими средами. Такой подход, в отличие от использования обычной механической смеси порошков и их спекания, позволяет получать достаточно мелкую (субмикронную) и однородно распределенную упрочняющую фазу, что положительно сказывается на свойствах композита.

Наибольший интерес в качестве упрочняющей фазы в титаноматричных композитах представляет карбид титана TiC_x. Данный карбид обладает самой высокой среди металлических карбидов твердостью, которая зависит от содержания углерода в решетке карбида в области гомогенности TiC_{0.46}-TiC₁ [7]. Благодаря кубической сингонии карбида в структуре композита формируются округлые включения, имеющие прочное сцепление с титановой связкой [8].

Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств композиционных пластин, полученных методом горячего уплотнения (ГУ) механоактивированной смеси титана и толуола (C₆H₈).

В качестве исходного материала использовался порошок ТПП-8 фракции <160 мкм, полученный рассевом измельченной титановой губки, рисунок 1. Механоактивацию порошков производили на установке “Активатор-2S” в барабанах из нержавеющей стали шарами из стали ШХ15 с диаметром 6мм при соотношении шары-смесь 20:1. Скорость вращения планетарного диска шаровой мельницы 755 об/мин (центробежное ускорение 40 g). В каждый барабан на 15 г порошка добавляли по 1см³ толуола. Барабаны продували аргоном в течение 1 мин при скорости потока 4л/мин, и оставляли под избыточным давлением 1 атм. Время обработки варьировали от 5 до 30 мин. После каждого цикла обработки каждый из двух барабанов охлаждали в течение 5 минут под струей холодной воды.

Порошки, механоактивированные в среде толуола, подвергали отжигу в вакууме в течение 2 часов при 600 °С с целью отгонки водорода – продукта деструкции толуола в процессе механоактивации.

Для горячего уплотнения порошки плотно набивали в сплюсненные с одного конца отрезки тонкостенной стальной трубки внешним диаметром 14 мм и сплющивали с другого конца. Температура нагрева подготовленных сборок с порошком (900 °С) была выбрана с учетом известных данных по горячей ковке титана, а время нагрева в печи перед горячим уплотнением (15 минут) было оценено с использованием справочных данных по термообработке. Нагретые до 900°С в печи сборки прессовали давлением 600 МПа. Сборки

выдерживали под давлением 10 секунд. Для предотвращения быстрого охлаждения при прессовании между плитами пресса и поверхностью сборок помещали теплоизолирующие прокладки из плотного асбестового картона толщиной 0,8 мм. После охлаждения пластинки из спрессованного порошка освобождали от стальной оболочки. Пористость прессовок составляла 1,0 - 1,5 %.

Испытания на трехточечный изгиб производили в ИФПМ СО РАН по ГОСТ 57749-2017 на установке Instron 1185. Скорость нагружения - 0,5 мм/мин. Преднагрузка – 20 Н. Для сравнения испытания на изгиб проводили также на горячеуплотненных пластинах из исходного порошка титана ТПП-8.

На рисунках 2-3 показана структура прессовок, полученных из МА порошков ТПП-8 с толуолом. Видны вытянутые в перпендикулярном прессованию направлении зерна и округлые светлые включения TiC. После отжига, рисунок 3, наблюдается сращивание спрессованных порошинок с рекристаллизацией, приводящей к размытию границ зерен. Также заметно большое количество существенно мелких округлых включений (1 мкм и менее), являющихся мелкодисперсными включениями карбида титана и видны небольшие поры.



На кривых нагружения пластин из порошка ТПП-8 хорошо видно, что разрушению пластины предшествует пластическая деформация, величина которой особенно велика на отожженных образцах. При отжиге происходит диффузионное сращивание смежных зерен, плотно прижатых друг к другу в процессе горячего уплотнения. Сращивание смежных зерен начинается уже при выдержке под давлением при горячем уплотнении, но из-за кратковременности этой выдержки (10 секунд) и снижения температуры из-за теплоотвода его влияние на прочность и пластичность незначительно.

Пластины, полученные уплотнением МА смеси ТПП-8 с толуолом разрушаются исключительно по хрупкому механизму, изменить который не позволяет даже дополнительный отжиг, что связано с наличием мелкодисперсного карбида в структуре пластин, а также с присутствием водорода в твердом растворе в титане или в виде гидридов.

С ростом продолжительности механоактивации наблюдается постепенный рост предела прочности на изгиб пластин из ТПП+толуол, таблица 1. При этом твердость пластин остается одинаковой в пределах разброса вне зависимости от длительности механоактивации и в среднем в 2 раза превышает твердость горячеуплотненных пластин из порошка ТПП-8.

Прочность пластин из МА смеси ТПП-8 с толуолом монотонно возрастает по мере роста времени механоактивации, но по величине уступает результатам, полученным на пластинах из ТПП-8. Приблизить прочность на изгиб пластинок из МА смесей до уровня прочности ГУ исходного порошка удалось путем дополнительного высокотемпературного отжига пластин, полученных ГУ смесей ТПП+толуол, МА в течение 20 и 30 минут.

Секция 2. Функциональные материалы

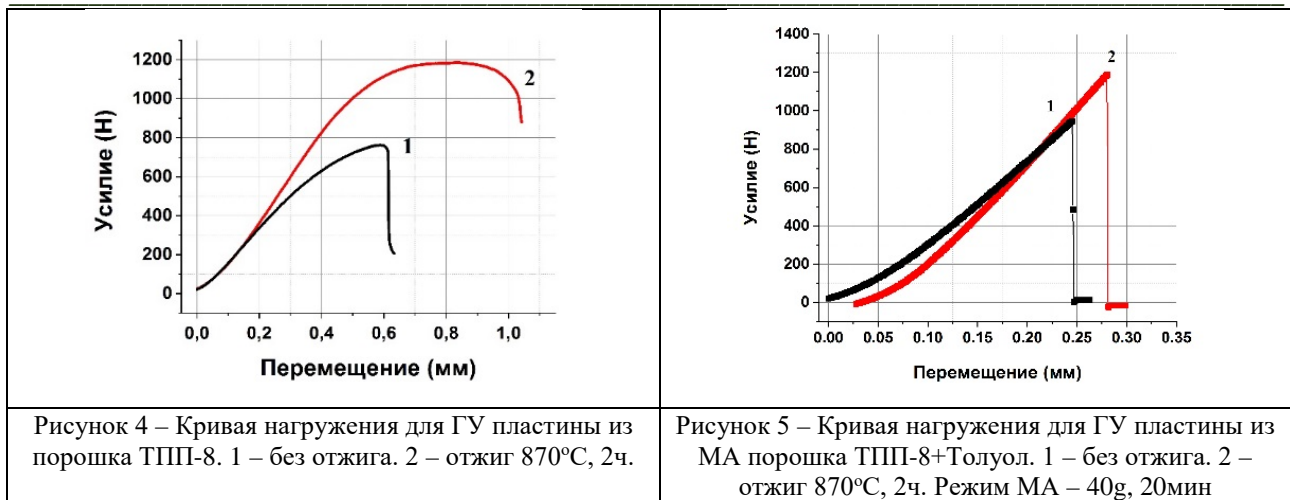


Таблица 1 – Механические свойства горячеуплотненных пластин из ТПП 8

Длительность МА 40г	Обработка	HV ₂₀₀ , ГПа	σ_u , МПа
без МА	ГУ	2,1±0,2	509±23
	ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа	2,2±0,2	712±25
5 мин	ГУ	4,2±0,5	268±12
5мин	ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа	4,1±0,3	330±15
10мин	ГУ	4,2±0,5	294±20
10мин	ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа	3,9±0,4	473±20
20мин	ГУ	4,5±0,2	312±37
20мин	ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа	4,6±0,3	526±28
30мин	ГУ	4,4±0,4	360±85
30мин	ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа	4,1±0,4	659±30

В результате выполнения работы показано, что твердость ГУ пластин из механоактивированных смесей порошка ТПП-8 с толуолом вдвое больше твердости пластинки, спрессованной из исходного порошка, вне зависимости от длительности механоактивации. Высокотемпературный отжиг пластин из порошка ТПП-8 и МА смесей ТПП+толуол незначительно влияет на твердость. Высокая твердость пластин из ТПП+т обеспечивается как формированием округлых мелкодисперсных включений карбида титана, которые образуются при соединении титана с углеродом - продуктом деструкции толуола, так и присутствием водорода в растворенном виде и в виде гидридов.

Прочность пластин из МА порошков ТПП-8 с толуолом монотонно возрастает по мере роста времени механоактивации, но по величине уступает результатам, полученных на пластинах из ТПП-8. Приблизить прочность на изгиб пластинок из МА смесей до уровня прочности ГУ исходного порошка удалось путем дополнительного отжига пластин, приводящего к рекристаллизации.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0005.

Список литературы

- Williams J.C., Boyer R.R. Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components // Metals. – 2020. – Vol.10, №6. – P. 705.
- Хорев А.И., Митрянин А.В. Теоретические и практические основы создания современных конструкционных титановых сплавов и технологий для авиакосмической и ракетной техники// Авиационные материалы и технологии. – 2007. – № 1. – С. 23–40.
- Смелов В.Г. Титановые сплавы в аэрокосмической технике: преимущества и ограничения // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: сборник докладов Международной НТК, Самара, 23–25 июня 2021 года. – 2021. – Том 1. – С. 204–206.

4. Okoro A.M., Machaka R. et. al. Nanoindentation studies of the mechanical behaviours of spark plasma sintered multiwall carbon nanotubes reinforced Ti-6Al-4V nanocomposites // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 765. – P.138320.
5. Patil A.S., Hiwarkar V.D., Verma P.K., Khatirkar R.K. Effect of TiB₂ addition on the microstructure and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy fabricated through direct metal laser sintering (DMLS) // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 777. – 2019. – pp. 165-173.
6. Pan Y., Li W., Lu X., Hayat M.D., Yin L., Song W., Qu X., Cao P. Microstructure and tribological properties of titanium matrix composites reinforced with in situ synthesized TiC particles // Materials Characterization. – 2020. – Vol. 170. – P. 110633.
7. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение // М.: Металлургия. – 1987. – 216 с.
8. Krinitcyn M., Pribytkov G., Korzhova V., Firsina I. Structure and properties of composite coatings prepared by electron beam melting with “titanium carbide - titanium binder” // Surface and Coatings Technology. – Vol. 358. – 2019. – pp. 706–714.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОД – АЗОТ

Д.Е. ЖИВУЛИН, Д.А. ЖЕРЕБЦОВ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»
E-mail: zhivulin-74@mail.ru

Монослои графена и графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) - перспективные материалы для электроники. Экспериментально установлено, что ширина запрещенной зоны $g\text{-C}_3\text{N}_4$ составляет 1,6-2,0 эВ [1], что сравнимо с кремнием или AsGa. Однако получение бездефектных монослоев является технически сложной задачей. Существует большое количество публикаций [2-5], посвященных синтезу углерод-азотных материалов при помощи термолиза различного рода предшественников. В большинстве случаев продуктами такого синтеза являются порошок политриазинимида (ПТИ), содержащий значительное количество водорода. Недостатком таких материалов является отсутствие возможности варьировать концентрацию азота. Варьировать концентрацию азота возможно в твердых растворах азота в графите. Подобные материалы перспективны для изготовления анодов ионисторов [6], к которым предъявляются такие требования, как высокая электропроводность, высокая удельная поверхность, термическая и химическая стабильность. Изучение влияния азота на электропроводность и ширину запрещенной зоны является необходимым условием для выбора возможной сферы применения подобных материалов.

Продуктами синтеза богатых азотом материалов со структурой близкой к графиту являются мелкодисперсные порошки. Изучение электрических свойств порошкообразных материалов является сложной задачей. Электропроводность в значительной мере будет зависеть от насыпной плотности, размера и формы частиц, усилия сдавливания при измерении. Для оценки влияния азота на электрические свойства порошков твердых растворов углерод азот возможно проводить относительные измерения, при которых серия образцов будет иметь схожую морфологию, а также плотность. Для измерения полученных порошков была изготовлена специальная измерительная ячейка, рисунок 1.

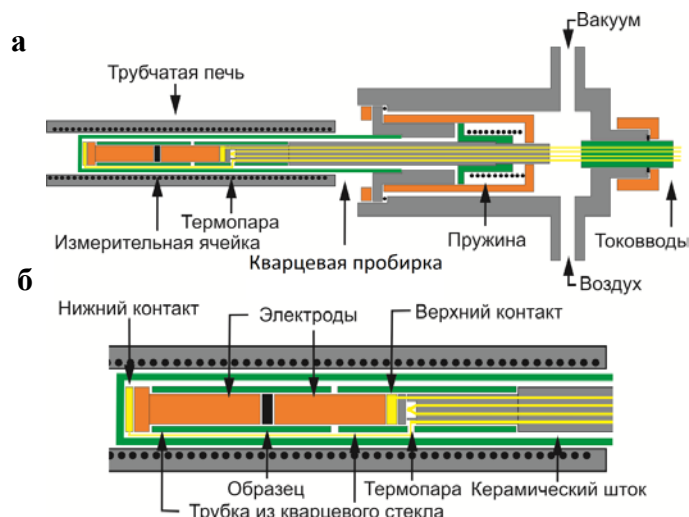


Рисунок 1 – а) схема измерительной ячейки, б) увеличенный фрагмент места установки образца

Конструкция измерительной ячейки обеспечивает одинаковое усилие сдвигания образца при измерении за счет пружины. Геометрия образца задается кварцевой трубкой с диаметром 6 мм. Термопара для измерения температуры находится в непосредственной близости от образца. Для предотвращения окисления образца, а также влияния абсорбированных газов измерения проводятся в вакууме, создаваемом при помощи форвакуумного насоса. Нагрев ячейки производится при помощи трубчатой печи спирали которой имеют бифилярную намотку для исключения влияния наведенного электромагнитного поля. Нагрев печи регулируется контроллером температуры со скоростью нагрева и охлаждения 2 °С/мин в диапазоне температур 25–300 °С. Сопротивление измеряемых образцов фиксируется при помощи мультиметра. Запись измеряемых параметров производится в автоматическом режиме на компьютер. Для контроля воспроизводимости результатов определения температурной зависимости сопротивления проводили 4 измерения (2 цикла нагрев-охлаждение). Было установлено, что результаты первого нагрева значительно отличаются от последующих трех, которые хорошо согласуются между собой. Отличие первого измерения вероятнее всего связано с десорбцией адсорбированных газов.

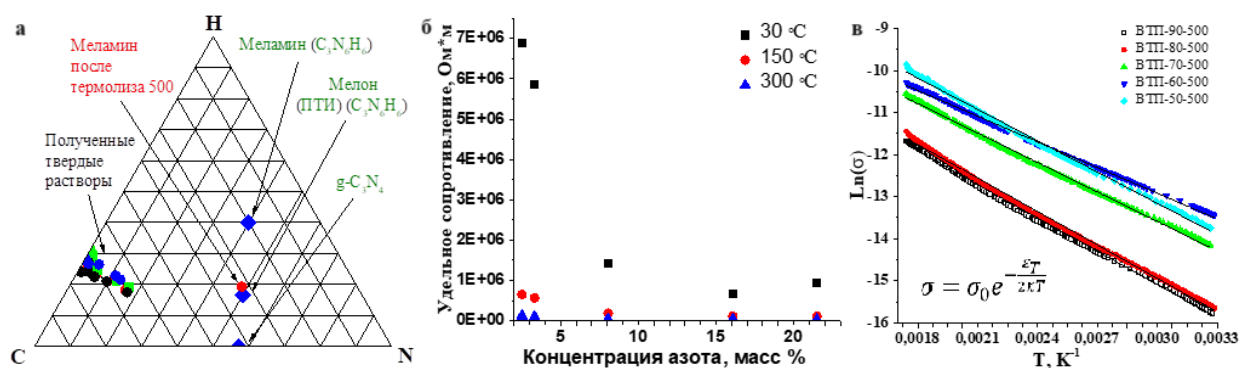


Рисунок 2 – а) треугольник составов для полученных углерод азотных материалов, б) зависимость сопротивления при разных температурах измерения в) зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры (на вставке – формула, описывающая изменение электропроводности органических полупроводников [7])

Таблица 1 – Значения энергии активации электропроводности для образцов с различной концентрацией азота

№ п/п	Концентрация N, масс %	Энергия активации электропроводности, эВ
1	21,5	0,43
2	16,08	0,35
3	8,06	0,40
4	3,32	0,46
5	2,51	0,45

Треугольник составов для образцов, полученных путем совместного термолитза меламина ($C_3N_6H_6$) и пека [8] представлен на рисунке 2. Изменение концентрации азота производили путем изменения соотношения доли пека и меламина в исходной механической смеси. Из рисунка 2 (б) видно, что с увеличением концентрации азота удельная электропроводность порошка материала падает. Зависимость электропроводности полученных материалов от температуры имеет полупроводниковый характер. Температурные зависимости электропроводности, рисунок 2 (в), позволяют оценить величину энергии активации этой величины. С увеличением концентрации азота энергия активации слабо изменяется, таблица 1, что может быть аргументом в пользу близкой зонной структуры всех полученных материалов. Для понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование, в частности, структурные исследования – растровая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и ИК-спектроскопия.

Таким образом показано, что концентрация азота в твердых растворах на порядок снижает электрическое сопротивление, но слабо влияет на величину энергии активации электропроводности. Концентрацию азота в материале, получаемом при помощи совместного термолитза пека и меламина можно легко изменять, варьируя соотношение исходных компонентов.

Список литературы

1. Algara-Siller G, Severin N, Chong S.Y., Bjørkman T, Palgrave R.G., Laybourn A, Antonietti M, Khimyak Y.Z., Krasheninnikov A.V., Rabe J.P., Kaiser U, Cooper A.I., Thomas A, Bojdys M.J. Triazine-Based, Graphitic Carbon Nitride: a Two-Dimensional Semiconductor // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2014. - № 53(29). - P. 7450–7455.
2. Bai X., Yan S., Wang J., Wang L., Jiang W., Wu S., Sun C., Zhu Y. A simple and efficient strategy for the synthesis of a chemically tailored g-C₃N₄ material // *J. Mater. Chem. A*. - 2014. - № 2. - P. 17521-17529.
3. Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine // *Langmuir*. - 2009. - № 25. - P. 10397-10401.
4. Zhang G., Zhang J., Zhang M., Wang X. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts // *J. Mater. Chem.* - 2012. - № 22. - P. 8083-8091.
5. Zhang Y., Liu J., Wu G., Chen W. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production // *Nanoscale*. - 2012. - № 4. - P. 5300-5303.
6. Zhang, Y., Sun, C., & Tang, Z. High specific capacitance and high energy density supercapacitor electrodes enabled by porous carbon with multilevel pores and self-doped heteroatoms derived from Chinese date // *Diamond and Related Materials*. - 2019. - № 97. - P. 107455.
7. Топчиев А.В. Органические полупроводники. - 1-е изд. - М.: АН СССР, 1963. - 318 с.
8. Zherebtsov D.A., Pankratov D.A., Dvoryak S.V., Zhivulin D.E., Eremyashev V.E., Yantsen R.F., Zhivulin V.E., Smolyakova K.R., Lebedeva S.M., Avdin V.V., Viktorov V.V., SakthiDharan C.P., Rajakumar K., Radionova L.V. Key role of nitrogen in conductivity of carbon-nitrogen materials // *Diamond and Related Materials*. - 2021. - № 111. - С. 108183.

**ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
УГЛЕРОД – АЗОТ**

Д.Е. ЖИВУЛИН¹, А.И. ЛУЦЕНКО¹, Д.А. ЖЕРЕБЦОВ¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»
E-mail: zhivulin-74@mail.ru

Легированные азотом углеродные материалы представляют большой интерес для производства на их основе двойнослойных конденсаторов (ионисторов) [1]. Легирование углеродных материалов атомами азота позволяет увеличить электропроводность, а также повысить смачиваемость электродов, что способствует увеличению емкости за счет увеличения контакта электролита и электрода, [2]. Свойства углерод-азотных материалов сильно зависят как от концентрации азота, так и от способа получения материала. В связи с этим одной из важных задач является поиск способа получения твердых растворов азота в углероде с возможностью задавать концентрацию азота в широких пределах, что сделает возможным изучение влияния азота на физико-химические свойства полученных материалов.

Одним из самых простых и дешёвых способов получения богатых азотом углеродных материалов является термолиз богатых азотом исходных материалов [3–6]. В качестве исходных компонентов целесообразно выбрать пек и меламина ($C_3H_6N_6$). В процессе термолиза пека происходит его графитация [7], при этом идет отщепление летучих молекул и укрупнением молекул за счет новых углерод-углеродных связей. В процессе термолиза меламина происходит ряд превращений, сопровождающихся выделением аммиака NH_3 [8]. Конечным продуктом термолиза меламина при температуре 500 °С является политриазинимид (ПТИ) так как полученный продукт содержит значительное количество водорода. При совместном термолизе пека и меламина происходит встраивание азота в образующиеся углеродные сетки в различных конфигурациях (пиридин, пиррол, графит). Атомы азота, которые встраиваются в форме пирролло- или пиридиноподобных фрагментов, имеют неподеленную пару электронов, что приводит к уменьшению запрещенной зоны материала [9].

Для исследования электрохимических свойств были выбраны однофазные углерод-азотные материалы на основе меламина и среднетемпературного пека (СТП) с различной концентрацией азота, таблица 1.

Таблица 1 – Концентрация азота и емкость в зависимости от соотношения исходных компонентов

№ п/п	Наименование образцов	Соотношение исходных компонентов, мас. %		Концентрация N, масс %	Емкость, мФ
		Пек	Меламин		
1	СТП 500-50	50	50	22,38	90,0
2	СТП 500-60	60	40	13,83	25,0
3	СТП 500-70	70	30	7,90	107
4	СТП 500-80	80	20	4,20	448
5	СТП 500-90	90	10	2,56	262
6	СТП1 500-100	100	0	1,41	95

Объект исследования, рисунок 1, представлял собой плоский двойнослойный конденсатор. На вырезанные из медной фольги электроды наносилась паста из углерод-азотных материалов, пропитанная 30 % раствором КОН. Затем полученные электроды совмещались между собой, причем между электродами помещался пористый полимерный сепаратор от промышленно выпускаемых литий ионных аккумуляторов. Полученный конденсатор для

Секция 2. Функциональные материалы

герметизации помещался в ZipLock пакет с последующей заливкой в эпоксидную смолу. Все собранные ячейки готовились единообразно, что позволяет сравнивать их характеристики между собой. Для сравнения был исследован промышленно выпускаемый суперконденсатор китайского производства емкостью 220 мФ.

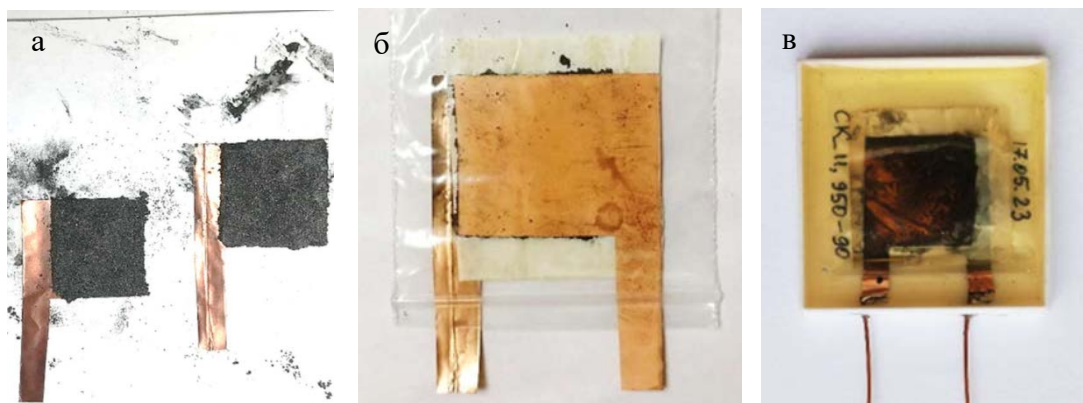


Рисунок 1 – а) медные электроды площадью 4 см², б) ячейка, запечатанная в пакет zip lock, в) ячейка, герметично залитая в эпоксидную смолу (прототип ионистора)

Для электрохимических исследований использовали потенциостат-гальваностат IPC Pro L. На рисунке 2 представлены кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперограммы, снятые по программе потенциостатического заряда, а также были сняты хроноамперограммы потенциостатического заряда 1В ионистора и двойнослойного

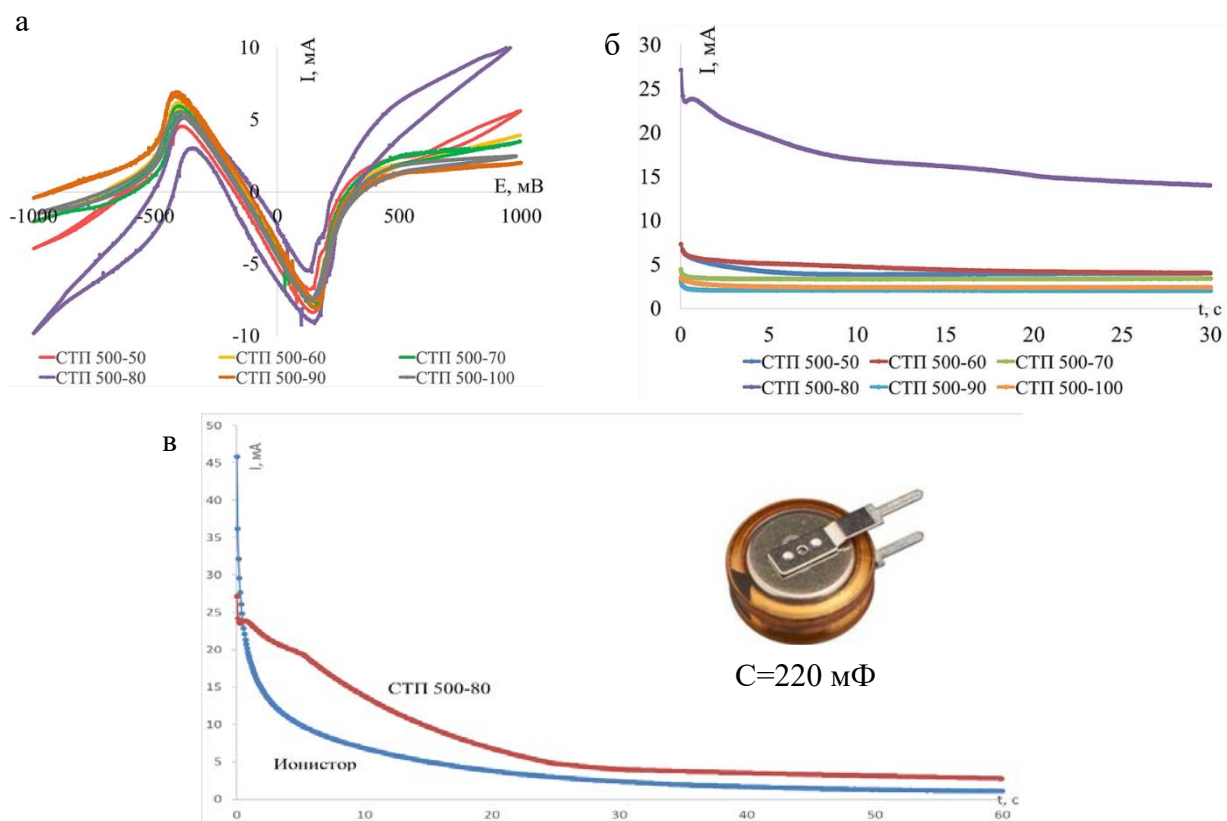


Рисунок 2 – а) Кривая ЦВА, б) хроноамперограммы заряда конденсаторов, изготовленных из материалов с разной концентрацией азота, в) сравнение хроноамперограмм ионистора и двойнослойного конденсатора на основе материала СТП 500-80

конденсатора на основе материала СТП 500-80 в течении 60 с. Емкость изготовленных конденсаторов измерялась с помощью измерителя емкости таблица 1.

Из рисунка 2 очевидно, что наилучшими характеристиками обладает конденсатор, изготовленный с применением материала с массовой долей пека 80 % в исходной смеси (с концентрацией азота 4,2 масс. %). Полученные образцы конденсаторов обладают высокой долей псевдоемкости.

Лучшие характеристики показал материал СТП 500-80, что соответствует экстремальной зависимости емкости от содержания азота в полученном материале. Немонотонную зависимость электрохимических свойств от концентрации азота можно объяснить низкой воспроизводимостью методики изготовления конденсаторов из-за множества влияющих факторов, к которым можно отнести: неполное пятно контакта двух электродов, различная пористость материала, тонина помола порошка для изготовления пасты и, соответственно, его удельная поверхность, герметичность упаковки и т.д. Дальнейшим развитием данной работы будет усовершенствование технологии изготовления конденсаторов, а также поиск промышленных партнеров для их производства.

Список литературы

1. Yuanfu D, Ye X., Kaixiang Z., Xiulei J. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors // Journal of Materials Chemistry A. - 2016. -№4. -P. 1144.
2. Li-Na Han, Xiao Wei, Qian-Cheng Zhu, Shu-Mao Xu, Kai-Xue Wang, Jie-Sheng Chen Nitrogen-doped carbon nets with micro/mesoporous structure as electrodes for high-performance supercapacitor // Journal of Materials Chemistry A. -2016. -№4. -P. 16698-16705.
3. Bai X., Yan S., Wang J., Wang L., Jiang W., Wu S., Sun C., Zhu Y. A simple and efficient strategy for the synthesis of a chemically tailored g-C₃N₄ material // J. Mater. Chem. A. - 2014. - №2. - P. 17521-17529.
4. Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine // Langmuir. - 2009. - №25. - P. 10397-10401.
5. Zhang G., Zhang J., Zhang M., Wang X. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts // J. Mater. Chem. - 2012. - №22. - P. 8083-8091.
6. Zhang Y., Liu J., Wu G., Chen W. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production // Nanoscale. - 2012. - №4. - P. 5300-5303.
7. Schuepfer D.B., Badaczewski F., Guerra-Castro J.M., Hofmann D.M., Heiliger C., Smarsly B., Klar P. J. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy // Carbon. - 2020. - №161. – P. 359-372.
8. Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G. Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine // Langmuir. -2009. -V25, №17. - P.10397–10401.
9. Singh B. K., Shaikh A., Dusane R. O., Parida S. Nanoporous gold–Nitrogen–doped carbon nano-onions all-solid-state micro-supercapacitor // Nano-Structures & Nano-Objects. - 2019. - V.17. - P. 239-247.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Co-Cr-B-Si

Э.Н. ЗАНАЕВА

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

E-mail: zanaeva@misis.ru

Основными системами сплавов для разработки и совершенствования свойств безредкоземельных магнитов являются системы Fe-Co-Cr [1] и Al-Ni-Co [2], в которых высокий уровень магнитотвердых свойств достигается вследствие спинодального распада при термической обработке [3]. Формирующаяся при распаде структура из двух фаз с сильно различными магнитными свойствами обеспечивает высокие показатели магнитной энергии после термической обработки этих сплавов. Предыдущее исследование использования аморфного состояния сплавов как прекурсора для формирования наноструктурированных безредкоземельных постоянных магнитов, является многообещающим [4]. Предполагается, что такой подход может значительно упростить термическую обработку для формирования магнитотвердого состояния в материалах, за счет сокращения времени изотермической выдержки при температурах распада, а также за счет устранения закалки из аустенитной области. Одним из примеров является кристаллизованный аморфный сплав $Fe_{67}Co_{9,4}Nd_{3,1}Dy_{0,5}B_{20}$ в виде стержня диаметром 0,5 мм, который обладает нанокompозитной структурой [5].

Целью работы является установление закономерностей формирования наноструктурного состояния для получения магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Fe-Co-Cr-B-Si при кристаллизации из аморфного состояния в магнитном поле и термической обработке. В качестве объектов исследования взяты сплавы системы Fe-Co-Cr-B-Si, в которых соотношение элементов металлов постоянно и соответствует кристаллическому сплаву X22K15ТФ, в котором содержание Fe-Cr-Co составляет 62,5-15,0-22,5 мас. % или 62-24-14 ат. %, дальнейшее увеличение суммарного содержания металлов изменяли за счет снижения содержания бора в составе сплава. В данной работе в качестве исходного взяли сплав, содержащий 18 ат. % В и 1 ат. % Si и 81 ат. % (Fe, Co, Cr), с дальнейшим увеличением суммарного содержания металлов до 85 ат. % с шагом 2 ат. %.

Объекты исследования получали в два этапа: на первом – в вакуумной дуговой печи Arc 200 с не расходуемым вольфрамовым электродом получали навески лигатур сплавов; далее – в машине для спиннигования DVX-II получали металлические ленты толщиной ~ 20 мкм. Структура образцов была исследована методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8 Advance в монокроматическом $Cu-K\alpha$ излучении. Характеристические температуры сплавов определяли по термограммам, полученным методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре Setaram Labsys в атмосфере аргона. Магнитные характеристики при комнатной температуре и при нагреве в магнитном поле измеряли на навесках лент методом вибрационной магнитометрии на магнитометре.

По данным рентгеновского фазового анализа, рисунок 1 (а), образцы металлических лент исследуемых сплавов характеризуются аморфной структурой. По результатам анализа термограмм сплавов, рисунок 1 (б), получено, что с увеличением содержания металлов в сплавах меняется механизм кристаллизации. При этом температура начала кристаллизации сплавов T_x снижается с уменьшением содержания бора. На термограммах отсутствует температурный интервал существования переохлажденной жидкости, так кристаллизация всех сплавов начинается из аморфной фазы. На графиках зависимости магнитного момента сплавов от температуры, рисунок 1 (в), присутствуют характерные изменения вследствие изменения фазового состава.

При комнатной температуре в закаленном состоянии все сплавы – парамагнитны, о чем свидетельствует прямо пропорциональная зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля. Парамагнитные свойства исследуемых сплавов в закаленном состоянии объясняются снижением точки Кюри ниже комнатной температуры, за счет высокого содержания в сплавах хрома и бора в составе сплавов. При нагреве в магнитном поле происходит поэтапное увеличение магнитного момента сплавов. В результате фазовых превращений в начале из аморфной фазы выделяется эвтектическая смесь $[\alpha + (\text{Fe,Cr})_3\text{B}]$, далее выделение из остаточной аморфной фазы борида $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$; в сплаве с 85 ат. % металлов, в свою очередь, наблюдается снижение магнитного момента при охлаждении в результате частичного прохождения полиморфного превращения из α в γ , которое характеризуется на термограммах эндотермической реакцией. Далее, установили влияния фазового состава на комплекс магнитных свойств сплавов по результатам измерений магнитных свойств сплавов после нагревов до различных температур и термообработки различной длительности. Получено, что в сплавах на основе системы Fe–Co–Cr, легированных Si и B, формирование наноразмерной эвтектической смеси твердого раствора с ОЦК решеткой и боридной фазы $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ (I-4) является причиной получения высококоэрцитивного состояния с удельной магнитной энергией 0,64–4,70 Дж/м³.

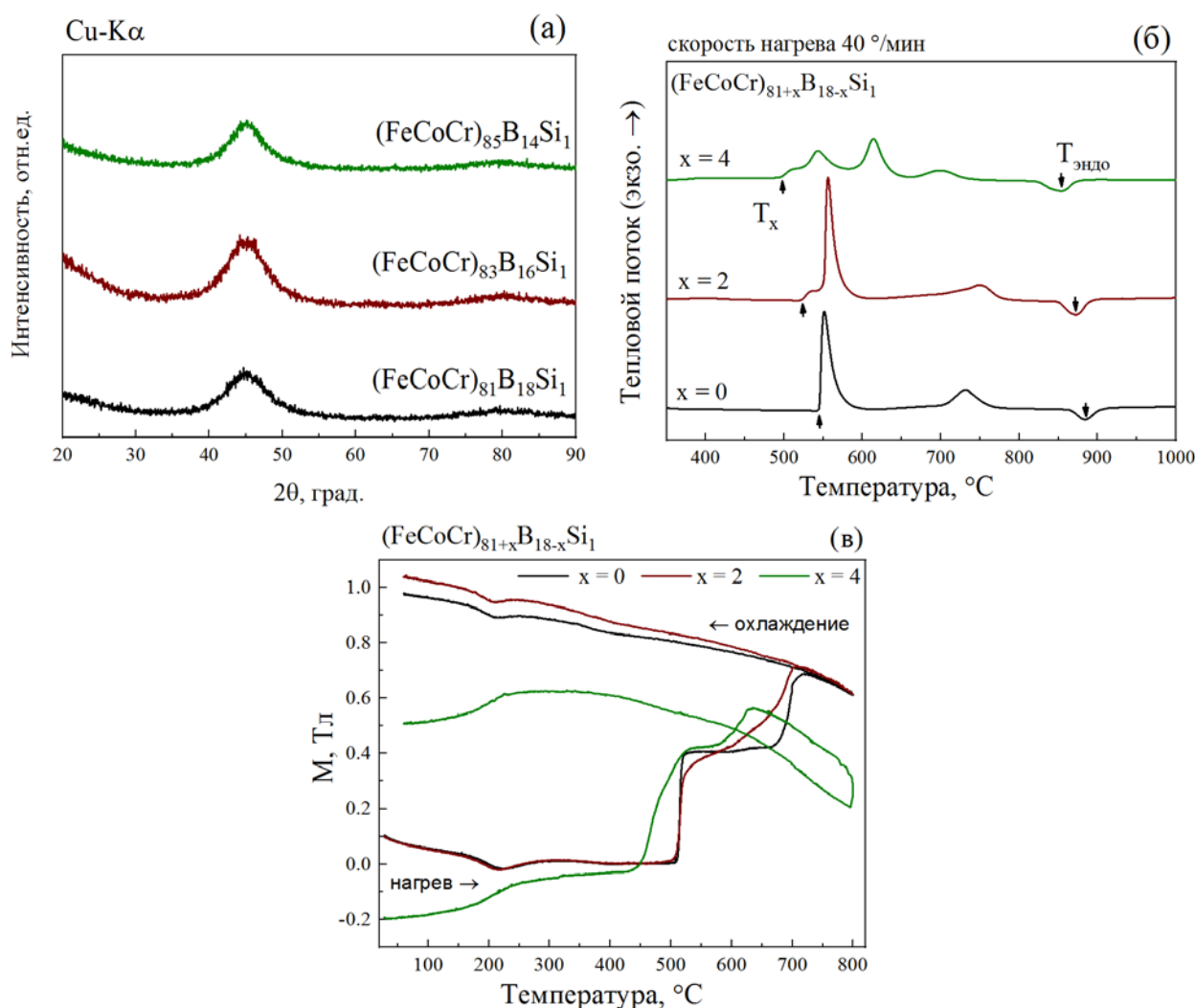


Рисунок 1 – (а) Дифрактограммы, (б) термограммы металлических лент исследуемых сплавов после закалки, (в) зависимости магнитного момента от температуры

Таким образом, методом быстрой закалки получены ленты сплавов системы Fe-Co-Cr-B-Si. Показано, что с увеличением содержания бора в составе механизм кристаллизации сплавов изменяется с первичной кристаллизации α -твердого раствора на эвтектический, в результате которого образуется наноразмерная смесь α -твердого раствора и высокотемпературная метастабильная фаза $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$, стабильная до температуры 750°C. Показаны различия в изменении магнитных моментов при кристаллизации по двум механизмам во время нагрева. Установлено, что наноразмерная эвтектическая смесь фаз $[\alpha + (\text{Fe,Cr})_3\text{B}]$ образующаяся в при кристаллизации является причиной получения высококоэрцитивного состояния в лентах из сплавов на основе системы Fe-Co-Cr, легированных Si и B.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00293, <https://rscf.ru/project/22-79-00293/>, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, г Москва).

Список литературы

1. Ushakova O.A. et al. Structure and magnetic properties of Fe-Cr-Co nanocrystalline alloys for permanent magnets // J. Alloys Compd. 2014. – Vol. 586. – P. S291–S293.
2. Mohapatra J. et al. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys // J. Alloys Compd. 2020. – Vol. 824. – P. 153874.
3. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A. Spinodal decomposition in ternary Fe-Cr-Co system // J. Alloys Compd. 2017. – Vol. 695. – P. 250–256.
4. Занаева Э. et al. Аморфные сплавы системы Fe-Co-Cr-B-Si для разработки наноструктурированных магнитотвердых материалов // Физика металлов и металловедение. 2023. – Vol. 124, № 6. – P. 453–459.
5. Zhang W., Inoue A. Bulk nanocomposite permanent magnets produced by crystallization of (Fe,Co)-(Nd,Dy)-B bulk glassy alloy // Appl. Phys. Lett. 2002.– Vol. 80, № 9. – P. 1610–1612.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ AlCoCrFeNi
НА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ**

Е.Е. КАМБАРОВ¹, Ж.Б. САГДОЛДИНА², Д.Б. БУЙТКЕНОВ²

¹Восточно-Казахстанский технический университет имени Даулета Серикбаева,

²Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова,

Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: yedilzhan@mail.ru

Нарастающая потребность в разработке различных конструкционных и функциональных металлических материалов постепенно привела к увеличению количества легирующих элементов в сплавах. Традиционные сплавы, такие как Al-сплавы, Fe-сплавы, Ti-сплавы, TiAl-сплавы, и FeAl-сплавы, основаны на одном или двух основных элементах, к которым добавляется небольшое количество других элементов для модификации. Для изменения микроструктуры и свойств чистого металлического основания в сплав добавляют небольшое количество других элементов. Однако, с появлением нового класса металлических сплавов, высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), которые представляют новые стратегии и расширяют диапазон традиционных сплавов для конструирования, они привлекают широкое внимание в последние годы. Благодаря своим превосходным механическим свойствам они привлекают широкое внимание в последнее время.

Целью настоящей работы является исследование механохимического синтеза порошков AlCoCrFeNi на высокоэнергетической шаровой мельнице (HEBM) в течение 2 часов при контролируемом температурном режиме 23 °С – 33 °С. Система AlCoCrFeNi является одной из наиболее широко исследованных систем ВЭС благодаря своим отличительным термомеханическим свойствам, таким как высокая прочность на сжатие и твердость [1-5].

В нашем исследовании в качестве исходных материалов использовались порошки Al, Co, Cr, Fe и Ni чистотой 99,7%, с размерами частиц 20-40 мкм, в эквимольных пропорциях. Механическое легирование порошков проводилось в высокоэнергетической шаровой мельнице Emax (Retsch, Германия) с водяным охлаждением в течение 2 часов при температурном режиме 23 °С – 33 °С. Ускорение шаров составляло 1500 об/мин. Отношение массы шаров к массе загруженного материала (порошка) было равно 10:1. Предварительно порошки были перемешаны при скорости вращения размольных стаканов с шарами 300 об/мин в течение 15 минут.

Рентгеновские дифракционные картины эквиатомного порошка AlCoCrFeNi до и после механического легирования представлены на рисунке 1. В исходном состоянии (перемешанный 15 минут) видны дифракционные линии соответствующие элементному составу порошка AlCoCrFeNi. По данным рентгенофазового анализа после 2 часового ВЭШМ образуются ОЦК и ГЦК фазы. Дифракционный пик Al при $2\theta = 38,46^\circ$ исчезает. В результате растворения Co и Ni друг в друге образуется фаза ГЦК. Согласно результатам работ [6-8] свыше 10 часового механического легирования при скорости 200–300 об/мин в системе AlCoCrFeNi преобладает фаза ОЦК. Также в работе [7] сообщается, что после 20 часовой обработки образуется фаза B2 и происходит полная аморфизация структуры при обработке 84 часа.

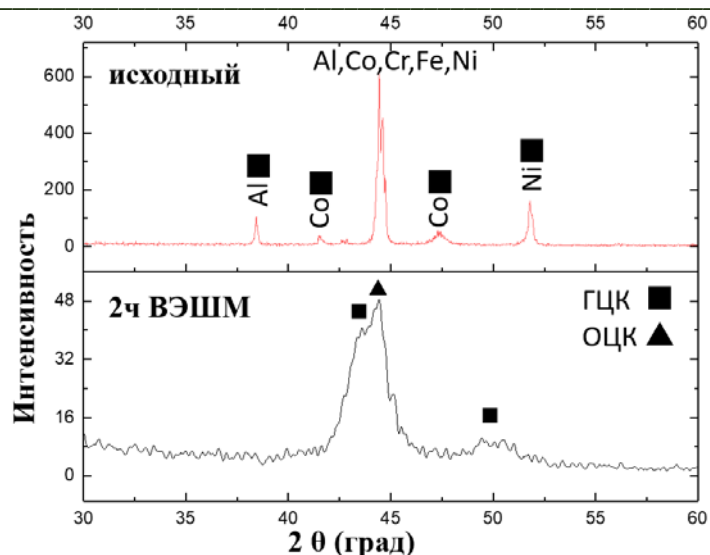


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошка AlCoCrFeNi до и после ВЭШМ

Химический состав порошка до и после ВЭШМ был проанализирован методом ЭДС картирования, рисунок 2. Результаты ЭДС картирования порошков AlCoCrFeNi после ВЭШМ показали однородное распределение элементов без макросегрегации, рисунок 3. Это свидетельствует о том, что исходные порошки полностью прореагировали друг с другом, и в процессе успешно синтезированы фазы ОЦК и ГЦК. Вероятно, в процессе механического легирования непрерывная деформация, разрушение и холодная сварка приводят к повышению диффузии элементов, что и обуславливает образование сплава ВЭС.

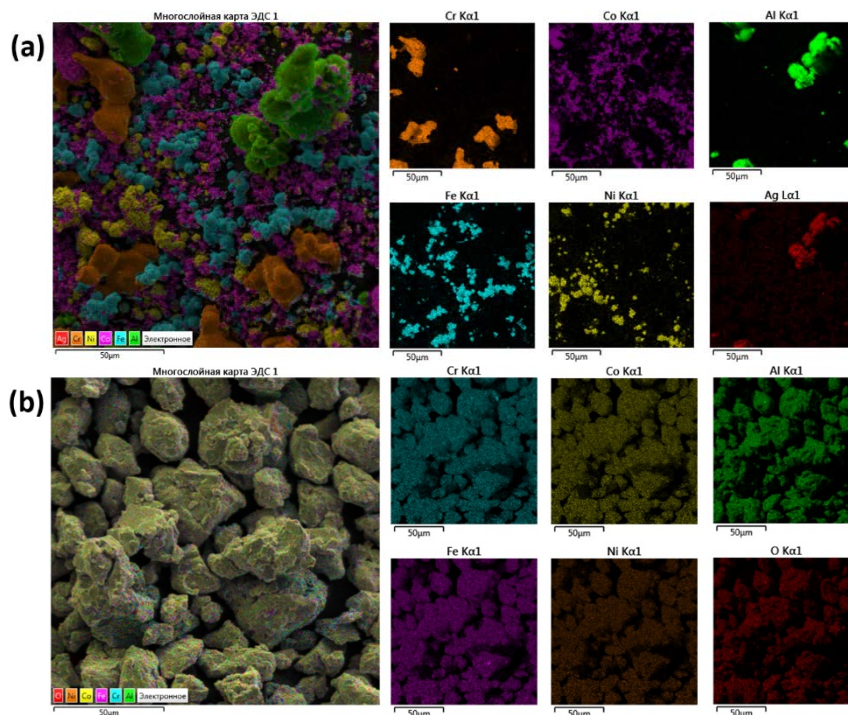


Рисунок 2 – Результаты элементного картирования порошков AlCoCrFeNi: а) перемешанное состояние; б) после ВЭШМ в течение 2 часа

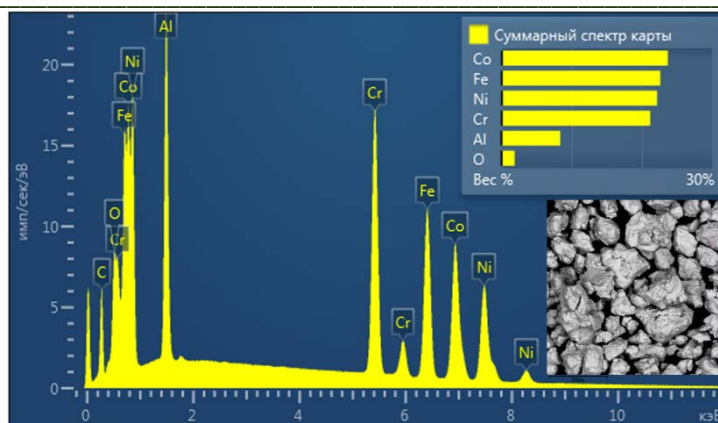


Рисунок 3 – Суммарный спектр ЭДС картирования порошка AlCoCrFeNi после ВЭШМ в течение времени 2 часа

Исследованы элементный, фазовый и гранулометрический состав порошков AlCoCrFeNi до и после механохимического синтеза на высокоэнергетической шаровой мельнице (ВЭШМ) в течение 2 часов при контролируемом температурном режиме 23 °С – 33 °С. Согласно результатам рентгенофазового анализа после механохимического синтеза образуется твердый раствор с ОЦК и ГЦК структурой. Образование интерметаллидных и оксидных соединений обнаружено не было. Результаты ЭДС картирования порошков AlCoCrFeNi после ВЭШМ показали однородное распределение элементов без макросегрегации.

Проведенное исследование является первым этапом разработки способа получения ВЭС системы AlCoCrFeNi, механоактивированных в высокоэнергетической шаровой мельнице Emax. Представленные в данной работе результаты свидетельствуют о возможности синтеза ВЭС системы AlCoCrFeNi за короткое время механохимического синтеза.

Список литературы

1. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. – 2017. – Т. 122. – С. 448-511.
2. Vaidya M. et al. Influence of sequence of elemental addition on phase evolution in nanocrystalline AlCoCrFeNi: Novel approach to alloy synthesis using mechanical alloying // *Materials & Design*. – 2017. – Т. 126. – С. 37-46.
3. Miracle D.B. et al. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications // *Entropy*. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 494-525.
4. Kumar A., Singh A., Suhane A. Mechanically alloyed high entropy alloys: existing challenges and opportunities // *Journal of materials research and technology*. – 2022. – Т. 17. – С. 2431-2456.
5. Tsai M.H. Physical properties of high entropy alloys // *Entropy*. – 2013. – Т. 15, № 12 – С. 5338-5345.
6. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in materials science* – 2001. – Т. 46, № 1-2. – С. 1-184.
7. Wei L. et al. Phase, microstructure and mechanical properties evaluation of AlCoCrFeNi high-entropy alloy during mechanical ball milling // *Intermetallics*. – 2021. – Т. 138. – С. 107310.
8. Zhao Y.L. et al. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy // *Acta Materialia*. – 2017. – Т. 138. – С. 72-82.

ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР MIL-101(CR)

Е.С. КАРПЕНКО, Н. КУРДЮМОВ

Томский политехнический университет

E-mail: esk37@tpu.ru

Растущее население мира и непрекращающееся стремление людей улучшить свой уровень жизни продолжают приводить к высокому спросу на энергию, а высокий спрос приводит к истощению энергетических ресурсов и загрязнению окружающей среды. Поиск экологически чистой, дешевой и более устойчивой энергии может решить эти глобальные энергетические проблемы. Водород является перспективным альтернативным энергоносителем, производство электроэнергии из водорода с использованием топливных элементов не вызывает локального загрязнения, поскольку единственным побочным продуктом является чистая вода. Еще одним преимуществом водорода является его высокая удельная плотность энергии. Он может обеспечить в три раза больше энергии, чем сгорание бензина на единицу массы [1]. Кроме того, водород можно извлекать из широкого круга веществ, таких как вода, нефть, газ, биотопливо, осадки сточных вод и т. д. [2]. Металлогидриды обладают огромным потенциалом для хранения водорода. Гидрид магния MgH_2 является один из наиболее многообещающих кандидатов из-за его высокой емкости хранения водорода, большого количества в месторождениях и низкой стоимости, но гидрид магния имеет высокую энергию активации десорбции, и чтобы извлечь водород необходимо приложить большую энергию. Для снижения этой энергии используется метод синтеза гидрида магния с металл-органическими каркасными структурами MIL-101, что позволяет уменьшить энергию активации десорбции водорода.

Были получены композиционные материалы на основе MgH_2 -5% MIL-101(Cr). Механический синтез композита MgH_2 -5% MIL-101(Cr) проводился в планетарной шаровой мельнице при параметрах: соотношение масс шаров к порошку – 20:1, продолжительность – 60 минут, частота вращения – 15 Гц.

Для композита MgH_2 -5% MIL-101(Cr) при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдается один широкий эндотермический пик, который соответствует выделению водорода, рисунок 1. Пиковая температура десорбции водорода из MgH_2 -5% MIL-101(Cr) при скорости нагрева 6 °С/мин составляет 304 °С, для гидрида магния она составила 446 °С.

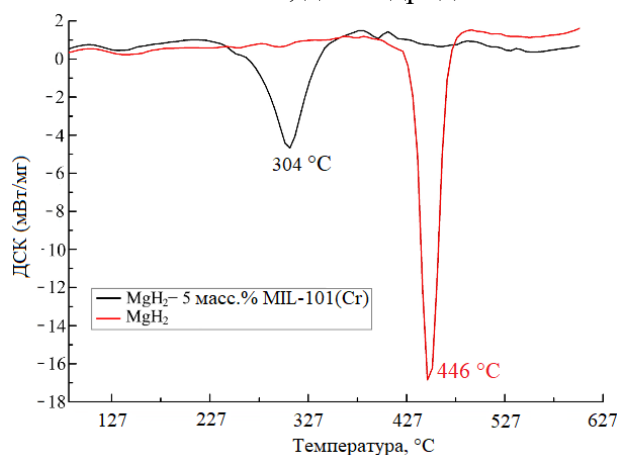


Рисунок 1 – ДСК, красный - гидрид магния; черный - композит MgH_2 -5% MIL-101(Cr)

Для оценки эффективности десорбции водорода из композита MgH_2 +MIL-101(Cr) была построена зависимость $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ от $\frac{1000}{T_p}$, (где β - скорость нагрева, T_p - температура пика выхода водорода) для чистого MgH_2 и композита MgH_2 -5% MIL-101(Cr). Энергия активации

десорбции водорода композита $MgH_2-5\%MIL-101(Cr)$ снизилась на 36 % по сравнению с MgH_2 и составляет (120 ± 2) кДж/моль, рисунок 2. Уменьшение энергии может быть связано с тем, что МОКС является прекурсором для осаждения атомов хрома на поверхности частиц магния, где может формироваться структура ядро-оболочка особой морфологии при механосинтезе композита.

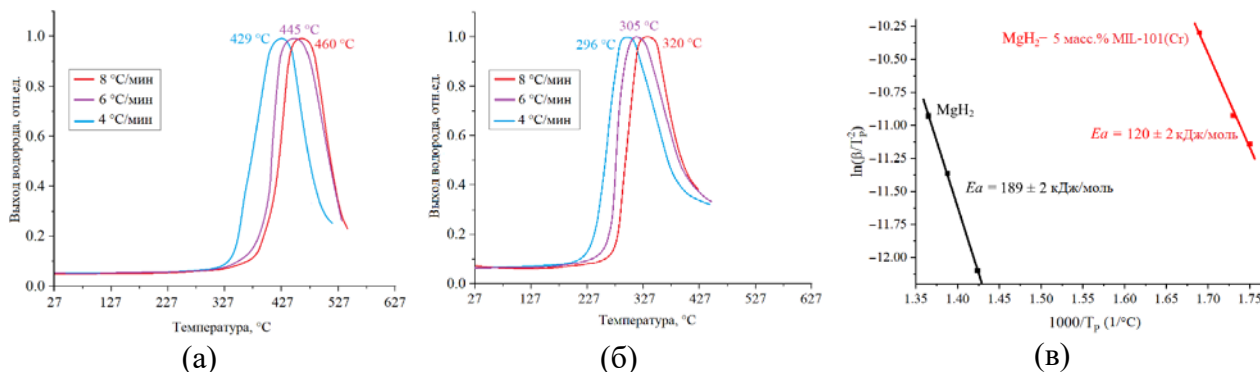


Рисунок 2 – Кривые сорбуции (а) MgH_2 , (б) $MgH_2-5\%MIL-101(Cr)$, (в) график зависимости $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1000/T_p$ для MgH_2 и $MgH_2-5\%MIL-101(Cr)$

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Nicoletti G. et al. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels //Energy Conversion and Management. – 2015. – Т. 89. – С. 205-213.
2. Revankar S.T. Nuclear hydrogen production //Storage and hybridization of nuclear energy. – Academic Press, 2019. – С. 49-117.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОРОШКА НИКЕЛЯ, ПРОИЗВЕДЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА, НА ТЕМПЕРАТУРУ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ

А. КЕНЖИЕВ, В.Н. КУДИЯРОВ

Томский политехнический университет

E-mail: aak265@tpu.ru

Одним из наиболее актуальных направлений в последнее время является разработка материала для эффективного, безопасного хранения и транспортировки водорода для его дальнейшего использования в качестве альтернативного топлива. Это, в первую очередь, связано непосредственно с его теплотой сгорания, а именно 141,9 МДж/кг [1–3]. Создание такого материала, который бы отвечал всем характеристикам эффективного хранения водорода, на данный момент является затруднительной задачей, так как такой материал в первую очередь должен отвечать требованиям приемлимой сорбционной емкости, достаточной кинетики сорбции и относительно низкой температурой десорбции водорода [4–5]. В связи с чем предлагается добавление различных катализаторов, позволяющих улучшить данные характеристики. Таким перспективным материалом служит никель, который позволяет значительно снизить температуру десорбции водорода для его дальнейшего использования [6].

Работа посвящена исследованию композита на основе гидрида магния с добавлением порошка никеля, произведенного методом электровзрыва проводника (ЭВП) (англ. EEW – Electrical Explosion of Wire).

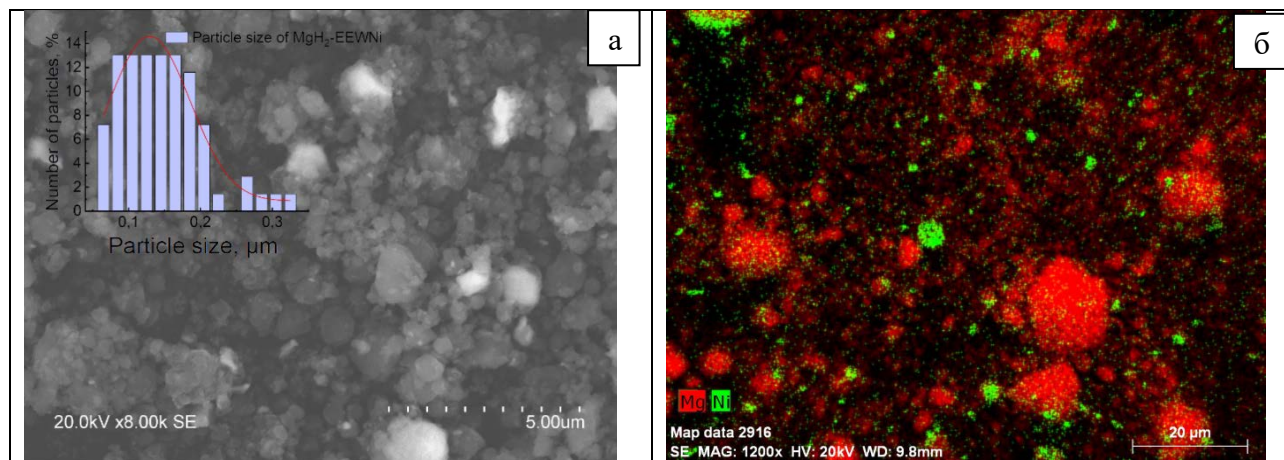


Рисунок 1 – СЭМ микрофотографии (а) и элементный состав (б)

Настоящее исследование показало, что измельчение гидрида магния с 20 масс % EEWNi улучшает характеристики сорбции и десорбции водорода из композита по сравнению с исходным MgH_2 . По результатам сканирующей электронной микроскопии продемонстрировано, что композит представляет собой частицы гидрида магния, на поверхности которых осаждены наночастицы никеля. Такая микроструктура композита может быть благоприятна для сорбции и десорбции водорода.

По результатам БЭТ-анализа площадь поверхности композита в 3,7 раза превышает для чистого MgH_2 , что свидетельствует о дополнительном совместном измельчении гидрида магния частицами порошка ЭВП-Ni. Десорбционные кривые показали, что добавление данного материала к гидриду магния позволило снизить температуру выхода водорода на 290 K в сравнении с чистым гидридом магния.

Содержание водорода в полученных порошках MgH_2 и MgH_2 -20 масс% ЭВП-Ni составило 7,2 масс% и 5,6 масс% соответственно. Согласно построенным графикам по методу Киссенджера, для композита наблюдается значительное снижение энергии активации сорбции и десорбции.

Это позволяет сделать вывод, что водород начинает выделяться при более низкой температуре в условиях эксплуатации.

Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что наночастицы EEWNi, локализованные на поверхности частиц MgH_2 при его совместном измельчении, обладают каталитическим эффектом, который проявляется в снижении энтальпии реакции сорбции/десорбции и уменьшением температуры выделения водорода из MgH_2 . Это указывает на синергетический эффект композита MgH_2 -20 масс. %EEWNi, который улучшает сорбционные и десорбционные свойства.

Предполагается, что снижение энергии активации диссоциации гидрида магния при добавлении порошка наноразмерного никеля может быть связано с тем, что осаждение наночастиц никеля на частицах гидрида магния снижает энергию связи водорода с магнием.

В данной работе предполагается, что образовалась микроструктура "ядро-оболочка", составленная в подобие агломератов, которая играет положительную роль в эффективности хранения водорода в магнии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

Список литературы

1. Zhang X., Liu Y., Ren Z., Zhang X., Hu J., Huang Z., Lu Y., Gao M., Pan H. Realizing 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides // *Energy & Environmental Science*. – 2021.– Vol. 14, N 4. P. 2302–2313.
2. Shelyapina M.G. Hydrogen Diffusion on, into and in Magnesium Probed by DFT: A Review // *Hydrogen*. – 2022. – Т. 3. – № 3. – С. 285-302.
3. Shelyapina, M.G. Metal hydrides for energy storage. In *Handbook of Ecomaterials*; Martínez, L., Kharissova, O., Kharisov, B., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 775–810, ISBN 978-331968255-6.
4. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Т. 110. – № 22. – С. 11020-11024.
5. Varin R.A. et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – Т. 432. – №. 1–2. – С. 217-231.

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО РУДНОГО КОНЦЕНТРАТА

А.И. КОКОРИНА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: aik48@tpu.ru

Физические свойства карбида вольфрама WC (высокая твердость, высокая температура плавления, высокие тепло- и электропроводность) перспективны в областях изготовления режущих инструментов и штампов, электронике, ядерной энергетике [1-2]. Помимо вышеперечисленного, для карбида вольфрама характерны коррозионная стойкость и стабильность в агрессивных средах. Установлено, что карбид вольфрама – перспективный носитель катализатора в реакциях получения водорода (например, электролиз) [3]. На данный момент, в большинстве лабораторных методов получения карбида вольфрама в качестве исходного реагента используют либо чистый вольфрам, либо триоксид вольфрама, но не вольфрамсодержащую руду. Промышленный способ синтеза карбида вольфрама из вольфрам содержащей руды характеризуется большим количеством стадий, затрачиваемых ресурсов и отходов [4]. В качестве решения поставленной проблемы предлагается электродуговой безвакуумный синтез, так как применение данного метода позволяет получить карбид вольфрама в одну из первых стадий [5].

Исходный материал – вольфрамовый рудный концентрат из Джидинского вольфрам-молибденового комбината, основные фазы: ферберит $FeWO_4$, гюбнерит $MnWO_4$, шеелит $CaWO_4$. Порошки перемалывали в вибрационной мельнице, подвергали магнитной сепарации и высушивали в атмосферной печи. Источник углерода – сибунит (сибирский углеродный носитель). Исходные реагенты смешивали при соотношении масс сибунита и обработанной руды в различных соотношениях. Затем полученную смесь закладывали в графитовый тигель (катод). Анод был выполнен в форме цилиндрического стержня. Инициирование дугового разряда происходило при приближении анода к катоду. В рассматриваемой системе возможно реализовать электродуговой синтез без применения вакуумного оборудования в силу интенсивного выделения угарного и углекислого газов, которые экранируют реакционный объем от кислорода воздуха. По данным осциллографа были определены ток разрядного контура и напряжение дугового разряда. Синтез проводили в течение 45 с при токе разрядного контура 220 А, так как данные параметры обеспечивают ввод наибольшей энергии в систему. В результате рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием базы данных PDF4+ было установлено, что наибольшая доля карбида вольфрама была достигнута при соотношении масс сибунита и руды, равном 0,24. Затем были проведены серия экспериментов, в котором изменяли время синтеза ($I = 220 \text{ А}$) и ток разрядного контура ($t = 45 \text{ с}$) при соотношении масс сибунита и обработанной руды, определенном выше. Таким образом, были установлены параметры синтеза, при которых доля карбида вольфрама максимальна, а доля шеелита и гюбнерита близка к нулю.

По данным качественного рентгенофазового анализа образца с наибольшей долей карбида вольфрама, рисунок 1, было установлено, что полученный образец содержит карбиды вольфрама WC и W_2C (гексагональная фаза), а также графит, что характерно для электродугового синтеза в данной системе.

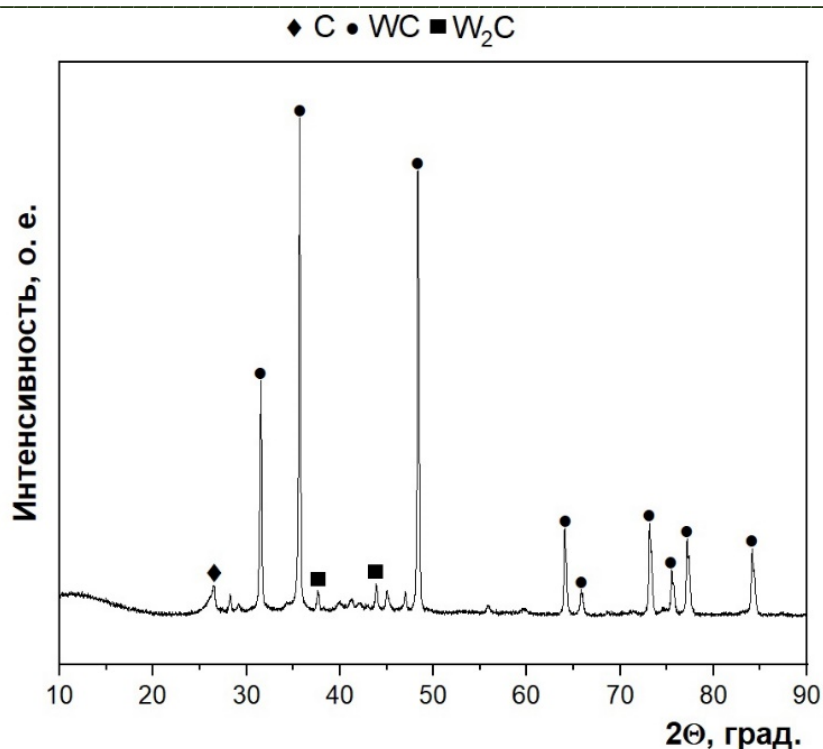


Рисунок 1 – Картина рентгеновской дифракции образца с наибольшей долей карбида вольфрама

Методом коррундовых чисел были определены массовые доли содержащихся в продукте синтеза фаз: 47,27 вес. % WC, 42,34 вес. % C и 10,31 вес. % W₂C.

Также была проведена сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным анализом на базе микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой OXFORD X-Max, рисунок 2.

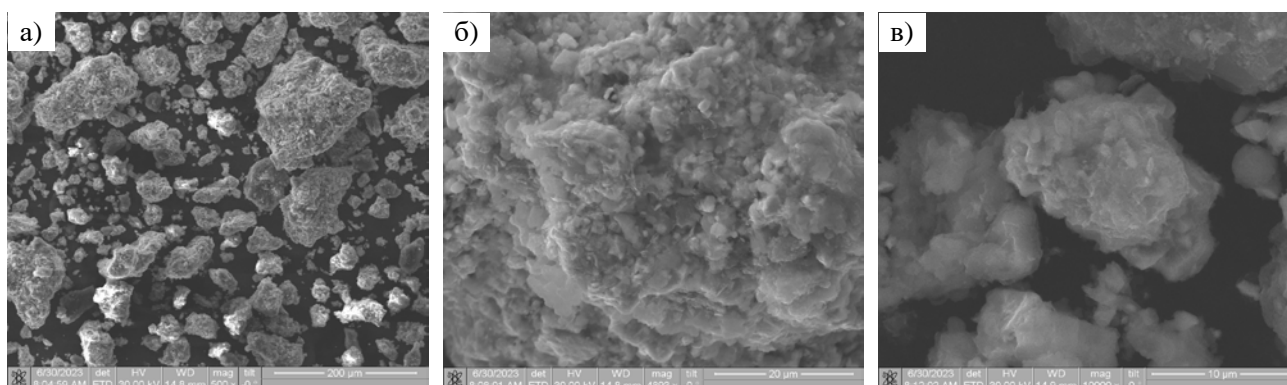


Рисунок 2 – Снимки сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза, полученные методом дифракции отраженных электронов (EBSD) при различном увеличении: а) x500; б) x5000; в) x10000

Установлено, что основную массу продукта синтеза составляют агломераты размерами до 150 мкм. В составе агломератов идентифицируются более мелкие частицы. При этом наблюдаются аморфные образования. Было установлено наличие углеродных структур и частиц карбида вольфрама, встроенных в углеродную матрицу. По данным энергодисперсионного анализа в составе продукта синтеза доминируют вольфрам

(66,6 вес. %) и углерод (16,1 вес. %). Данные просвечивающей электронной микроскопии, рисунок 3, свидетельствуют о наличии карбида вольфрама в наноразмерной фазе.

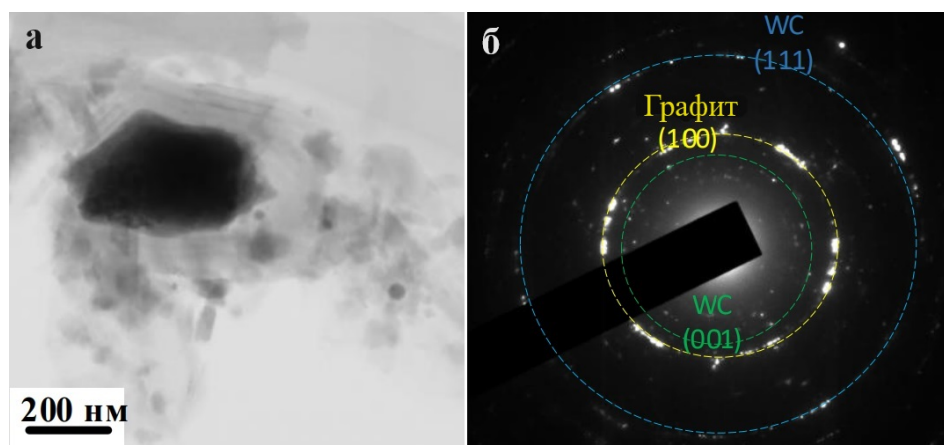


Рисунок 3 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а) светлопольное изображение кристалла карбида вольфрама; б) SAED - изображение

Методом БЭТ было установлено, что удельная площадь поверхности продукта синтеза составляет 6,34 м²/г, что в два раза выше, чем у коммерческого карбида вольфрама. Полученный материал мезопористый. Также было проведено исследование электрокаталитических свойств полученного порошка.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности синтеза частиц кристаллических фаз карбида вольфрама в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде из вольфрамового рудного концентрата. В сравнении с традиционными методами разрабатываемый метод не требует добавления дополнительных веществ к исходным материалам, не требует длительной выдержки материала при высоких температурах. В отличие от прямого аналога – электродугового метода в защитной газовой среде – рассматриваемый метод не требует расхода инертного газа.

Работа выполнена при поддержке программы Государственного задания ВУЗам (проект № FSWW-2022-0018).

Список литературы

1. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide / Н. Tripathy, С. Sudha, V. Thomas Paul, R. Thirumurugesan [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – V. 104. – P. 105804. Uhlmann E. Application of Additive Manufactured Tungsten Carbide Tool Electrodes in EDM // Procedia CIRP. – 2018. – V. 68 – P. 86–90.
2. Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application - A comprehensive review / U. Sohail, E. Pervaiz, M. Ali, R. Khosa [et al.] // FlatChem. – 2022. – V. 35. – № 100404.
3. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability / L. Shen, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen // Minerals Engineering. – 2019. – V. 142. – №. 105934.
4. Toward Greener Synthesis of WC Powders for Cemented Tungsten Carbides Manufacturing / R. Polini, A. Marcucci, C. D'Ottavi, P. Nunziante [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol. 9. – P. 8458 – 8466.
5. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge / A.Y. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2020. – V. 93. – №. 105343.

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТОНКОЗЕРЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ $Al_2O_3-RE^{3+}:YAG$ ($RE=Ce; Ce/Gd$)

А.А. ВОРНОВСКИХ, О.О. ШИЧАЛИН, А.П. ЗАВЬЯЛОВ, Д.Ю. КОСЬЯНОВ

Дальневосточный федеральный университет

E-mail: Kosianov.diu@dvfu.ru

Наиболее успешной архитектурой для твердотельной светотехники при получении белого света различных оттенков являются белые светодиоды (СД), ставшие сегодня важнейшими устройствами многих систем освещения. Типичный метод получения белого света – комбинирование коммерчески-доступных синих СД с желтыми конверсионными фотолюминофорами, ведущим из которых выступает иттрий-алюминиевый гранат, легированный ионами церия $Ce:YAG$, в форме порошка с органическими связующими [1].

В качестве привлекательных источников возбуждения будущих поколений предлагаются синие лазерные диоды (ЛД): комбинирование на их основе ставит целью достижение высокой эффективности и качества белого света, что объясняется линейным возрастанием внешней квантовой эффективности ЛД от рабочего тока [2]. При этом, одно из базовых конструктивных требований в контексте разработки долговечного и сверхъяркого ЛД освещения заключается в необходимости применения люминофоров, выдерживающих высокие мощности возбуждения и, как следствие, тепловое воздействие от диодных чипов.

Для преодоления проблем с термической стабильностью, исследовано множество новых форм $Ce:YAG$: люминофоры в стекле, прозрачные керамики и монокристаллы, стеклокерамики, композитные керамики и эвтектики. В роли идеального преобразователя цвета для сверхъярких источников рассматриваются композитные керамики $Al_2O_3-Ce:YAG$ на основе функциональной и термостабильной фаз [3]. Хорошее химическое сродство между компонентами YAG и Al_2O_3 не приводит к несовершенному механическому контакту или межфазному разделению, наличию тепловых барьеров на межфазных границах. Поэтому, при плотности композита близкой к теоретической, измеренное значение его теплопроводности сопоставимо с расчетным в соответствии с теоретической моделью Максвелла–Гарнетта. Введение некоторого количества термостабильной фазы, с отличным от матричной, показателем преломления также может эффективно увеличить путь распространения входящего синего света, улучшая его поглощение и извлечение желтого света (световую отдачу). Дополнительно, возможность вариации доминирующей длины волны фотолюминесценции (ФЛ) путем со-легирования $Ce:YAG$ ионами лантаноидов в широком диапазоне концентраций (в частности, Gd^{3+}) позволяет достичь оптимального баланса между высокими показателями светоотдачи (LE) и индекса цветопередачи (CRI) при подходящих значениях коррелированной цветовой температуры (CCT).

Ключевое внимание в рамках керамических технологий уделяется поиску наиболее эффективного и практичного способа управления рассеянием света в создаваемых композитах с учетом их физико-механических, тепловых и люминесцентных свойств. В частности, переход от грубо- (метод вакуумного спекания, ВС) к тонкодисперсной зеренной структуре (метод искрового плазменного спекания, ИПС) предполагает возможность улучшения физико-механических свойств композитов (стойкость к термическому удару, твердость, вязкость разрушения, пластичность и т.д.). Вместе с тем, для ультрадисперсной структуры (нанокомпозитов) имеет место обратный эффект – существенный спад теплопроводности ввиду наличия многочисленных нанограниц, индуцирующих сильное рассеяние фононов. Очевидно, разработка физико-технических основ и создание керамических люминофоров $Al_2O_3-RE^{3+}:YAG$ ($RE=Ce; Ce/Gd$) с заданной микроструктурой и люминесцентными свойствами требует как глубоких фундаментальных исследований в области материаловедения твердых растворов со структурой граната, так и направленного инжиниринга композитных керамик в целом.

В работе представлены результаты по получению тонкозеренных композитных керамик $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}^{3+}\text{:YAG}$ ($\text{RE}=\text{Ce}; \text{Ce/Gd}$) методом реакционного ИПС с использованием коммерчески доступных порошков оксидов в качестве исходных материалов. Получены серии композитных керамик (фаза Al_2O_3 – 11.5 вес.%, молярное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ – 0.75) с содержанием ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} – 0.1 и 25 ат.%; спекающих добавок MgO и ТЭОС – 0.08 и 0.8 вес. %. Всесторонне исследовано влияние ключевых параметров спекания (температура ИПС 1350-1450°C и время изотермической выдержки 15-30 мин, внешнее давление 30-90 МПа) на особенности уплотнения, структурно-фазовое состояние и фотолюминесцентные свойства композитов. Выявлены различия в фазообразовании и уплотнении между Ce- и Ce/Gd-легированными системами.

Определено, что синтез керамических твёрдых растворов Ce:YAG и Ce:(Y,Gd)AG завершается при 1400 и 1450 °C, соответственно ($t = 15$ мин, $P = 30$ МПа). При этом, повышение температуры ИПС от 1425 до 1450 °C сопровождалось интенсивной рекристаллизацией зерен составных фаз (2.5–3.3-кратный рост), возникающей при близости систем к плавлению – в данном случае, к эвтектическому плавлению в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$. На двумерных дифрактограммах образцов “1450 °C” обеих серий фиксировались множественные яркие пики на кольцах, соответствующих YAG и Al_2O_3 (корунд). Подплавления преимущественно наблюдались у зерен фазы Al_2O_3 ввиду ее более низкой температуры спекания.

Зафиксированы различия в степени активизации диффузии, пластической деформации и вязкого течения между Ce- и Ce/Gd-легированной системами, проявляющиеся в отклонении на 50 °C начала активного уплотнения и различных траекториях достижения механического и теплового равновесия (на начальном этапе изотермической выдержки). Эксперименты по оптимизации продолжительности выдержки при оптимальной температуре спекания 1425 °C показали, что превышение верхней временной границы (30 мин) приводит к активизации процессов рекристаллизации, не сопровождающихся дальнейшим уплотнением керамик.

Корунд–гранат бифазные композиты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:(Y,Gd)AG}$ с единичными фазами соответствующих твёрдых растворов успешно синтезированы при 1425 °C/30 мин/30–60 МПа, показан рост кристалличности составных фаз в данном интервале величин давлений. Подход реакционного ИПС, в сравнении с ВС, позволил снизить температуру спекания на 340 °C при сокращении общей продолжительности консолидации до 20 раз. Применение более высоких давлений ИПС негативно отражалось на структурно-фазовой стабильности фаз типа YAG. Фиксировалось искажение кристаллической решетки граната (для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$) либо наличие нескольких ее вариаций (для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:(Y,Gd)AG}$). Так, для Ce:(Y,Gd)AG в “90 МПа” образце выделено по крайней мере 3 основные компоненты рефлекса [10 0 4] с пиками при 86.54°, 86.93°, 87.10° и их относительными долями 6%, 49%, 45%, соответственно.

Увеличение внешнего давления от 30 до 90 МПа ($T = 1425$ °C, $t = 30$ мин) сопровождалось ингибированием роста зерен оксида алюминия в 2 раза и граната в 2.5-5 раз, меньшая дисперсия по размерам соответствовала системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ (соотношение размеров гранат/корунд стремилось к 1). Образцам “90 МПа” характерны зерна размером ~1 мкм и меньше. При этом, наблюдалось уменьшение относительной плотности $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:(Y,Gd)AG}$ в интервалах ~100-99.1 % и 99.1-97.2 %. Общее пропускание композитов при $\lambda=800$ нм снижалось в интервалах ~25-14 % и ~19-9 % (для образцов толщиной 1 мм). Наряду с локальными микровспучиваниями, в образцах “90 МПа” выявлены как внутри-, так и межзерновые и трансзерновые разрывы. Т.е., влияние разуплотняющих механизмов на стадии пост-отжига имело критический характер при использовании давления ИПС > 60 МПа. Это объясняется формированием газообразного CO/CO_2 высокого давления при выжигании C-содержащих частиц кислородом воздуха, диффундирующим в материал, и последующей деформацией материала ввиду стабилизации внешнего и внутреннего давлений.

Характеристические времена затухания ФЛ для Ce- и Ce/Gd-люминофоров варьировались в диапазонах 63.7-62.1 и 63.8-62.6 нс. Зависимости внешней квантовой эффективности (η (EQE)) имели выраженный нисходящий тренд, максимальные значения получены на образцах “30 МПа” – 80.7 и 72 % (соответствовали таковым для коммерческих Ce:YAG [4]).

Светотехнические характеристики ИПС-композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}^{3+}\text{:YAG}$ (RE=Ce; Ce/Gd) исследованы при совмещении с синими ЛД в режиме отражения, для которого одну из ключевых ролей играет надлежащая рассеивающая способность люминофора. При возбуждении с плотностью входящей мощности $1 \text{ Вт}\cdot\text{мм}^{-2}$ максимальные значения LE (ССТ) $264 \text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ (5596 К) и $225 \text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ (5374 К) получены на Ce- и Ce/Gd-легированных образцах “30 МПа” толщиной 1 мм, соответственно. Лазерно-индуцированное насыщение люминесценции не наблюдалось до значений плотности мощности $\sim 18 \text{ Вт}\cdot\text{мм}^{-2}$ (3210 лм) и $\sim 6\text{--}8 \text{ Вт}\cdot\text{мм}^{-2}$ (1290 лм), соответственно, рисунок 1. Принимая во внимание заявленные микроструктурные и фотолюминесцентные свойства, а также простоту синтеза, тонкодисперсные композиты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$ являются многообещающими кандидатами в качестве термостойких преобразователей цвета для высокоомощного лазерного освещения.

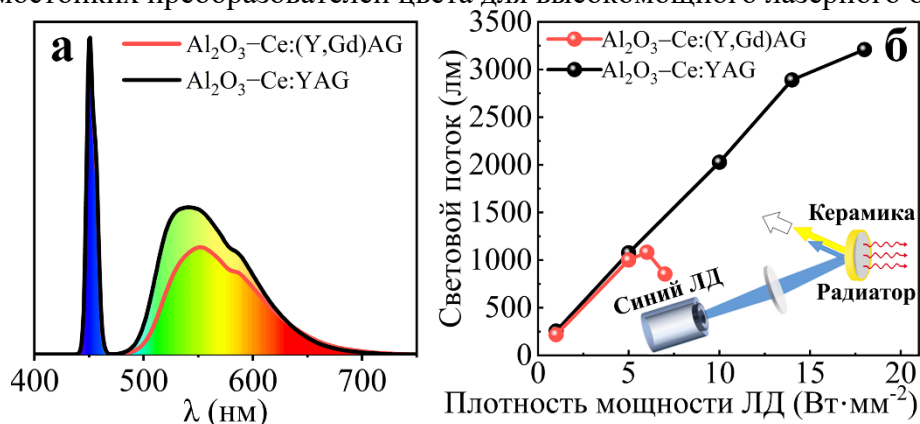


Рисунок 1 - Спектральные характеристики (а) и зависимости светового потока LF от плотности мощности накачки синим ЛД (б) ИПС-образцов “30 МПа” толщиной 1 мм (вставка –общая схема белого ЛД на основе керамического люминофора)

Список литературы

1. Liu X., Zhou H., Hu Z., et al. Transparent Ce:GdYAG ceramic color converters for high-brightness white LEDs and LDs // *Optical Materials*. – 2019. – V. 88. – P. 97–102.
2. Wierer J.J., Tsao J.Y., Sizov D.S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting // *Laser & Photonics Reviews*. – 2013. – V. 7. – P. 963–993.
3. Li S., Zhu Q., Tang D., et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – V. 4. – P. 8648–8654.
4. Cozzan C., Lheureux G., O’Dea N., et al. Stable, heat-conducting phosphor composites for high-power laser lighting // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – P. 5673–5681.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 20-73-10242). Косьянов Д.Ю. благодарен Совету по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия № СП-3221.2022.1) за финансовую поддержку исследований по развитию методов получения передовых керамических материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНОЙ И ТРОЙНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА ЦИРКОНИЯ

Е.Д. КУЗЬМЕНКО, С.В. МАТРЕНИН
Томский политехнический университет
E-mail: edk10@tpu.ru

Керамика на основе карбида и нитрида циркония отличается высокой температурой плавления, твердостью, износостойкостью и стойкостью к агрессивным химическим средам. Это делает материалы на основе данных соединений перспективными для использования в качестве термостойких и инструментальных материалов [1, 2].

В работе исследованы керамики, полученные из карбида и нитрида циркония, а также двойные керамики, полученные путем смешивания исходных соединений, и тройная керамика с введением диоксида циркония. Смешивание шихт производилось мокрым способом в течение 10 минут. Спекание исследуемых образцов производилось методом горячего прессования при температуре 2000 °С, давлении 30 МПа.

Были исследованы микроструктуры поверхностей образцов. Микрофотография поверхности образца керамики состава 33%ZrC-33%ZrN-33%ZrO₂, показана на рисунках 1, 2.

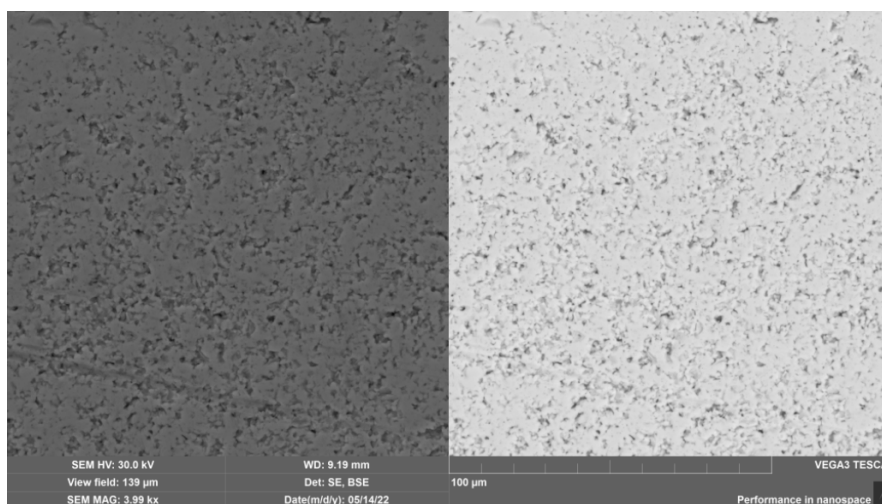


Рисунок 1 – Изображение поверхности образца 33%ZrC-33%ZrN-33%ZrO₂ при увеличении 2000х

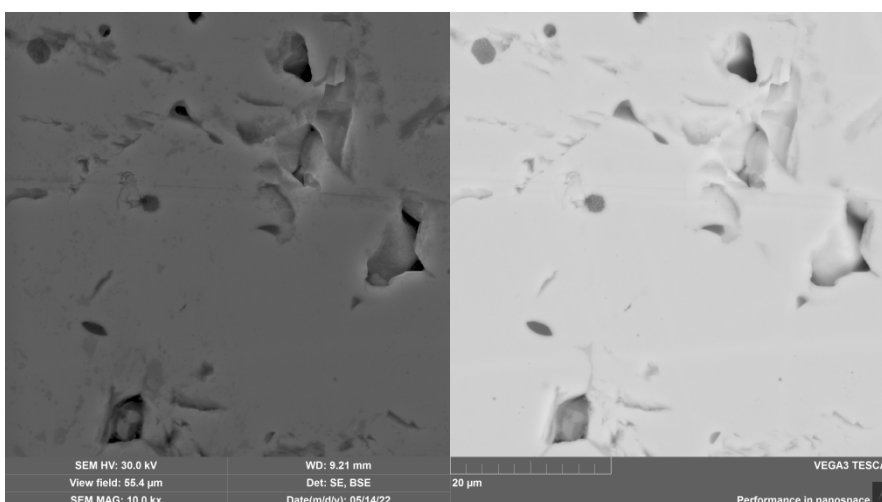


Рисунок 2 – Изображение поверхности образца 33%ZrC-33%ZrN-33%ZrO₂ при увеличении 5000х

Секция 2. Функциональные материалы

Полученная керамика обладает малой пористостью и является инструментальной керамикой.

Были изучены механические свойства данного образца при помощи установки Nano Indenter G 200 и построен график проведения испытания для рассматриваемого образца, как показано на рисунке 3. В серии испытаний твердость по Мартенсу для рассматриваемой керамики составила 27775 МПа. Модуль упругости составил 706 ГПа.

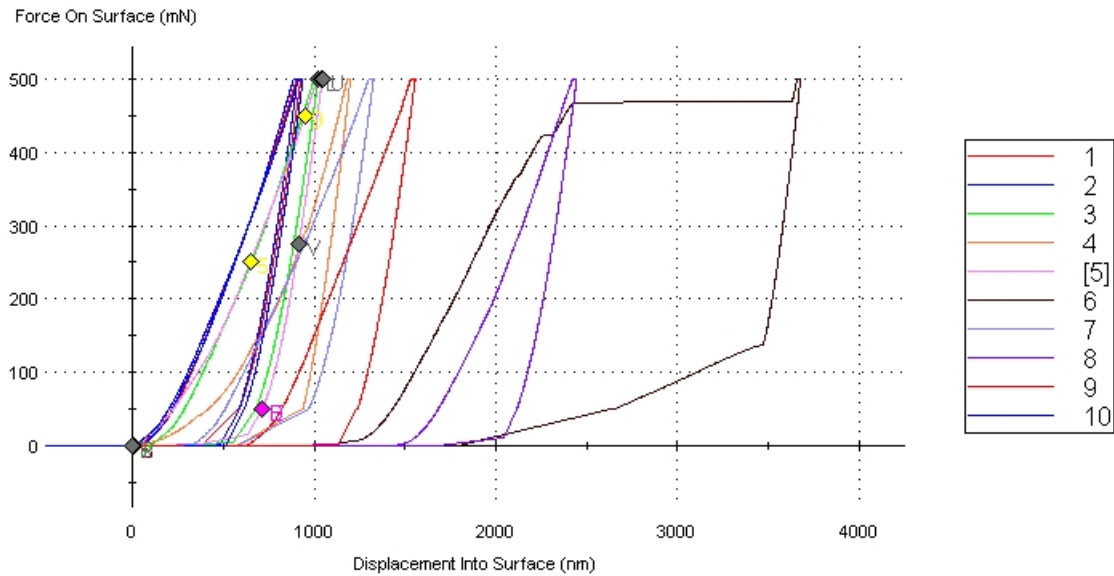


Рисунок 3 – График проведения испытания образца 50%ZrC-50%ZrN

В ходе исследования были получены изображения микроструктуры для керамики состава 50%ZrC-50%ZrN, как показано на рисунках 4, 5.

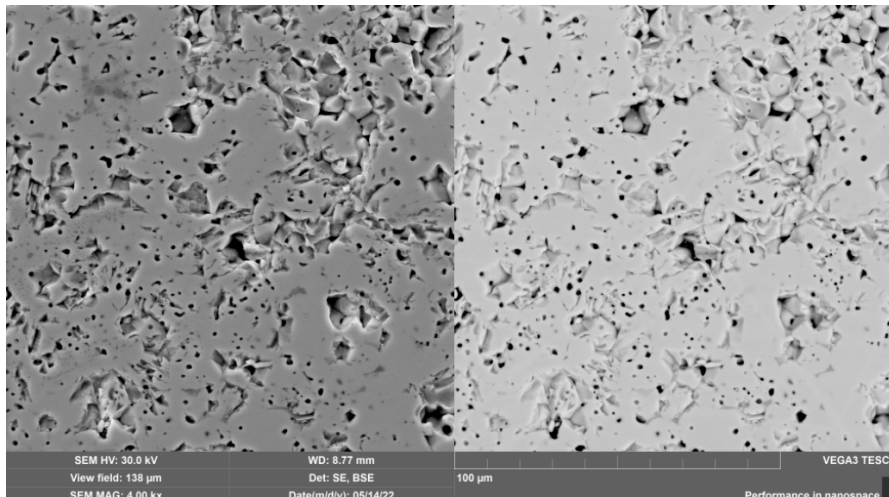


Рисунок 4 – Изображение поверхности образца 50%ZrC-50%ZrN при увеличении 2000x

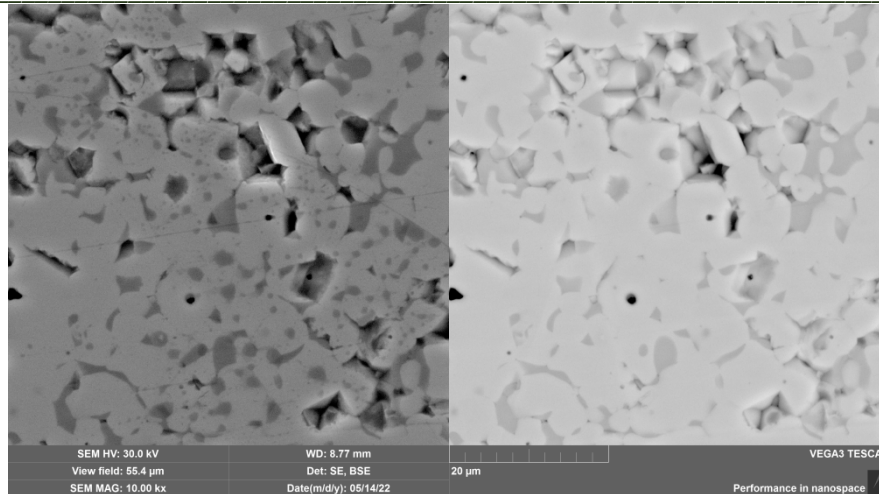


Рисунок 5 – Изображение поверхности образца 50%ZrC-50%ZrN при увеличении 5000х

Полученная керамика обладает высокой пористостью и относится к классу термостойких керамик. Были изучены механические свойства данного образца при помощи установки Nano Indenter G 200 и построены графики проведения испытания для рассматриваемого образца, как показано на рисунке 6. В серии испытаний твердость по Мартенсу для рассматриваемой керамики составила 2296,3 МПа. Модуль упругости составил 504 ГПа.

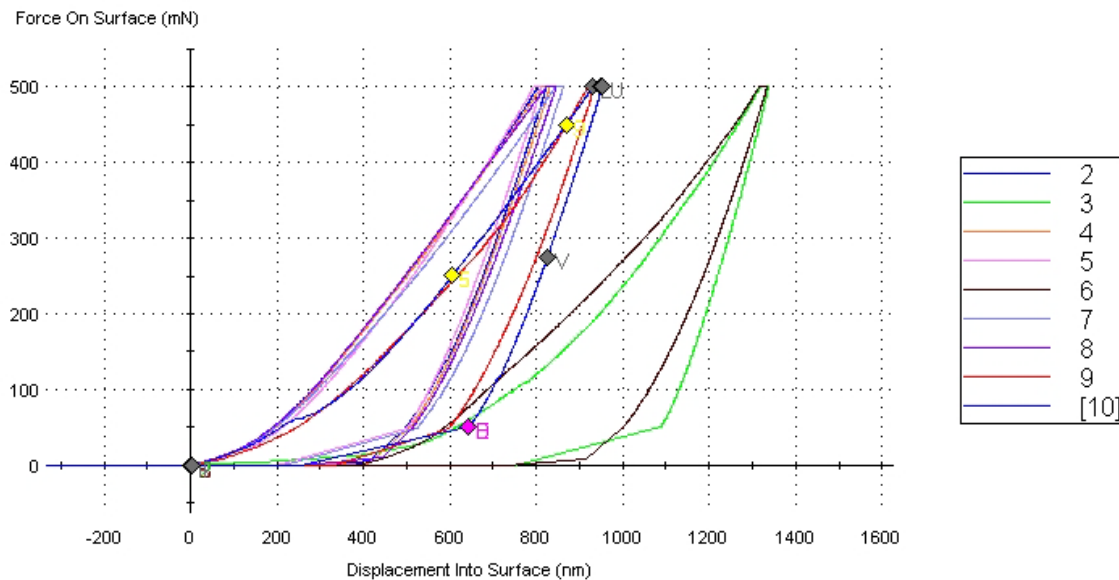


Рисунок 6 – График проведения испытания образца 33%ZrC-33%ZrN-33%ZrO₂

Таким образом, тройная керамика с введением диоксида циркония обладает структурой с меньшей пористостью по сравнению с образцом двойной керамики и имеет большую твердость и модуль упругости.

Список литературы

1. Harrison R.W. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review // *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.

КАМФОРСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ ШИФФА КАК ИНДУКТОР СПИРАЛЬНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

А.А. КУЗЬМИНА, В.А. БУРМИСТРОВ, И.В. НОВИКОВ, В.В. АЛЕКСАНДРИЙСКИЙ

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: a.ukhova@yandex.ru

Целью работы являлось изучение индукции спиральных фаз в ЖК-смесьх на основе цианобифенилов (СВ-2) и камфоролиденфениламина (КЛФА) с помощью метода поляризационной микроскопии.

Были зафиксированы температуры фазовых переходов и шаг спирали ЖК-смесей. Измерены значения шага спирали, рассчитана эффективность хиральной индукции (chemical twisting power (НТР)). Проведено сравнение влияния камфорасодержащих-хиральных легирующих добавок различной структуры на мезоморфные, оптические и диэлектрические свойства СВ-2. Диэлькометрически получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости в хиральной нематической и изотропножидкой фазах. При исследовании, методом термомикроскопии, текстур мезофаз образующихся в смесьх СВ-2 с допантом наблюдалось образование текстур «отпечатков пальцев». Данный факт свидетельствует об индуцировании данным соединением хиральных нематических фаз. Проведено сравнение влияния камфорасодержащих-хиральных легирующих добавок различной структуры на мезоморфные свойства СВ-2.

Жидкокристаллическая смесь СВ-2 (50 % $n = 5$; 50 % $n = 7$) проявляет нематическую фазу в довольно широком температурном интервале ($22,0 \div 71,5$ °С) и имеет сравнительно высокую положительную диэлектрическую анизотропию ($\Delta\epsilon = +13,4$ при 25 °С). Для исследуемого допанта было измерено удельное оптическое вращение, которое составило $[\alpha]^{25} = -11,10$.

Важной исходной характеристикой влияния немезоморфной добавки на жидкокристаллические свойства является степень дестабилизации мезофазы, оцениваемая по наклону зависимости температуры просветления. В таблице 1 и на рисунке 1 представлены зависимости температур просветления (T/T_{N-1}) ЖК-композиций на основе СВ-2 от мольной доли допанта из данных рефрактометрии и термомикроскопии.

Таблица 1-Температуры фазовых переходов N-I в смесьх СВ-2 с КЛФА

Конц. %	М. доля	Т°С	T/T_{N-1} (ЖК-2)
0	0	71,5	1
3,259	0,039	59,5	0,965
4,606	0,055	55,3	0,953
7,458	0,089	47,0	0,928
11,622	0,137	36,2	0,897

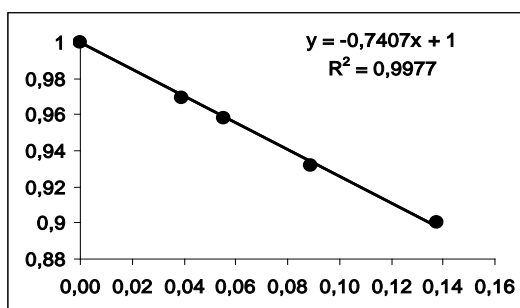


Рисунок 1 – Зависимость T/T_{N-1} от мольной доли допанта в смесьх СВ-2 с КЛФА: где T_{N-1} - температура просветления СВ-2

Анализ наклона прямой рассчитанной по этим данным, указывает на дестабилизирующее воздействие допанта на мезофазу жидкокристаллической смеси СВ-2, снижая температуру просветления мезофазы ЖК до $36,2^{\circ}\text{C}$ при концентрации немезогена 11,622 %.

При исследовании, методом термомикроскопии, текстур мезофаз, образующихся в смесях СВ-2 с КЛФА, для некоторых концентраций наблюдалось образование текстур «отпечатков пальцев», рисунок 2, что свидетельствует об индуцировании данным допантом хиральных нематических фаз.

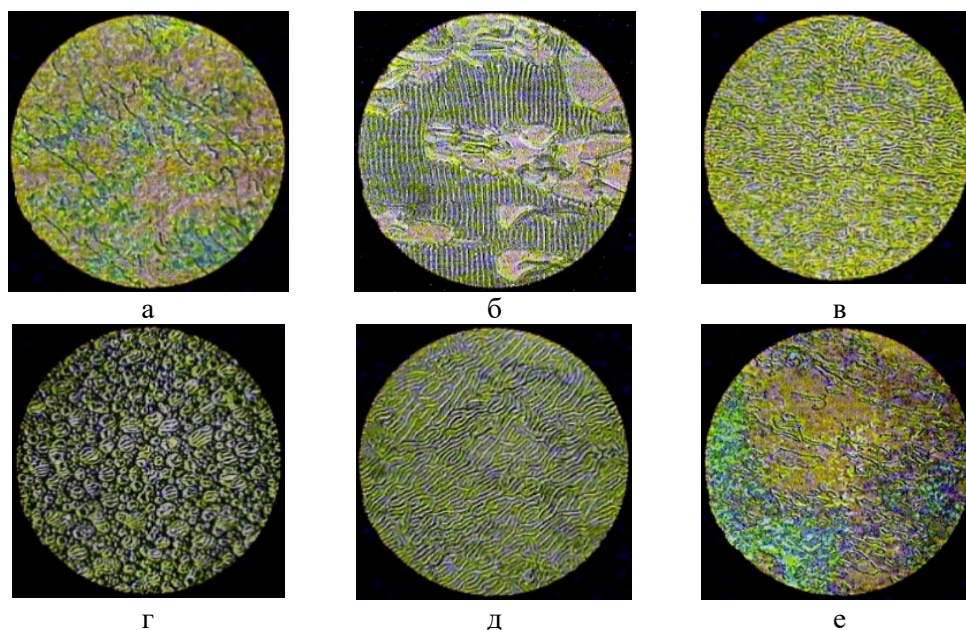


Рисунок 2 – Текстуры, образующиеся в жидкокристаллической смеси СВ-2 с КЛФА с концентрацией 11,622% допанта в режиме нагревания (а, б, в) и охлаждения (г, д, е)

Для исследуемых хиральных жидкокристаллических смесей, используя технику Гранджана-Кано был измерен шаг спирали от температуры и концентрации оптически активного допанта при длине волны монохроматического света 551 нм.

На рисунке 3 приведена температурная зависимость величин обратных шагу спирали $1/P_{\text{мкм}}$ для системы СВ-2 с КЛФА для ряда концентраций допанта.

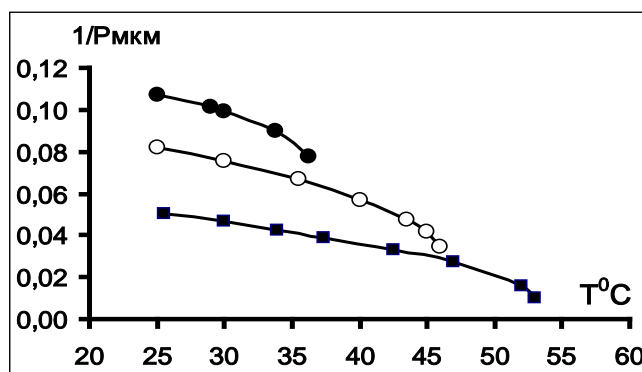


Рисунок 3 – Температурные зависимости величин обратных шагу спирали $1/P_{\text{мкм}}$ для системы СВ-2 с КЛФА с концентрацией допанта: 11,62 % -●; 7,45 % -○; 4,60 % -■

Введение различного рода допантов в жидкокристаллическую матрицу сопровождается изменением как диэлектрической проницаемости, так и связанных с ней параметров: порогового напряжения, времён включения и выключения электрооптических ячеек.

На рисунках 4,5 представлены экспериментальные температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости и анизотропии $\Delta\epsilon$ смесей СВ-2 с КЛФА в мезофазе ϵ_{11} , ϵ_{\perp} , и изотропно-жидком состояниях $\epsilon_{из}$

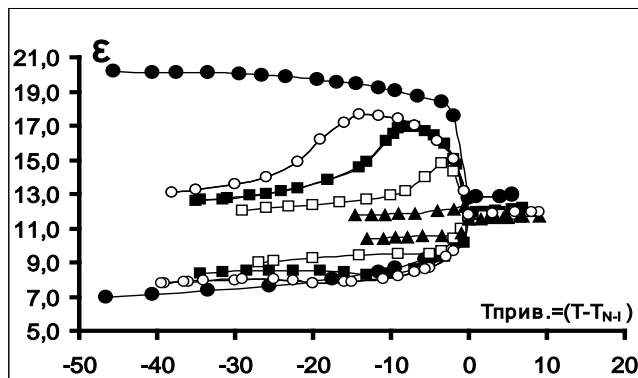


Рисунок 4 – Зависимости компонент диэлектрической проницаемости ϵ_{11} , ϵ_{\perp} , $\epsilon_{из}$ смесей СВ-2 с КЛФА от приведённой температуры ($T_{прив.} = T - T_{N-I}$) ●-СВ-2; ○-3,359 %; ■-4,606 %; □-7,458 %; ▲-11,622%

В связи с тем, что растворы разного состава имеют неодинаковые температуры перехода нематик - изотропная жидкость, использована шкала приведённых температур ($T_{прив.} = T - T_{N-I}$), так как это соответствует одинаковой степени нематического порядка.

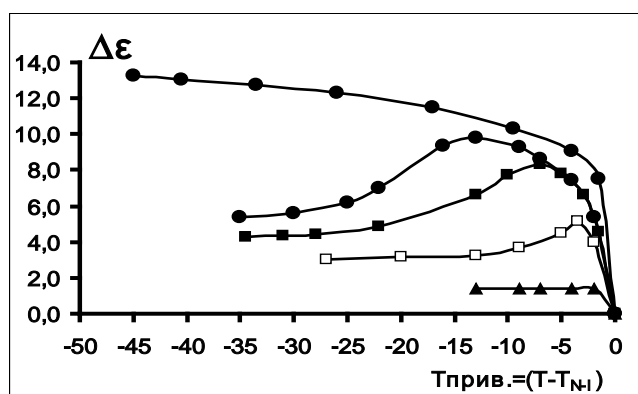


Рисунок 5 – Температурные зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ смесей СВ-2 с КЛФА: ●-СВ-2; ○-3,359 %; ■-4,606 %; □-7,458 %; ▲-11,622 %

Анализ полученных результатов показывает, что все исследуемые ЖК-смеси данных систем обладают положительной диэлектрической анизотропией. Введение допанта в жидкокристаллическую матрицу СВ-2 приводит к понижению анизотропии диэлектрической проницаемости смесей.

Выше было показано, что введение немезоморфных добавок в СВ-2 смесь, оказывает влияние на природу мезофазы и ее термостабильность. В связи с этим, представляет интерес исследование оптической анизотропии данных жидкокристаллических систем.

Работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и Высшее образование Российской Федерации (№ FZZW-2023-0009).

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКЛЕРОЗИРОВАННОГО ДЕНТИНА ЧЕЛОВЕКА
ПРИ СДВИГЕ

А.А. КУКЛИНА^{1,2}, К.И. ПЕРЕСКОКОВА¹, П.Е. ПАНФИЛОВ^{1,2}, Д.В. ЗАЙЦЕВ^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО Уральский государственный горный университет

² ФГАОУ ВО Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

E-mail: kuklina@m.ursmu.ru

Дентин – это природный материал, который составляет основную массу зуба и обеспечивает его превосходные прочностные свойства. Твердые ткани зубов принято рассматривать, как развитые иерархические биоконпозиты. В микроструктуре дентина выделяют три структурных уровня. Первый/микроуровень – кристаллы гидроксиапатита кальция, размером 20–50 нм, заполняющие пространство между коллагеновыми волокнами и одиночные коллагеновые волокна, диаметром ~ 100 нм. Второй/мезоскопический – сетка из коллагеновых волокон, ориентированная преимущественно перпендикулярно дентинным каналам, а третий – дентинные каналы, диаметром 3–5 мкм, окруженные высоминерализованной оболочкой и располагающиеся на расстоянии ~ 10 мкм друг от друга, рисунок 1.

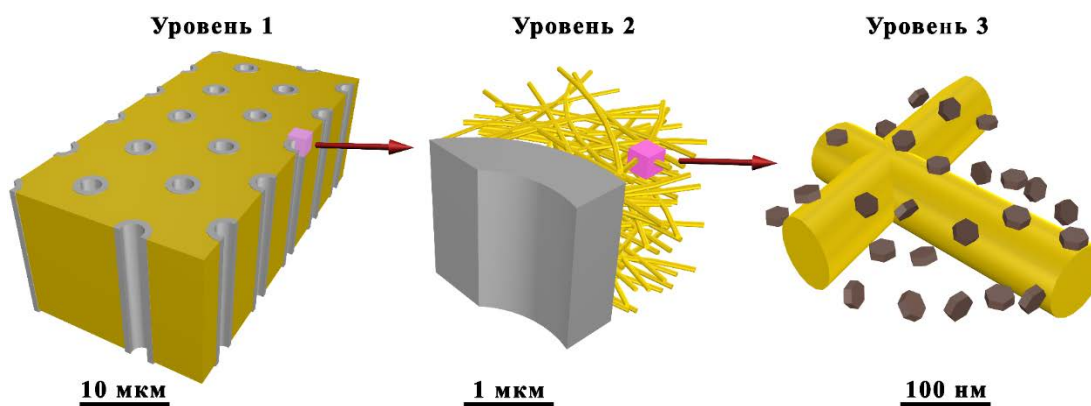


Рисунок 1 - Схематическое изображение микроструктуры дентина

Количество обращений за стоматологической помощью у пациентов преклонного возраста заметно увеличивается, тогда как лечение зубов у пациентов молодой (18–44 лет), средней группы (45–59 лет) и пациентов пожилой группы (60–74 лет), как правило происходят при помощи одних и тех же реставрационных материалов. Возрастные изменения дентина человека проявляется в склерозировании/закрытии дентинных каналов. В дентинных каналах располагается до 75 % воды, содержащейся в зубе. Ранее было показано, что вода может влиять на прочностные свойства дентина зубов человека. В работе было проведено изучение деформационного поведения образцов интактного/нормального и склерозированного дентина человека разной толщины при сдвиге на воздухе и в воде. Также был проведен анализ микроструктуры и элементный анализ нормального и склерозированного дентина. Результаты этой работы позволят оценить вклад дентинных каналов в деформационное поведение композита подобного рода, а также научно обосновать применение реставрационных материалов для лечения пациентов пожилого возраста.

Распиловку зубов проводили вдоль главной оси зуба с помощью алмазной пилы с водным охлаждением, предотвращая перегрев зуба и, как следствие, повреждение его тканей. Далее поверхности реза обрабатывали на полировальном станке с вращающимся алмазным диском при водном охлаждении. Микроструктуру дентина изучали на оптическом и сканирующем электронном микроскопе. Содержание микроэлементов в образцах определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после кислотного вскрытия в блоке

чистых помещений (6, 7 классы чистоты) ИГГ УрО РАН. Микроиндентирование по Виккерсу склерозированного и нормального дентина проводили на ПМТ-3. Для тестирования было подготовлено 2 набора образцов разной толщины от 1,25 мм до 0,25 мм (по 5 штук в каждом). Также было изготовлено 2 набора образцов толщиной 1,5 мм (по 5 штук в каждом). Половина образцов хранилась 24 часа до проведения испытания в воде, а оставшаяся половина - на воздухе. Плоскость приложения нагрузки при сдвиге была направлена перпендикулярно главной оси зуба и располагалась в середине зуба, в верхней части его корня. Поэтому, направление дентинных каналов к плоскости сдвига было подобным для всех образцов, так как образцы были изготовлены из зубов по одной и той же схеме. Механические испытания на сдвиг по типу срез проводили на установке Shimadzu™ AGX-50kN, оснащенной устройством для испытания на сдвиг на воздухе (скорость перемещения ножа 0,1 мм/мин). Программное обеспечение Trapezium™, загруженное на испытательную машину, обрабатывало экспериментальные данные. Инженерные кривые деформации, прочность на сдвиг, модуль сдвига и деформация до разрушения были основой для анализа деформационного поведения и оценки механических свойств. Продолжительность одного теста, включая монтаж образца в устройстве, не превышала 3 минут. Таким образом, можно гарантировать, что образцы не высохли перед испытанием и во время его проведения. Для исследования поверхностей изломов образцов использовался SEM TESCAN VEGA™. Перед исследованием на образцы был нанесен тонкий слой углерода с помощью прибора Q150R plus.

При изучении интактного дентина было показано, что предел прочности дентина при сдвиге не зависит от толщины образца и окружающей среды, в то время как деформация, предшествующая разрушению, зависит от обоих факторов. Модуль сдвига не зависит от толщины образца при испытании на воздухе, но он снижается, с уменьшением толщины образца при испытании в воде. Водная среда качественно не изменяет деформационные свойства дентина при сдвиге по сравнению с испытаниями на воздухе, но увеличивает способность дентина к деформированию при уменьшении толщины образца. Значительные изменения модуля сдвига и деформации дентина в результате его водонасыщения заметны в образцах толщиной от 0,75 мм и ниже. Оптимальным образцом для изучения влияния воды на механические свойства дентина будет образец, имеющий толщину в одном направлении, лежащую в диапазоне 0,75 мм - 0,1 мм или отношение площади поверхности образца к его объему должно составлять не менее $3,5 \text{ мм}^{-1}$.

Показано, что в корневой части зубов, в вершине зуба (нижняя часть корня), у пациентов пожилого возраста наблюдаются изменения микроструктуры дентина, которые видны невооруженным взглядом. Дентин в области нижней части корня становится прозрачным, рисунок 2. Изменения микроструктуры дентина начинаются с вершины зуба и распространяются от корневого канала в сторону внешней границы корня зуба. В последующем эти изменения могут затронуть и коронковую часть зуба. Электронно-микроскопические исследования показали, что в области прозрачного дентина наблюдается закрытие дентинных каналов – склерозирование, рисунок 3. При этом, можно видеть, как частичное закрытие, так и полное закрытие дентинного канала. Подобные изменения наблюдаются у пациентов с хроническими заболеваниями, такими как сахарный диабет, синдром Шегрена и т.д. Показано, что существенных различий в химическом составе дентина в этих возрастных группах обнаружено не было. Аттестация элементного состава межтрубочкового, околотрубочкового и склерозированного канала, показало, просвет дентинного канала при склерозировании закрывается материалом, который минерализован ниже, чем околотрубочковый дентин и по содержанию элементов близок к межтрубочковому дентину.



Рисунок 2 – Пример появления области склерозированного дентина в корневой части зуба у пациентов пожилого возраста

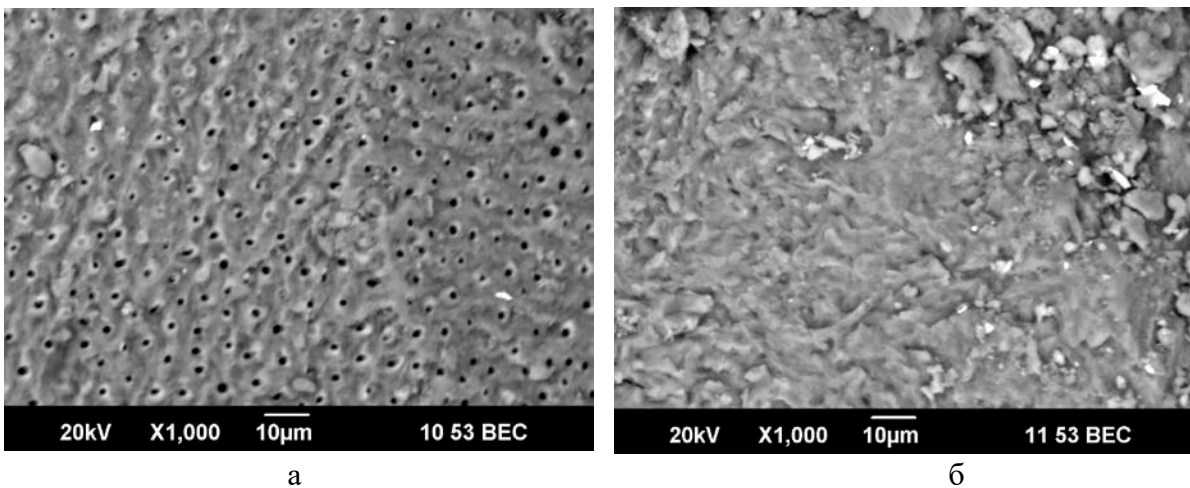


Рисунок 3 – Микроструктура дентина человека: а – нормальный дентин; б – склерозированный дентин

Области склерозированного дентина обычно локализованы в нижней части корня зуба и отличаются от нормального дентина степенью прозрачности, что позволяет определить их невооруженным взглядом. Аттестация механических свойств склерозированного дентина при сдвиге на воздухе и воде, показала, что по механическим свойствам он не отличается от нормального дентина. Микротвердость склерозированного дентина немного выше, чем у интактного (Нормальный дентин: $H_v = (0,71 \pm 0,05)$ ГПа. Склерозированный дентин: $H_v = (0,86 \pm 0,10)$ ГПа.), из чего можно сделать вывод, что катастрофических изменений в прочностных свойствах не происходит и склерозированный дентин можно рассматривать, как основу для дальнейшей реставрации зуба, но нужно учитывать его отличия в прочностных свойствах от нормального дентина.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22-29-00268.

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ
КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВЛЕНИЕМ MoSi₂**

Н.Д. КУЛАГИН^{1,2}, А.Г. БУРЛАЧЕНКО², Е.С. МИРОВАЯ^{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. Среди материалов, устойчивых к воздействиям высокой температуры, можно выделить карбиды переходных металлов, характеризующиеся ковалентной, ионно-ковалентной или металлоподобной типами связи, определяющими их физико-механические свойства, в том числе высокие значения твердости, прочности и теплопроводности [1–4].

Благодаря энтропийному подходу к разработке новых многокомпонентных материалов исследователям удалось значительно расширить спектр керамических материалов, а различная комбинация исходных карбидов способствует обеспечению требуемого комплекса физико-механических и термических свойств для различных применений. Многокомпонентная керамика, стабилизированная конфигурационной энтропией смешения, представляет собой твердый раствор замещения, состоящий из трех и более металлических элементов в эквимолярном и неэквимолярном соотношении [5, 6]. Данный класс материалов характеризуется отличным сочетанием физико-механических свойств, в том числе высокой твердостью, вязкостью разрушения и термической стабильностью. Термическое поведение многокомпонентных керамических материалов на основе карбидов является важным аспектом, учитывая термически и химически агрессивные среды, присутствующие в целевых областях применения карбидов переходных металлов. Известно, что многокомпонентные керамические материалы обладают повышенной термической стабильностью по сравнению с бинарными карбидами вследствие замедленной диффузии [7, 8], однако всё ещё недостаточной для их широкого применения в качестве конструкционных материалов.

На сегодняшний день исследование окислительного поведения карбидных многокомпонентных керамических материалов и композитов на их основе является комплексной и малоизученной задачей.

Целью настоящей работы стало изучение влияния добавления MoSi₂ на окислительное поведение многокомпонентной керамики (Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C.

Экспериментальная часть. Материалом для исследований служил многокомпонентный керамический материал (Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C с добавлением 20 объёмн. % MoSi₂. В качестве исходных материалов для получения многокомпонентной керамики использовались коммерческие порошки TiC, ZrC, NbC, HfC, Mo₂C, MoSi₂ (чистота > 98 %). Полученные смеси порошков подвергались высокоэнергетической обработке в планетарной мельнице. Образцы керамических материалов получены спеканием при температуре 1900 °C под давлением 35 МПа с выдержкой в течение 30 минут. Микроструктура керамических образцов исследовалась с помощью электронного микроскопа «LEO EVO 50». Исследование окислительного поведения образцов керамики проводилось методом высокотемпературного рентгенофазового анализа в температурном интервале от 25 до 1200 °C на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Термический анализ проведен на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter в температурном интервале от 50 до 1200 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в потоке воздуха.

Результаты. Результаты рентгенофазового анализа образцов керамического композита после испытаний на неизотермическое окисление указывают на зависимость фазового состава оксидного слоя от температуры испытания. На рентгенограмме керамического композита, нагретого до 600 °C, присутствовали пики, соответствующие кубической фазе многокомпонентного твердого раствора (Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C, а также рефлексы, принадлежащие фазам ZrMo₂O₈ и ZrO₂. Нагрев до температур 700 °C и 800 °C привел к

увеличению интенсивности рефлексов, соответствующих $ZrMo_2O_8$ и ZrO_2 , на рентгенограмме и появлению ряда новых пиков малой интенсивности, принадлежащих фазам Nb_xO_y , SiO_2 , MoO_3 и $ZrTiO_4$. Рефлексы, характеризующие многокомпонентный твердый раствор $(Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C$, полностью исчезли после испытания при температуре 700 °С. Увеличение температуры испытания до 900 °С привело к изменениям фазового состава формируемого оксидного слоя: на рентгенограмме практически полностью отсутствовали рефлексы от $ZrMo_2O_8$ и регистрировались рефлексы от $Nb_2Zr_6O_{17}$, Nb_2TiO_7 , $ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$ и ZrO_2 . Нагрев до температуры 1000 °С привёл к увеличению интенсивностей рефлексов от $Nb_2Zr_6O_{17}$, Nb_2TiO_7 , $ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$ и ZrO_2 .

Результаты термического анализа показали, что керамический композит оставался стабильным вплоть до 629 °С, затем начинался процесс окисления. Превышение температуры 834 °С сопровождалось потерей массы.

Микроструктурные исследования показали, что структура оксидного слоя, формируемого на поверхности керамического композита, имеет зависимость от температуры испытания, рисунок 2. Микроструктура оксидного слоя, сформированного на поверхности керамического композита при температурах 600 °С, 700 °С и 800 °С, обладает достаточно плотной структурой без видимых микротрещин и пор. Микроструктура оксидного слоя, сформированного при температуре 900 °С представлена в виде зёрен различной морфологии: небольшие кристаллы оксидных фаз сферической формы и отдельные кристаллы вытянутой и нерегулярной формы. Микроструктура оксидного слоя, сформированного при температуре 1000 °С, обладает развитой пористостью и включает в себя отдельные крупные и небольшие кристаллы сферической формы, равномерно распределённые по всей поверхности.

Заключение. Исследование окислительного поведения композитов $(Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C-MoSi_2$ показало, что материал оставался стабильным вплоть до 629 °С. Дальнейшее увеличение температуры способствует активации процесса окисления керамического материала, который можно разделить на несколько стадий. На первой стадии окисление сопровождалось увеличением массы и формированием плотного оксидного слоя, включающего соединения $ZrMo_2O_8$, ZrO_2 , Nb_xO_y , SiO_2 , MoO_3 и $ZrTiO_4$. Вторая стадия окисления характеризовалась уменьшением массы в связи с выходом летучих компонентов и изменением фазового состава, с сопутствующим формированием оксидного слоя, обладающего развитой пористостью и включающего соединения $Nb_2Zr_6O_{17}$, Nb_2TiO_7 , $ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$ и ZrO_2 . В связи с наличием в составе кремнийсодержащей фазы для данного типа материала отчетливо выражена третья стадия, которая, вероятно, обусловлена окислением кремнийсодержащей добавки с образованием новых соединений.

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

Список литературы

1. Savino R. et al. Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Т. 38, №. 8.– С. 2937-2953.
2. Gasch M.J., Ellerby D.T., Johnson S.M. Ultra high temperature ceramic composites // Handbook of ceramic composites. – Boston, MA : Springer Us, 2005. – С. 197-224.
3. Ni D. et al. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – Т. 11. – С. 1-56.
4. Golla B.R. et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics // Progress in Materials Science. – 2020. – Т. 111. – С. 100651.
5. Yeh J.W. et al. High-entropy alloys—a new era of exploitation // Materials science forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – Т. 560. – С. 1-9.
6. Buyakova S.P. et al. Phase evolution during entropic stabilization of ZrC, NbC, HfC, and TiC // Ceramics International. – 2022. – Т. 48, №. 8. – С. 11747-11755.

7. Guo W. et al. Ablation behavior of (TiZrHfNbTa) C high-entropy ceramics with the addition of SiC secondary under an oxyacetylene flame // *Ceramics International*. – 2022. – Т. 48, №. 9. – С. 12790-12799.
8. Wang H. et al. Oxidation behaviors of (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}) C and (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}) C-SiC at 1300–1500° C // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Т. 60. – С. 147-155.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И НАНОРАЗМЕРНОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

Е.С. ЛЕОНОВА, А.А. КЕНЖИЕВ, Н. КУРДЮМОВ

Томский политехнический университет

E-mail: esl24@tpu.ru

В настоящие дни, в связи с истощением нефтяных ресурсов и ухудшением экологической обстановки, существует проблема глобального потепления, ее причиной является деятельность людей, а именно: при сжигании ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается углекислый газ CO₂, он приводит к возникновению парникового эффекта и перегреву планеты. Защита окружающей среды имеет первостепенное значение для развития и роста нации. Поэтому серьезную актуальность приобрела разработка альтернативных источников энергии, которые смогут решить данную проблему.

Среди альтернативных источников энергии при современном уровне знаний особенно перспективным представляется водород, имеющий большие потенциальные возможности для обеспечения бесперебойных поставок энергии и надежности, перехода на водородную энергетику, улучшения экологии окружающей среды и социальной, социологической, экономической, технологической и государственной устойчивости в стране.

Водород является самым распространенным элементом во Вселенной. Основными его источниками являются вода и органические соединения, включая нефть, природный газ и биомассу. В природе в свободном состоянии практически не встречается, поэтому не является источником энергии, а подобно электричеству, является энергоносителем. Однако в отличие от электричества, которое является носителем электронов, водород является носителем химической энергии, получаемой от электрохимической реакции взаимодействия водорода и кислорода, которая в топливном элементе (ТЭ) прямо превращается в электричество.

Водород является как энергоносителем, так и веществом и в силу этого дуализма обладает комплексом свойств, благодаря которым возможно построение энергообеспечивающих систем, состоящих из источников энергии и производств, основанных на потреблении водорода как вещества, т.е. являющихся частью экономики в более широком смысле, чем сама только энергетика.

В настоящее время одним из вызовов энергетической безопасности для Российской Федерации является изменение структуры спроса на энергоресурсы, включая замещение углеводородов другими видами энергетических ресурсов, в том числе водородом.

Что же касается хранения водорода – это сложный, а потому дорогой процесс из-за очень низкой плотности водорода как в газообразном (~ 0,09 кг/м³), так и в жидком (~ 70 кг/м³) состоянии, низкой температуры его сжижения, а также высокой взрывоопасности в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов.

Способы хранения водорода можно разделить на:

1. физические – в сжатом или сжиженном состоянии;
2. физико-химические – в первую очередь в адсорбированном состоянии;
3. химические – в связанном состоянии в металлгидридах.

К настоящему времени освоена широкомасштабная промышленная реализация физических методов: газобаллонного и криогенного. Другие же методы являются перспективными, находясь на стадии технологических разработок либо мелкомасштабного производства. Кроме того, в различных областях применение водорода предъявляются различные требования к системе его хранения. В связи с этим, исследования в направлении разработки эффективных способов хранения водорода являются актуальными.

Известно, что одним из перспективных материалов для хранения водорода является гидрид магния MgH_2 , обладающий высоким массовым (7,6 масс. % H_2) и объемным (110 г H_2 /л) содержанием водорода.

Одним из перспективных методов получения MgH_2 является механохимический синтез – обработка магния Mg в атмосфере водорода при давлении от 5 до 30 атм. в шаровой мельнице, в процессе чего удаляется оксидный слой и слой гидрида, что обеспечивает водороду доступ к поверхности магния. Получаемый MgH_2 имеет микронный размер, это снижает скорость дегидрирования.

Для увеличения скорости гидрирования Mg в процессе синтеза часто используют различные каталитические добавки. Такими добавками могут служить 3d переходные металлы (Ni , Nb , Pb и др.), которые увеличивают скорость диссоциации молекул водорода.

Графеноподобные материалы можно использовать в качестве каталитической добавки в процессах гидрирования/дегидрирования, благодаря высокой удельной поверхности они способны обволакивать частицы, предотвращая спекание, а также обеспечивать доставку тепла к непроводящему MgH_2 за счет высокой теплопроводности.

Кроме того, графеноподобные материалы являются перспективными носителями каталитических наночастиц Ni , Pt , Pd . Их использование при создании магниевых водород-аккумулирующих материалов увеличивает скорость гидрирования Mg и улучшает циклическую стабильность.

Водород как один из наиболее перспективных видов возобновляемой энергии может эффективно смягчить загрязнение окружающей среды, вызванное чрезмерным использованием ископаемого топлива. Однако бурное развитие водородной экономики сдерживается отсутствием безопасных и эффективных носителей для хранения водорода. Гидрид магния MgH_2 , как идеальный носитель для хранения водорода привлек к себе большое внимание благодаря высокой водородной емкости (7,6 масс. %), превосходной обратимости, большому количеству месторождений и низкой стоимости.

Однако практическому применению MgH_2 препятствуют высокая температура сорбции и десорбции и низкая скорость протекания данных процессов. Это связано с ограниченной скоростью диссоциации молекул водорода на поверхности, наличием оксидного слоя и низкой подвижностью водорода в гидридной фазе. И для того, чтобы извлечь водород требуется приложить большую энергию. Поэтому необходимо разработать методику по снижению энергии активации десорбции водорода.

Одним из направлений является синтез композитов на основе гидрида магния и каталитических добавок, которыми могут выступать металлы и их оксиды. Метод электрического взрыва проводников (ЭВП) является одним из перспективных методов для получения каталитических добавок к гидриду магния.

Одним из таких методов является синтез гидрида магния с порошком никеля, полученного электрическим взрывом проводника (ЭВП) – процессом взрывного разрушения проволоки под действием тока с плотностью ($>10^{10}$ А/м²). При высокой плотности вводимой энергии материал проволоки трансформируется в наночастицы. Характеристики данного метода: длительность импульса тока и мощность взрыва.

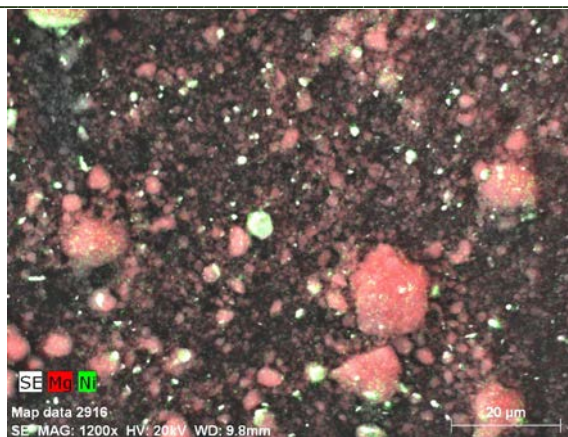


Рисунок 1 – SEM изображение порошка никеля и магния в композите

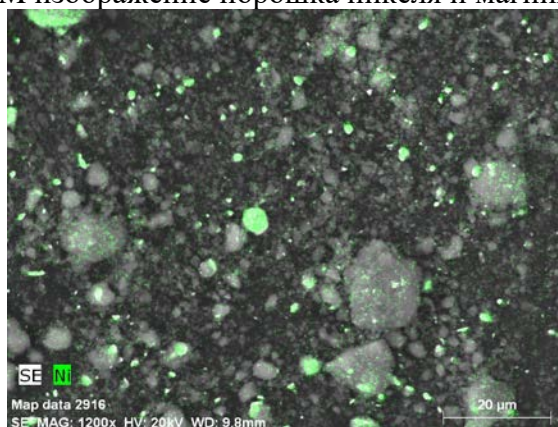


Рисунок 2 – SEM изображение порошка никеля в композите

В результате механохимического синтеза гидрида магния совместно с наноразмерным порошком никеля, полученного методом электровзрыва проводников, был получен композит. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (SEM), приведенной на рисунке 1, и энергодисперсионного анализа было показано, что композит представляет собой структуру типа ядро-оболочка, где крупные частицы гидрида магния MgH_2 покрыты наноразмерными частицами никеля.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

Список литературы

1. Борисов Д.Н. Водород-аккумулирующие сплавы и композиты на основе магния // ISJAEE. – 2008. – С. 33-38.
2. Можжухин С.А., Арбузов А.А., Тарасов Б.П. Влияние добавок восстановленного оксида графита и никеля на процесс обратимого гидрирования магния // ISJAEE. – 2015. – С. 78.
3. Middeli A., Dincer I. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – 32, №.5. – P. 511-524.
4. Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Лапшин А.Н., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Микроструктура водородсорбирующих композитов на основе эвтектического сплава магния с никелем // ЖПХ. – 2022. – 95, № 8. – С. 1006-1010.
5. Фурсиков П.В., Слепцова А.М., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Фазовый состав и микроструктура сорбирующих водород композитов эвтектического сплава Mg-Ni с графеноподобным материалом // ЖФХ. – 2020. – 94, № 5. – С. 789 – 795.

6. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов // Известия Академических наук. Серия химическая. – 2016. – № 8. – С. 1893-1901.
7. Andrei V. Mostovshchikov, Boris G. Goldenberg, Olga B. Nazarenko. Effect of synchrotron radiation on thermochemical properties of aluminum micro- and nanopowders // Materials Science and Engineering: B. – 2022. – Vol. 285.

МОРФОЛОГИЯ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ СУСПЕНЗИЙ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

ЛИ СЯОЯНЬ, А.Э. ИЛЕЛА, И.Н. ШЕВЧЕНКО, Г.В. ЛЯМИНА

Томский политехнический университет

E-mail: syaoyan1@tpu.ru

Введение. Оксид цинка играет важную роль в различных областях. Его используют как антикоррозионную добавку в составе различных ингибиторов, как подсушивающий препарат, уменьшающий воспаления, как наполнитель в различных композиционных материалах, в электронике и пр. Оксид цинка обладает низкой электропроводностью, он термостоек, обладает антибактериальными свойствами и при этом имеет низкую токсичность, имеет относительно простые технологии получения, которые выбирают в зависимости от назначения [1–5].

Вместе с тем, производство тонкодисперсного порошка оксида цинка необходимой чистоты и заданной морфологии остается в РФ на уровне исследовательских лабораторий.

В настоящей работе мы использовали различные по аппаратурному исполнению и стоимости методики выделения оксида цинка из суспензий: фильтрация, нанораспылительная сушка и СВЧ-сушка.

Самая дорогостоящая технология в данном ряду – выделение порошка на установке распылительной сушки. Размеры порошков, полученных этим методом, составляет от 100 нм до 5 мкм [6]. Вторая технология по временным затратам и стоимости оборудования – сушка в СВЧ-печи порошка после выделения из суспензии фильтрацией. Соответственно самая простая и дешевая технология – выделение порошка фильтрацией.

Целью данной работы было изучить морфологию порошков, выделенных их суспензий гидроксида цинка различными способами.

Экспериментальная часть. В работе использовали 1 М растворы нитрата цинка. Затем готовили из них суспензии методом обратного осаждения с использованием 1 М NaOH. Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой для удаления ионов натрия из образца.

Полученные частицы отделяли от растворителя методами фильтрации, нанораспылительной сушки (Nanospray Drying B-90) и с помощью СВЧ-сушки.

После фильтрации осадок выдерживали в термощкафу при температуре 70 °С в течение 4 часов или в СВЧ-печи со средней мощностью 12–48 кВт с частотой 2,45 ГГц.

Затем порошок подвергли термообработке при 350 °С для образования кристаллической фазы, температура подобрана на основании ТГ-, ДСК-анализа [7].

Для оценки морфологии частиц была использована растровая электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM-7500FA).

Размер частиц определяли методом лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7101) суспензии порошка оксида цинка в дистиллированной воде после УЗ-обработки в течение 5 минут при $\lambda = 375$ нм.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 приведены РЭМ-изображения порошков при различном увеличении, полученных различными способами. Видно, что все порошки агрегированы и состоят из отдельных кристаллитов. Наиболее равномерное распределение и меньшие размеры агрегатов наблюдается для частиц, полученных на установке Nanospray Drying, рисунок 1, а. Напротив, наиболее крупные агрегаты получены при выделении частиц обычной фильтрацией, рисунок 1, в. Сами кристаллиты имеют пластинчатую неправильную форму. Для точного определения их размера и оценки степени агрегации мы оценили размер частиц с использованием метода лазерной дифракции. В данном методе размер частиц определяли в водных суспензиях с использованием ультразвуковой обработки, которая позволяет точно оценить размер частиц только в том случае, если они не образуют прочных агломератов, в противном случае результат будет соответствовать размеру последних.

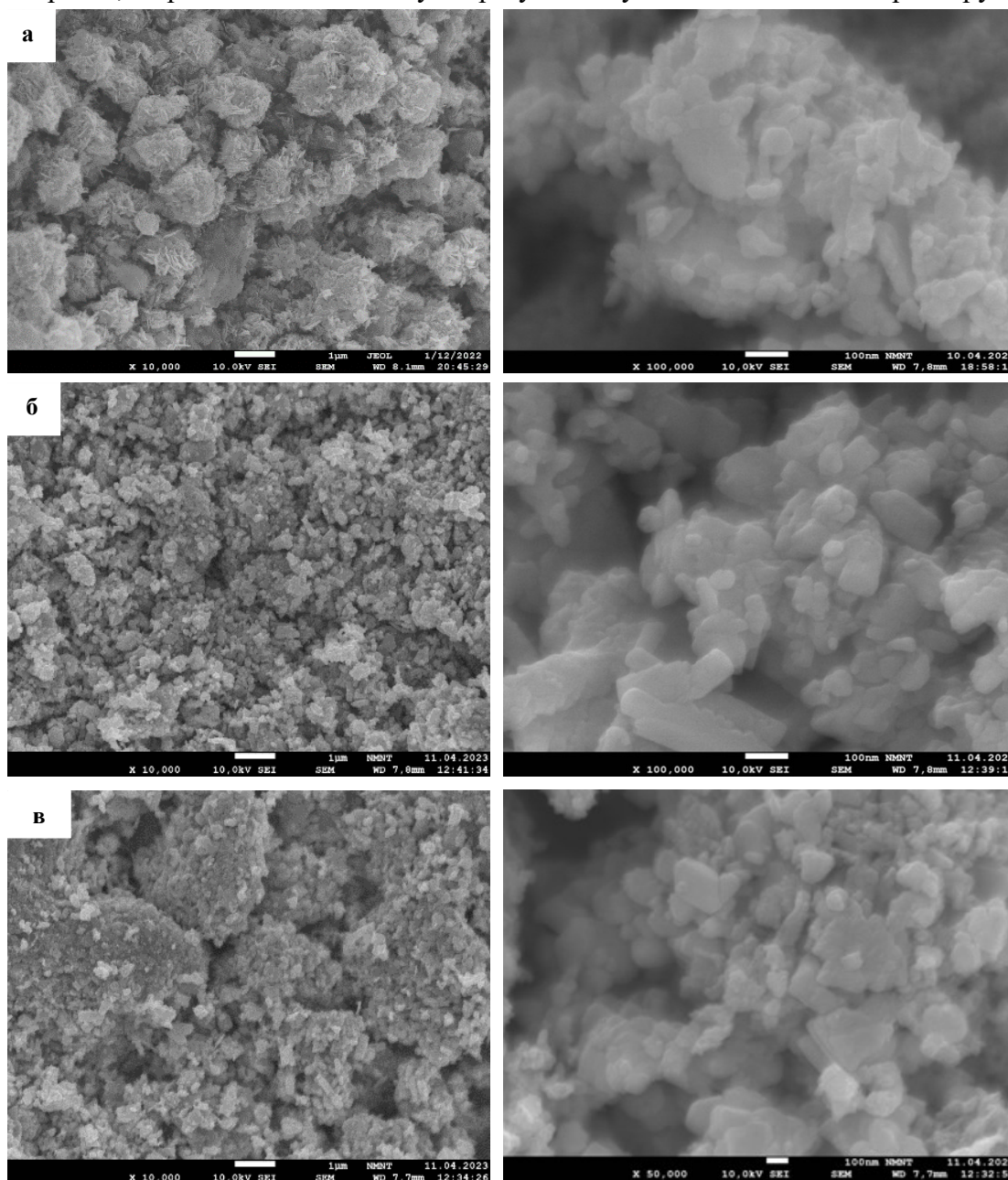


Рисунок 1 – РЭМ порошков ZnO, выделенных из суспензии с помощью нанораспылительной сушки (а), фильтрации и СВЧ-сушки (б), фильтрации (в) после отжига при 350 °С

На рисунке 2 представлены кривые распределения частиц по размерам, полученные методом лазерной дифракции без и с ультразвуковой обработкой в течение 25 минут.

На размер частиц, полученных нанораспылительной сушкой, рисунок 2а, ультразвуковая обработка практически не влияет. Это свидетельствует о том, что частицы не сцеплены в прочные агломераты и легко диспергируются в водной среде. Соответственно, в этом случае наблюдается самый маленький размер частиц – порядка 240 нм, что соответствует размеру кристаллитов на РЭМ-изображении частиц.

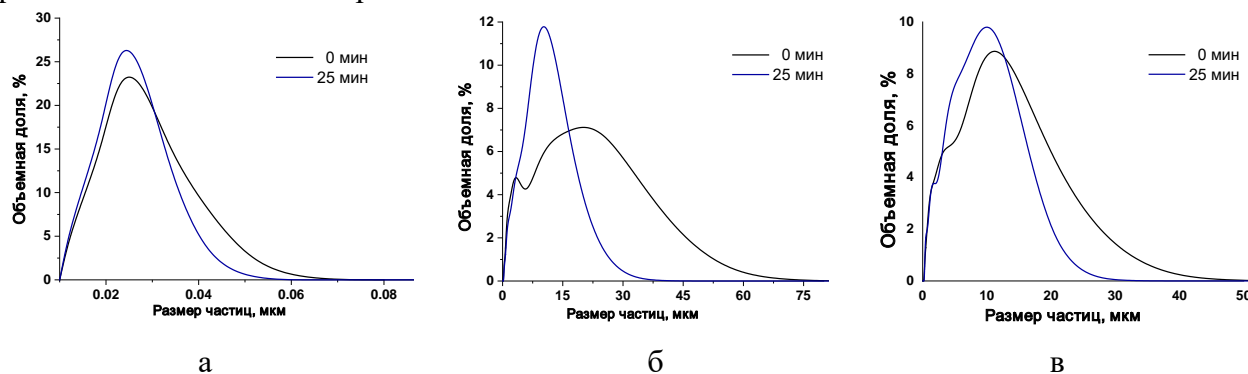


Рисунок 2 – Распределение частиц по размерам, полученные методом лазерной дифракции до и после ультразвуковой обработки

В случае частиц, высушенных в СВЧ-печи, наблюдаются мягкие агрегаты размером 20 мкм, рисунок 2б, (черная кривая) и жесткие агломераты размером около 13 мкм, которые не распадаются на отдельные частицы.

При выделении частиц методом фильтрации, рисунок 2в, наблюдаются только жесткие агломераты порядка 12 мкм, которые не разрушаются при ультразвуковой обработке.

В результате работы получены порошки оксида цинка, имеющие различную морфологию, которые можно рекомендовать для использования в различных областях. В частности, для медицины и электроники можно применять оксид цинка, полученный нанораспылительной сушкой, порошки полученные СВЧ-сушкой можно использовать в качестве антикоррозионных добавок.

Список литературы

1. Raza A., Shoeb M., Mashkoo F. Phoenix dactylifera mediated green synthesis of Mn doped ZnO nanoparticles and its adsorption performance for methyl orange dye removal: A comparative study // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 286. – P.126173.
2. Hasnidawani J.N., Azlina H.N., Norita H., Bonnia N.N., Ratim S., Ali E.S. Synthesis of ZnO nanostructures using Sol-Gel Method // *Procedia Chemistry*. – 2016. – Vol. 19. – P. 211-216.
3. Kalpana V.N., Bala A.S.K. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus Niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies // *Open Nano*. – 2018. – Vol. 3. – P. 48-55.
4. Nagarajan K., Rajeswari D. A review on green synthesis, biomedical applications, and toxicity studies of ZnO NPs // *Bioinorganic Chemistry and Application*. – 2018. – Vol. 1. – P. 1-12.
5. Zhou X.Q., Hayat Z., Zhang D.D., Li M.Y., Hu S. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, modification, and application in food and agriculture. // *Processes*. – 2023. – Vol. 11(4). – P. 1193.
6. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // *Бутлеровские сообщения*. –2013. –Т.33, № 2. –С.119-124.

7. Ли Сяоянь. Получения наночастиц оксида цинка из суспензий различными способами // III Международной научно-практической конференции научная инициатива иностранных студентов и аспирантов ТПУ - Томск. – 2023. –Р. 521.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ И СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ Fe-C-Cr

ЛЯН ИЧЭН¹, Е ЯНЬСУН^{1,2}, О.Ю. ВАУЛИНА¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Шеньянский политехнический университет

E-mail: ichen3@tpu.ru

Изделия, изготавливаемые технологией порошковой металлургии, рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов в области материаловедения [1, 2]. Данным методом можно получать изделия, которые достаточно сложно или нельзя изготовить другим методом [3, 4].

Целью работы является изучение характеристик исходных порошков, порошковой композиции и спеченных образцов формованных при давлении 500 и 750 МПа.

Сначала были исследованы исходные порошки и порошковая композиция. Состав порошковой смеси составляет 98,6 % порошка железа марки ВМ, 0,4 % порошка углерода и 1 % порошка хрома марки ПХ- 1С. Порошки смешивались в универсальном смесителе типа «пьяная бочка» в течение 24 часов.

РЭМ указанных порошков, а также порошковой композиции представлены на рисунке 1. Частица железа имеют сферическую форму, средний размер составил $3,1 \pm 0,4$ мкм. Частицы хрома наряду со сферичной формой имеют и неправильную, угловатую форму, средний размер частиц хрома больше, чем у железа и составил $7,2 \pm 0,3$ мкм. Порошок относится к категории весьма тонкой зернистости [5]. В композиции больше частиц сферичной формы, средний размер составил $4 \pm 0,5$ мкм

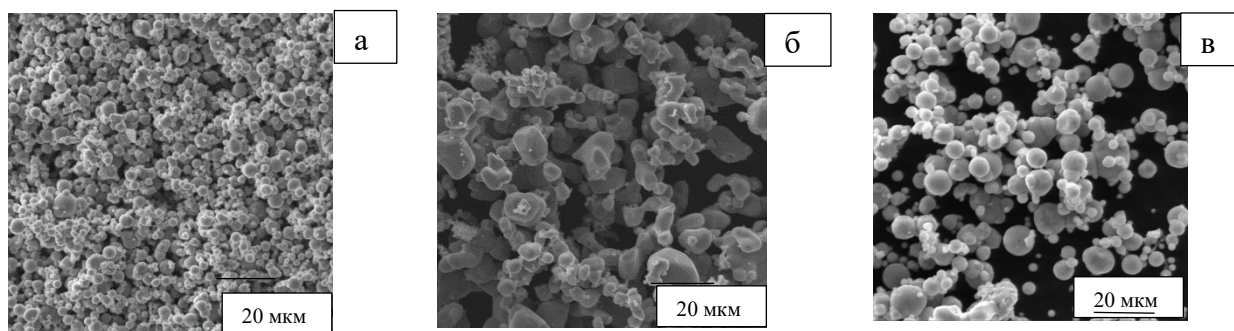


Рисунок 1 – РЭМ-изображения порошков железа и хрома:

а) порошок железа марки ВМ, б) порошок хрома марки ПХ- 1С, в) порошковая смесь

Результаты измерения насыпной плотности и ситового анализа для порошка железа, порошка хрома и порошковой композиции 98,6 %Fe-0,4 %C-1 %Cr представлены в виде гистограмм на рисунке 2. Видно, что насыпная плотность порошка железа меньше, чем у порошка хрома на 12 %. По результатам ситового анализа видно, что наибольший суммарный выход всех порошков составил фракцию 63-80 мкм. Есть небольшой выход крупной фракции и для всех порошков составил примерно 13 %.

Затем порошковая композиция формовалась при двух режимах 500 и 750 МПа, плотность образцов после спекания составила $11,0 \pm 0,3$ и $12,5 \pm 0,3$ г/см³ соответственно. Спекания образцов проводили при температуре 1300 °С в течение 2 часов. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе «Лабомет-И». Исследование нетравленной полированной поверхности образцов, рисунок 3 а и б, позволяют оценить наличие пор, их количество, размер, форму и распределение в объеме изделия.

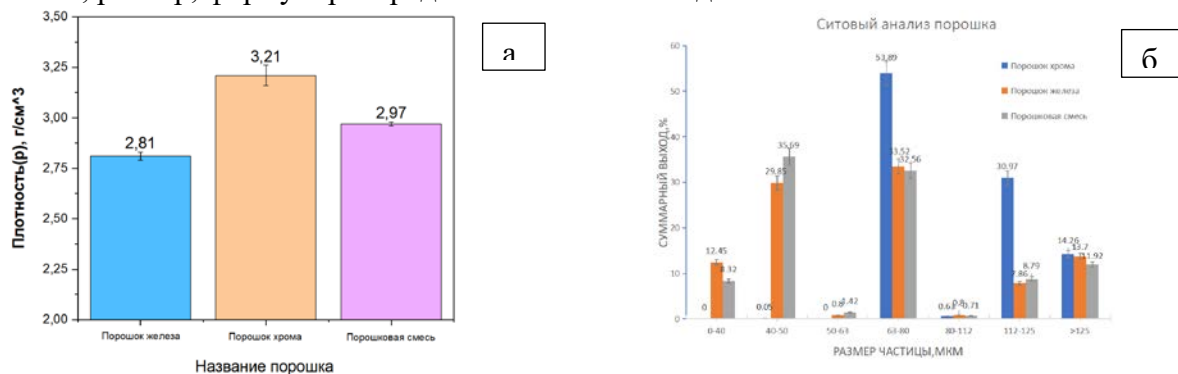


Рисунок 2 - Результаты измерения для порошка железа, порошка хрома и порошковой композиции 98,6%Fe-0,4%С-1%Cr:

а) насыпная плотность, б) ситовый анализ

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. В образцах, формованных при 500 МПа поры намного крупнее, чем поры у образца, формованного при 750 МПа.

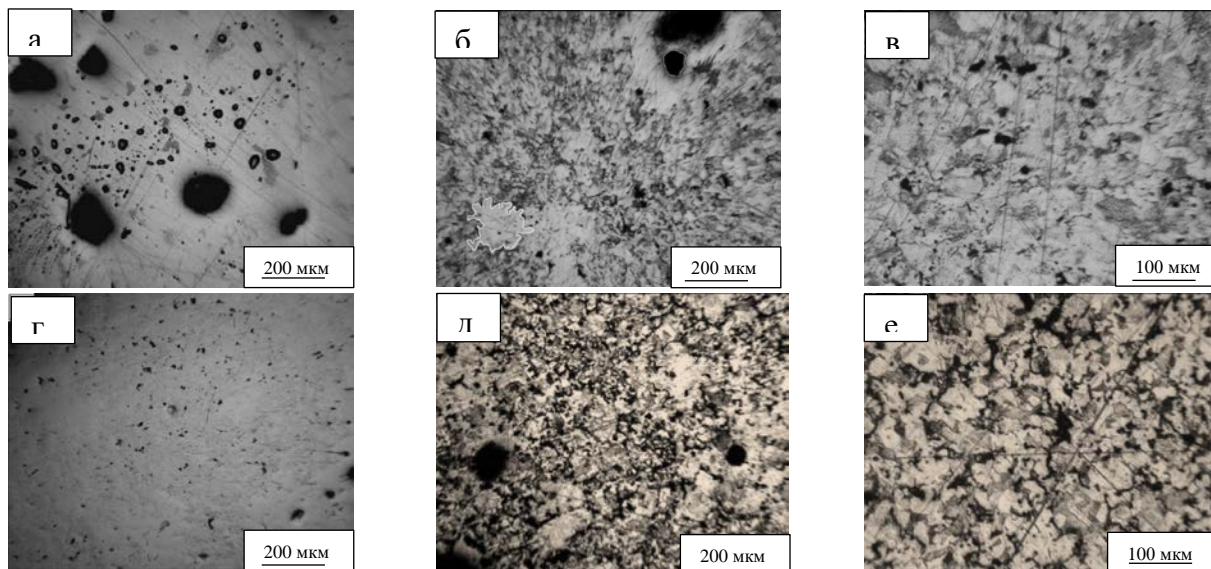


Рисунок 3 – Нетравленная (а, г) и травленная поверхность (б, в, д, е) исследуемых образцов, спрессованных при 500 (а - в) и 750 МПа (г – е)

Для количественной характеристики пористости был проведен линейный анализ оценки пор. Рассчитанная пористость представлена в таблице 1. Видно, что пористость для образцов, спрессованных при меньшем давлении, больше.

Таблица 1 – Сводная характеристика образцов

№ партии образцов	Давление прессования, МПа	Пористость, %	Размер пор, мкм	Средний размер зерен, мкм	Микротвердость, МПа
1	500	12,0±0,5	16,0±4,0	245±20	104,5±8,5
2	750	4,0±0,5	5,0±3,0	200±17	209,8±3,4
Литой	-	-	-	127±15	260±5

Поверхность образцов порошковой стали после травления представлена на рисунках 3 б – в и 3 д - е. данная сталь - доэвтектоидная с содержанием углерода 0,4 %. По диаграмме состояния при комнатной температуре структура феррит и перлит, что мы и видим на микроснимках

Качественно структуры у образцов, спрессованных при разном давлении одинаковы, и соответствуют ферритно-перлитной структуре, рисунок 3. Однако размер зерен у образцов, сформованных при 750 МПа меньше на 20 %. Следовательно, чем мельче зерно, тем выше должны быть прочностные свойства.

В таблице 1 также представлены результаты микротвердости. Микротвердость показывает интегральные значения по всей поверхности образцов. Сразу можно заметить, что микротвердость 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 зерен литой стали - 127 ± 15 мкм, порошковой – 200 ± 17 мкм). Значения микротвердости спеченных образцов увеличивается от $104,5 \pm 8,5$ МПа для образцов, формованных при 500 МПа до $219,8 \pm 3,4$ МПа для образцов, формованных при 750 МПа. У литой стали микротвердость выше порошковых образцов более, чем в 1,2 раз. Во-первых, литая сталь более плотная, в ней отсутствует пористость, размер зерен также меньше. Однако для порошковой стали микротвердость оказалось достаточно высокой, что показывает о хорошо подобранных режимах изготовления образцов из порошковой стали.

В результате исследований можно сделать выводы: частицы порошковой композиции исследованной стали со средним размером $4 \pm 0,5$ мкм. Структура литой стали и порошковой определена, как феррито-перлитная. Также размер зерна в литой стали меньше в 1,5 раза. Вследствие этого механические характеристики литой стали выше из-за отсутствия пористости и более низкой плотности, чем у литой стали. В дальнейшем планируется повысить свойства порошковой стали путем термического упрочнения, варьированием режимов прессования и спекания, механической активацией исходных порошков (или композиции) или введением в порошковую композицию упрочняющих частиц типа карбидов или нитридов.

Список литературы

1. Хуан Боюнь, Йи Цзяньхун. Состояние развития современных материалов и технологий порошковой металлургии (1) [J] Shanghai Metal, 2007, 29(3):1-7.
2. Цзяо Цзянь, Пэн Фан. Анализ материалов порошковой металлургии [J], Нефтехимия Внутренней Монголии, 2013, (5): 63-64.
3. 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
4. Павлов В.А., Ляшенко А.П., Носенко М.И. Перспективные технологические процессы порошковой металлургии // Новые материалы и технологии в металлургии. 2008. – С. 30-33 с.
5. Халафов, Р. Д. Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства РИМ-изделий / Р. Д. Халафов // 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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СМЕСИ ПОРОШКОВ Fe И Ti НА МИКРОСТРУКТУРУ И КОМПАКТНОСТЬ СПЕЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

МАНЬ ДИЭР¹ Ю.В.МЯЧИН²

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: dier1@tpu.ru

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 [1], подшипников скольжения.

Объектом исследования является железо-титановый сплав с содержанием 5 % Ti. Цель исследования – изучение свойства спеченных образцов с различными режимами механической активации и разным содержанием углерода исходной порошковой смеси.

Готовили смеси двух составов – Fe95 %Ti5 % и Fe94 %Ti5 %C1 % по массе. Подготовленные порошковые смеси заданного состава подвергались механической активации в планетарной мельнице. Для каждой смеси проводили активацию с пятью режимами, меняя время продолжительности процесса – 1 мин, 2 мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин. Прессование образцов проводил методом холодного одностороннего прессования при давлении 400МПа. Спекание образцов проводили в вакуумной печи сопротивления при температуре 1400 °С [2]. Металлографические исследования проводили на лабораторном микроскопе «Лабомет-И».

На рисунках 1 и 2 представлены фотографии полированной поверхностей спеченных образцов с различным временем механической активации (0% содержания углерода – С0 и 1 % содержания углерода – С1). Видно, что с увеличением времени активации пористость спеченных образцов увеличивается. Количество пор у образцов с углеродом заметно выше, чем у образцов без углерода, их форма неправильная, а диаметры сильно различаются. По фотографиям было рассчитано распределение пор по площади. Для образцов, представленных на рисунках 1 и 2 значения, составили соответственно: 30 мкм², 55 мкм², 50 мкм², 150 мкм².

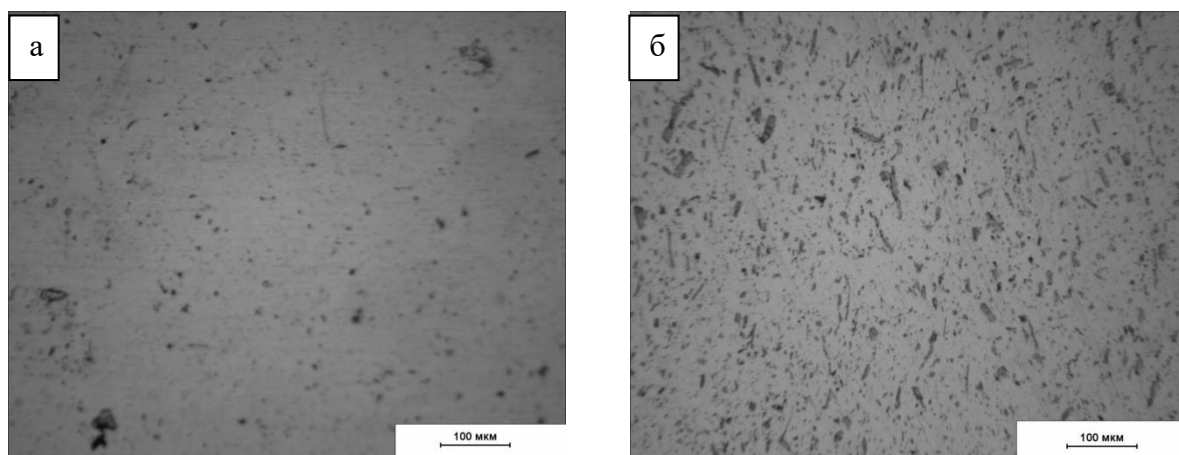


Рисунок 1 – Образцы с разным содержанием углерода, сравнение изображений после активации в течение 1 минута: а - С0, б - С1

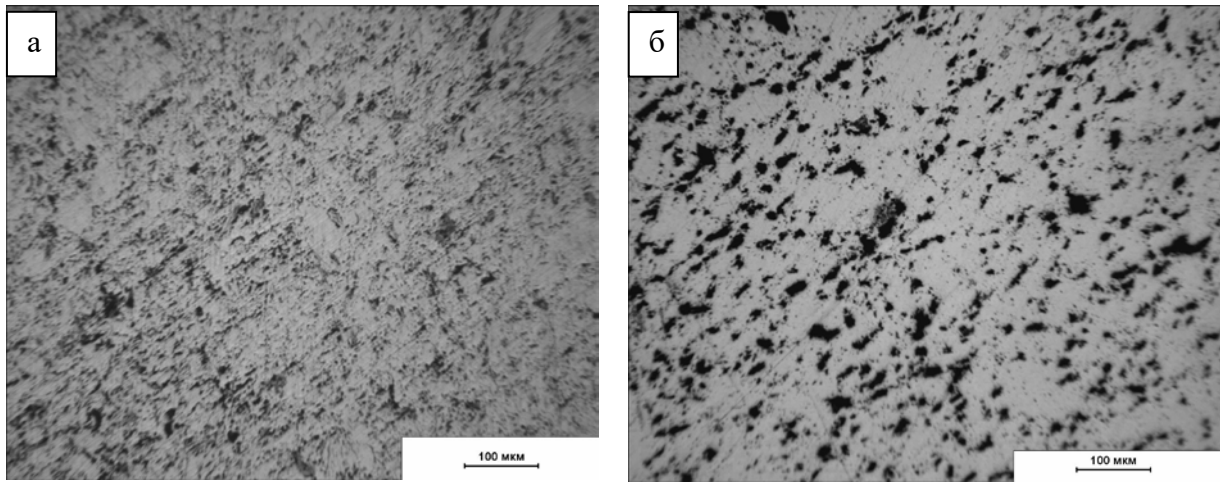


Рисунок 2 – Образцы с разным содержанием углерода, сравнение изображений после активации в течение 10 минут: а - C0, б - C1

Косвенными измерениями были рассчитаны плотности спеченных образцов. Результаты измерений представлены на рисунке 3. Видно, что максимальная плотность наблюдается у образцов без углерода. С увеличением времени механической активации плотность спеченных образцов обоих составов уменьшается.

Увеличение пористости и снижение плотности спеченных образцов связано с тем, что при механической активации исходных порошковых смесей происходит укрупнение частиц смеси за счет слипания пластичных порошинок. Более крупные частицы имеют меньшую поверхность и, соответственно, меньше точек контакта и больше незаполненных пустот. Для полноценного спекания такой смеси требуется больше энергетические и временные затраты.

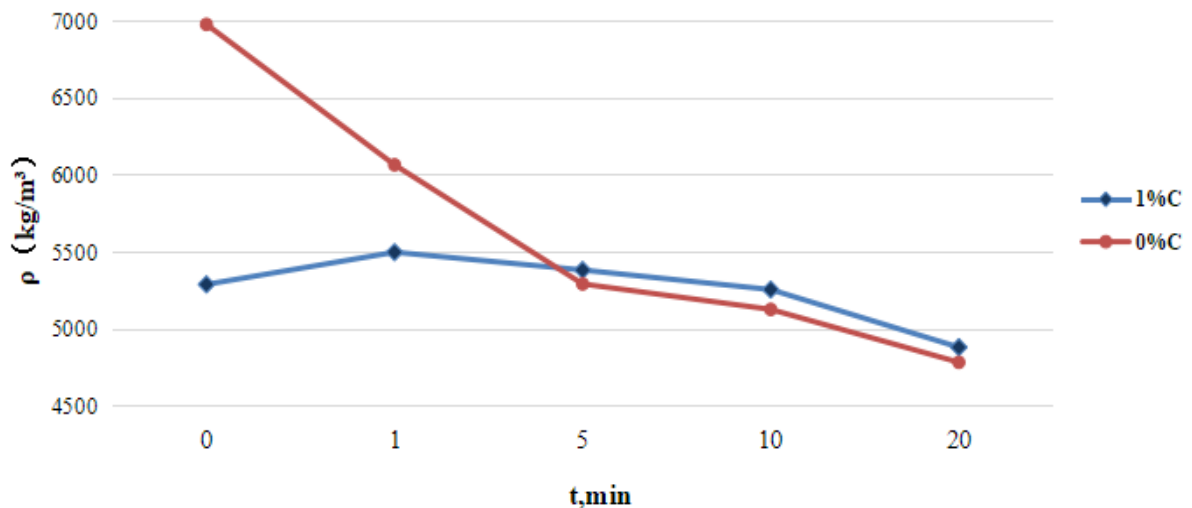


Рисунок 3 – Зависимости плотности спеченных образцов от времени механической активации

На рисунке 4 представлены графики зависимости микротвердости спеченных образцов от времени механической активации исходных порошковых смесей. Можно заметить, что микротвердость образцов с углеродом выше, чем у образцов без углерода. Разница составляет более чем в два раза. Рентгенографический анализ образцов не проводили, но можно

предположить, что увеличение микротвердости образцов с углеродом связано с образованием при спекании твердых фаз – карбидов железа и карбидов титана, а также возможно образование твердого раствора углерода в железе.

С увеличением времени активации видно, что микротвердость у образцов обоих составов снижается. Здесь наиболее вероятно влияние пористости.

Заслуживает внимание рост микротвердости у образцов при механической активации в течении одной минуты по сравнению с образцами из смеси без активации. Рост на данном участке проявляется как на образцах без углерода, так и на образцах с углеродом.

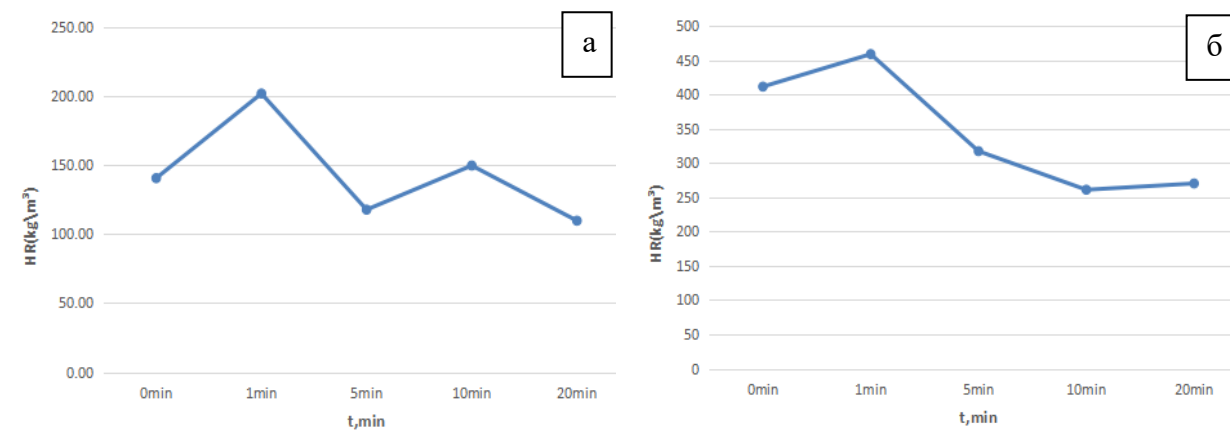


Рисунок 4 - Зависимость между средним значением микротвердости и временем активации: а - C0, б - C1

По приведенным результатам исследований можно сказать, что добавление углерода в состав порошковой смеси приводит к более высокой пористости спеченных образцов по сравнению с образцами без углерода. Однако добавка углерода позволяет получать материал с более высокой микротвердостью и, возможно, другими механическими характеристиками. Предположительно обнаружена активация процесса спекания образцов, исходная смесь которых была механически активирована в течение одной минуты. Такие образцы имеют более высокую микротвердость и меньшую открытую пористость по сравнению с образцами без активации исходной порошковой смеси.

Список литературы

1. Материаловедение и технологии материалов: учеб. для студентов вузов / Гервасьев М.А. Омск: Изд-во ВПО ФГАОУ, 2015. – 19 с.
2. Ермаков С.С. Порошковая металлургия: Учеб. пособие. – Л: изд. ЛПИ, 1986. – 88 с.
3. 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.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
АЛКОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ И ПОРФИРИНОВ

И.П. ТРИФОНОВА, А.Н. МАТРОХИНА, И.В. НОВИКОВ, В.А. БУРМИСТРОВ

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: trifonova@isuct.ru

В биологических системах тетрапиррольные пигменты часто самоорганизуются в наноразмерные сверхструктуры, которые выполняют многие важные функции сбора света, энергии и переноса электронов. Примером могут служить светособирающие палочки хлоросом зелено-серных бактерий, которые полностью состоят из агрегированного бактериохлорофилла. Некоторые синтетические порфирины то же способны к образованию агрегатов с интересными оптическими и электронными свойствами [1]. Поэтому порфирины и другие тетрапирролы являются привлекательными строительными блоками для функциональных наноструктур, а также интересными хромофорами для исследований, связанных с индукцией хиральности [2]. Повышенный интерес здесь представляют жидкокристаллические смеси с порфиринами, позволяющими закручивать нематическую фазу, индуцировать спиральную структуру, тем самым изменять физические свойства жидкокристаллической матрицы.

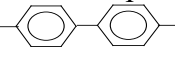
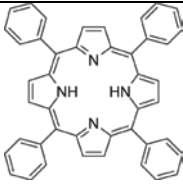
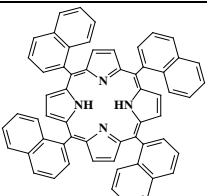
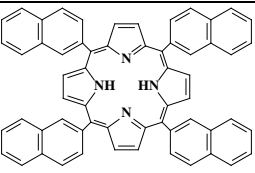
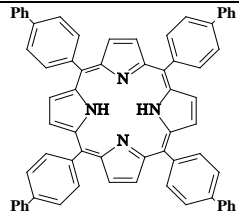
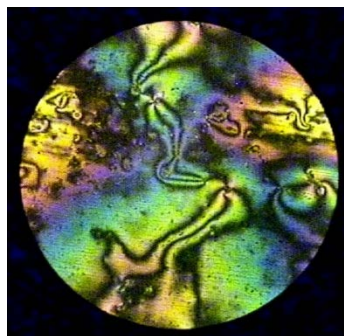
В связи с этим в настоящей работе исследованы мезоморфные и оптические свойства жидкокристаллических систем на основе бинарной смеси (СВ-2) и порфиринов различной концентрации. Жидкокристаллическая двухкомпонентная смесь алкоксициано-бифенилов ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-O}$  CN) состава (50,0 % $n = 5$; 50,0% $n = 7$) проявляет нематическую фазу в довольно широком температурном интервале от 22,0 до 71,5 °С и имеет сравнительно высокую положительную диэлектрическую анизотропию ($\Delta\epsilon = +13,4$ при 25 °С). В качестве хиральных допантов использовали мезо-тетраарилпорфирины: 5,10,15,20-тетрафенилпорфин ТФП, мезо-5,10,15,20-тетракис(4-бифенил)порфин Т4-БФП, мезо-5,10,15,20-тетра(1-нафтил)-порфин Т1-НФП и мезо-5,10,15,20-тетра(2-нафтил)-порфин Т2-НФП. Спектральные характеристики для растворов порфиринов в хлороформе получены методом УФ - видимой спектроскопии и приведены в табл.1.

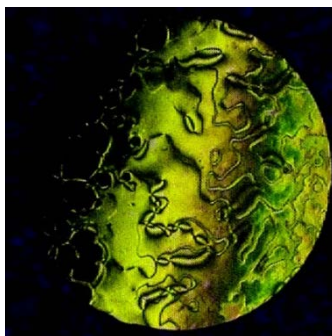
Таблица 1– Свойства порфиринов

Структурная формула				
	ТФП	Т1-НФП	Т2-НФП	Т4-БФП
Спектральные характеристики λ нм ($I_{\text{г}\epsilon}$)	400,5 (5,5) 416,5 (6,09) 513 (4,94) 546 (4,7) 591,5 (4,63) 642,5 (4,64)	403 (4,56) 421,5 (5,22) 513 (4,08) 545 (3,71) 586 (3,77) 647,5 (3,72)	403 (4,61) 421,5 (5,26) 512 (4,1) 544,5 (3,66) 584,5 (3,72) 647 (3,64)	421,5 (5,57) 516 (4,35) 551,5 (4,26) 591,5 (4,15) 642 (4,19)
Удельное вращение (882,6 нм)	$[\alpha] = -230,8$	$[\alpha] = -194,6$	$[\alpha] = -148,7$	$[\alpha] = +90,9$

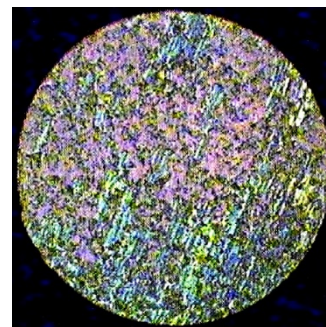
Текстуры жидкокристаллических композиций были изучены методом поляризационной микроскопии с использованием поляризационного микроскопа «Полам Р211». Как видно из рисунка 1, шлирен-текстура, характерная для нематиков, проявляется при прохождении поляризованного света через тонкий слой исходной смеси СВ-2. При допировании нематика порфиринами образуется либо мраморная текстура, либо текстура отпечатков пальцев. Последняя означает образование хиральной нематической фазы в определенных температурных и концентрационных пределах композиций.



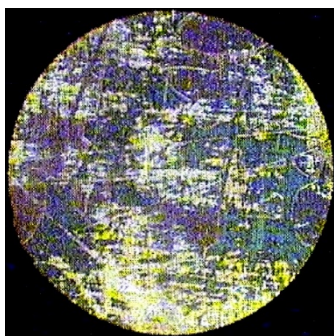
а) «Шлирен» текстура нематической мезофазы СВ-2



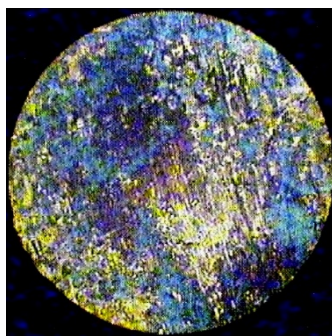
б) «Шлирен» текстура нематической мезофазы СВ-2



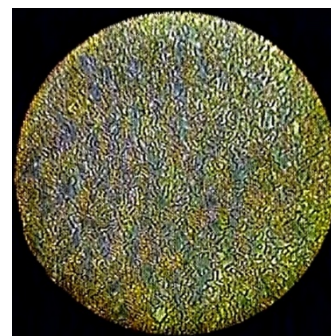
в) мраморная текстура смесей СВ-2 с Т4-БФП



г) мраморная текстура смесей СВ-2 с Т1-НФП



д) мраморная текстура смесей СВ-2 с Т2-НФП



е) текстура смесей СВ-2 с ТФП

Рисунок 1 – Текстуры образующиеся в смесях СВ-2 с исследуемыми допантами

Методом поляризационной микроскопии также были определены температуры просветления (фазового перехода хиральный нематик – изотропная жидкость). Важной характеристикой влияния немезоморфной добавки на жидкокристаллические свойства мезоморфных соединений является степень воздействия на термостабильность мезофазы, оцениваемая по наклону зависимости температуры просветления (T_{N-I} , $^{\circ}\text{C}$) от содержания добавки. На рисунке 2 представлены зависимости температур просветления жидкокристаллических композиций $T/T_{(N-I)}$ на основе СВ-2 от мольной доли допантов и наклоны прямых $T/T_{(N-I)}=f(C)$.

Анализ данных, полученных методом поляризационной микроскопии, показал, что, несмотря на единую химическую природу исследованных порфириновых допантов, степень их воздействия на термостабильность мезофазы очень сильно зависит от структуры ароматических мезо-заместителей. Так, три порфирина дестабилизируют мезофазу в следующем ряду: Т2-НФП>ТФП>Т1-НФП, тогда как тетрабифенилзамещенный порфирин Т4-БФП воздействует на жидкий кристалл путем ее термической стабилизации, повышая температуру просветления. Последний случай очень редко встречается на практике при

введении немезогенных допантов и ограничивается, как правило, добавками, обладающими молекулярной анизотропией, в частности стержнеобразными молекулами.

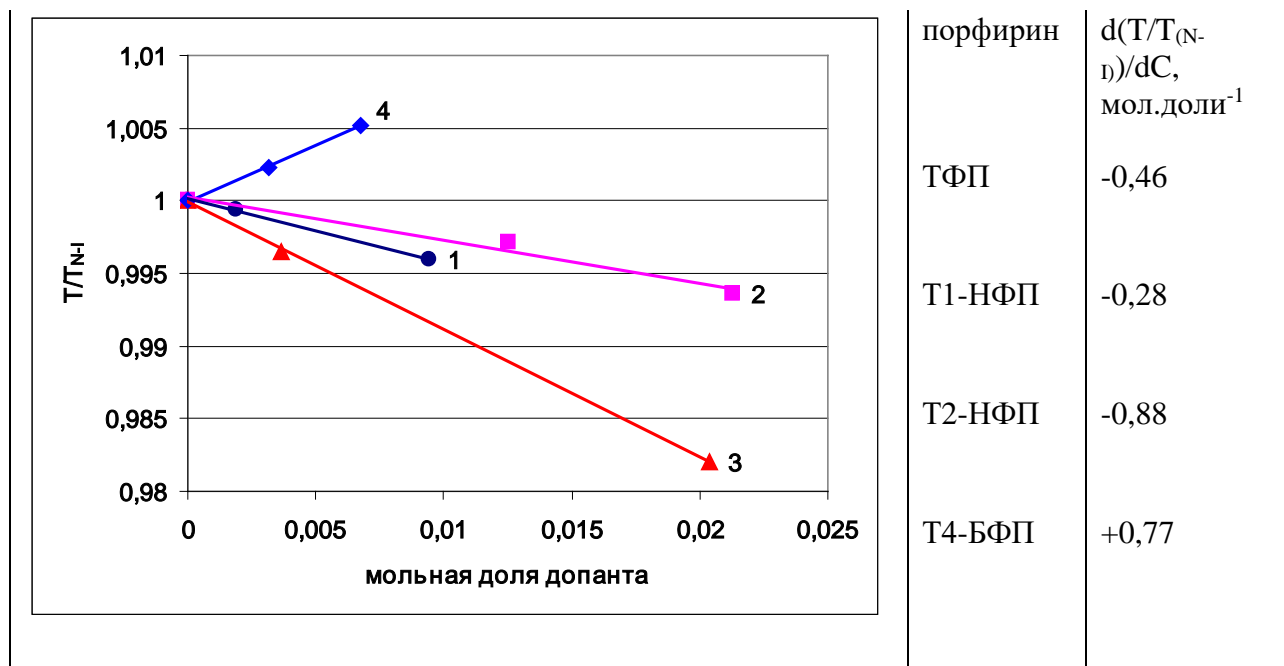


Рисунок 2 – Зависимость T/T_{N-I} от мольной доли допанта в смесях СВ-2 с порфиринами: 1 - ТФП, 2 - Т1-НФП, 3 - Т2-НФП, 4 - Т4-БФП; где T_{N-I} -температура просветления СВ-2

В нашем случае молекулярная форма этого порфирина очень далека от стержнеобразной. В этом случае высокая эффективность встраивания Т4-БФП в ориентационно упорядоченную матрицу жидкого кристалла, по-видимому, обусловлена высокой комплементарностью бифенильных заместителей порфирина и основы нематического жидкого кристалла.

Работа выполнена в рамках госконтракта тема № FZZW-2023-0009.

Список литературы

1. Chen Y.C.; Lee M.W.; Li L.L.; Lin K.J. Electrical and Optical Properties of Porphyrin Single Crystals // J. Macromol. Sci. B Phys. – 2008. – V. 47, N.5. – P.955–966.
2. Iavicoli P., Xu H., Feldborg L.N., Linares M., Paradinas M., Stafström S., Ocal C., Nieto-Ortega B. Tuning the Supramolecular Chirality of One- and Two-Dimensional Aggregates with the Number of Stereogenic Centers in the Component Porphyrins// J. Am. Chem. Soc. – 2010 – V.132, N. 27.– P. 9350–9362.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА-НАКОПИТЕЛЯ
ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ТИТАН-ЖЕЛЕЗО**

Д.И. МОИСЕЕВА, В.Н. КУДИЯРОВ, Н.Е. КУРДИУМОВ, А.Е. ЖДАНОВ

Томский политехнический университет

E-mail: dim22@tpu.ru

Водородная энергетическая цепочка рассматривается как одна из ключевых технологий для решения проблем, связанных с изменением климата и дефицитом нефтяных ресурсов. Водород может быть произведен во всем мире экологически чистым способом с помощью электролиза воды с использованием возобновляемых энергоресурсов. Если он не потребляется на месте, то может транспортироваться по газопроводам, грузовиками и судами. Наконец, водород можно использовать для питания топливных элементов и генерировать тепло- и электроэнергию, выделяя в качестве побочного продукта только воду, тем самым замыкая водородный цикл. Для управления временем производства и продолжительного использования водорода в цепочку необходимо добавить этап хранения, что, в свою очередь, порождает необходимость определения оптимальной системы хранения водорода.

Интерметаллические соединения, образованные тяжелыми элементами, обладают небольшой вместительностью водорода (1-2 масс. %) в сравнении с классическими методами хранения водорода (5-6 масс. % для хранения как в газообразном, так и в жидком состоянии). Тем не менее, условия эксплуатации (0-80 °С, 1-50 бар) обеспечивают более высокие условия безопасности. Это является ключевым свойством при установке водородных баллонов вблизи бытовых объектов или в ограниченном пространстве. Кроме того, в случае стационарного применения наиболее значимым показателем является не массовая доля поглощенного водорода, а площадь, занимаемая системой хранения водорода. Объемная плотность интерметаллических соединений значительно выше, чем у газообразного водорода под давлением или жидкого водорода.

Среди описанных в литературе интерметаллических соединений для хранения водорода при комнатной температуре в последнее время большой интерес вызывают системы на основе TiFe. Массовая доля водорода и его объемная емкость составляют 1,87 масс. % и 105 кгH₂/м³. Актуальность этой системы обусловлена в основном ее низкой стоимостью по сравнению с другими интерметаллидами. Экономические и производственные показатели свидетельствуют о том, что соединения на основе TiFe сегодня являются целевыми материалами для практического применения, о чем свидетельствует реализация научно-исследовательских проектов во всем мире и особенно в Японии. Интерметаллическое соединение TiFe перспективно для использования в резервуарах для хранения водорода благодаря высокой объемной плотности, хорошей кинетике сорбции, обратимости и возможности работы в мягких температурных условиях и при низком давлении.

TiFe обычно получают путем плавления элементов в высокотемпературной печи. Соединение образуется из расплава в результате перитектической реакции жидкость с TiFe₂ при температуре 1317 °С. В качестве альтернативы плавке TiFe может быть получен и обработан методами сильной пластической деформации (СПД), такими как шаровое фрезерование и кручение под высоким давлением, а также путем самовоспламенения. Методы СПД приводят к образованию свежих и дефектных поверхностей, что способствует активации сплава, а также наноструктурированию, но снижает номинальную емкость водорода.

Основным недостатком для практического применения TiFe, вероятно, является трудоемкая обработка, необходимая после синтеза для первого поглощения водорода, обычно называемая активацией. Тот факт, что TiFe плохо поглощает водород при комнатной температуре, объясняется наличием собственного пассивирующего слоя, который образуется на его поверхности. Действительно, TiFe чувствителен к влаге в воздухе и может реагировать с ней, образуя оксиды и гидроксиды, что препятствует реакции с водородом. Следовательно,

для того чтобы вызвать проникновение водорода, разрушить пассивирующий поверхностный слой или избежать его образования на поверхности сплава, необходимо применить жесткие условия.

При запуске циклов абсорбции/десорбции водорода TiFe подвергается расширению и сжатию, соответственно, что приводит к изменению объема и растрескиванию пассивирующего слоя. Поскольку TiFe является хрупким материалом, на свежих и чистых поверхностях TiFe появляются трещины, на которых водород может быть быстро поглощен.

Замещение марганцем имеет первостепенное значение при разработке сплавов TiFe для применения в крупномасштабных хранилищах благодаря улучшению условий эксплуатации. Кроме того, марганец, как и железо, является недорогим материалом.

Замена марганца на Fe позволяет сорбировать водород при более низком давлении за счет увеличения объема ячеек TiFe. Чем выше содержание марганца, тем ниже давление сорбции водорода. Кроме того, легкая активация Mn-замещенного TiFe связана с высокореакционными границами зерен, вызванными сегрегацией атомов металла или образованием кластероподобных осадков, что может нарушать концентрационное соотношение компонентов, особенно на поверхности. Данные о соединении TiFe с частичным замещением железа на марганец представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Частичное замещение железа на марганец

Стехиометрия	Ti, масс. %	Fe, масс. %	Mn, масс. %	Вместимость (масс. %)	Условия
TiFe _{0.70} Mn _{0.20}	52.6	36.9	10.5	1.98	25°C, 20 бар
TiFe _{0.80} Mn _{0.10}	52.6	42.1	5.3	1.77	25°C, 20 бар
TiFe _{0.85} Mn _{0.05}	52.6	44.7	2.6	1.73	25°C, 24 бар
TiFe _{0.90} Mn _{0.05}	51.3	46.2	2.6	1.84	25°C, 55 бар

TiFe является привлекательным сплавом для хранения водорода благодаря своей низкой стоимости и значительной емкости. Однако следует отметить, что данное соединение имеет ряд недостатков, в частности, высокие параметры активации и эксплуатационные характеристики, которые, впрочем, могут быть устранены путем соответствующих замещений другими химическими элементами, например, марганцем, что, в свою очередь, приводит к последующему незначительному уменьшению вместимости водорода в образце.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Dematteis Erika M., Berti Nicola, Cuevas Fermin, Latroche Michel, Marcello Baricco. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // *Materials Advances*. – 2021.
2. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2005.
3. Park Ki Beom, Fadonougbo Julien O., Park Chang-Soo, Lee Jeong-Hun, Na Tae-Wook, Kang Hyun-Su, Ko Won-Seok, Park Hyung-Ki. Effect of Fe substitution on first hydrogenation kinetics of TiFe-based hydrogen storage alloys after air exposure // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021.
4. Reilly J.J., Wiswall R.H. Formation and Properties of Iron Titanium Hydride // *Inorganic Chemistry*. – 1974.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА КАНТОРА**

А.С. НИФОНТОВ^{1,2}, М.Ю. ПАНЧЕНКО², Е.Г. АСТАФУРОВА²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: asn42@tpu.ru

В 1875 году в работе В. Джонсона [1] был впервые описан эффект индуцируемой водородом хрупкости металлов, что послужило отправной точкой в исследовании данного явления и поисков борьбы с ним. На данный момент известно, что данному эффекту в разной степени подвержены все металлы, используемые как в нефтегазоперерабатывающей, так и в нефтегазодобывающей отраслях промышленности [2,3]. Также эта проблема остается актуальной для активно развивающейся водородной энергетики. Поэтому существует потребность в новых материалах, которые будут демонстрировать либо незначительное снижение механических свойств или его отсутствие при эксплуатации в среде водорода. В настоящее время активно ведутся исследования водородного охрупчивания (ВО) высокоэнтропийных сплавов. Было показано, что сплав CoCrFeMnNi (сплав Кантора, ВЭС) с ГЦК структурой менее подвержен негативному воздействию водорода, чем аустенитные стали, которые считаются наиболее устойчивыми к ВО среди сталей различных классов [4]. Значительную роль в сопротивлении негативному воздействию водорода оказывает микроструктура [2-4]. Поэтому необходимы комплексные исследования закономерностей водородного охрупчивания перспективного сплава Кантора в водородосодержащих средах. Цель данной работы – установить влияние микроструктуры на закономерности водородного охрупчивания высокоэнтропийного 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 °С в течение 2 часов с последующей закалкой в воду и прокатку с осадкой 75 %. После прокатки для получения различной микроструктуры были проведены следующие обработки: 1 – отжиг при 1200 °С в течение 2 ч с последующей закалкой в воду для формирования крупного аустенитного зерна (К-ВЭС), 2 – после отжига (1200 °С, 2 ч) для выделения вторичных фаз проводили старение при температуре 900 °С в течение 1 ч (С-ВЭС), 3 – для формирования мелкокристаллической структуры прокатанные образцы отжигали при T=950 °С в течение 1 ч с последующей закалкой в воду (М-ВЭС). Наводороживание образцов проведено электролитическим методом при плотности тока $j_H=10$ мА/см² в течение 50 ч при комнатной температуре в 3%-водном растворе NaCl (с добавлением 3 г/л NH₄SCN). Поверхности разрушения образцов были изучены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, микроскоп LEO EVO 50, Zeiss). Исследование микроструктуры проводили с помощью металлографического (оптического) микроскопа (ОМ, микроскоп Altami MET 1С) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, микроскоп JEOL JEM 2110). Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН 7 (Буревестник) с использованием Co K α излучения. Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили на установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария) при начальной скорости деформации 5×10^4 с⁻¹ при комнатной температуре.

После отжига исследуемые образцы К-ВЭС и С-ВЭС характеризуются близким средним размером зерна – 215 мкм. Средний размер зерна для М-ВЭС образцов составляет 25 ± 10 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что независимо от режима термической обработки на

рентгенограммах, полученных для К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС образцов, наблюдаются пики только от аустенитной ГЦК фазы. Однако с помощью ПЭМ-анализа в С-ВЭС образцах по границам зерен были выявлены частицы интерметаллидной σ -фазы пластинчатой формы. Результаты ЭДС анализа σ -фазы в С-ВЭС образцах свидетельствуют о том, что частицы обогащены по хром.

Таблица 1 – Механические свойства образцов К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС до и после наводороживания (+Н)

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	K_H , %
К-ВЭС	180±15	520±6	66±2	27
К-ВЭС+Н	205±11	470±4	47±3	
С-ВЭС	170±10	475±8	65±3	12
С-ВЭС+Н	215±6	525±5	57±4	
М-ВЭС	210±10	555±5	62±5	13
М-ВЭС+Н	215±9	525±6	54±1	

В таблице 1 представлены механические свойства исследуемых образцов после испытаний на одноосное статическое растяжение: удлинение до разрушения - δ , предел текучести - $\sigma_{0,2}$ и предел прочности - σ_B . С уменьшением размера зерна в исходных образцах до наводороживания повышаются предел прочности и предел текучести. Независимо от этого, после наводороживания во всех образцах наблюдается увеличение предела текучести $\sigma_{0,2}$ и снижение удлинения до разрушения δ . Вызванное водородом увеличение предела текучести $\Delta\sigma_{0,2}^H$ связано с твердорастворным упрочнением 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:

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

где δ_0 и δ_H – полное удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов. Данные в таблице 1 показывают, что K_H для образцов С-ВЭС и М-ВЭС ниже, чем для К-ВЭС состояния. То есть, образцы с меньшим размером зерна более устойчивы к ВО.

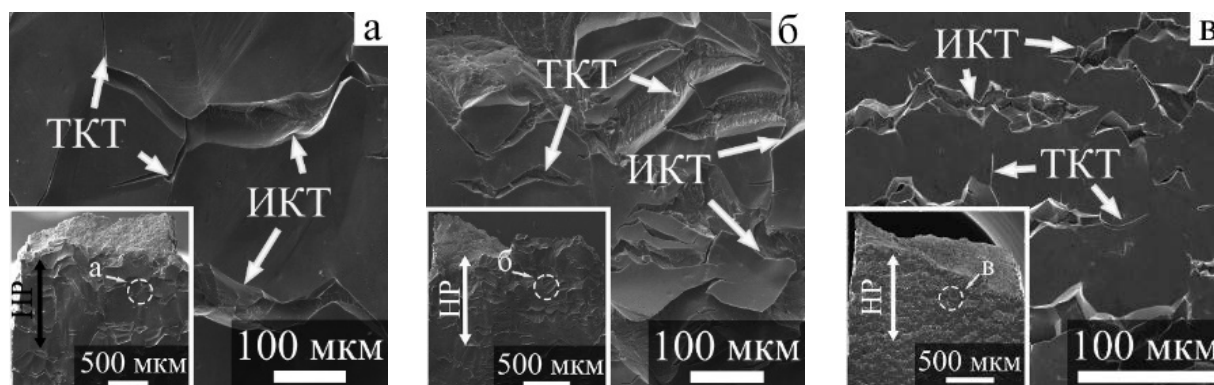


а – К-ВЭС, б – С-ВЭС, в – М-ВЭС

Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности разрушения наводороженных образцов после испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре

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 исследуемых образцов. В всех состояниях наводороженный слой разрушается хрупко, преимущественно

интеркристаллитно, однако на поверхности разрушения также присутствуют транскристаллитные фасетки, рисунок 1. Уменьшение размера зерна и выделение частиц σ -фазы по границам зерен не влияют на механизм разрушения хрупкого наводороженного слоя, но изменяют его толщину: в крупнокристаллических образцах она составляет $D_H^{K-BЭС} = 69,7 \pm 20,7$ мкм, а в состаренных и мелкокристаллических образцах толщина слоя была значительно меньше: $D_H^{C-BЭС} = 28,0 \pm 7,0$ мкм, $D_H^{M-BЭС} = 21,5 \pm 5,0$ мкм. Формирование более тонких индуцированных водородом хрупких слоев в образцах С-ВЭС и М-ВЭС коррелирует с данными, полученными при исследовании механических свойств. Уменьшение толщины хрупкого индуцированного водородом слоя в образцах М-ВЭС по сравнению с К-ВЭС может быть связано с увеличением объемной плотности границ зерен, которые являются эффективными ловушками для водорода. Была проведена оценка плотности интеркристаллитных и транскристаллитных трещин на боковых поверхностях разрушенных наводороженных образцов, таблица 2. Для образцов К-ВЭС характерно преимущественно интеркристаллитное растрескивание с небольшой долей транскристаллитных трещин, рисунок 2 а. В состаренных образцах значительно увеличивается доля транскристаллитных трещин, что согласуется с результатами механических испытаний и свидетельствует о возможном большем накоплении водорода в теле зерен, по сравнению с образцами К-ВЭС и М-ВЭС, рисунок 2 б. В однофазных образцах М-ВЭС наблюдается преимущественно интеркристаллитное растрескивание боковой поверхности образцов, рисунок 2 в, таблица 2.



а – К-ВЭС, б – С-ВЭС, в – М-ВЭС

Рисунок 2 – РЭМ-изображения боковых поверхностей наводороженных образцов после испытаний на одноосное растяжение до разрушения; НР – направление растяжения, ТКТ – транскристаллитные трещины, ИКТ – интеркристаллитные трещины

Таблица 2 – Плотность транскристаллитных ($\rho^{ТКТ}$) и интеркристаллитных ($\rho^{ИКТ}$) трещин в разрушенных образцах К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС

Образец	$\rho^{ТКТ}$, мкм ⁻²	$\rho^{ИКТ}$, мкм ⁻²
К-ВЭС	0,0018	0,0096
С-ВЭС	0,0137	0,0061
М-ВЭС	0,0012	0,0091

Независимо от фазового состава и размера зерна исследуемых образцов, насыщение водородом приводит к уменьшению их пластичности. Однако уменьшение размера зерна и выделение зернограничной σ -фазы приводит к повышению устойчивости к водородному охрупчиванию многокомпонентного сплава Кантора.

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. Johnson W.H. / On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids // Proc R Soc Lond. 1874. Vol. 23. P. 168–179. Proc. Royal Soc. Lon., 23 (1875), 168 p.
2. Шрейдер А.В. Водород в металлах / А.В. Шрейдер. – Москва: Знание, 1979. – 64 с.
3. Карпенко Г.В. Влияние водорода на структуру и свойства стали / Г.В. Карпенко, Р.И. Крипякевич. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 198 с.
4. 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.

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ ДОБАВОК Al_3Ti НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al-Sn

В.Е. ЦАК¹, А.Л. СКОРЕНЦЕВ^{1,2}, Н.М. РУСИН²

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: vep113377@mail.ru

Введение. Алюминиевые сплавы Al-Sn применяются в качестве антифрикционных самосмазывающихся материалов [1] и в ряде случаев могут быть использованы для замены подшипников скольжения из дорогой бронзы. Для этого необходимо повысить несущую способность сплавов, не ухудшая при этом пластических свойств олова. С указанной целью сплавы получают спеканием, позволяющим сохранить устойчивый матричный каркас в сплавах, содержащих олова до 40 вес. % (≈ 20 об. %) [2]. С целью дополнительного упрочнения сплавов Al-Sn с большим содержанием мягкой фазы в них можно ввести хорошо смачиваемые, но не реагирующие с оловом твердые частицы типа алюминидов переходных металлов, которые не растворяются в олове и не ухудшают его смазочных свойств. Так, в работе [3] было установлено, что алюминиды могут быть не только введены в спекаемую смесь в виде твердых частиц, но и синтезированы непосредственно в процессе спекания брикетов из смеси порошков элементарных порошков.

Предварительные исследования показали, что при спекании порошковой смеси состава Al-6Ti-39Sn соединений титана с оловом обнаружено не было, и объемное содержание олова в полученных образцах было близким к оптимальному (≈ 20 об. %). При этом на месте исходных частиц титана образуется интерметаллид Al_3Ti . Однако исследования фазового состава таких композитов показали, что значительный объем непрореагировавшего титана сохраняется в центральных областях исходных Ti частиц. Указанные области не исчезают за разумное время спекания даже при расплавлении алюминия. При образовании Al_3Ti на один атом титана приходится 3 атома алюминия, то есть объем готовых частиц алюминидов почти в 4 раза превышает объем исходного титана. В силу этого, распределение частиц Al_3Ti по объему спеченных алюмоматричных образцов оказывается неравномерным, они сконцентрированы в областях, прежде занимаемых порошинками титана.

С учетом вышесказанного, **целью данной работы** было исследование структуры и механических свойств спеченных композитов Al-Sn-Ti, твердые частицы фазы Al_3Ti в составе которых не синтезированы в процессе спекания порошковых прессовок, а были введены в состав в виде готовых мелких частиц.

Материалы и методика эксперимента. Получение алюминидов Al_3Ti осуществляли путем спекания брикетов из смеси порошков алюминия марки АСД-4 и титана марки ПТОМ-1. Стехиометрический состав порошковой смеси соответствовал соотношению Al_3Ti .

Спекание прессовок из смеси осуществлялось в вакуумной печи при температуре 710 °С в течение часа. Полученные образцы были подвергнуты последующему механическому измельчению твердыми стальными шарами в металлическом конусообразном барабане. В результате помола образовались мелкодисперсные менее 15 мкм частицы, со средним размером 1-5 мкм.

Полученные частицы добавлялись в смесь порошков Al и Sn в количестве, необходимом для образования композиции Al-16Al₃Ti-39Sn (вес. %). Данный состав соответствовал спеченному из смеси элементарных порошков сплаву Al-6Ti-39Sn (вес. %). Смешивание порошков Al (АСД-4), Sn (ПО 2) и Al₃Ti в заданной пропорции осуществляли в конусном смесителе в течение 4 часов. Затем порошковые смеси прессовали в плотные брикеты с пористостью ≈5 % и спекали их в вакуумной печи. Спекание проводили при температурах 620 °С и 710 °С, то есть ниже и выше точки плавления алюминия, с выдержкой 1 час. Для устранения пор и несплошностей по границам фаз спеченные образцы подвергались горячему доуплотнению (ГД) в закрытой пресс форме при температуре 250 °С и давлении около 300 МПа. Для анализа структуры и состава полученных композитов использовали сканирующий электронный LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) микроскоп. Данные для рентгенофазового анализа были получены с помощью дифрактометра ДРОН-7, с использованием Co-Kα излучения без монохроматора при симметричной схеме отражения. Механические свойства композитов определяли путем их испытания на сжатие на универсальной испытательной машине Instron-1185 при скорости осаживания 0.5 мм/мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение. С помощью методов рентгеноструктурного анализа было установлено, что в полученных спеканием образцах содержатся только три фазы: α-Al, β-Sn и интерметаллид состава Al₃Ti, рисунок 1. Чистого титана в спеченном материале не было обнаружено.

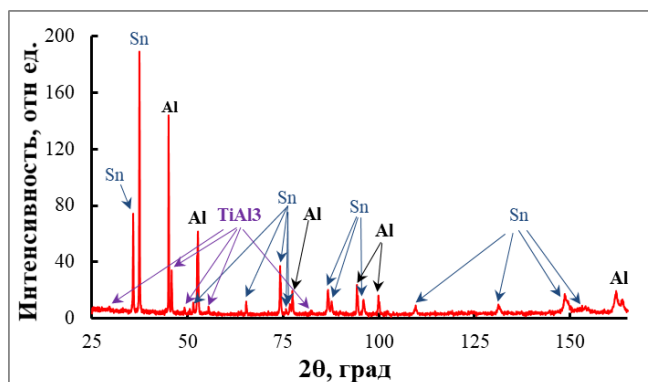


Рисунок 1 – Дифрактограмма спеченного (620 °С; 1 ч) и подвергнутого последующему ГД композита Al-16TiAl₃-39Sn

В процессе спекания олово плавилось уже при 232 °С и начинало растекаться по прессовке. В первую очередь оно распространялось по границам алюминиевых зерен и растворяло в себе атомы алюминия. Данный легированный расплав хорошо смачивает и поверхность зерен матрицы и частицы Al₃Ti. При 620 °С алюминий остается твердым, поэтому структура композита в процессе спекания развивается относительно медленно, за счет процессов перекристаллизации через жидкую фазу растворенных в ней атомов. Структура спеченных композитов состоит из мелких алюминиевых зерен, в промежутках между которыми сосредоточены частицы Al₃Ti, окруженные оловом, рисунок 2а.

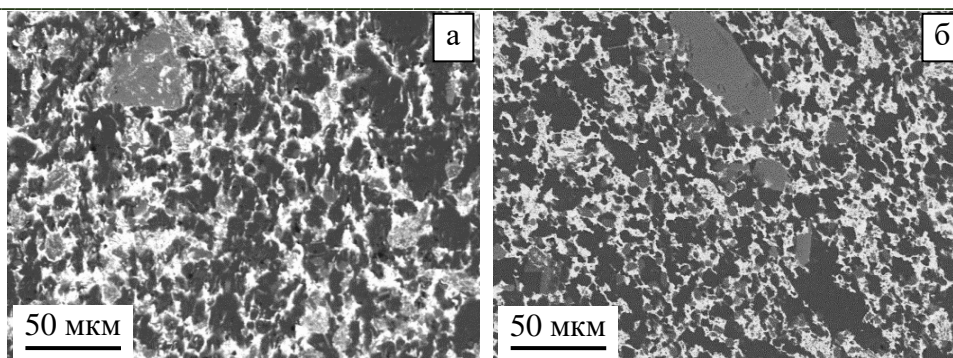


Рисунок 2 – РЭМ изображения поверхности спеченного и подвергнутого последующему ГД композита Al-16TiAl₃-39Sn. Температура спекания, °С: а – 620; б – 710

При увеличении температуры спекания выше 660 °С алюминиевая матрица расплавляется. Количество жидкой фазы существенно возрастает. И хотя жидкости (Al и Sn) плохо смешиваются, но скорость диффузии растворенных в них атомов возрастает. В результате средний размер алюминидов Al₃Ti после спекания при 710 °С становится заметно больше, чем в предыдущем случае, рисунок 2б. Как следствие, объем удерживаемого ими олова снижается и освободившаяся его часть расходуется на увеличение толщины оловянных прослоек между зернами матрицы.

В таблице 1 приведены мех. свойства спеченных образцов, испытанных на сжатие. Перед испытаниями образцы подверглись прессованию в закрытой пресс-форме и давлении около 300 МПа и температуре 250 °С, с целью устранения влияния пор на механические свойства композита. Из полученных данных следует, что полученный композит обладает значительно более высокой прочностью по сравнению с базовым двухфазным сплавом Al-40Sn, а также спеченным композитом Al-7Fe-38Sn, содержащими аналогичное количество мягкой оловянной фазы и 17 % об. частиц Al₃Fe. При этом пластичность исследуемого материала немного уступала указанным сплавам.

Увеличение температуры спекания от 620 до 710 °С на прочность композита Al-16TiAl₃-39Sn почти не влияет, но его пластичность заметно возрастает. Ее рост обусловлен уменьшением количества твердых частиц из-за их укрупнения, а также утолщением разделяющих зерна матрицы оловянных прослоек. В результате прочность алюминиевого каркаса увеличивается, что приводит к улучшению механических свойств композита.

Таблица 1 – Механические свойства исследуемых спеченных композитов

Состав	Режим получения	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Деформация до разрушения $\delta(\sigma_B)$, %
Al-16TiAl ₃ -39Sn	(620 °С; 1 ч) + ГД	124	147	10,3
Al-16TiAl ₃ -39Sn	(710 °С; 1 ч) + ГД	126	153	15,5
Al-40Sn	(600 °С; 1 ч) + ГД	67	93	≈ 18
Al-7Fe-38Sn [4]	(710 °С; 1 ч) + ГД	98	122	≈ 25

Выводы

1. Жидкофазное спекание брикетов из смеси порошков Al, Sn и TiAl₃ состава Al-16TiAl₃-39Sn с последующим их горячим доуплотнением приводит к созданию композитов с пределом прочности $\sigma_B = 153$ МПа, что более чем в полтора раза превосходит прочность двухфазного сплава Al-40Sn, обладающего аналогичным объемным содержанием олова.

2. При увеличении температуры спекания порошковых брикетов до 710 °С прочность исследуемого композита не меняется, но пластичность возрастает. Достигнутые механические

свойства композита позволяют использовать его в качестве материала для изготовления подшипников скольжения в средненагруженных узлах трения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0006.

Список литературы

1. Миронов А.Е., Белов Н.А., Столярова О.О. Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения. – М.: Изд. дом МИСиС, 2016. – 222 с.
2. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Effect of equal channel angular pressing on mechanical and tribological properties of sintered Al-Sn composites // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2020. – V. 29. – P. 1955–1963.
3. Русин Н.М. Триботехнические свойства спеченных композиционных материалов с алюминиевой матрицей // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2010. – № 9.–С.7–15.
4. Rusin N.M., Skorentsev A.L. Mechanical and tribological properties of sintered aluminum matrix Al-Sn composites reinforced with Al₃Fe particles // Physics of Metals and Metallography. – 2021. – V. 122. – P. 1248–1255.

ФИБРОИН ШЕЛКА – ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ БИОМАТЕРИАЛ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Е.С. ПРОКУДИНА, Е.А. СЕНОКОСОВА, Л.В. АНТОНОВА, Н.А. КОЧЕРГИН

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

«Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний»

E-mail: goddess27@mail.ru

Актуальность. Последние эффективные разработки в области проектирования тканеинженерных каркасов из биоматериалов сосредоточены на биомиметических микронаноразмерных пористых искусственных матрицах. Использование синтетических полимеров для нужд регенеративной медицины ограничено в связи с их слабой интеграцией с организмом после имплантации. В связи с этим актуален поиск новых биоматериалов, сочетающих в себе достоинства природных и синтетических полимеров. Одним из перспективных материалов для тканевой инженерии является фиброин шелка (ФШ). Он демонстрирует оптимальные биологические свойства [1], обладает низкой иммуногенностью [2], а также не требует жестких условий для изготовления тканеинженерных конструкций.

Цель – изготовить тканеинженерный матрикс на основе ФШ, оценить его физико-механические свойства, гемосовместимость, биосовместимость как материала, пригодного для изготовления сосудистых заплат.

Материал и методы. ФШ из коконов *Bombix mori* выделяли по адаптированному протоколу Dingle Y. с соавторами [3]. Очищенный ФШ получали с помощью вываривания нативного шёлка в щелочном растворе с дальнейшим растворением в бромиде лития, диализом и высушиванием до получения фиброиновых губок. Полученные губки из очищенного ФШ растворяли в гексафторизопропанол. Из растворов 15 %, 18 % и 20 % ФШ изготавливали матриксы методом электроспиннинга в магнитном поле. Для перевода ФШ в водонерастворимую форму с формированием структуры бета-листа матриксы вымачивали в этиловом, метиловом и изопропиловом спиртах. Далее структуру материала оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Физико-механические свойства ФШ изучали в условиях одноосного растяжения на универсальной испытательной машине серии Z (Zwick/Roell, Германия). Гемосовместимость определяли по степени гемолиза,

агрегации и адгезии тромбоцитов на материале. Матриксные свойства ФШ оценивали по адгезии, жизнеспособности и метаболической активности клеток Ea.hu 926 на материале.

Результаты. По результатам подбора материала и условий производства нами было определено, что 15 % раствор ФШ в гексафторизопропаноле является наиболее оптимальным для изготовления матриксов при следующих параметрах электроспиннинга: игла 22 G; расстояние до коллектора 15 см; напряжение 20 kV; скорость подачи раствора 1,0 мл/ч; скорость вращения коллектора 200 об/мин.

СЭМ ФШ-матрикса, сшитого 70 % этиловым спиртом, показала, что материал имеет пористо-волоконистую структуру, рисунок 1. Кроме того, отмечено, что инкубация материала в этаноле не привела к критическому изменению волокон. Внутренняя поверхность матрикса была сформирована плоскими волокнами, тесно переплетенными между собой, с малым количеством неглубоких пор и большим числом спаек. На срезе ФШ-матрикс представлен объемными волокнами без крупных спаек и большим количеством глубоких пор. Волокна одинаковы по диаметру. Средний диаметр волокон на поверхности ФШ-матрикса составил $4,8 \pm 1,4$ мкм, в толще матрикса – $5,45 \pm 2,4$ мкм.

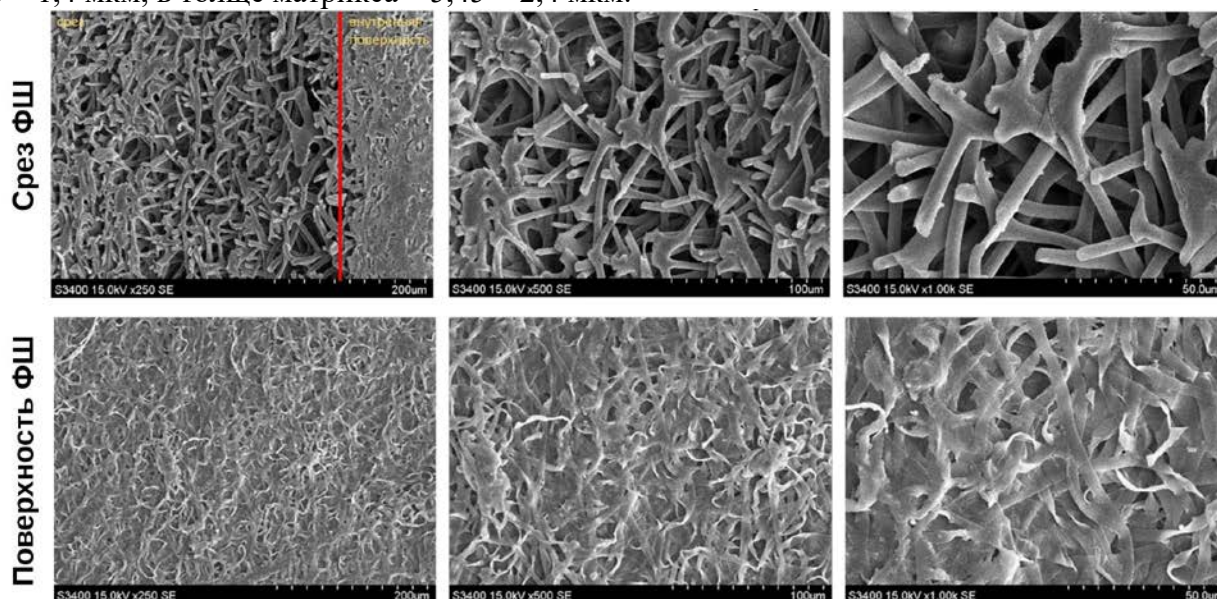


Рисунок 1 - СЭМ матрикса из ФШ после сшивки 70 % этиловым спиртом: срез и поверхность

По результатам физико-механических испытаний прочность ФШ-матрикса была сопоставима с таковой для нативных сосудов: внутренней грудной артерии человека (a. mammaria) и сонной артерии овцы (a. carotis). Однако жесткость исследуемого материала в 3,5 раза превосходила таковую для a. mammaria и в 16 раз – жесткость a. carotis овцы ($p < 0,05$).

Оценка гемосовместимости показала, что ФШ вызывает незначительный гемолиз эритроцитов, а также минимальную агрегацию тромбоцитов после контакта плазмы крови с материалом, таблица 1.

Таблица 1 – Результаты гемолиза и агрегации тромбоцитов

Образец	Степень гемолиза эритроцитов, % (n = 6) Me (25%; 75%)	Максимум агрегации тромбоцитов, % (n = 6) Me (25%; 75%)
ФШ	0,006 (0,004; 0,024)	86,41(84,45; 90,03)
ОТП	-	83,97 (81,75; 86,14)

ФШ — фиброин шёлка; ОТП — обогащенная тромбоцитами плазма.

Адгезия, жизнеспособность и метаболическая активность эндотелиальных клеток на ФШ сопоставимы с таковыми для ранее разработанных материалов, в том числе используемых в сердечно-сосудистой хирургии, что свидетельствует о его высокой биосовместимости.

Заключение. На основе 15 % раствора регенерированного ФШ изготовлен тканеинженерный матрикс, обладающий оптимальной микроструктурой, физико-механическими свойствами, гемосовместимостью, а также хорошими биологическими свойствами, продемонстрированными в экспериментах *in vitro*, что позволяет рассматривать его как перспективный материал, пригодный для дальнейшего исследования *in vivo* с целью изготовления сосудистых заплат.

Источник финансирования. *Работа выполнена при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований РАН в рамках Работы выполнена при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований РАН в рамках фундаментальной темы НИИ КПССЗ № 0419-2022-0003 «Разработка новых изделий медицинского назначения для сердечно-сосудистой хирургии. Переход к персонализированной медицине и высокотехнологичному здравоохранению. Создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках национального проекта «Наука и университеты».*

Список литературы

1. Cetin Y., Sahin M.G., Kok F.N. Application potential of three-dimensional silk fibroin scaffold using mesenchymal stem cells for cardiac regeneration // J. Biomater. Appl. – 2021. – Т. 36, № 4. – С. 740–753.
2. Meinel L., Hofmann S., Karageorgiou V., Kirker-Head C., McCool J., Gronowicz G., Zichner L., Langer R., Vunjak-Novakovic G., Kaplan D.L. The inflammatory responses to silk films *in vitro* and *in vivo* // Biomaterials. – 2005. – Т. 26, № 2. – С. 147–155.
3. Dingle Y.L., Bonzanni M., Liaudanskaya V., Nieland T.J.F., Kaplan D.L. Integrated functional neuronal network analysis of 3D silk-collagen scaffold-based mouse cortical culture // STAR Protoc. – 2021. – Т. 2, № 1. – С. 100292.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ЖЕЛАТИНОМ**

З.А. РЕХМАН, М.А. ЯСНАЯ, А.А. ГВОЗДЕНКО, А.В. БЛИНОВ, М.В. ВАКУЛЕНКО

Северо-Кавказский федеральный университет

E-mail: zafrehman1027@gmail.com

Наночастицы карбоната кальция привлекли огромное внимание ученых, благодаря низкой стоимости синтеза, биосовместимости и биоразлагаемости [1, 2]. Они могут применяться в медицинских целях, включая имплантологию и замедленную адресную доставку лекарственных средств, поскольку они способствуют удержанию лекарства в системе в течение длительного времени [3, 4]. Одними из распространенных методов получения наночастиц карбоната кальция являются осаждение, эмульсия, полимеризация, а также механические и биологические методы [5, 6]. В данной работе мы дополнительно проводили стабилизацию полученных наночастиц биополимером – желатином.

Целью данного исследования стало изучение синтеза наночастиц карбоната кальция, стабилизированного желатином.

Наночастицы CaCO_3 , стабилизированные желатином, были получены методом химического осаждения в водной среде. В качестве прекурсора CaCO_3 выбрали ацетат кальция. В качестве стабилизаторов использовали желатин, а в качестве осадителя – карбонат аммония. Методика получения наночастиц CaCO_3 заключается в следующем: на первом этапе с помощью метода точной навески готовили растворы карбоната аммония и ацетата кальция с концентрацией 0.8 М. Далее, в раствор карбоната аммония добавляли 0.4 % масс. стабилизатора. На следующем этапе в систему добавляли раствор прекурсора кальция. Полученные золи отмывали методом центрифугирования. Далее, отмытые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

Микрофотографии и элементный состав образцов CaCO_3 были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3-LMN (Tescan, Брно, Чехия) с системой определения элементного состава AZtecEnergy Standard/X-max 20 (стандарт) (Tescan, Брно, Чехия).

Исследование колебаний связей функциональных групп в полученных образцах проводили с помощью метода инфракрасной спектроскопии на ИК-спектрометре ФСМ-1201 с преобразованием Фурье.

Далее проводили исследования полученных образцов наночастиц карбоната кальция, стабилизированных желатином. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

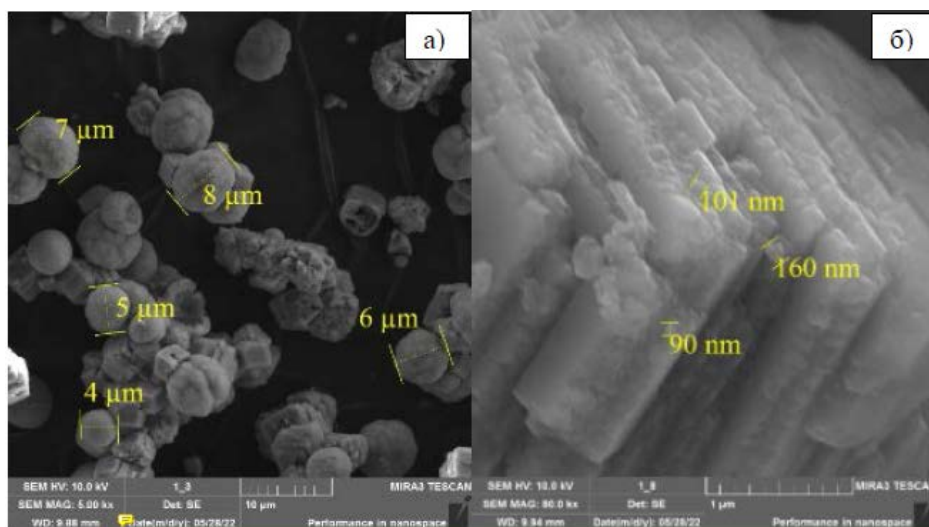


Рисунок – 1 СЭМ-микрофотографии наноразмерного карбоната кальция, стабилизированного желатином: а) увеличение в 5000 раз; б) увеличение в 80000 раз

Анализ СЭМ-фотографии CaCO_3 , стабилизированного желатином показал, что частицы представлены пластинчатой структурой и собраны в агрегаты неправильной формы с размерами 3-8 мкм.

Также полученные образцы исследовали методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены на рисунке 2.

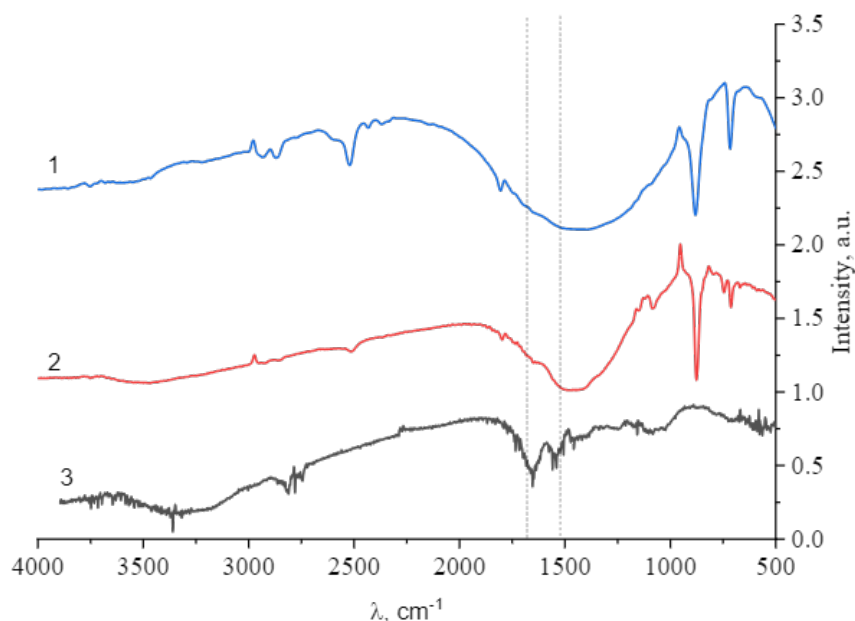


Рисунок 2 – ИК-спектры: 1 – CaCO_3 , 2 – CaCO_3 , стабилизированного желатином, 3 – желатина

Анализ ИК-спектра желатина показал, что в области от 2800 до 3500 cm^{-1} наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний связей: на 3466 и 3497 cm^{-1} – колебания связей NH , на 2916 и 3424 cm^{-1} – колебания связей $-\text{CH}$, на 2851 и 2886 cm^{-1} – колебания связей $-\text{CH}_3$.

В той же области от 2800 до 3500 cm^{-1} в ИК-спектре CaCO_3 , стабилизированного желатином, находятся валентные колебания связей: на 2509 cm^{-1} – колебание связи $-\text{CH}_2$, на 3450 cm^{-1} – колебание аминогруппы NH , на 2850 cm^{-1} – колебание связи $-\text{CH}_3$.

В ИК-спектре CaCO_3 в области от 2800 до 3500 cm^{-1} расположены валентные колебания: область от 2910 до 2950 cm^{-1} – колебания связей $-\text{CH}_2$, участок от 2990 до 3010 cm^{-1} – колебания связей $-\text{CH}_3$.

На участке от 650 до 1800 в ИК-спектре желатина расположены полосы деформационных колебаний: на 1022 и 1082 cm^{-1} – колебания группы OH -, на 1248 cm^{-1} – колебание связи C-O , участок от 1385 до 1451 cm^{-1} – симметричные колебания связей $-\text{CH}_3$, область от 1506 до 1576 cm^{-1} – колебание аминогруппы NH_3 , на 1653 cm^{-1} – колебание связи $-\text{COO}$, область от 1734 до 1773 cm^{-1} – колебания связей $-\text{CH}$.

В той же области от 650 до 1800 cm^{-1} в ИК-спектре CaCO_3 , стабилизированного желатином, расположены полосы деформационных колебаний: на участке от 1408 до 1489 cm^{-1} – колебания связей C-O , на 1718 cm^{-1} – колебание связи $-\text{COO}$, на 1795 cm^{-1} – колебание связи C=O , на 875, 744 и 711 cm^{-1} – колебания связей Ca-O .

На том же участке от 650 до 1700 cm^{-1} в ИК-спектре CaCO_3 наблюдаются присутствие деформационных колебаний: в области от 1377 до 1504 cm^{-1} – колебание связей C-O , на 709 и 875 cm^{-1} – колебания связей Ca-O .

В результате анализа ИК-спектров установлено, что в спектре желатина в области от 1506 до 1576 cm^{-1} наблюдается падение интенсивности полос, которые характеризуют деформационные колебания ионизированной аминогруппы NH_3^+ . Таким образом, можно

сделать вывод, что взаимодействие наночастиц CaCO_3 происходит с ионизированной аминогруппой NH_3^+ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0037).

Список литературы

1. Fadia P. et al. Calcium carbonate nano- and microparticles: synthesis methods and biological applications // *Biotech.* – 2021. – V. 11. – P. 1-30.
2. Elbaz N.M. et al. Controlled synthesis of calcium carbonate nanoparticles and stimuli-responsive multi-layered nanocapsules for oral drug delivery // *International Journal of Pharmaceutics.* – 2020. – V. 574. – P. 118866.
3. Maleki Dizaj S. et al. An update on calcium carbonate nanoparticles as cancer drug/gene delivery system // *Expert opinion on drug delivery.* – 2019. – V. 16, N. 4. – P. 331-345.
4. Yadav V.K. et al. The processing of calcium rich agricultural and industrial waste for recovery of calcium carbonate and calcium oxide and their application for environmental cleanup: A review // *Applied Sciences.* – 2021. – V. 11, N. 9. – P. 4212.
5. Idris S.B. et al. Synthesis, characterization, and in vitro release of oxytetracycline loaded in pH-responsive CaCO_3 nanoparticles // *Journal of Applied Pharmaceutical Science.* – 2019. – V. 9, N. 11. – P. 019-027.
6. Wang C. et al. Size-controlled preparation and behavior study of phospholipid–calcium carbonate hybrid nanoparticles // *International Journal of Nanomedicine.* – 2020. – P. 4049-4062.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СТАБИЛИЗАТОРА ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

З.А. РЕХМАН¹, А.А. БЛИНОВА¹, А.В. БЛИНОВ¹, М.А. ПИРОГОВ¹

¹ Северо-Кавказский федеральный университет

E-mail: zafrehman1027@gmail.com

Наночастицы селена активно используются в парфюмерно-косметической, пищевой промышленности, в качестве терапевтического агента и материала для адресной доставки лекарств [1, 2]. Селен выполняет большое количество функций в организме: отвечает за иммунную защиту, играет роль в синтезе ДНК и препятствует окислению свободных радикалов, благодаря повышенной антиоксидантной активности [3, 4]. Синтез наночастиц селена проводят различными методами: химические (с использованием химических реагентов. Которые восстанавливают элементарный селен из его прекурсоров), биологические (с использованием микроорганизмов), физические (лазерная абляция, гидротермальная обработка) [5 - 7]. Основываясь на том факте, что наночастицы неустойчивы в водной среде, необходима их стабилизация различными веществами: биополимеры, поверхностно-активные вещества [8, 9].

Целью данного исследования стало изучение синтеза наночастиц селена в среде различных неионогенных ПАВ и определение оптимального стабилизатора.

Синтез наночастиц селена проводили методом химического восстановления в водной среде. В качестве прекурсора использовали селенистую кислоту, в качестве стабилизаторов: катионогенное ПАВ – цетилтриметиламмония хлорид, амфолитное ПАВ – кокамидопропилбетаин, анионогенное ПАВ – лаурилсульфат натрия, неионогенное ПАВ – Rokanol, а восстановителем выступала аскорбиновая кислота. На первом этапе растворяли навеску прекурсора и стабилизатора в дистиллированной воде. В другом стакане растворяли

навеску восстановителя и добавляли к первому раствору. Синтез проводили при постоянном перемешивании, температуре и атмосферном давлении.

Средний гидродинамический радиус полученных образцов исследовали методом динамического рассеяния света на приборе Photocor-Complex (Антек-97, Москва, Российская Федерация). Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) изучали методом акустической и электроакустической спектроскопии на приборе DT-1202 (Dispersion Technology Inc., Нью-Йорк, США).

На первом этапе изучали влияние класса поверхностно-активного вещества на средний гидродинамический радиус и ζ -потенциал наночастиц селена. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Результаты исследования образцов

Наименование ПАВ	Средний гидродинамический радиус частиц, нм	Электрокинетический потенциал, мВ
Цетилтриметиламмония хлорид	21	+11,38
Кокаמידопропилбетаин	11	-12,71
Лаурилсульфат натрия	26	-43,35
Rokanol	20	-14,25

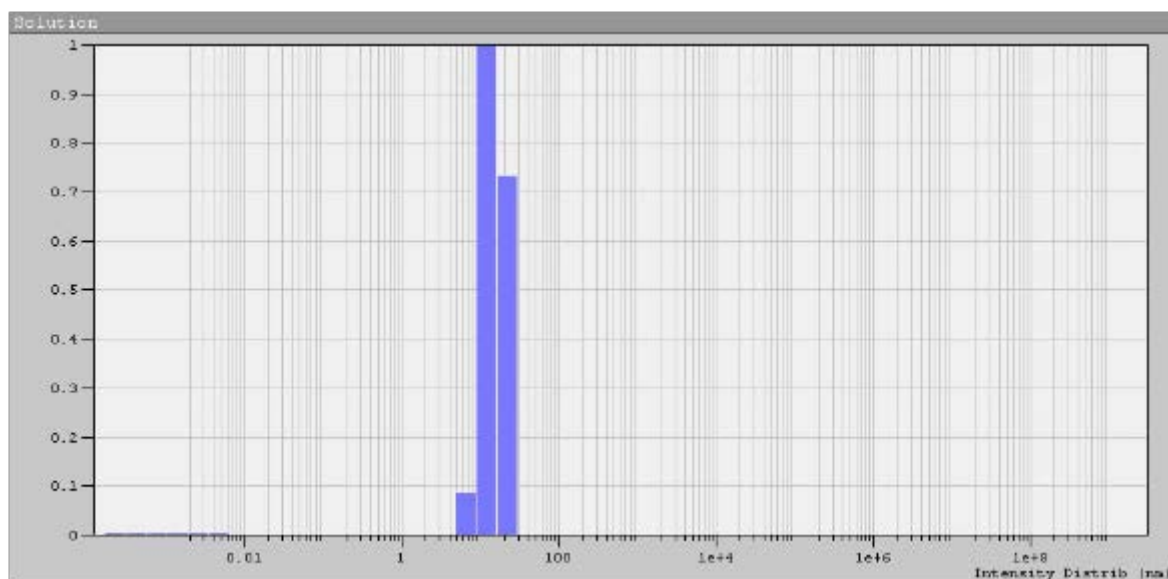


Рисунок 1 - Гистограмма распределения среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена, стабилизированных кокаמידопропилбетаином

Анализ результатов показал, что класс поверхностно-активного вещества оказывает влияние на дисперсионные характеристики наночастиц селена. Так, золь селена, стабилизированный лаурилсульфатом натрия, обладает наибольшим гидродинамическим радиусом (26 нм). Наночастицы, стабилизированные цетилтриметиламмония хлоридом и этоксилированным спиртом Rokanol, имеют размер 21 и 20 нм, соответственно. Наименьшим радиусом обладают наночастицы селена, стабилизатором которых выступал кокаמידопропилбетаин (11 нм). Как видно из гистограммы, представленной на рисунке 1, распределение по размерам является мономодальным. Можно заключить, что оптимальным стабилизатором для наночастиц селена является кокаמידопропилбетаин – амфолитное поверхностно-активное вещество. В свою очередь, исследования электрокинетического

потенциала показали, что все образцы наночастиц селена обладают агрегативной устойчивостью и имеют электрокинетический потенциал $|\zeta| \geq 10$ мВ.

Также исследовали влияние времени экспозиции на устойчивость наночастиц селена. Анализ полученных данных показал, что зависимость времени экспозиции на средний гидродинамический радиус частиц носит линейный характер. Так, для частиц, стабилизированных катионоактивными, анионоактивными и неионогенными поверхностно-активными веществами, средний гидродинамический радиус за 2 недели увеличился более чем в 2 раза. Напротив, за 2 недели размер наночастиц селена, стабилизированных кокамидопропилбетаином, увеличился менее чем в 2 раза.

Так, образцы наночастиц селена, стабилизированные кокамидопропилбетаином, обладают высокой устойчивостью и можно заключить, что амфолитное ПАВ является оптимальным стабилизатором для наночастиц селена.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда No 23-16-00120, <https://rscf.ru/project/23-16-00120/>.

Список литературы

1. Khurana A. et al. Therapeutic applications of selenium nanoparticles // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. – 2019. – V. 111. – P. 802-812.
2. Skalickova S. et al. Selenium nanoparticles as a nutritional supplement // *Nutrition*. – 2017. – V. 33. – P. 83.
3. Torres S. K. et al. Biosynthesis of selenium nanoparticles by *Pantoea agglomerans* and their antioxidant activity // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – V. 14. – P. 1-9.
4. Shahabadi N., Zendehecheshm S., Khademi F. Selenium nanoparticles: Synthesis, in-vitro cytotoxicity, antioxidant activity and interaction studies with ct-DNA and HSA, Hb and Cyt c serum proteins // *Biotechnology Reports*. – 2021. – V. 30. – P. e00615.
5. Bisht N., Phalswal P., Khanna P. K. Selenium nanoparticles: A review on synthesis and biomedical applications // *Materials Advances*. – 2022. – V. 3, N. 3. – P. 1415-1431.
6. Murugesan G. et al. Methods involved in the synthesis of selenium nanoparticles and their different applications-a review // *Eur. J. Biomed.* – 2019. – V. 6, N. 4. – P. 189-194.
7. Fouda A. et al. Antimicrobial, antiviral, and in-vitro cytotoxicity and mosquitocidal activities of *Portulaca oleracea*-based green synthesis of selenium nanoparticles // *Journal of Functional Biomaterials*. – 2022. – V. 13, N. 3. – P. 157.
8. Blinov A. V. et al. Investigation of the Effect of Dispersion Medium Parameters on the Aggregative Stability of Selenium Nanoparticles Stabilized with Catamine AB // *Micromachines*. – 2023. – V. 14, N. 2. – P. 433.
9. Bai K. et al. Selenium-nanoparticles-loaded chitosan/chitoooligosaccharide microparticles and their antioxidant potential: a chemical and in vivo investigation // *Pharmaceutics*. – 2020. – V. 12, N. 1. – P. 43.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.К. САЯДЯН, Р.Р. ЭЛЬМАН

Томский политехнический университет

E-mail: aks17@tpu.ru

Хранение водорода является одной из важнейших проблем широкого внедрения водородной энергетики. Существует множество исследований и разработок систем (материалов) для хранения водорода. Среди них баллоны высокого давления, хранение водорода в сжиженном состоянии, хранение водорода в различных структурах, таких как нанотрубки, в веществах (порошки металлов и их соединений), и тд. Одним из наиболее перспективных направлений является металлгидридная технология хранения водорода. Она, в отличие от тех же баллонов высокого давления, позволяет хранить большие количества водорода безопасно, так как водород в данном случае будет находиться в связанном твердофазном состоянии. Видов гидридообразующих материалов довольно много, но особого внимания заслуживает магний. Данный материал довольно дешевый, а также обладает высокой гравиметрической емкостью хранения водорода, достигающую 7,6 масс. % [1].

Но у данного материала есть и свои недостатки, например, низкая кинетика сорбции, а также высокая энергия активации реакции, что требует поддержания температур порядка (350-400) °С [2].

Для компенсации вышеобозначенных недостатков существует большое количество каталитических добавок. Например, значительное улучшение свойств Mg/MgH₂ показывают углеродные нанотрубки (УНТ). Было обнаружено, что композиты Mg-5 мас. % УНТ демонстрируют более быструю кинетику сорбции/десорбции водорода, чем композиты на основе Mg с другими каталитическими добавками, такими как графит или Cr₂O₃ [3].

Существует еще одна не менее важная проблема применения гидрида магния как материала-накопителя водорода, связанная с крайне низкой теплопроводностью порошка магния, порядка (0,1-1) Вт/(м·К) [4]. Задача по повышению эффективной теплопроводности внутри реактора может быть решена такими способами, как подбор эффективной конструкции теплообменника, а также добавление УНТ в состав материала-накопителя водорода. Влияние УНТ на эффективную теплопроводность слоя металлгидрида в первую очередь обусловлено превосходными свойствами теплопередачи углеродных нанотрубок [5].

В работе с помощью программного пакета COMSOL была создана модель металлгидридного баллона с внутренним нагревом, рисунок 1.

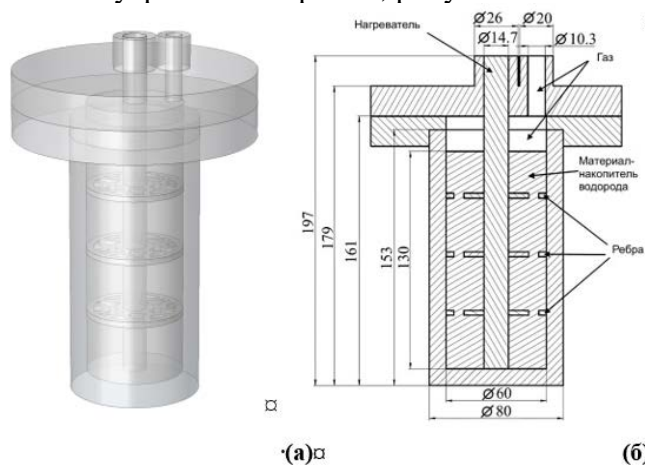


Рисунок 1 – Модель металлгидридного баллона (а), поперечное сечение металлгидридного баллона (б)

Теплообменники, представленные в работе, состоят из трубчатого электронагревателя и трех видов различных ребер, рисунок 2.

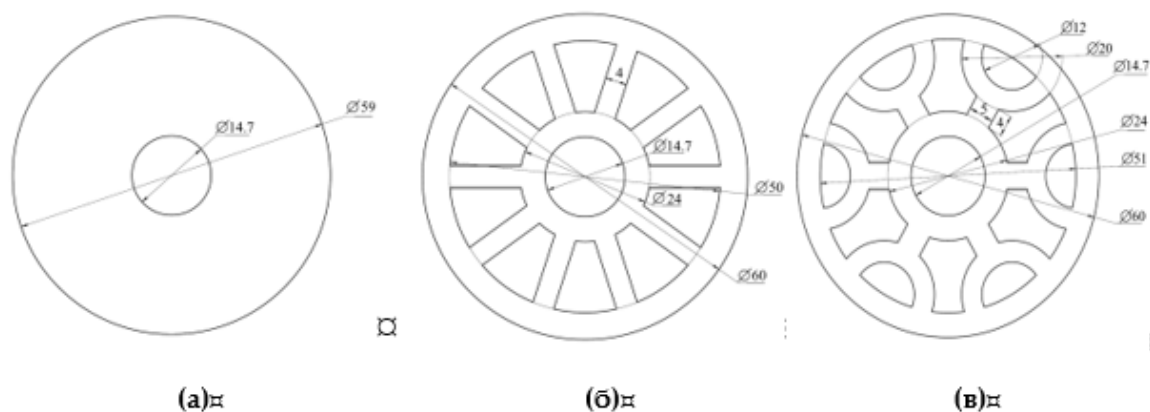


Рисунок 2 – Сплошные ребра (а), перфорированные ребра (б), сложные ребра (в)

В ходе моделирования были отобраны наиболее эффективные геометрии теплообменников, которые были использованы при моделировании металлгидридной системы с добавлением 5 масс. % УНТ, рисунок 3.

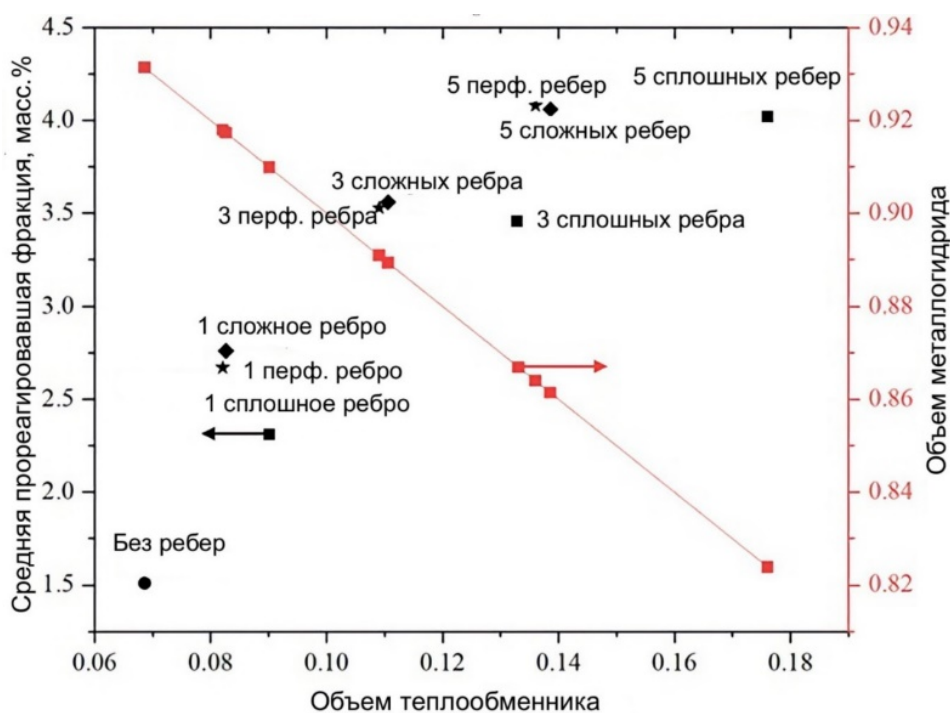


Рисунок 3 - Влияние числа и геометрии ребер на полезный объем и среднюю массовую долю прореагировавшего металлгидрида

Наибольшую эффективность показал теплообменник с 3 перфорированными ребрами. Далее данная система была использована для моделирования засыпки с 5 масс. % УНТ, рисунок 4.

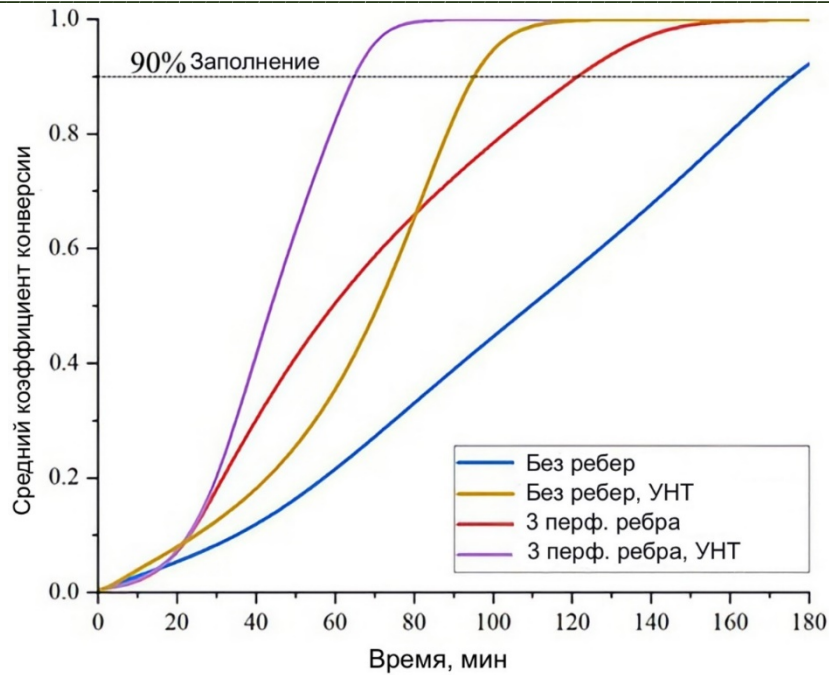


Рисунок 4 – Зависимость среднего коэффициента конверсии от времени

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что добавление 5 масс. % УНТ к порошку магнию значительно улучшило его показатели теплопроводности, даже конфигурация с нагревателем без дополнительных ребер смогла достичь 90 % заполнения за 160 минут. Однако добавление трех дополнительных ребер в реактор улучшило как нагрев, так и скорость конверсии, что привело 90% заполнению всего за 80 минут, что в два раза быстрее, чем показатель нагревателя без ребер. Таким образом, добавление углеродных нанотрубок может способствовать значительному увеличению теплопроводности слоя металлгидрида.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

Список литературы

1. Lyu J., Lider A., Kudiiarov V. Using ball milling for modification of the hydrogenation/dehydrogenation process in magnesium-based hydrogen storage materials: An overview // *Metals*. – 2019. – Т. 9, №. 7. – С. 768.
2. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Т. 288, №. 1-2. – С. 217-225.
3. Chen D. et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Т. 372, №. 1-2. – С. 231-237.
4. Visaria M. et al. Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides // *International journal of heat and mass transfer*. – 2010. – Т. 53, №. 9-10. – С. 2229-2239.
5. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review // *Progress in polymer science*. – 2011. – Т. 36, №. 7. – С. 914-944.

**ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАРБИДОВ**

А.А. СВИНУХОВА, А.А. КУЗНЕЦОВА

Томский политехнический университет

E-mail: aag109@tpu.ru

Высокоэнтропийные карбиды (НЕС) – это новый класс сверхвысокотемпературной керамики (УНТС), вызывающей значительный интерес из-за ее высокой температуры плавления ($>3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1]. НЕС представляют собой твердые растворы, содержащие углерод и четыре или более основных металлических компонента переходных металлов IV или V группы [2]. Основными методами синтеза НЕС является искровое плазменное спекание и горячее прессование [3,4]. Для получения материалов данными методами обычно требуются высокие температуры свыше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, высокое давление свыше 50 МПа , а также наличие вакуума, что существенно увеличивает энергозатраты на процесс синтеза. Перспективным является использование электродугового плазменного метода ввиду возможности достижения высоких температур в широком диапазоне, обеспечение высоких скоростей нагрева [5]. Использование технологии безвакуумного электродугового метода синтеза, заключающегося в иницировании дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде, позволяет значительно повысить энергоэффективность процесса получения НЕС, за счёт отсутствия энергозатрат на достижение и поддержание нужной степени вакуума. Данный метод уже использовался для синтеза НЕС [6]. Целью данной работы является получение высокоэнтропийных карбидов с различной долей титана в исходной смеси порошков.

Все экспериментальные исследования были проведены на лабораторном стенде Томского политехнического университета. Основными элементами лабораторного стенда являются графитовые анод и катод. Анод выполнен в форме стержня, а катод в форме полого цилиндра. В катод был установлен графитовый тигель малого размера, в который засыпалась смесь исходных реагентов. Для эксперимента была подготовлена смесь, состоящая из пяти металлов (титан, цирконий, ниобий, гафний, тантал) и углерода. Были подготовлены смеси, в которых титан, относительно других металлов, преобладал, и его доля составляла от 25 до 35 %. Порошки смешивались в шаровой мельнице (Mill 8000M Horiba Scientific, соотношение массы порошка к массе помольного тела составляло $2/3$) в течение 6 часов. После чего гомогенизированная смесь исходных реагентов подвергалась дуговому воздействию в течение 45 с при силе тока 450 А. После электродугового воздействия продукты синтеза были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda=1.54060\text{ \AA}$, стандартное программное обеспечение Shimadzu).

На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных металлических порошков и углерода.

По результатам анализа определены дифракционные максимумы титана, циркония, ниобия, гафния, тантала и углерода. Данные идентифицируются согласно базе данных PDF4+.

На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза: порошка высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 (в эквимольном соотношении), а также порошков высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 ($(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{C}$) с избытком доли титана: 25% - $(\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,1875}\text{Nb}_{0,1875}\text{Hf}_{0,1875}\text{Ta}_{0,1875})\text{C}$; 30% - $(\text{Ti}_{0,30}\text{Zr}_{0,175}\text{Nb}_{0,175}\text{Hf}_{0,175}\text{Ta}_{0,175})\text{C}$; и 35% $(\text{Ti}_{0,35}\text{Zr}_{0,1625}\text{Nb}_{0,1625}\text{Hf}_{0,1625}\text{Ta}_{0,1625})\text{C}$.

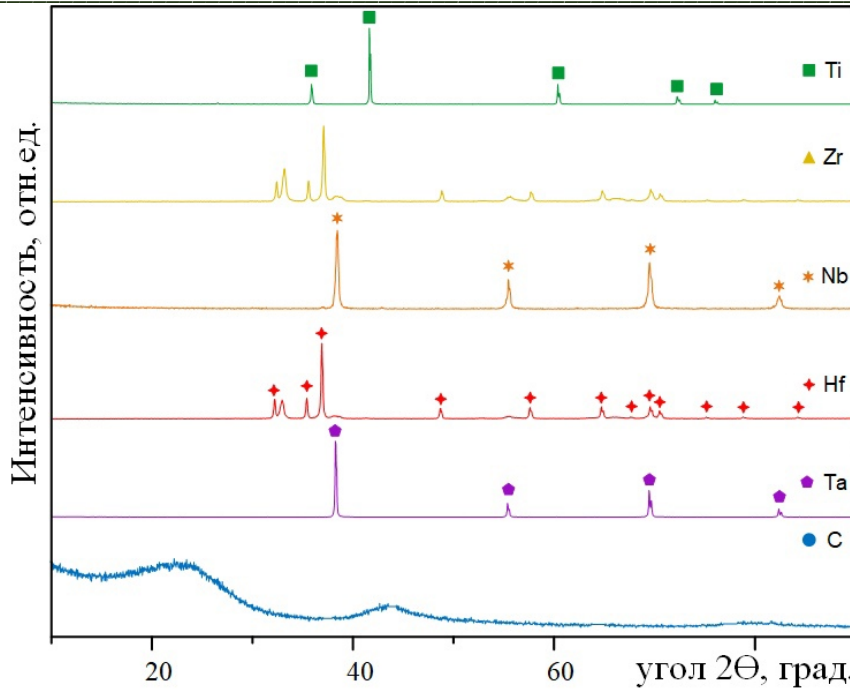


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы исходных реагентов

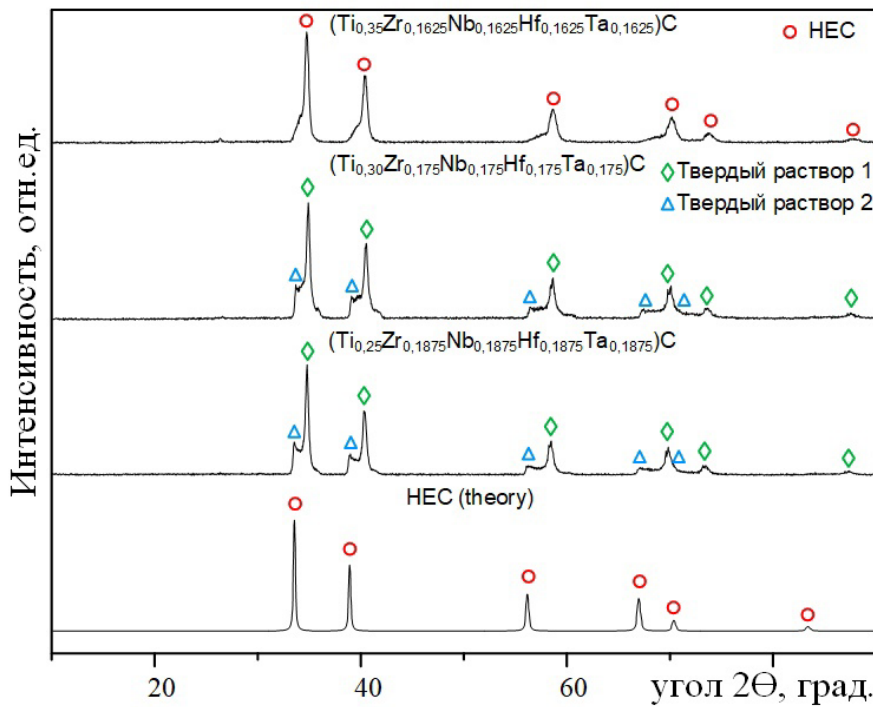


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза

По рентгеновским дифрактограммам продуктов синтеза видно, что дифракционные максимумы порошка, содержащего 35 % титана, более однозначно идентифицируются, как дифракционные максимумы одного высокоэнтропийного карбида с кубической решеткой типа NaCl. Порошки, содержащие 25 % и 30 % титана, идентифицируются как смесь двух твердых растворов.

Благодарность: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда проект №21-79-10030.

Список литературы

1. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides, *Nature, Scientific reports* // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – 8609. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>.
2. Harrington T.J., Gild J., Sarker P., et al. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 166. – P. 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>.
3. Demirskyi D., Suzuki T.S., Yoshimi K., et al. Synthesis and high-temperature properties of medium-entropy (Ti,Ta,Zr,Nb)C using the spark plasma consolidation of carbide powders // *Open Ceramics*. – 2020. – V. 2. – 100015. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100015>.
4. B. Ye, Wen T., Liu D., Chu Ya. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air // *Corrosion Science*. – 2019. – V. 153. – P. 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>.
5. Zhang Zh., Fu Sh., Aversano F., et al. Arc melting: a novel method to prepare homogeneous solid solutions of transition metal carbides (Zr, Ta, Hf) // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 9316–9319. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.238>.
6. Pak A.Ya., Grinchuk P.S., Gumovskaya A.A., Vassilyeva Yu.Z. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC₅ in self-shielding DC arc discharge plasma // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – I. 3. – P. 3818-3825. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.165>.

ПОЛИУРЕТАН – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОГО ПРОФИЛЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ IN VITRO И IN VIVO

Е.А. СЕНОКОСОВА, В.Г., Е.А. ВЕЛИКАНОВА, Е.С. ПРОКУДИНА, Л.В. АНТОНОВА

НИИ комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний

E-mail: sergeewa.ew@yandex.ru

Полиуретаны (PU) представляют собой класс полимеров с высокой прочностью на разрыв, эластичностью и устойчивостью к изгибу, износостойкостью, малым радиусом перегиба у трубчатых конструкций, устойчивостью к воздействию микробов и гидролизу, био- и гемосовместимостью [1-3]. Основные PU, используемые в биомедицинской промышленности: Chronoflex™, Tecoflex™, Pelletane™ и другие. Целью настоящего исследования выступило создание и тестирование PU-материала, подходящего для разработок новых изделий для сердечно-сосудистой хирургии.

Матрицы на основе полиуретана (Tecoflex™) были изготовлены методом электроспиннинга. Структуру поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, физико-механические характеристики – на универсальной испытательной машине Zwick/Roell, гемосовместимость – согласно ГОСТ ISO 10993-4– 2020 и матричные свойства материала в клеточном эксперименте с Ea.hy 926. Кальцификацию *in vivo* оценили посредством подкожной имплантации крысам линии Wistar на 30 и 60 суток. Особенности ремоделирования материала изучали на модели имплантации PU-сосудистой заплаты в сонную артерию овец эдильбаевской породы. Все животные оперированы в соответствии с требованиями приказов №1179 МЗ СССР от 10.10.1983 г., №267 МЗ РФ от 19.06.2003 г., «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных», принципами Европейской конвенции (г. Страсбург, 1986) и Хельсинской декларации Всемирной медицинской ассоциации о гуманном обращении с животными (1996). Было проведено ультразвуковое исследование (УЗИ) проходимости сонных артерий овец с имплантированными заплатами. Эксплантированные образцы изучали гистологическими методами исследования, включившими классическую, сканирующую электронную и конфокальную микроскопии. Статистическую обработку результатов выполняли в программе Prism 7. Характер распределения данных в выборках оценивали по критерию Колмогорова-Смирнова. Количественные данные представлены в виде медианы и квартильного размаха (Me (25 %; 75 %)). Статистически значимые различия между двумя независимыми группами оценивали с помощью U-критерия Манна-Уитни. Сравнение между несколькими группами проведено критерием Краскела-Уоллиса с коррекцией результатов с учетом множественности сравнения критерием Данна. Статистически значимыми различия принимали при $p < 0,05$ во всех тестах.

Структура внутренней и внешней поверхности 12 % PU-матрикса представляла взаимосвязанную 3D пористую сеть из волокон разного диаметра без крупных спаек и капель, рисунок 1.

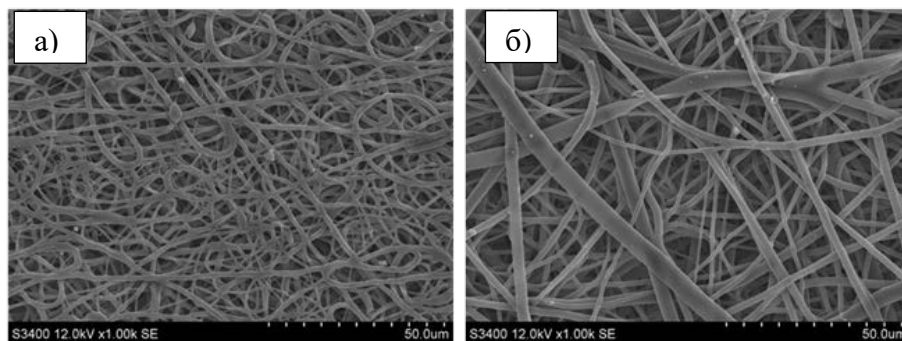


Рисунок 1 – Ультраструктура 12% ПУ-матрикса, линейка 50 мкм:
а) внутренняя поверхность; б) внешняя поверхность

Прочностные характеристики PU-матрикса были приближены к нативной артерии овцы. Жёсткость на 11 % ниже в сравнении с ксеноперикардом. Эластичность ПУ-матрикса оказалась высокой как в продольном, так и в поперечном направлениях. Анализ нового материала в зависимости от направления вырубki показал, что распределение нано- и микроволокон в процессе электроспиннинга позволило получить высокопористый материал, более прочный в продольном направлении.

Гемолиз эритроцитов при контакте с PU находился на низком уровне 0,52 (0,43; 0,65), а общий процент агрегации тромбоцитов – в диапазоне от 80,0 % до 86,6 %. Иммунофлуоресцентное окрашивание тромбоцитов выявило, что на внутренней поверхности PU-матрикса находилось в 3,3 раза ниже адгезированных тромбоцитов в сравнении с ксеноперикардом ($p < 0,001$).

Показатели клеточной адгезии, жизнеспособности и метаболической активности Ea.hy 926, культивированных на поверхности PU были выше в сравнении с ксеноперикардом: плотность клеток составила 236,3 (198,5; 264,6) кл/мм² ($p = 0,458$), жизнеспособность 19,0 (16,0; 25,0) % ($p = 0,0145$).

Ушитые раны после подкожной имплантации материалов полностью зажили у всех крыс по истечению 7-ми дней. Не отмечено случаев интенсивного воспаления и загноения ран. 100 % животных дожили до вывода из эксперимента. К 60-му дню имплантации как PU подвергся кальцификации, интенсивность которой возросла в 2 раза с 30-ого по 60-ый день эксперимента.

Проведение УЗИ PU-заплат в разные сроки имплантации продемонстрировало полную проходимость сосудов. Аневризматических или стенотических изменений, а также гематом не обнаружено. Скорость кровотока в первые сутки составила 65 см/с к концу срока имплантации – 75 см/с. В момент доступа к сонной артерии овцы наблюдали состояние PU-заплаты, соответствующую результатам УЗИ на каждом сроке эксперимента. Также отмечено, что материал на основе PU способен поддерживать круглый просвет в комплексе с артерией.

Спустя 2 месяца имплантации PU-материал сохранял плотную структуру. Толщина стенки составила 229,595 (227,075; 235,408) мкм. Клеточность PU-матрикса была низкой как в центре заплаты, так и в зоне стыка со стенкой артерии. Полиуретановая матрица не содержала новообразованного коллагена и не подвергалась ранней кальцификации.

Спустя 4 месяца имплантации PU-заплата не имела значимых структурных изменений, была окутана в меру васкуляризированной соединительнотканной капсулой без признаков воспаления. При разрезе заплаты на сегменты установлено, что PU-матрикс способен поддерживать круглый просвет в комплексе с артерией. Визуально стенка заплаты не имела гиперплазии неоинтимы и соответствовала стенке артерии. Отличительной особенностью морфологического строения PU-заплаты спустя 4 месяца явилось полноценное ремоделирование с формированием неоинтимы и неоадвентиции. Толщина стенки матрикса составила 404,655 (376,103; 414,42) мкм, толщина неоинтимы в самой широкой ее части – 137,96 (128,143; 148,76) мкм, толщина адвентициального слоя – 85,5 (64,735; 97,373) мкм. Со стороны просвета сосуда неоинтимальная выстилка была покрыта монослоем зрелых эндотелиальных клеток, синтезировавших фактор фон Виллебранда. Толща неоинтимы представлена клетками вытянутой формы, содержащими α -актин. Вся толща стенки матрикса содержала в своем составе коллагены III и IV типов.

Спустя 6 месяцев эксперимента PU-заплата имела полное визуальное сходство со стенкой сонной артерии. При гистологическом исследовании выявлена структурная целостность без признаков воспаления и кальцификации как в структуре матрикса, так и прилегающих тканях, что говорит о высокой биосовместимости и низкой скорости резорбции полиуретана. Толщина стенки PU-материала составила 343,3 (331,3; 361,2) мкм, толщина неоинтимы – 191,4 (164,3; 289,2) мкм, толщина неоадвентиции – 192,2 (164,0; 289,2) мкм. Неоинтима состояла из гладкомышечноподобных клеток, синтезировавших α -актин. Со стороны просвета сосуда на

всем протяжении неоинтима была выстлана монослоем зрелых эндотелиальных клеток, синтезировавших фактор фон Виллебранда. Толща матрикса, неоинтима и адвентиция содержали в своем составе коллагены III и IV типов. Макрофаги и гигантские многоядерные клетки присутствовали только в поверхностных слоях PU-заплаты. С внешней стороны матрикса сформировалась неоадвентиция, включившая *vasa vasorum*. Поверхность PU-заплаты, обращенной к адвентиции, имела начальные признаки частичной резорбции материала: матрикс окружал вал из гигантских многоядерных клеток инородного тела, в цитоплазме которых встречались отщепленные волокна полиуретана.

Заключение. Ремоделирование PU-заплаты характеризовалось формированием неоинтими и неоадвентиции с постепенным увеличением их толщин в физиологическом диапазоне в течение 6-месячного срока функционирования в условиях кровотока. Минимальная клеточность толщи PU-матрикса говорит о его биологической инертности и высокой биосовместимости. Устойчивость PU к биорезорбции и способность длительно держать каркасность позволяет рассматривать PU в качестве пригодного материала для создания изделий сердечно-сосудистого профиля.

Источник финансирования: *Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации №075-15-2022-1202 от 30 сентября 2022, заключённого в целях реализации Распоряжения Правительства Российской Федерации от 11 мая 2022 года №1144-р.*

Список литературы

1. Kucinska-Lipka J., Gubanska I., Janik H., Sienkiewicz M. et al. Fabrication of polyurethane and polyurethane based composite fibres by the electrospinning technique for soft tissue engineering of cardiovascular system // *Materials Science and Engineering*. – 2015. – № 46. – P. 166–176.
2. Tatai L., Moore T.G., Adhikari R. et al. Thermoplastic biodegradable polyurethanes: the effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation // *Biomaterials*. – 2007. – № 28 (36). – P. 5407–5417.
3. Hergenrother R.W., Wabers H.D., Cooper S.L. Effect of hard segment chemistry and strain on the stability of polyurethanes: in vivo biostability // *Biomaterials*. – 1993. – № 14 (6). – P. 449 – 458.

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОЙ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ
НА АДГЕЗИЮ КЛЕТОК**

Е.И. СЕНЬКИНА, А.С. БУЯКОВ, А.С. ЛОЖКОМОВЕВ, С.П. БУЯКОВА

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

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

E-mail: elena.senkina.1995@mail.ru

Введение. Одной из актуальных современных проблем науки о материалах является развитие технологий создания структурно-функциональных заменителей поврежденных тканей. На данном этапе одним из решений является подход, основанный на изготовлении тканеинженерных конструкций, представляющих собой клетки, посаженные на скаффолды [1]. Фундаментальной научной задачей, над решением которой работают многие коллективы ученых в области материаловедения, медицины и инженерных наук, является создание материала, соответствующего по физико-механическим характеристикам человеческой кости для использования в остеозамещении. Однако не менее важным вопросом в травматологической хирургии является приживаемость имплантатов. Поверхность имплантируемого материала должна соответствовать предпочтениям окружающей поврежденную ткань клеток для успешной адгезии. Оксидные керамики на основе циркония и алюминия обладают высокой прочностью, стойкостью к химически-агрессивным средам и включены в реестр ISO как материалы, допустимые к имплантации и остеозамещению [2]. Однако данная керамика не демонстрирует выдающиеся адгезионные характеристики при проведении клеточных исследований *in vitro* [3]. Поэтому настоящая работа посвящена исследованию влияния морфологии поверхности циркониевой керамики на адгезию клеток.

Материалы и методы. Исходные порошковые составы исследуемых пористых керамик были подготовлены путем механического смешивания порошков 80 % $ZrO_2(Y_2O_3)$ – 20 % Al_2O_3 – А и $ZrO_2(Y_2O_3)$ - Y с порообразующими частицами. В качестве порообразователей были выбраны частицы канифоли нерегулярной формы (**irregular**) со средним размером 400 мкм, и сферические частицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) (**spherical**) со средним размером 300 мкм. Содержание частиц составляло 50 об. % от общего объема смеси. Одноосное холодное прессование осуществлялось в стальной пресс-форме при давлении 130 МПа. Удаление порообразующих частиц осуществлялось путем отжига компактов в воздушной печи при температуре 1100 °С с выдержкой 1 час, спекание - при температуре 1500 °С, скорости нагрева 200 °С/час и с выдержкой в 1 час. Исследование микроструктуры поверхности керамики осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия). Размеры пор оценены методом случайных секущих по снимкам полированной поверхности шлифов исследуемых образцов. Предел прочности исследуемых керамик определен с помощью трехточечного изгиба и радиального сжатия. Для определения механических характеристик использовалось не менее пяти образцов. Для определения жизнеспособности живой культуры использовались фибробласты мыши линии 3Т3. Культивирование клеток на образцах проводили в течение семи дней в 24-х луночном планшете в полной культуральной среде DMEM/F-12 в термостатах с подачей 5 % CO_2 при 37 °С. Смена среды производилась каждые два-три дня. Жизнеспособность клеток определялась на 3, 5 и 7 сутки путем проведения МТТ-теста. В качестве контроля использовался пластик, который имеет высокие адгезивные свойства поверхности.

Результаты. В ходе проведенного эксперимента, были получены образцы цилиндрической формы с высотой 5 мм и диаметром 10 мм. Средний размер пор и распределение пор по размерам представлены на рисунке 1. Видно, что среднее значение размера пор значительно уменьшилось по сравнению с исходным размером порообразующих частиц. Это связано с объемной усадкой образцов после спекания, которая составила порядка 50 %.

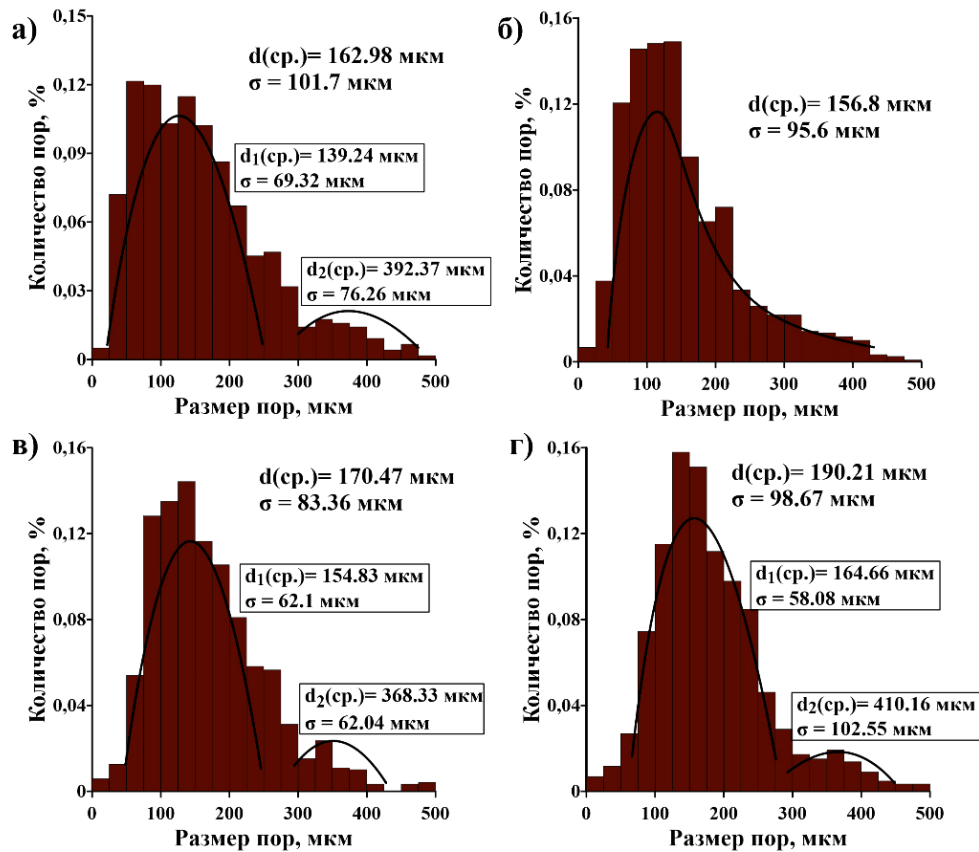


Рисунок 1 - Распределение пор по размерам: а) итг А, б) итг У, в) sph А, г) sph У

Таблица 1 – Механические свойства при трёхточечном изгибе

Состав	Прочность на изгиб, σ , МПа	Модуль упругости, Е, МПа
итг А	62.76 ± 8.87	75.95 ± 10.83
sph А	30.76 ± 8.06	125.78 ± 45.83
итг У	116.71 ± 17.46	270.39 ± 23.52
sph У	42.50 ± 6.54	151.74 ± 51.84
Трабекулярная кость	1.2 – 80	20 – 4000

Таблица 2 – Механические свойства при радиальном сжатии

Состав	Прочность на растяжение, σ , МПа	Модуль упругости, Е, МПа
итг А	19.25 ± 4.89	40.48 ± 10.63
sph А	7.04 ± 1.01	27.30 ± 5.98
итг У	28.07 ± 3.15	73.16 ± 3.38
sph У	11.90 ± 1.72	32.38 ± 5.03
Трабекулярная кость	10 – 20	10 – 3000

Согласно механическим испытаниям, исследуемые образцы входят в диапазон значений предела прочности и модуля упругости костной ткани, таблица 1 и 2 [5].

Как известно, оптическая плотность пропорциональна жизнеспособности клеток. На рисунке 2 представлены результаты МТТ-теста. На графике отсутствует контрольная группа. Это связано с тем, что количество культивируемых на образцах клеток оказалось на 80 % меньше. Кажется, что керамика токсична. Однако известен факт, что оксидная керамика имеет слабые адгезивные свойства, поэтому мы оценивали рост клеток в динамике. Действительно, на пятые и седьмые сутки культивирования клеток была замечена активная пролиферация клеток. Также было обнаружено, что керамика, пористость которой сформирована частицами

СВМПЭ правильной гладкой формы, является менее пригодной для адгезии клеток. А поверхность керамики, морфология которой образована частицами нерегулярной формы, считается более привлекательной для клеточной адгезии.

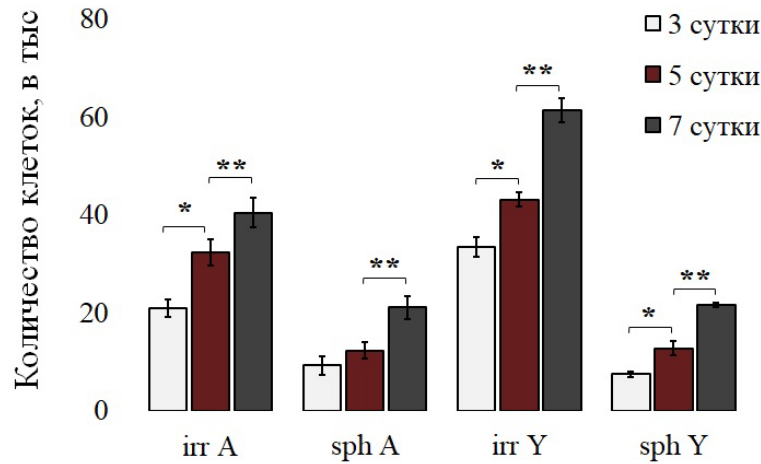


Рисунок 2 - Пролиферативная активность клеток ЗТЗ на 3,5 и 7 сутки культивирования на исследуемой керамике

Примечание: * - стат. значимые различия при $p < 0,01$ по сравнению с группой на 3 сутки;

** - стат. значимые различия при $p < 0,01$ по сравнению с исследуемой группой на 5 сутки.

Достоверность разницы оптической плотности клеток определяли по U-критерию Манна-Уитни, достоверное различие принято при $p < 0,01$.

Заключение. В ходе данной работы был получен материал, который потенциально может использоваться при операциях на остеозамещение. Полученные данные дают возможность дальнейшего варьирования характеристик порообразующих частиц. Это необходимо для поиска оптимальной морфологии поверхности имплантируемого материала. Что касается механических характеристик, то высокий предел прочности в дальнейшем позволит нам повысить % порообразователя, что поспособствует образованию сквозного порообразования. Такая структура в первую очередь важна для прорастания клеток кости в имплант, а также для восстановления сообщений кровеносных сосудов.

Работы выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002 и Плана НИИР Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2020-2023 г., тема Эколан М-1.9.

Список литературы

1. Agathopoulos S.; Nikolopoulos P. Wettability and interfacial interactions in bioceramics-body-liquid systems // Journal of Biomedical Materials Research, 1995, 29, 421429.
2. V.G.B. Gerberich S.K., Tissue scaffold surface patterning for clinical applications. // Biotechnol. J. 8 (2013) 73-84.
3. B. Stadlinger M. Hennig U. Eckelt, E. Kuhlisch R. Mai, Comparison of zirconia and titanium implants after a short healing period. A pilot study in minipigs. // Int. J. Oral Max. Impl. 39 (2010) 585-592.
4. L. Sennerby A. Dasmah B. Larsson M. Iverhed, Bone tissue responses to surface-modified zirconia implants: a histomorphometric and removal torque study in the rabbit. // Clin. Implant Dent. R. 7 (2005) 13-20.
5. Свешников А.А. Минеральная плотность костей скелета, масса мышц и проблемы профилактики переломов. – М.: Академия естествознания, 2013. – 179 с. ISBN: 978-5-91327-216-4.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

С.В. СИНЯВСКИЙ, Р. Р. ЭЛЬМАН

Томский политехнический университет

E-mail: svs42@tpu.ru

Прогресс в области альтернативной энергетики на основе водорода связан с разработкой способов накопления и хранения водорода. Одним из наиболее эффективных и привлекательных способов хранения водорода являются гидриды. Гидриды обладают высокой объемной плотностью, сравнимой с жидким водородом, однако при этом они не требуют поддержания низкой температуры для хранения водорода. Из бинарных гидридов большой интерес представляет гидрид магния, отличающийся доступностью, высокой емкостью (7,6 масс. %) и объемной плотностью (109 г. H₂/л). Однако, магний/гидрид магния обладает высокой температурой сорбции и десорбции, а также низкой скоростью этих процессов из-за наличия оксидного слоя, ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности и низкой подвижности водорода в гидридной фазе [1]. Для улучшения свойств хранения водорода предлагается использовать наноструктурные материалы, смешиваемые совместно с магнием в планетарных мельницах. Так, применение углеродных нанотрубок (УНТ) позволит улучшить кинетические свойства гидрида магния и, кроме того, понизить температуру сорбции водорода [2]. Планетарные мельницы обладают такими преимуществами перед другими типами мельниц, как большой диапазон энергий, прилагаемых к частицам порошка, универсальность, а также простоты эксплуатации и хорошей изученности. Измельчение в планетарной мельнице позволяет удалить оксидную пленку с поверхности магния, уменьшить размеры частиц измельчаемого материала и способствует получению композитной системы Mg/MgH₂-УНТ. Однако влияние параметров смешивания на микроструктуру композитной системы Mg/MgH₂-ОУНТ и десорбцию водорода до сих пор не были определены. В связи с вышеперечисленным, в данной работе представлено изучение влияния параметров механосинтеза на микроструктуру и десорбционные свойства композитов MgH₂-5 %ОУНТ.

В данной работе в качестве переменного параметра получения композита было выбрано время измельчения при неизменной скорости измельчения стаканов, т.к. данный параметр вносит наибольший вклад в свойства получаемого композита MgH₂-5 %ОУНТ.

Композит MgH₂-5%ОУНТ был синтезирован в планетарной шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 60, 120 и 180 минут для дальнейшего анализа микроструктуры и десорбционных свойств.

Были получены СЭМ-изображения композитов, полученных в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения 300 об/мин. в течение 120 минут, рисунок 1 (а, б), и 180 минут, рисунок 1 (в, г).

Из изображений СЭМ видно, что увеличение времени измельчения приводит к большему распределению углеродных нанотрубок в композите. Области с большим количеством пучков нанотрубок значительно реже встречаются в композите, размолотом в течение 120 минут, и не наблюдаются в композите, размолотом в течение 180 минут. Следует отметить, что размеры частиц в композите, полученном при скорости вращения 300 об/мин, варьируются в широком диапазоне от менее 1 мкм до 24 мкм. Увеличение времени помола приводит к образованию частиц меньшего размера. Средний размер частиц составляет 6 ± 2 мкм для композита, полученного после 120 мин помола. Увеличение времени измельчения также существенно влияет на размер пучков нанотрубок, которые в результате разрушения становятся короче и растворяются на отдельные нанотрубки, обнаружить которые крайне сложно. Кроме того, разрушение УНТ приводит к образованию частиц углерода, которые затем адсорбируются на

поверхности частиц магния. Этот факт подтверждается СЭМ-изображениями и картой распределения углерода, представленной на рисунке 2 (а, б).

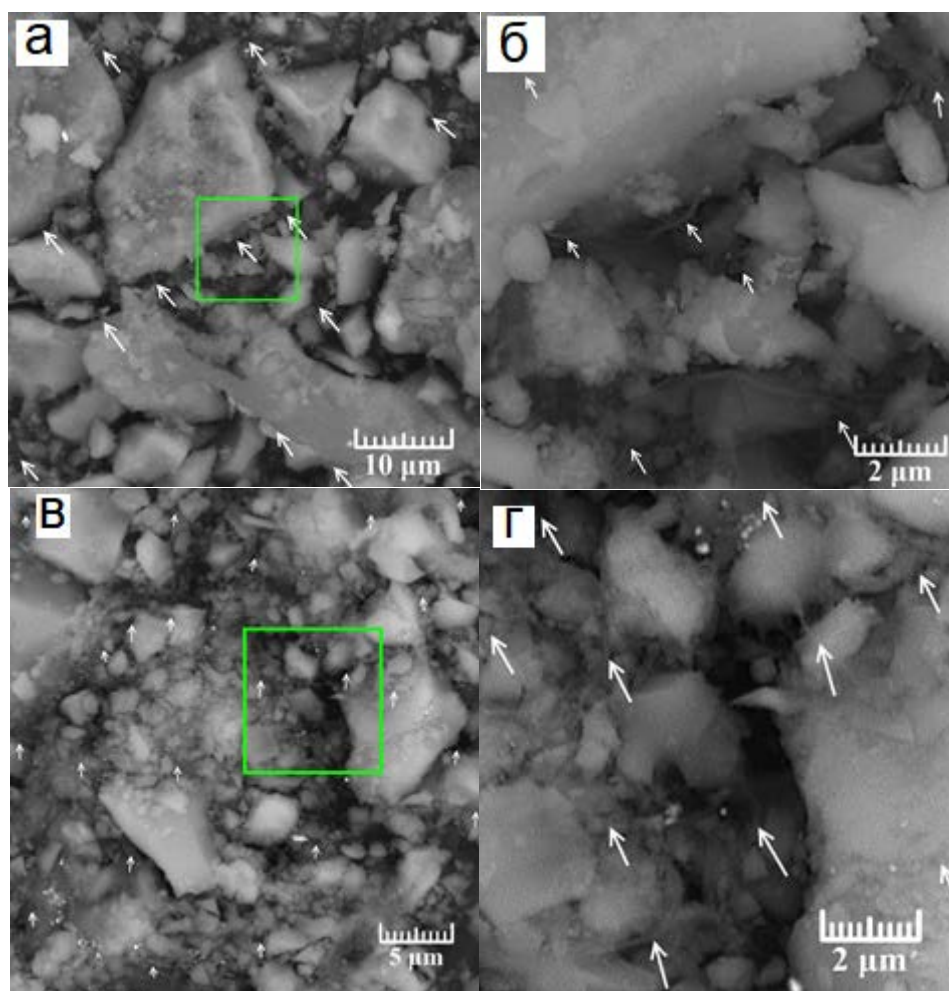


Рисунок 1 – СЭМ-изображения композита MgH_2 -5%ОУНТ, полученные после 120 мин (а, б) и 180 мин (в, г) шарового измельчения при скорости 300 об/мин. Прямоугольные области, отмеченные зелеными линиями, указывают область следующего изображения СЭМ, белые стрелки отмечают отдельные распределенные пучки нанотрубок

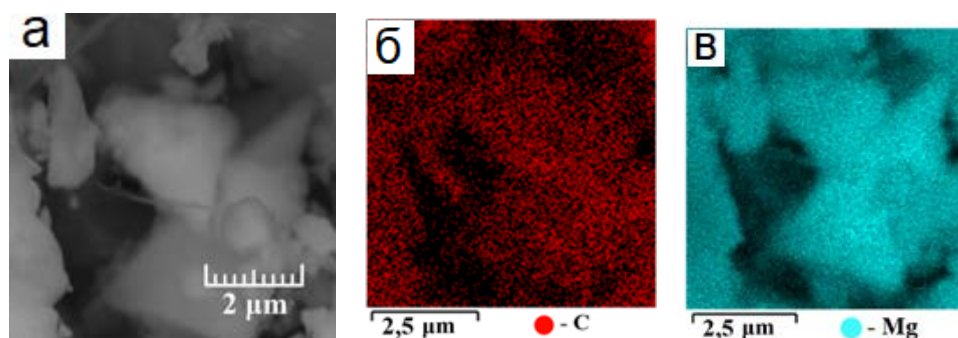


Рисунок 2 – СЭМ-изображение (а) и карта распределения элементов углерода (б) и магния (в) композита MgH_2 -5%ОУНТ, полученного после 180 мин шарового измельчения при скорости 300 об/мин.

Анализируя приведенные кривые термодесорбционной спектроскопии, можно сделать вывод, что наименьшая температура десорбции водорода наблюдается у композита MgH_2 -5%

ОУНТ, размолотого со скоростью 300 об/мин в условиях, когда структура нанотрубок не полностью разрушена. Таким образом, даже помол в течение небольшого времени (60 минут) позволяет получить композит, в котором УНТ оказывают каталитическое действие на гидрид магния. Размолотый гидрид магния имеет более низкую температуру как в начале десорбции, так и при пиковом значении относительно неразмолотого гидрида магния. Однако разница весьма незначительна – 2 °С. Наилучшие результаты показывает композит, полученный при более длительном времени измельчения 180 минут. Этот факт можно объяснить равномерным распределением нанотрубок и металлических примесей, более высокой вероятностью их внедрения в частицы магния, а также уменьшением размера частиц магния за счет большого количества ударов шаров в размольных стаканах. Увеличение времени измельчения более 180 минут незначительно влияет на температуру десорбции водорода из композита MgH₂-5% ОУНТ.

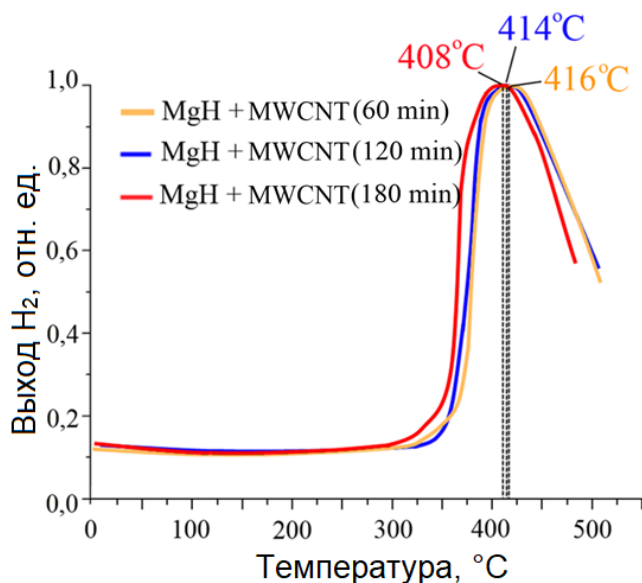


Рисунок 3 – Кривые спектроскопии термодесорбции водорода для композитов гидрида магния и MgH₂-5%ОУНТ, полученных в результате помола в течение 60, 120, 180 минут при скорости 300 об/мин

На основании изложенных результатов можно сделать вывод, что добавление одностенных углеродных нанотрубок к гидриду магния может снизить энергию активации десорбции и, как следствие, температуру десорбции водорода, если структура УНТ не разрушена. Однако снижение энергии активации десорбции в этом случае незначительно и практически находится в пределах погрешности. Снижение температуры десорбции водорода может происходить из-за влияния нескольких факторов: из-за высокой теплопроводности УНТ и их внедрения в частицы магния, что позволяет атомам водорода легче диффундировать из объема материала. Это также может быть связано с распределением металлических катализаторов, содержащихся в нанотрубках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Lillo-Ródenas M.A. et al. Effects of different carbon materials on MgH₂ decomposition // Carbon. – 2008. – Vol. 46, N. 1. – P. 126-137.
2. Shim J.H. et al. Effective thermal conductivity of MgH₂ compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, N. 1. – P. 349-355.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТГЦ ИМПУЛЬСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Д.Д. СКОРОБОГАТОВ^{1,2}, А.Н. ПОНОМАРЕВ^{1,2}, А.Е. РЕЗВАНОВА, Б.С. КУДРЯШОВ¹

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

E-mail: daniiskor2000@mail.ru

Изготовление и исследование пористых керамических материалов на основе гидроксиапатита (ГА) с добавлением многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) – это сложный и ресурсоемкий процесс, который требует значительных временных и финансовых затрат. Для оптимизации данного процесса оптимальным является использование компьютерного моделирования различных характеристик материалов с изменением их структурных параметров.

Данная работа направлена на создание компьютерных моделей структуры композитных материалов на основе ГА с добавлением МУНТ. С помощью метода конечных элементов рассматривается создание модели распространения терагерцового (ТГц) излучения через материалы для исследования их оптических свойств, таких как коэффициент поглощения и показатель преломления.

Алгоритм создания моделей структуры пористых материалов с включениями в виде нанотрубок:

1. Создание основы модели в виде цилиндра радиусом 20 мкм и высотой 40 мкм.
2. Формирование шаров радиусом от 0.1 мкм до 1 мкм и вырезание их из основного цилиндра с помощью инструмента Difference для образования пор.
3. Создание цилиндра с радиусом 9 нм и длиной 15 мкм в случайном направлении в каждой сформированной поре.
4. Добавление к каждому цилиндру, созданному в поре, аналогичных по размеру цилиндров с различными углами наклона для образования агломератов МУНТ.
5. Образование вокруг МУНТ внешнего слоя из ГА с радиусом 45 мкм и длиной, равной длине МУНТ.
6. Создание дополнительных цилиндров равных основному по размерам для обрезки каждой МУНТ с поверхности модели при помощи инструмента Intersection.

Данный алгоритм создания моделей был реализован с использованием метода конечных элементов, параметры которых основаны на экспериментальных данных [1, 2].

Количество пор в образце, границы размеров пор и количество МУНТ задаются вручную.

Было создано по десять моделей с количеством пор от 1 до 10 без МУНТ и со случайным количеством МУНТ от 5 до 15 штук.

Следующим шагом являлось создание модели распространения ТГц-излучения с использованием методов геометрической оптики.

Для среды вне материала использовались параметры абсолютного вакуума. Была выбрана плоская волна с заданной частотой 1ТГц. Для описания поведения преломленных и отраженных лучей использовался закон Снеллиуса. Источники излучения были расположены на окружности с радиусом равным основному цилиндру. Изначальная интенсивность была равна 1000 Вт/м². Максимальное количество отраженных лучей равнялась 1000.

В результате численного моделирования была получена средняя интенсивность всех ТГц-лучей при пропускании через образец, таблица 1.

Секция 2. Функциональные материалы

Таблица 1 – Интенсивность прохождения ТГц-излучения через модели

ГА			ГА-МУНТ			
Количество пор	Пористость, %	Выходная интенсивность, Вт/м ²	Количество пор	Пористость, %	МУНТ, масс. %	Выходная интенсивность, Вт/м ²
1	2.08	864	1	2.02	0.004	864
2	4.37	785	2	4.27	0.032	789
3	3.58	776	3	3.48	0.022	777
4	2.33	791	4	2.16	0.056	798
5	5.67	680	5	5.55	0.057	683
6	7.70	794	6	7.56	0.080	802
7	9.82	587	7	9.71	0.059	594
8	14.59	542	8	14.41	0.1031	561
9	14.94	647	9	14.76	0.1161	657
10	16.16	454	10	16.02	0.1318	467

Было показано, что при увеличении пористости образцов выходная интенсивность модели распространения ТГц-излучения падает. Такой эффект происходит из-за большего рассеивания излучения при прохождении через поры, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера (1):

$$I(l) = I_0 e^{-k_\lambda l} \quad (1)$$

где $I(l)$ – выходная интенсивность, Вт/м²; I_0 – интенсивность входного сигнала, Вт/м²; k – коэффициент поглощения, см⁻¹; l – толщина вещества, мкм.

Затем по формуле (2) для каждой модели был определен коэффициент поглощения. Результаты расчетов представлены в таблице 2:

$$k_\lambda = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{l} \quad (2)$$

Таблица 2 – Результаты расчета коэффициентов поглощения

ГА			ГА-МУНТ			
Количество пор	Пористость, %	Коэффициент поглощения, см ⁻¹	Количество пор	Пористость, %	МУНТ, масс. %	Коэффициент поглощения, см ⁻¹
1	2.08	7.27	1	2.02	0.004	7.26
2	4.37	12.08	2	4.27	0.032	11.84
3	3.58	12.64	3	3.48	0.022	12.57
4	2.33	11.70	4	2.16	0.056	11.26
5	5.67	19.23	5	5.55	0.057	12.57
6	7.70	11.49	6	7.56	0.080	11.01
7	9.82	26.61	7	9.71	0.059	26.01
8	14.59	30.58	8	14.41	0.1031	28.86
9	14.94	21.69	9	14.76	0.1161	20.97
10	16.16	39.47	10	16.02	0.1318	38.05

Из полученных результатов видно, что коэффициент поглощения при увеличении пористости увеличивается.

Зная высоту модели и время, за которое излучение проходит через неё была рассчитана скорость распространения излучения.

Рассчитав скорость распространения ТГц-излучения через модель были определены показатели преломления по формуле (3), результаты которых показаны в таблице 3:

$$n = \frac{c}{v_{samp}} \quad (3)$$

где n – показатель преломления; c – скорость излучения в вакууме, м/с; v_{samp} - скорость излучения в образце, м/с.

Таблица 3 – Результаты расчета показателей преломления

ГА			ГА-МУНТ			
Количество пор	Пористость, %	Показатель преломления	Количество пор	Пористость, %	МУНТ, масс. %	Показатель преломления
1	2.08	1.63	1	2.02	0.004	1.61
2	4.37	1.64	2	4.27	0.032	1.64
3	3.58	1.63	3	3.48	0.022	1.63
4	2.33	1.61	4	2.16	0.056	1.63
5	5.67	1.62	5	5.55	0.057	1.62
6	7.70	1.61	6	7.56	0.080	1.61
7	9.82	1.60	7	9.71	0.059	1.61
8	14.59	1.60	8	14.41	0.1031	1.60
9	14.94	1.58	9	14.76	0.1161	1.60
10	16.16	1.57	10	16.02	0.1318	1.58

Из расчётов видно, что показатель преломления уменьшается при увеличении пористости. Кроме того, введение МУНТ в структуру ГА материала приводит к уменьшению пористости, за счёт чего материал становится более плотным из-за того, что МУНТ занимают поровое пространство матрицы ГА.

Предложенный в работе способ исследования структуры материалов с использованием компьютерного моделирования показывает, что оптические параметры можно изменять путем регулирования пористости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема №FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Li S.H. et al. Novel method to manufacture porous hydroxyapatite by dual-phase mixing // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – Т. 86. – №. 1. – С. 65-72.
2. Barabashko M.S. et al. Variation of Vickers microhardness and compression strength of the bioceramics based on hydroxyapatite by adding the multi-walled carbon nanotubes // Applied Nanoscience. – 2020. – Т. 10. – С. 2601-2608.

**СИНТЕЗ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
(ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ) СПЛАВОВ СОВМЕСТНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ
ПРОВОЛОК РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ/СПЛАВОВ**

К.В. СУЛИЗ, А.В. ПЕРВИКОВ

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: konstantin.suliz@gmail.com

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) называют пять и более металлических компонентов, взятых в равных или близких мольных долях (от 5 % до 35 %) [1]. Совмещение нескольких металлов (пять и более) в одной наночастице дает возможность регулировать элементный состав, а так же управлять интерфейсом раздела фаз, что позволяет задавать материалам уникальные сочетания физико-химических свойств. Это определяет широкий спектр потенциальных областей применения наночастиц ВЭС: в катализе, энергетике, биомедицине, для получения объемных ВЭС методами порошковой металлургии [2].

Широкие возможности практического использования наночастиц ВЭС и материалов на их основе обуславливают необходимость разработки новых эффективных методов и подходов их получения. Предпочтение в области разработки новых методов получения наночастиц многокомпонентных сплавов отдается методам, основанным на быстропротекающих процессах с высокими скоростями охлаждения наночастиц [3]. Высокие скорости охлаждения наночастиц позволяют ограничить сегрегацию металлов, что является необходимым условием стабилизации высокоэнтропийных состояний, обладающих синергетическим эффектом [2].

В данной работе в качестве нового подхода к получению наночастиц ВЭС использован совместный электрический взрыв проволок (ЭВП) различных металлов/сплавов в атмосфере инертного газа. Выбор данного подхода обусловлен его возможностями, а именно:

- высокая скорость охлаждения наночастиц (до 10^8 К/с), что препятствует сегрегации металлов в объеме наночастиц при охлаждении [4];
- широкие возможности регулирования среднего размера и элементного состава наночастиц.

Целью данной работы является определение зависимости между параметрами ЭВП и фазовым составом формирующихся наночастиц ВЭС.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие составы AlCuNiCrFe, AlCuNiCoFe, AlCuNiCoCrFe. Содержание металлов в указанных составах варьировалось в пределах от 5 до 35 % ат.; энтальпия смешения (ΔH), разность атомных радиусов (δ), число валентных электронов (VEC), энтропия смешения (ΔS) варьировались в пределах: - $12,5 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 1,5 \text{ кДж/моль}$, $3,6 \% < \delta < 6,7 \%$, $6,8 < \text{VEC} < 8,8$, $12,0 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)} < \Delta S_{\text{mix}} < 13,3 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}$ соответственно.

Выбор емкости батареи С и напряжения U были выбраны исходя из расчета, что максимальные значения энергий, вводимых в легкоплавкие металлы (Al,Cu) составляет $1,5 \cdot E_s$, а в тугоплавкие металлы (Ni,Co,Fe) составляет $2,5 \cdot E_s$ [5]. ЭВП проводился в атмосфере Ar при давлении $3 \cdot 10^5$ Па.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионного (ЭДС) анализа были получены с использованием микроскопа JOEL JEM 2100. Средний размер наночастиц оценивался из аппроксимации гистограммы распределения наночастиц, количество измеренных размеров частиц составляло ~ 1200 частиц.

Данные рентгеноструктурного анализа (РСА) получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 с $\text{CuK}\alpha$ излучением.

Таблица 1 – Энергетические параметры ЭВП

Составы		l, мм	C, мкФ	U, кВ
AlCuNiCrFe	Образец №1	80	3,2	29
	Образец №2			26
	Образец №3			25
AlCuNiCoFe	Образец №1		2,4	23
	Образец №2			29
	Образец №3			30
AlCuNiCoCrFe	Образец №1		2,4	23
	Образец №2			26
	Образец №3			30

Анализ микрофотографий полученных порошков показал, что частицы всех образцов имеют сферическую форму (рисунок 1, а, на примере состава AlCrFeNiCu, образец №1). Средний размер частиц составляет от 34 до 54 нм (рисунок 1, б на примере состава AlCrFeNiCu, образец №1). Данные элементного анализа показали «куполообразный» характер распределения металлов по объему наночастиц (рисунок 2 на примере состава AlCrFeNiCu, образец №1). Такой характер свидетельствует об относительно однородном распределении металлов в объеме наночастиц. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что формируются твердые растворы на основе ГЦК и/или ОЦК решеток (рисунок 3 на примере состава AlCrFeNiCu, образец №1).

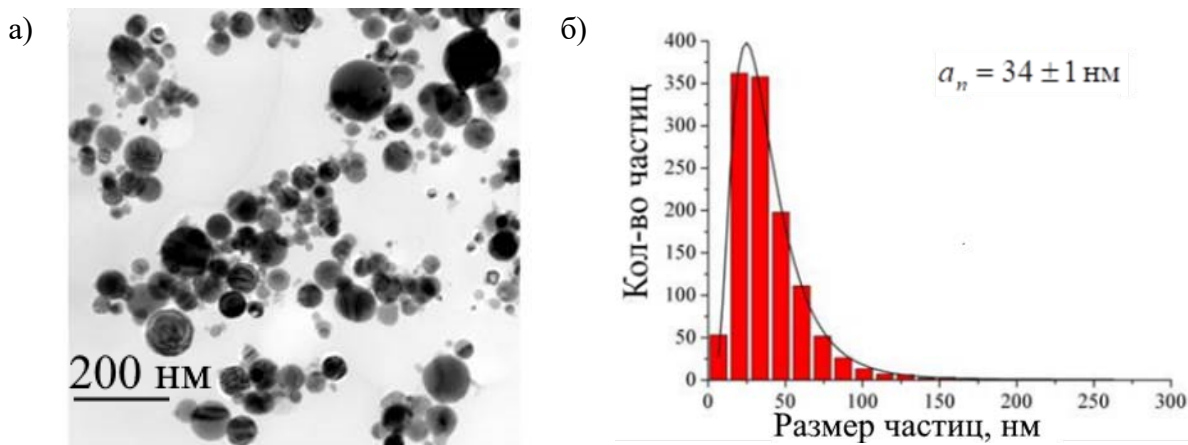


Рисунок 1 – Микрофотография (а) и функция распределения наночастиц (б) по размерам на примере состава AlCrFeNiCu, образец №1

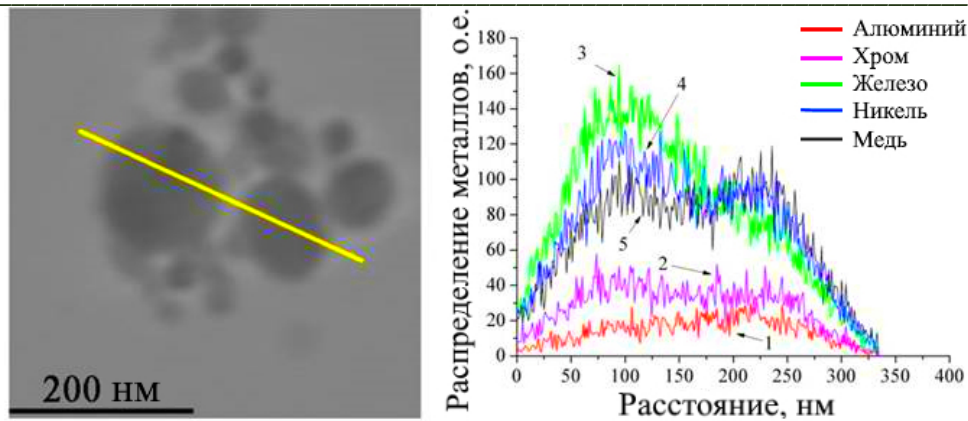


Рисунок 2 – Микрофотография и данные энергодисперсионного анализа на примере состава AlCrFeNiCu, образец №1

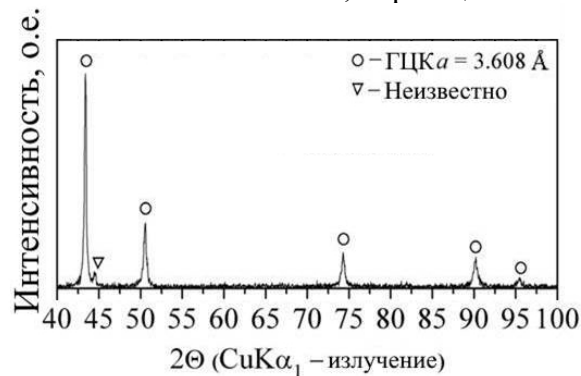


Рисунок 3 – Данные рентгеноструктурного анализа на примере состава AlCrFeNiCu, образец №1

Полученные результаты позволяют утверждать, что метод совместного электрического взрыва проволок различных металлов/сплавов в атмосфере аргона, при вводимых энергиях в легкоплавкие металлы (Al,Cu) $1,5 \cdot E_s$, а в тугоплавкие металлы (Ni,Co,Fe) $2,5 \cdot E_s$, позволяет получать порошки на основе наночастиц многокомпонентных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-29-01253.

Список литературы

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 6, № 5.– P. 299-303.
2. Zoubi W., Putri R.A. K., Abukhadra M.R., Ko Y.G. Recent experimental and theoretical advances in the design and science of high-entropy alloy nanoparticles // *Nano Energy*. – 2023. – Vol. 110. – 25pp.
3. Yao Y., Dong Q., Brozena A., Luo J., Miao J., Chi M., Wang C., Kevrekidis I. G., Ren Z. J., Greeley J., Wang G., Anapolsky A., Hu L. High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery // *Science*. – 2022. – Vol. 376.– № 6589. – 11pp.
4. Sindhu T.K., Sarathi R., Chakravarthy S. R. Understanding nanoparticle formation by a wire explosion process through experimental and modelling studies // *Nanotechnology*.– 2008. – Vol. 19, № 2. – 11pp.
5. Sarkisov G.S., Satorov P.V., Struve K.W., McDaniel, D.H. State of the metal core in nanosecond exploding wires and related phenomena // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 96, № 3. P.1674-1686.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ

СУН ХАОПЭН, А.Г.МЕЛЬНИКОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: HaopengSong@outlook.com

Введение

Интенсивно развивается производство и применение мощных импульсных ускорителей. Которые будут использоваться как в научных, так и в медицинских учреждениях. Есть проблемы, одной из которых является использование органического и жидкого диэлектрика в формирующей линии. Жидкий и органический диэлектрик в формирующей линии возможно заменить на керамический изолятор. Керамика менее восприимчива рентгеновскому излучению, что делает ее лучше органических изоляторов^[1]. Но такая керамика должна обладать специально заданными параметрами. На сегодняшний день керамика с такими характеристиками в литературе не встречается.

Целью данной работы является: выбор состава керамического изделия, изготовление опытных образцов для дальнейшего определения электрофизических свойств^[2].

Материалы и методы исследования

В качестве основных материалов для изготовления керамики использовали коммерческие порошки компании ООО НПП «Химметпродукт»: BaTiO₃. В роли активирующих добавок были такие промышленные порошки SiO₂, ZrO₂ и Al₂O₃, имеющие субмикронные размеры.

Таблица 1 – Составы смесей порошков и их теоретическая плотность.

№	Содержание, мас. %	Теоретическая плотность ρ , г/см ³
1	40% BaTiO ₃ – 20% Al ₂ O ₃ – 20% ZrO ₂ – 20% SiO ₂	4,18
2	70% BaTiO ₃ – 10% Al ₂ O ₃ – 10% ZrO ₂ – 10% SiO ₂	4,93
3	10% BaTiO ₃ – 30% Al ₂ O ₃ – 30% ZrO ₂ – 30% SiO ₂	3,62

Порошки смешивали в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL». Порошки обрабатывали в течение 15, 30, 45 минут при частоте вращения барабанов 20 Гц. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. Масса шаров составляет 290 грамм с диаметром 6 мм. Весовое соотношение порошка к шару составляет 1:5.

Формирование образцов керамики для дальнейшего спекания проводили по схеме одноосного прессования на гидравлическом прессе в стальной цилиндрической пресс-формы диаметром 23 мм. С целью определения влияния давления прессования на геометрические параметры прессуемых керамик и их плотности образцы прессовали до 2 т/см², 2,5 т/см² и 3 т/см². Масса готовых спрессованных образцов керамики составляла 3 грамма. Полученные прессовки представляли собой цилиндры диаметром 23 мм и высотой 5 мм.

Для свободного атмосферного спекания образцов использовали высокотемпературную лабораторную электропечь ТК-27 по режиму. Спекание спрессованных образцов проводили при температурах 1500 °С, выдержка составляла 1 ч., скорость изменения температуры в печи 200 °С/час.

Испытание электрической прочности полученных образцов керамики производились на установке, разработанной в лаборатории. Установка проектировалась с максимально похожими электрическими характеристиками импульсного ускорителя (рисунок 1). Образец помещается в трансформаторное масло. Испытания завершаются в момент пробоя образцов.

Параметры выходного импульса напряжения испытательной установки:

- Фронт импульса $T_1 = 40$ нс
- Длительность импульса на полу высоте – 80 нс
- Частота следования импульсов – 870 Гц;

- Амплитуда напряжения импульсов – 12 кВ.

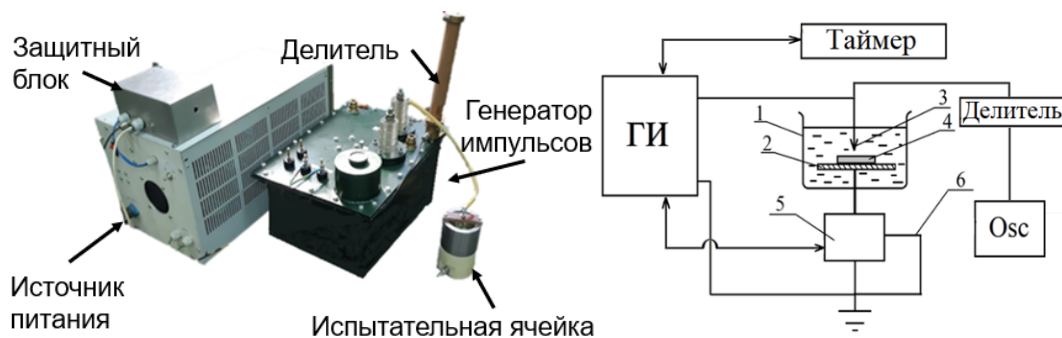


Рисунок 1 – Схема установки для испытаний керамической изоляции (ГИ – генератор; 1 – сосуд с маслом; 2 – плоский электрод; 3 – высоковольтный электрод; 4 – образец; 5 – токовый шунт; 6 – кабель; Osc – осциллограф)

Результаты эксперимента

По результатам измерений были построены графики, рисунок 2-3, зависимости плотности от давления прессования образцов в зависимости от разного время обработки. Образцы спекались при температуре 1500 °С.

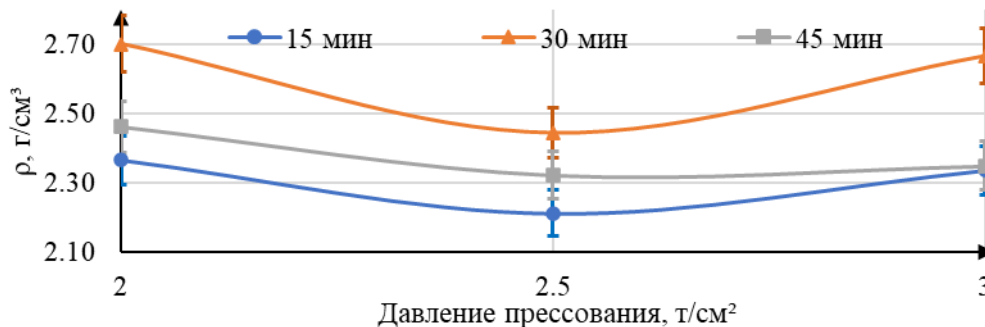


Рисунок 2 – График зависимости плотности образцов от давления прессования. Спекание при 1500 °С для композиции $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ с процентным соотношением элементов 10-30-30-30

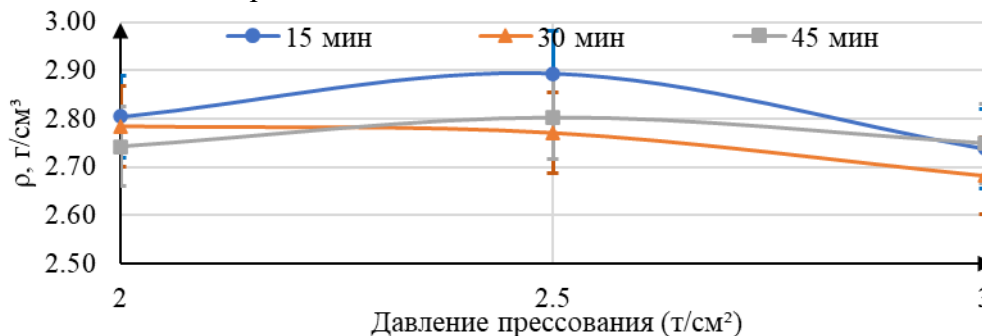


Рисунок 3– График зависимости плотности образцов от давления прессования. Спекание при 1500 °С для композиции $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ с процентным соотношением элементов 40-20-20-20

Из полученных данных для проведения электрофизических испытаний были выбраны образцы, показавшие максимальную плотность при спекании. $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ с процентным соотношением элементов 40-20-20-20 и временем обработки 15, 30, 45 мин.

Таблица 2 – Ресурс керамических образцов

Состав	Процентное соотношение	Температура	Время обработки	Время t,с	Кол-во импульсов n
BaTiO ₃ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂	40-20-20-20	1500	15	11500	>1·10 ⁷
			30	11500	>1·10 ⁷
			45	11500	>1·10 ⁷

Выводы

В работе разработан состав керамического материала на основе титаната бария с легирующими добавками оксида алюминия, циркония и кремния (BaTiO₃-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ 40 %-20%-20%-20%)

Разработан технологический процесс получения данного керамического материала, включающий: смешивание исходных порошков в активаторе в течение от 15 до 45 минут, прессование при давлении от 2 до 3 т/см², спекание при температуре 1500 °С в течение 1 часа.

Составы BaTiO₃-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ выдержал максимальное значение требуемых импульсов 1·10⁷ в течение 3-х часов и в итоге не наблюдался электрический пробой.

Данный технологический процесс позволил получить керамический материал с электрофизическими свойствами, позволяющими использовать данный материал в качестве изолятора в импульсной ускорительной технике.

Список литературы

1. Дмитренко В.П., Мануйлова Н.Б. Материаловедение в машиностроении: Учебное пособие. – Москва: НИЦ ИНФРА-М, 2016. – 432 с.
2. Wang X, Zhang Y, Song X, et al. Glass additive in barium titanate ceramics and its influence on electrical breakdown strength in relation with energy storage properties // Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(3): 559-567.

**ТРОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОвого КАУЧУКА, ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА
И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕНОСФЕР**

К.В. СУХАРЕВА^{1,2}, А.Д. БУЛУЧЕВСКАЯ¹, О.С. ЛАВРУХИНА¹, С.А. ПЛОТНИКОВ¹

¹ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

E-mail: sukhareva.kv@rea.ru

Алюмосиликатные ценосферы образуются в составе золы уноса при сжигании угля на тепловых электростанциях (ТЭС). Ценосферы имеют форму, близкую к сферической, и гладкую внешнюю поверхность. Диаметр варьируется от 5 до 500 мкм. Для упрочнения эластомеров наиболее широко используются такие наполнители как технический углерод, диоксид кремния, карбонат кальция, каолин, гидроксид алюминия, монтмориллонитовые глины, тальк, слюда, волластонит [1]. В настоящее время алюмосиликатные ценосферы золы уноса (ЦС) также могут быть успешно использованы для наполнения полимерных композиционных материалов благодаря своим уникальным свойствам, таким как легкий вес, сферическая форма, инертность, гладкая поверхность, низкая теплопроводность [2]. В рамках данной работы было определено влияние введения алюмосиликатных ценосфер в полимерный композит СКЭПТ/ЭВА с различным соотношением полимеров на морфологию и стойкость эластомерных композитов к агрессивным средам.

Компаундирование тройных полимерных композитов проводили на лабораторных смесительных вальцах (UBL-6175-BL, КНР). Смешение проводилось при температуре валков 70°C в течение 10 минут при скорости вращения валков 12 об/мин. Прессование плёнок толщиной 1,5-1,7 мм проводили с помощью гидравлического ручного пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре 150°C и давлении 5 МПа. Время прессования составляло 5 минут. Исследование структуры распределения ценосфер в матрице эластомера проводилось с помощью оптического микроскопа Olympus BX3M-PSLED (Япония) при увеличении 50× и 200× в отраженном и проходящем свете.

Стойкость исследуемых образцов к агрессивным средам была оценена по степени их набухания в различных средах: NaOH (30% водный раствор), индустриальное масло (И-40А). Были использованы образцы пленок размером 20×20×1.5 мм. Образцы погружали в агрессивные среды в чашках Петри. После этого образцы через 2 часа, 4 часа, 6 часов, 10 часов, 24 часа и 48 часов образцы вынимали из агрессивной среды, обмакивали фильтровальной бумагой с обеих сторон и измеряли вес набухших пленок.

Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

где m_0 и m - массы исходного образца и масса образца после выдержки в агрессивной среде.

С помощью метода оптической микроскопии было исследовано диспергирование золы уноса в полимерной матрице полученных смесей, рисунок 1. Наполнитель внедряется в каучуковую матрицу, как правило, в виде крупных скоплений агрегатов и агломератов, внутри которых зачастую находится эластомер, захваченный ими при смешении на вальцах, что свидетельствует о неравномерного распределения наполнителя по всей каучуковой матрице и приводит к плохой совместимости наполнителя с полимером на границе раздела фаз. При этом уже в композите СКЭПТ/ЭВА/ЦС с соотношением полимеров 80:20 наблюдается равномерное распределение ценосфер по всему объему композита и с увеличением доли ЭВА в смеси изменение характера распределения наполнителя в композите не наблюдается. Введённый ЭВА в данном случае выполняет роль диспергатора для ценосферного наполнителя.

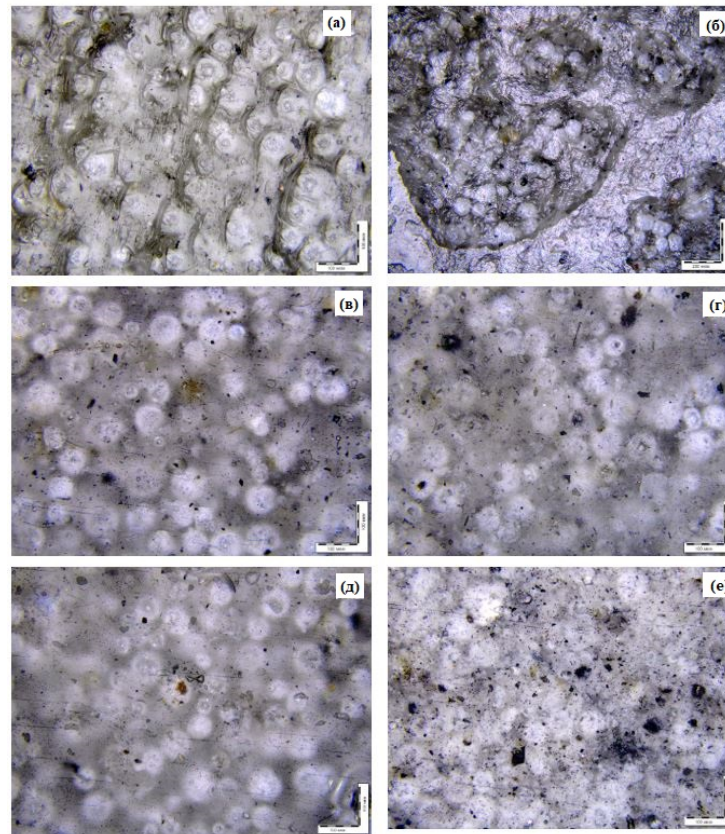


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов: (а) – ЭВА/ЦС-30, б) – СКЭПТ/ЦС-30, (в) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 60/40/30, (г) - СКЭПТ/ЭВА/ЦС 80/20/30, (д) - СКЭПТ/ЭВА/ЦС 20/80/30, (е) - СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30 (оптический микроскоп, отраженный свет, 20×)

Анализ зависимости степени набухания полимерных композитов от соотношения полимеров в смеси, рисунок 2, показал, что с увеличением содержания СКЭПТ повышается степень набухания композита в индустриальном масле.

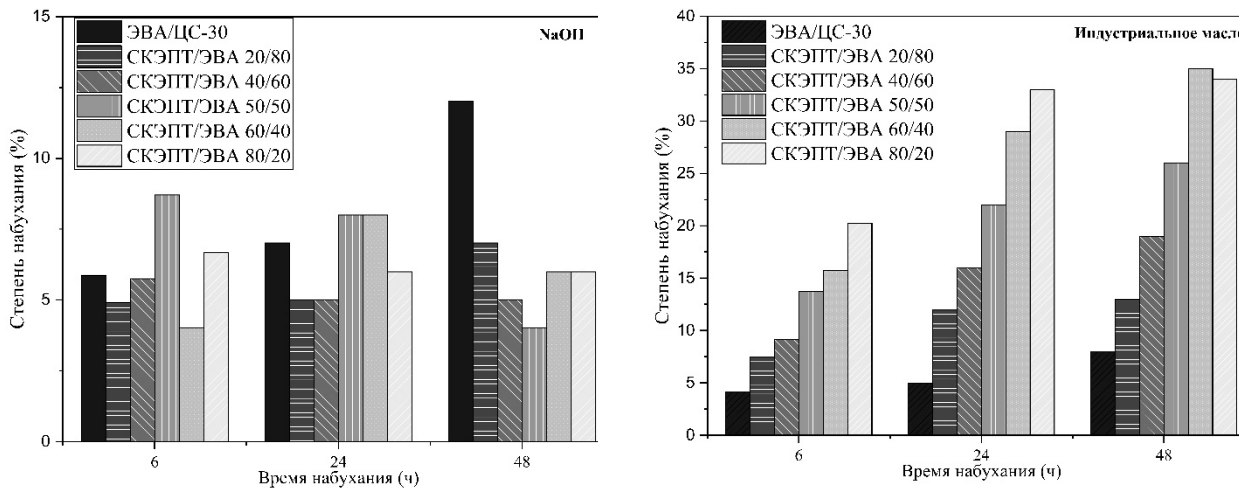


Рисунок 2 – Зависимость степени набухания от времени экспонирования в гидроксиде натрия (а) и индустриальном масле (б) образцов: ЭВА/ЦС-30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 80/20/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 20/80/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 40/60/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 60/40/30 СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30

В составе нефтяного масла И-40А доминирует алкановая фракция, поэтому данную среду можно отнести к парафиновым нефтяным масла, имеющим самую низкую полярность среди нефтяных масел. В виду того, что СКЭПТ является неполярным каучуком, а ЭВА с 28 % содержанием винилацетатных звеньев можно отнести к средне полярному каучуку, то увеличение содержания СКЭПТ в смеси приводит к повышению степени набухания в индустриальном масле. Анализ зависимости времени набухания в 30 % водном растворе гидроксида натрия показал, что в смесях с высоким содержанием СКЭПТ наблюдается незначительное набухания на начальном этапе и постепенное снижение степени набухания, вероятно, за счет вымывания части алюмосиликатных сфер с поверхности образца. При этом смеси с высоким содержанием ЭВА за счет способности винилацетатных звеньев к взаимодействиям с водными растворами характеризуются увеличением степени набухания со временем, в том числе за счёт протекания процессов набухания при взаимодействии гидроксида натрия с наполнителем в объеме образца

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Исследования проводились с применение оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН.

Список литературы

1. Aydin, E. Characterization of high-volume fly-ash cement pastes for sustainable construction applications / E. Aydin, H.Ş. Arel // Construction and Building Materials. 2017.– 157.– P. 96–107. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.089>
2. Rafieizonooz, M. Investigation of coal bottom ash and fly ash in concrete as replacement for sand and cement / M. Rafieizonooz, J. Mirza, M.R. Salim, M.W. Hussin, E. Khankhaje // Construction and Building Materials. 2016. – 116. – P. 15–24. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.080>

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПЛАСТИН ПЭИ И ПРЕПРЕГА ИЗ УВ-ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ ДЛЯ УЗ-СВАРКИ

ТЯНЬ ДЭФАН¹, АЛЕКСЕНКО В.О.², ПАНИН С.В.^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: 1132076105@qq.com

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 дуг 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 [1–5].

УЗ-сварка ранее не использовалась в промышленности для формирования слоистых волоконно-армированных изделий из препрегов на основе термопластичных связующих. Однако в настоящее время в литературе появляется значительное количество публикаций, посвященных применению метода УЗ-сварки для формирования неразъемных соединений слоистых композитов (ламинатов) на основе высокопрочных высокотемпературных термопластических связующих, армированных высокомодульными волокнами (тканями) [6].

В данной работе в лабораторных условиях изготавливали препреги из УВ-ткани со связующим из полиэфиримида (ПЭИ) при варьировании «конструкции» препрега, а именно соотношения содержания в нем связующего и армирующих волокон. 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 являлся изучение особенностей структурообразования при формировании соединения внахлест «ПЭИ-пластина / ПЭИ-пропитанный УВ-препрег / ПЭИ-пластина», а также поиск оптимального сочетания технологических факторов УЗ-сварки для получения однородной макроструктуры и прочностных свойств.

На основании результатов предварительных испытаний было предложено использовать следующие параметры УЗ-воздействия.

- давление прижима 1,7 атм (не менялось);
- первым варьируемым параметром являлось время приложения УЗ-колебаний, составлявшее 600 мс (обр. 1, 2, 3), 700 мс (обр. 4, 5, 6) и 800 мс (обр. 7, 8 и 9);
- время прижима после окончания приложения УЗ-колебаний составляло 3 сек. (не менялось);
- соотношение содержания ПЭИ/УВ-ткань было вторым варьируемым фактором: 23/77 вес. % (обр. 1, 4, 7); 30/70 вес. % (обр. 2, 5, 8); 43/57 вес. % (обр. 3, 6, 9);

Для УЗ-соединения пластин использовали станок ультразвуковой сварки УЗПС-7 (ООО «СпецмашСоник», г. Воронеж). Площадь перекрытия соединяемых ПЭИ-пластин, равно как и размер сонотрода, составляла 20×20 мм². Свариваемые пластины помещали в фиксирующую струбцину, исключая возможность их взаимного перемещения в процессе приложения

УЗ-колебаний. Оценку прочности на сдвиг соединенных внахлест пластин проводили согласно ASTM D5868. Испытания проводили на разрывной электро-механической машине Instron 5582. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 13 мм/мин.

Авторы сосредоточили особое внимание на двух структурных аспектах: сохранении структурной целостности препрега, представляющего собой ПЭИ пропитанную УВ-ткань, и обеспечении однородности макроструктуры по поперечному сечению неразъемного соединения в процессе УЗ-сварки.

Проведены испытания на растяжение соединений внахлест, рисунок 1, а. На рисунке 1, а представлен график зависимости предела прочности σ_U (разрушающего напряжения) образцов неразъемных соединений внахлест от времени приложения УЗ-колебаний t для композитов с различным содержанием связующего в препреге. Предел прочности композитов с препрегом с соотношением компонентов УВ/ПЭИ (23/77), т.е. с наименьшим содержанием полимера всегда выше, чем у композитов с двумя другими типами препрегов (УВ/ПЭИ: 30/70 и 43/57). Максимальное значение предела прочности составило 47 МПа (режим 4).

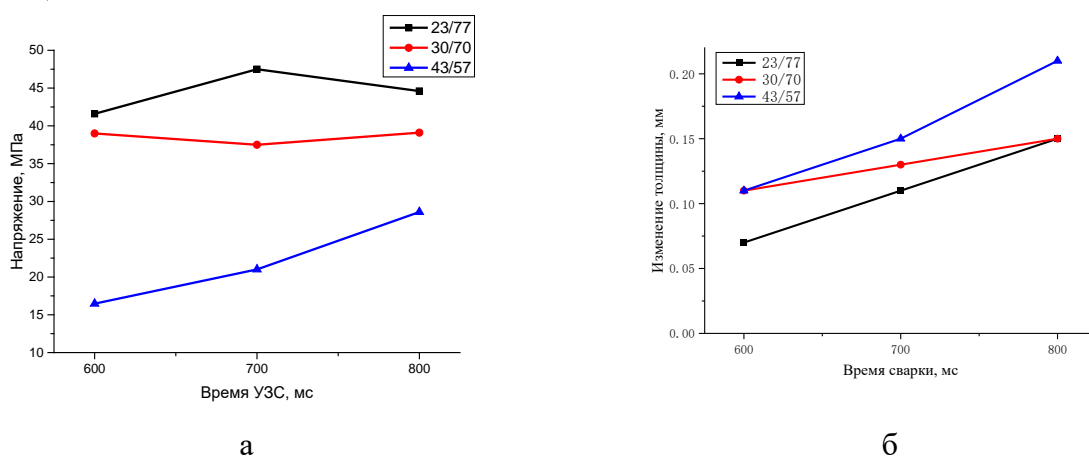


Рисунок 1 – (а) Зависимость разрушающего напряжения при растяжении соединения внахлест (пластин ПЭИ и препрега из УВ-ткани; и (б) изменения толщины соединения в зависимости от времени УЗС

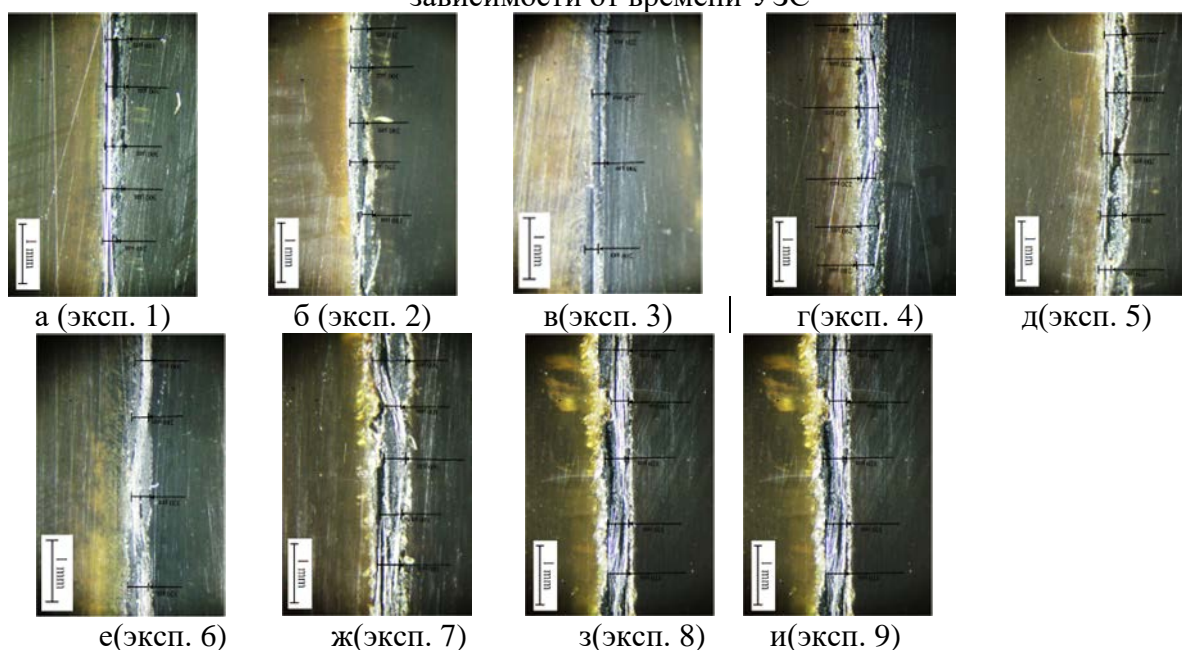


Рисунок 2 – Макроструктура образцов (поперечное сечение центральной части соединения внахлест) для различных режимов УЗ-сварки

Проведен анализ структуры по поперечному сечению, рисунок 2. Видно, что по мере увеличения времени УЗ-сварки толщина соединяемого пакета линейно уменьшалась. Интегральное изменение толщины пакета в процессе УЗ-сварки составляло 50-200 мкм. Оно было обеспечено плавлением и частичным и выдавливанием полимерного связующего из препрега.

Для препрега типа УВ/ПЭИ (23/77) при варьировании времени УЗС целостность УВ-ткани сохранялась, рисунок 2, а-в, а ее толщина минимальна, что обусловлено изначальным минимальным содержанием ПЭИ связующего.

Для препрега типа УВ/ПЭИ (30/70) при варьировании времени УЗС наблюдали увеличение толщины слоя, соответствующего препрегу, рисунок 2, г-е; это должно быть связано с выдавливанием расплавленного ПЭИ в процессе УЗ-сварки, что могло локально повреждать УВ-ткань. Однако это заметным образом не снижало прочностные свойства неразъемных соединений, сформированных при такой «конструкции» препрега.

Для препрега типа УВ/ПЭИ (43/57) помимо заметной структурной неоднородности в зоне сплавления можно говорить о выраженном повреждении УВ-ткани, что авторы связывают с избыточным содержанием ПЭИ-связующего в исходном препреге, рисунок 2, ж-и. По этой причине и свойства прочности были минимальные.

Заключение

1. Максимальные прочностные свойства обеспечил режим № 4 (препрег (23/77), $t = 700$ мсек.), чему соответствовал максимальный предел прочности до разрушения; однако при этом происходило локальное разрушение ПЭИ-пластины в зоне сплавления. С учетом структурных данных рациональным является режим №2 (препрег (30/70), $t = 600$ мс): при этом обеспечивалось высокое значения $\sigma_u = 38$ МПа, происходило сплавление ПЭИ и препрега, ПЭИ пластины ПЭИ в зоне сплавления не растрескивались.

2. В случае препрега (43/57) максимальное содержание ПЭИ связующего в препреге в процессе УЗ-сварки сопровождалось его выдавливанием, повреждением как УВ-ткани, так и ПЭИ-пластин. В результате такие соединения внахлест показали минимальные прочностные свойства.

3. В качестве одного из ключевых параметров для контроля процесса УЗ-консолидации слоистого композита можно принять изменение толщины соединяемого пакета. Превышении величины 150 мкм сопровождалось разрушением ПЭИ-пластин в зоне сплавления.

Список литературы

1. Yan, J. C., Wang, X. L., Li, R. Q., Xu, H. Bin, & Yang, S. Q. (2007). The Effects of Energy Director Shape on Temperature Field during Ultrasonic Welding of Thermoplastic Composites. *Key Engineering Materials*, 353–358, 2007–2010.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА ПРОЦЕСС ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ НА ОСНОВЕ ПГС

А.О. УШАКОВ^{1,2}, В.М. ИЛЕКИС², А.В. МУСЛИМОВА², П.Б. МОЛОКОВ²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634034, г.Томск, пр. Ленина, 30

²Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 636036, г.Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65,
E-mail: 1alexander6@mail.ru

В настоящее время одним из уникальных компонентов, используемых при разработке и конструировании высоковольтных распределительных устройств, является гексафторид серы (SF_6), именуемый также как «элегаз». Это обусловлено широким спектром положительных качеств, которыми обладает оборудование, в основе которого лежит применение элегаза. Среди них компактность, малозумность, защищенность от потенциальных контактов с токопроводящими частями, пожаробезопасность, высокая устойчивость к внешним условиям. Возможность применения элегаза во внутренней изоляции трансформаторов обусловлена улучшением ее качественных характеристик, включая повышенную теплоотдачу, негорючесть, нетоксичность, легкий вес оборудования [1].

В процессе производства и эксплуатации оборудования, в основе которого лежит использование элегаза, необходимо проводить тщательный аналитический контроль по основному компоненту, так как элегаз, выпускаемый предприятиями химической промышленности, может содержать примеси, оказывающие негативное влияние на процесс при их присутствии. В качестве примера можно привести тетрафторид углерода, избыточное присутствие которого приводит к понижению общей электрической прочности товарного элегаза.

Учитывая особенности эксплуатации и изготовления оборудования с элегазом, одним из оптимальных решений при проведении аналитического контроля выступает метод газовой хроматографии (ГХ). Использование метода ГХ позволяет разделить и идентифицировать различные компоненты смеси газов. Одним из ключевых аспектов в газовой хроматографии является определение оптимального температурного режима и его влияния на процесс разделения компонентов в составе поверочной газовой смеси (ПГС). Правильно подобранный температурный режим позволяет достичь лучшего разделения компонентов смеси газов, так как различные газы имеют разные температуры кипения, что обуславливает их разные скорости движения по колонке [2, 3]. Широкий спектр ранее проведенных исследований [4, 5, 6] также показал, что повышение температуры колонки способствует уменьшению времени удерживания, приводя к сокращению общего времени анализа. Данное наблюдение объясняется уменьшением коэффициента распределения с ростом температуры.

Настоящая работа проведена в рамках создания и организации новой молодежной лаборатории физико-химических методов анализа высокочистых фторсодержащих газов для электроники и интегральной фотоники в Северском технологическом институте Национального ядерного университета «МИФИ» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. В связи с этим, одной из целей настоящей работы, была апробация метода ГХ применительно к анализу газообразных фторидов. В ходе проведенной работы было исследовано влияние, которое оказывает изменение температурного режима колонок на процесс хроматографического разделения газовой смеси, имеющей в своем составе такие газы, как тетрафторметан (CF_4), оксид диазота (N_2O) и гексафторид серы (SF_6).

Работы проводились с использованием газового хроматографа «Кристалл 5000.2» с функцией автоматического ввода пробы и дополнительным модулем в виде захлаживающего устройства.

Секция 2. Функциональные материалы

Для исследований применялась капиллярная колонка типа CR-Q-BOND PLOT 30 м * 0,53 мм * 20 мкм (CR-Q) производства ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК». При проведении экспериментов изменению подлежала только температура термообработки ПГС при прочих постоянных условиях эксперимента. В качестве газа носителя использовался гелий (He). Расход газа носителя составлял 7 мл/мин. Температура изменялась в диапазоне от -5°C до +40°C. Анализ производился с помощью пульсирующего разрядного детектора (ПРД). Объемные доли CF₄, N₂O и SF₆ составляли соответственно 74, 7 и 14,2 млн⁻¹ соответственно.

Результаты исследований приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

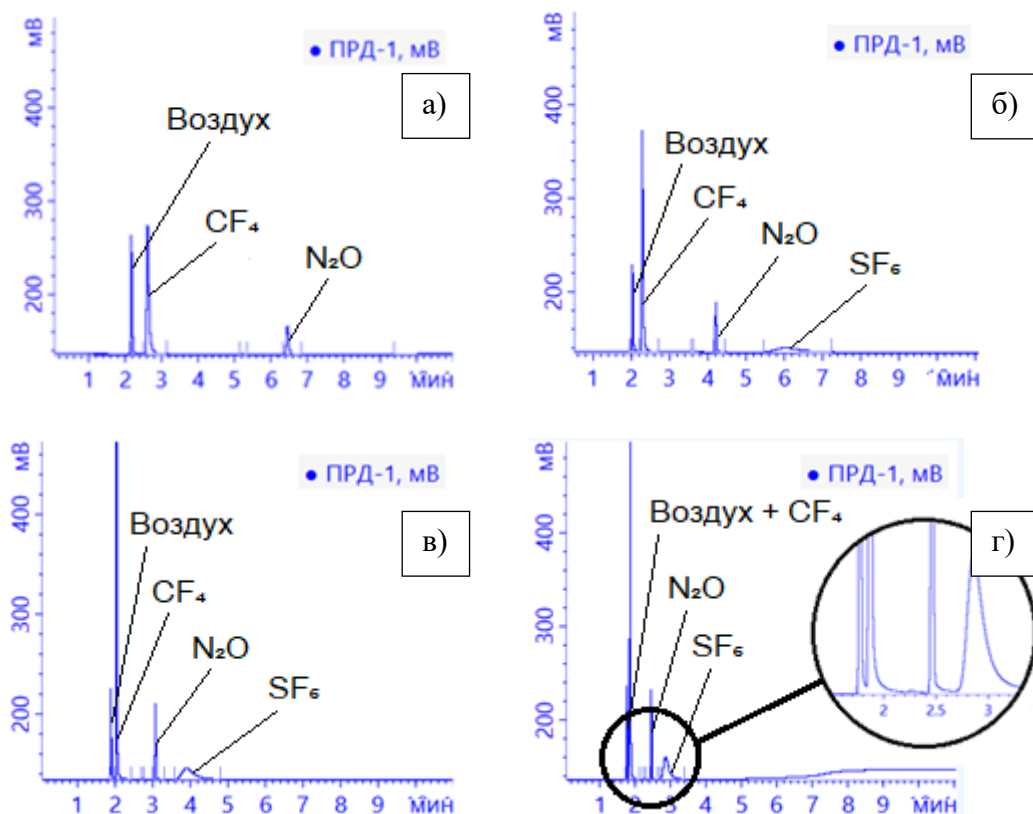


Рисунок 1 – Хроматограммы, снятые при различном температурном режиме на колонке CR-Q: а) -5°C; б) 10°C; в) 25°C г) 40°C

Таблица 1 – Характеристики хроматограмм, полученных на колонке CR-Q

Компонент	Параметр	t, °C									
		-5	0	5	10	15	20	25	30	40	
CF ₄	τ _{уд.} , мин	2,62	2,49	2,39	2,29	2,19	2,12	2,04	1,97	1,87	
	h, мВ	137,49	176,77	200,34	236,78	273,52	305,52	341,90	371,24	416,30	
SF ₆	τ _{уд.} , мин	10,69	8,707	7,23	6,02	5,15	4,46	3,90	3,47	2,86	
	h, мВ	1,72	2,35	3,23	4,36	6,21	8,04	10,90	14,41	24,03	
N ₂ O	τ _{уд.} , мин	6,46	5,51	4,81	4,21	3,75	3,39	3,07	2,83	2,46	
	h, мВ	31,06	38,74	44,60	52,41	60,77	67,85	76,44	83,65	95,62	

Анализ результатов хроматографического анализа позволяет сделать вывод о том, что с увеличением температуры происходит сдвиг времени удерживания в сторону его уменьшения, что потенциально позволяет сократить время проводимого анализа в подобных условиях. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при пониженных температурах качественное определение SF₆ в исследуемом диапазоне концентраций затруднительно, а хроматографический пик в явном виде отсутствует. Наиболее четкое и идентифицируемое отображение хроматографического пика SF₆ наблюдается при повышении температуры до +30°C и выше. Однако, стоит отметить, что при дальнейшем повышении температуры

понижится разделяемость компонентов воздуха и тетрафторметана, что можно наблюдать на примере полученных экспериментальных данных, представленных на рисунке 1. Данная особенность вызвана различной динамикой изменения времени удерживания при варьировании температурными диапазонами, что отображено на рисунке 2.

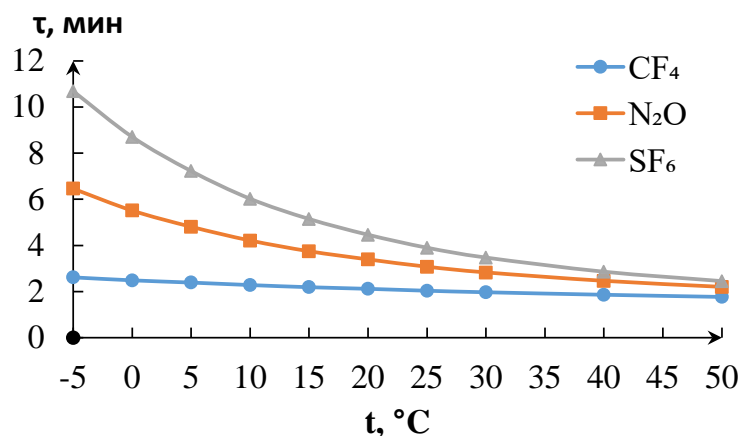


Рисунок 2 – Зависимость времени удерживания от температуры

Приведенный график зависимости изменения времени удерживания от температурного режима позволяет сделать вывод о том, что в данных условиях эксперимента SF₆ подвержен наибольшему влиянию температуры при проведении хроматографического разделения методом ГХ.

Полученные результаты анализа подтвердили общую тенденцию по снижению времени удерживания компонентов в составе газовой смеси при повышении температуры в процессе анализа, что потенциально позволяет сократить общее время анализа. В лабораторных условиях апробирована и подтверждена возможность осуществления хроматографического разделения фторсодержащих газов.

В ходе проведенных исследований установлено, что температурный режим оказывает весомое влияние на процесс хроматографического разделения газов при проведении анализа методом ГХ. Полученные данные позволяют подобрать наиболее оптимальный режим анализа в подобных условиях эксперимента. Необходимы дальнейшие эксперименты для изучения конкретных температурных диапазонов, которые дают наилучшие результаты для каждого соединения, а также исследование в направлении расширения влияющих факторов помимо температуры.

Работа выполнена в рамках Госзадания (проект FSWU-2022-0020) при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. Зацаринная Ю.Н., Нурмеев Т.А. Преимущества эксплуатации комплектных распределительных устройств с элегазовой изоляцией // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т. 17, № 22.– С. 129 – 130.
2. Берёзкин В.Г. Роль газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии // Российский химический журнал, – 2003. – Т. 47. – С. 35 – 43.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнения воздуха, воды и почвы. Практическое руководство. СПб.: ТЕЗА, 1999. – 624 с.
4. Руководство по газовой хроматографии // Пер. с нем. под ред. А.А. Жуховицкого – М.: Мир, 1969. – 503 с.
5. Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. Москва: РосКонсульт, 2009.– 528 с.
6. Конюхов В.Ю. Хроматография. Санкт-Петербург: Лань, 2012. – 224 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОПОРОШКА CaCO₃

М.М. МИХАЙЛОВ, Д.С. ФЕДОСОВ, А.Н. ЛАПИН, В.А. ГОРОНЧКО*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

*E-mail: phedosov99@gmail.com

Порошки карбоната кальция (CaCO₃) нашли широкое применение в таких отраслях промышленности, как строительная, химическая и лакокрасочная [1-3]. Использование микропорошка CaCO₃ в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов (КА) класса «оптические солнечные отражатели» (ОСО) возможно благодаря большой ширине запрещенной зоны, высокой отражательной способности в области солнечного спектра и низкой стоимости. Однако требуется более подробное изучение его оптических свойств и стойкости к действиям излучения космического пространства (КП).

С целью увеличения фото- и радиационной стойкости пигментов, используемых для ТРП класса «ОСО», применяется модифицирование наночастицами оксидных соединений [4]. При этом эффективность модифицирования зависит от ряда факторов, таких как: тип используемых нанопорошков, концентрация, удельная поверхность, размер, электропроводность частиц и зарядовое состояние катионов.

Путем модифицирования микропорошка карбоната кальция наночастицами диоксида кремния, предполагается увеличение его радиационной стойкости, поскольку наночастицы, осажденные на поверхности микропорошка, выступают в роли центров релаксации радиационных дефектов, которые образуются в результате облучения; тем самым наночастицы SiO₂ способствуют уменьшению их концентрации.

Целью настоящей работы является определение оптимальной концентрации наночастиц для создания высокостабильного к действию излучений КП пигмента ТРП КА на основе порошка карбоната кальция, модифицированного наночастицами диоксида кремния.

В качестве объектов исследования использовал: порошок карбоната кальция микронных размеров (mCaCO₃) квалификации «ч.д.а.» ГОСТ 4530 производства ООО «Унихим» (Россия) и нанопорошок диоксида кремния (nSiO₂) производства ООО «Плазмотерм» (Россия) со средним размером частиц 10-12 нм и удельной поверхностью 180-220 м²/г.

Для модифицирования порошок nSiO₂ растворяли в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне, после чего в полученную суспензию добавляли микропорошок карбоната кальция (mCaCO₃), полученную смесь перемешивали в течение 2 ч в магнитной мешалке. С целью выбора оптимальной концентрации nSiO₂ были изготовлены образцы (mCaCO₃/nSiO₂), в которых содержание диоксида кремния составляло: 0,1; 1; 3; 5; 7; 10 масс. %. Полученные смеси высушивались в сушильном шкафу при 150 °С, затем высушенные образцы перетирали в керамической ступке и прогревали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 800 °С. Температура и время прогрева были выбраны исходя из исследований, направленных на влияние температуры и времени прогрева на что при модифицировании nSiO₂ [5]. После остывания полученные модифицированные пигменты mCaCO₃/nSiO₂ перетирали в керамической ступке и запрессовывали в металлические подложки диаметром 24 мм, высотой 2 мм.

Полученные образцы закрепляли в установке – имитаторе условий космического пространства «Спектр» для дальнейшей регистрации спектров диффузного отражения (ρ_λ) в вакууме до и после каждого периода облучения (in situ) [6]. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s , являющийся основной рабочей характеристикой ТРП КА, и его изменение после облучения Δa_s рассчитывали в соответствии с международными стандартами ASTM [7, 8].

Спектры диффузного отражения исходного и модифицированного пигментов CaCO₃ представлены на рисунке 1. Край основного поглощения карбоната кальция находится за

пределами измеряемого диапазона ($\lambda < 200$ нм), соответственно значение ширины запрещенной зоны данного пигмента составляет более 6,2 эВ. В области от 200 до 600 нм происходит увеличение коэффициента отражения от 78 до 95 %. В области от 600 до 1850 нм регистрируется максимальное значение коэффициента отражения, равное 95 %. В диапазоне 1850 – 2500 нм коэффициент отражения уменьшается до 75 %, регистрируемые полосы поглощения при 2000 нм и 2300 нм, обусловлены комбинационными колебаниями молекулярных групп CO, CO₂, H₂O, сорбированных на поверхности образцов [9]. При модифицировании коэффициент отражения снижается во всем измеряемом диапазоне длин волн в пределах от 1 до 8 % в зависимости от концентрации nSiO₂. Наибольшие изменения коэффициента отражения происходит в диапазоне от 600 до 1600 нм. Наименьшим отражением обладает пигмент CaCO₃, модифицированный 0,1 масс. % наночастиц диоксида кремния.

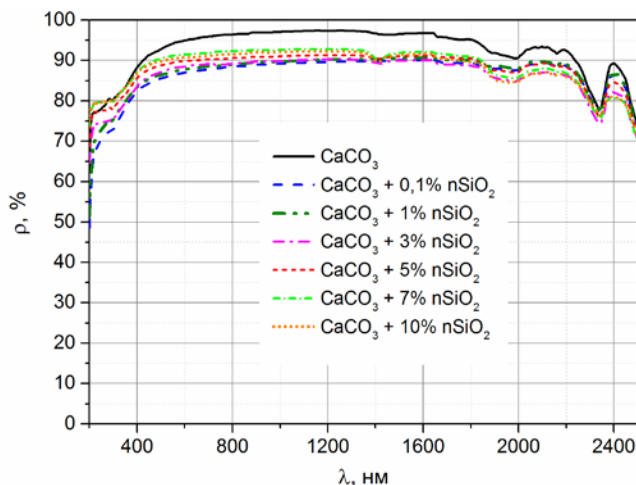


Рисунок 1 – Спектры диффузного отражения пигмента CaCO₃, модифицированного наночастицами nSiO₂ при различной концентрации

Определение значения Δa_s после облучения в одинаковых условиях немодифицированного микропорошка карбоната кальция и модифицированного наночастицами диоксида кремния различной концентрации позволяет определить оптимальное значение концентрации, рисунок 2, соответствующее наименьшему значению Δa_s .

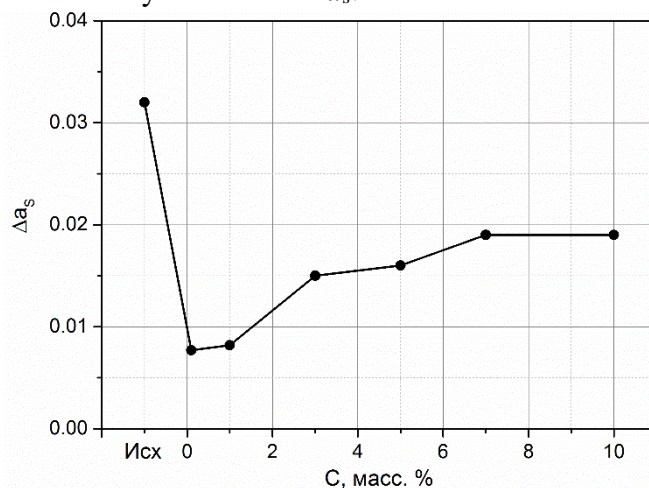


Рисунок 2 – Зависимость изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения пигмента CaCO₃, модифицированного наночастицами SiO₂, при облучении ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² от концентрации наночастиц

Из рисунка следует, что значения Δa_s для модифицированных образцов меньше в сравнении с немодифицированным образцом. Наименьшее изменение коэффициента Δa_s характерно для модифицированного образца с концентрацией наночастиц SiO_2 0,1 масс. %. Коэффициент эффективности, определяемый по отношению значений Δa_s немодифицированного пигмента к значению модифицированного при оптимальной концентрации наночастиц, равен 4. Таким образом, данный пигмент после облучения электронами флюенсом $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ обладает в 4 раза большей радиационной стойкостью, чем немодифицированный пигмент.

Результаты исследования показали, что создание высокостабильного к действию излучений КП пигмента ТРП КА возможно при модифицировании микропорошка CaCO_3 наночастицами SiO_2 . Радиационная стойкость модифицированного пигмента $m\text{CaCO}_3/n\text{SiO}_2$ при оптимальной концентрации в 4 раза выше по сравнению с немодифицированным микропорошком. Полученные данные позволяют предполагать возможность использования данного пигмента при создании терморегулирующих покрытий класса ОСО для космических аппаратов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № FEWM-2023-0022.

Список литературы

1. Sun Y., Zhang P., GuoShow W., Bao J., Qu C. Effect of Nano- CaCO_3 on the Mechanical Properties and Durability of Concrete Incorporating Fly Ash // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020. – Vol. 2020. – P. 1–10.
2. Lazzeri A., Zebarjad S.M., Pracella M., Cavalier K., Rosa R. Filler toughening of plastics. Part 1 – The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine $\text{CaCO}_3/\text{HDPE}$ nanocomposites // *Polymer*. 2005. – Vol. 46, I. 3. – P. 827– 844.
3. Lim H., Chae D., Son S., Ha J., Lee H. CaCO_3 micro particle-based radiative cooling device without metal reflector for entire day // *Materials Today Communications*. 2022. – Vol. 32. – P. 103990.
4. Abu-Shamleh A., Alzubi H., Alajlouni A. Optimization of Antireflective Coatings with Nanostructured TiO_2 for GaAs Solar Cells.// *Photon. Nanostructures - Fundamentals Appl*. 2021. – Vol. 43. – P. 100862.
5. Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lovitskiy A.A. On the correlation between diffuse reflectance spectra and particle size of BaSO_4 powder under heating and modifying with SiO_2 nanoparticles // *Optical Materials*. 2018. – Vol. 85. – P. 226-229.
6. L.G. Kositsyn, M.M. Mikhailov, N.Y. Kuznetsov, M.I. Dvoretiskii /Apparatus for study of diffuse-reflection and luminescence spectra of solids in vacuum // *Instruments and experimental techniques New York*. – 1985. – V. 28. – P. 929–932
7. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. 2019. – 16 p.
8. ASTM E903-96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. 2005. – 9 p.
9. Lopes Martins, J.B. The interaction of H_2 , CO , CO_2 , H_2O and NH_3 on ZnO surfaces: an Oniom Study / J.B. Lopes Martins, E. Longo, O.D. Rodríguez Salmon, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft / *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 400. – P. 481–486.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДА ЛИТИЯ НА КЕРАМИКУ
ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ**

ХУАН ФУЛИ, Д.Е. ДЕУЛИНА, И. Н. ШЕВЧЕНКО, В.Д. ПАЙГИН

Томский политехнический университет

E-mail: fuli1@tpu.ru

Прозрачная керамика из алюмомагниевои шпинели (АМШ) - перспективный материал для применения в аэрокосмической и оборонной промышленности, источниках света и оптическом приборостроении. Она обладает уникальным комплексом свойств: высокими механическими и оптическими характеристиками, низким удельным весом, высокой термической и химической стойкостью [1].

Разработка оптически прозрачной керамики на основе алюмомагниевои шпинели началась в 1974 году с доклада американского ученого Рэймонда Браттона [2], в котором была продемонстрирована возможность получения полупрозрачной АМШ-керамики методом вакуумного спекания с применением спекающей добавки СаО в количестве 0,25 мас. %.

Однако, изготовление прозрачной АМШ-керамики методами прессования с последующим свободным спеканием является сложной технологической задачей [3]. Поэтому, для изготовления такой керамики наиболее распространены методы горячего и горячего изостатического прессования [4–8], электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) [9–11].

Метод ЭИПС является весьма перспективным, поскольку он обеспечивает сохранение исходного фазового состава, структуры и чистоты материала в процессе технологических операций, а сам процесс высокотемпературного спекания занимает несколько часов [10–12].

Однако изготовление прозрачной алюмомагниевои шпинели с высоким значением светопропускания затруднительно и сопряжено с проблемой потемнения керамики в процессе ЭИПС.

Для повышения светопропускания прозрачной керамики, полученной методом ЭИПС, используют различные спекающие добавки, например: фторид лития (LiF), оксид бора (B_2O_3) и фторид магния [12].

В настоящей работе исследовано влияние фторида лития на процесс электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики из алюмомагниевои шпинели.

В качестве исходных порошков использовали порошки $MgAl_2O_4$ S30CR (Baikowski Malakoff Inc. США) и LiF (СХК, Россия). Для изготовления керамики готовили порошковые смеси состава $MgAl_2O_4 - LiF$. Содержание LiF варьировалось от 0,1 до 1 мас. %. Электроимпульсное плазменное спекание проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония) в вакууме при температуре 1300 °С в течение 15 минут под давлением 100 МПа. В результате спекания были получены образцы цилиндрической формы диаметром 14 мм и толщиной ~ 1,5 мм. Плотность образцов определяли геометрическим методом.

На рисунке 1 представлены типичные зависимости относительной плотности от температуры спекания образцов АМШ-керамики с различным содержанием LiF. Анализ полученных закономерностей позволил установить следующие особенности в протекании процессов уплотнения при ЭИПС до температуры 1300 °С. Кривые уплотнения образцов носят одностадийный характер. Основная доля уплотнения образцов приходится на неизотермическую стадию нагрева. Снижение интенсивности уплотнения части исследуемых образцов обусловлено режимом их спекания.

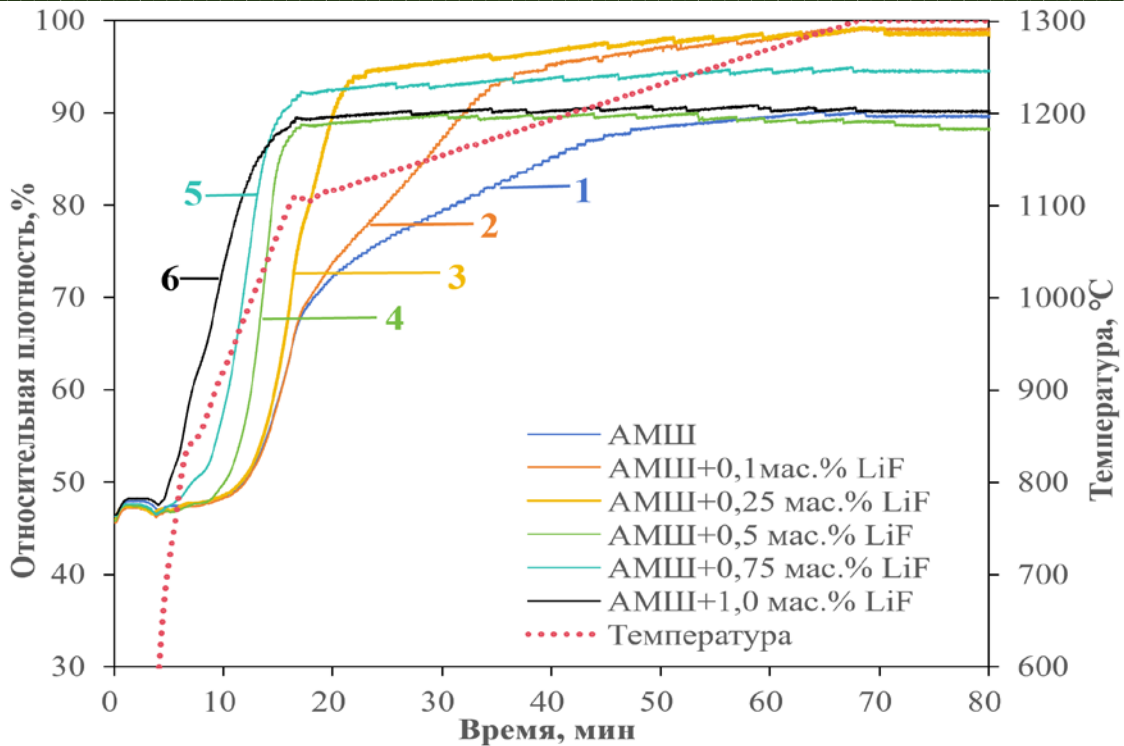


Рисунок 1 - Зависимость относительной плотности от температуры и длительности электроимпульсного плазменного спекания 1 – АМШ, 2 – АМШ+ 0,1 мас. % LiF, 3 – АМШ+ 0,25 мас. % LiF, 4 – АМШ+0,5 мас. % LiF, 5 – АМШ+ 0,75 мас. % LiF, 6 – АМШ+ 1 мас. % LiF

Температуры начала ($T_{начальная}$) и окончания ($T_{конечная}$) процесса интенсивной уплотнения, значения относительной плотности (до механической обработки) исследуемых образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характерные температуры спекания и относительная плотности до механической обработки

Образец	$T_{начальная}, ^\circ\text{C}$	$T_{конечная}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{отно.}, \%$
АМШ (1)	970	1220	97.5 ± 0.5
АМШ+ 0,1 мас. % LiF (2)	970	1240	96.2 ± 0.5
АМШ+ 0,25 мас. % LiF (3)	960	1130	96.3 ± 0.5
АМШ+ 0,5 мас. % LiF (4)	900	1110	96.7 ± 0.5
АМШ+ 0,75 мас. % LiF (5)	850	1110	97.1 ± 0.5
АМШ+ 1,0 мас. % LiF (6)	700	1110	97.0 ± 0.5

Добавление LiF в АМШ-керамику приводит изменению диапазона характерных спекания. Добавление 0,1 мас. % LiF приводит к повышению температуры окончания интенсивного уплотнения на 20 °C. Добавление LiF в количестве от 0,25 до 1 мас. % приводит к понижению температур начала интенсивной усадки с 970 до 700 °C и окончания интенсивной усадки с 1220 до 1110 °C. Относительная плотность образцов существенно не выходит за пределы доверительного интервала измерения этой величины.

Таким образом, в настоящей работе изучено влияние концентрации фторида лития на процесс электроимпульсного плазменного спекания алюмомагниевого шпинели. Поиск режимов получения АМШ-керамики с добавкой фторида лития с целью максимально плотной структурой и высоким значением светопропускания целесообразно проводить при температурах 1100-1400 °С, в диапазоне давлений статической подпрессовки не ниже 100 МПа и увеличенном времени изотермической выдержки (более 10 минут).

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Сенина М., Лемешев Д., Вершинин Д., Бойко А., Педченко М. Влияние концентрации V_2O_3 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели // Неорганические материалы. – 2019. – №. 55(8). – С. 898–902.
2. R.J. Bratton. Translucent sintered MgAl_2O_4 // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – Vol. 57(7). – P. 283–286.
3. Балабанов С., et al. Получение плотной прозрачной керамики MgAl_2O_4 , легированной LiF в качестве спекающей добавки // Неорганические материалы. – 2018. – № – 54(10). – С. 1105–1111.
4. Luo W., et al. Effects of LiF on the microstructure and optical properties of hot-pressed MgAl_2O_4 ceramics // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43(9). – P. 6891–6897.
5. Liu Q., et al. Microstructure and properties of MgAl_2O_4 transparent ceramics fabricated by hot isostatic pressing // Optical Materials. – 2020. – Vol.104. – P. 109938.
6. Zhu L., et al. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 from commercial nanopowders by hot-pressing without sintering additive // Materials Letters. – 2018. – Vol. 219. – P. 8–11.
7. Jing Y., et al. Influence of CaO on microstructure and properties of MgAl_2O_4 transparent ceramics // Optical Materials. – 2021. – Vol. 111. – P. 110604.
8. Wang C. et al. Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering // Scripta Materialia. – 2009. – Vol. 61(2). – P. 193–196.
9. Morita K., et al. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 58(12). – P. 1114–1117.
10. Morita K., et al. Fabrication of high-strength transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering conditions // Journal of Materials Research. – 2009. – Vol. 24(9). – P.2863–2872.
11. Опарина И., et al. Методы получения прозрачной поликристаллической керамики из оксида алюминия (Обзорная статья) // Новые огнеупоры. 2021 – Vol. (4). – P. 20–26.
12. Сенина М.О. Исследование влияния уплотняющих добавок различного механизма действия на спекание керамики из алюмомагниевого шпинели // – РХТУ им. Д.И. Менделеева М. –2020.

**СТРУКТУРА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН
ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ПОЛОСТИ РТА**

У. В. ЧЕРНОВА, Е. Н. БОЛЬБАСОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: chernova489@gmail.com

Традиционно для закрытия ран слизистой оболочки полости рта применяются аутогенные и аллогенные трансплантаты, однако зачастую их использование дает плохой послеоперационный прогноз [1, 2]. Возможно использование биосинтетических заменителей слизистых локутов и кожи для преодоления недостатков аутогенных и аллогенных трансплантатов, однако ни один из них не обладает всеми свойствами идеального материала для закрытия раневых дефектов слизистой оболочки полости рта [3]. Таким образом, очевидна потребность разработки новых материалов для закрытия открытых раневых дефектов слизистой оболочки полости рта. В настоящее время активно изучается возможность использования пьезоэлектрических фторполимерных мембран при регенерации мышечной, нервной, костной и сердечно-сосудистой тканей, при заживлении ран и формировании кровеносных сосудов.

В настоящем исследовании изучена структура композитных мембран из сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилена (ВДФ-ТеФЭ), поливинилпирролидона (ПВП) и ванкомицина, сформированных методом многоканального электроспиннинга в качестве мембран для закрытия дефектов слизистой оболочки полости рта в зависимости от соотношения полимерных компонентов в композитных мембранах.

Для приготовления мембран готовили 7 масс. % прядильный раствор, содержащий 1 масс.% ванкомицина и 99 масс. % полимеров, растворенных в смесевом растворителе ацетон–N, N-диметилформамид. Содержание полимеров – ВДФ-ТеФЭ/ПВП – варьировали от 100/0 до 50/50 масс. %, соответственно. Формирование композитных мембран осуществляли на установке многоканального электроспиннинга на вращающийся сборочный коллектор.

Анализ морфологии поверхности и кристаллической структуры мембран был выполнен с помощью данных, полученных методами сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Изображения структуры полимерных мембран были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6000 (Япония). Перед исследованием образцы покрывались тонким слоем золота с помощью установки магнетронного напыления SC7640 (Quorum Technologies Ltd., Великобритания). Инфракрасные спектры композитных мембран и материалов, из которых они были изготовлены, были получены на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Simex FT-801 (Новосибирск, Россия). Кристаллическую структуру образцов мембран исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, который выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu Kyoto, Япония). Для получения и обработки спектров использовалась программа Origin.

Изображения морфологии поверхности, а также ИК-спектры и рентгенограммы композитных мембран представлены на рисунке 1.

Все типы исследуемых полимерных мембран были сформированы хаотично переплетающимися между собой волокнами, формирующими структуру с открытой взаимосвязанной пористостью. На поверхности мембран всех типов отсутствовали дефекты в виде оплавлений, бусин и т.д., что свидетельствовало об оптимально подобранном режиме формирования мембран, рисунок 1а. Средний диаметр волокон мембран уменьшался при увеличении концентрации ПВП в соотношении ВДФ-ТеФЭ/ПВП в мембране с 0,96 до 0,50 мкм, а пористость, напротив, увеличилась с 9,6 до 23,2 %. Ориентация волокон в полимерных мембранах изменялась нелинейно от -61,89 до 28,03°.

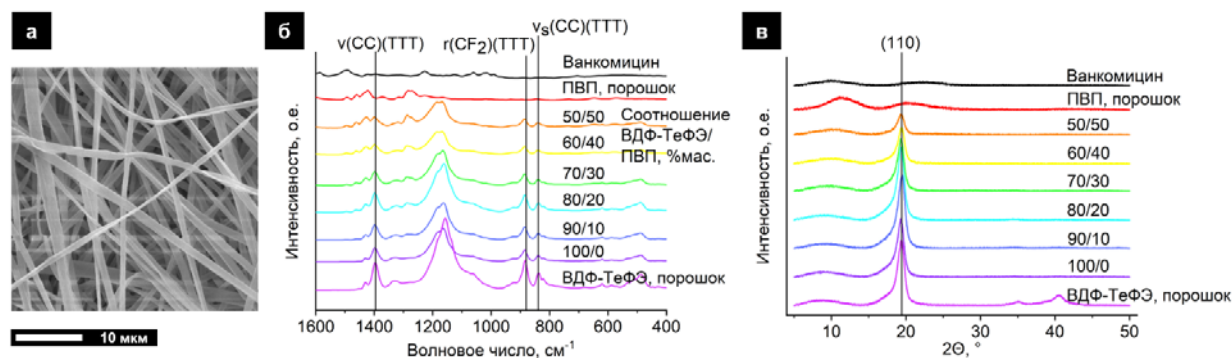


Рисунок 1 – Типичные изображения морфологии поверхности полимерных мембран (а), ИК-спектры (б) и рентгенограммы (в) композитных мембран и компонентов, из которых они изготовлены

На ИК-спектрах полимерных мембран, рисунок 1б, присутствовали пики, характерные и для порошка ВДФ-ТеФЭ, и для порошка ПВП. По мере увеличения концентрации ПВП в соотношении полимерных материалов ВДФ-ТеФЭ/ПВП в составе мембран, интенсивность пиков, характерных для ВДФ-ТеФЭ, уменьшалась. Кроме того, сдвигов характеристических частот на спектрах композитных мембран не наблюдалось. Это говорит об отсутствии химического взаимодействия полимерных материалов в мембране. Наличие полос на спектре порошка ВДФ-ТеФЭ и полимерных мембран в областях 840 , 884 и 1398 см^{-1} , соответствующих транс-конформациям электрически активной β -фазы фторполимера, указывает на преимущественно плоскую зигзагообразную конформацию с сильным дипольным моментом макромолекулы сополимера ВДФ-ТеФЭ [4]. Также на спектрах композитных мембран нет характеристических полос ванкомицина, что объясняется малой концентрацией антимикробного агента относительно полимерных материалов.

На рентгенограмме, рисунок 1в, порошка ВДФ-ТеФЭ, из которого готовили композитные мембраны, наблюдался интенсивный рефлекс в области 18 – 20.5° , соответствующий отражению от плоскости (110) электрически активной β -фазы фторполимера [4]. На рентгенограмме мембран, изготовленных из ВДФ-ТеФЭ, пик рефлекса наблюдался также при 19.5° и характеризовал пьезо- и сегнетоэлектрические свойства кристаллических структур, образованных макромолекулами в сополимере. При увеличении концентрации ПВП в соотношении полимерных материалов ВДФ-ТеФЭ/ПВП в составе мембран площадь пика уменьшалась.

Благодарность:

Изготовление полимерных композитных мембран методом многоканального электроспиннинга выполнено при поддержке проекта Приоритет-2030-НИИ/ИЗ-048-375-2023. Исследование структуры полимерных композитных мембран выполнено в рамках проекта УМНИК № 18229ГУ/2022.

Список литературы

1. Singh G. Collagen Membrane Over Buccal Fat Pad Versus Buccal Fat Pad in Management of Oral Submucous Fibrosis: A Comparative Prospective Study / G. Singh [et al.] // Journal of Maxillofacial and Oral Surgery. – 2018. – V. 17. – P. 482–487.
2. Kanitakis J. Clinicopathologic monitoring of the skin and oral mucosa of the first human face allograft: report on the first eight months / J. Kanitakis [et al.] // Transplantation. – 2006. – V. 82. – № 12. – P. 1610–1615.
3. Srivastava A. Reconstruction of intraoral oncologic surgical defects with Integra® bilayer wound matrix / A. Srivastava [et al.] // Clinical Case Reports. – 2020. P. 1–7.

4. Mohammadpourfazeli S. Future prospects and recent developments of polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric polymer; fabrication methods, structure, and electro-mechanical properties / S Mohammadpourfazeli [et al.] // RSC Adv. – 2023. – V. 13. – P. 370–387.

БИКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CuO/ZnO С ВЫСОКОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

В.Р. ЧЖОУ^{1,2}, О.В. БАКИНА^{1,2}, А.О. РЕЧКУНОВА^{1,2}, Л.Ю. ИВАНОВА²

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский государственный университет

E-mail: chzhou.vr@ispms.ru

Загрязнение воды токсичными органическими веществами вызывает в настоящее время обеспокоенность международного научного сообщества. Некоторые онкологические или эндокринологические заболевания могут быть также вызваны низким качеством используемой воды. В связи со сложившейся экологической ситуацией появилась необходимость в новых, более эффективных, экологических и менее затратных методах очистки воды [1].

Для эффективной очистки водных источников применялись различные общепринятые методы очистки (коагуляционно-флуктуационный метод, осаждение, обратный осмос, метод ионного обмена, адсорбция), однако основным их недостатком является образование вторичных отходов, которые могут оказывать токсичное действие и не могут быть переработаны до конечных продуктов разложения: CO_2 и H_2O [2]. Очистка воды с использованием наноматериалов считается одной из наиболее эффективных технологий благодаря их развитой поверхности, повышенной адсорбционной способности и фотокаталитической активности. Среди существующих методов фотокаталитическая очистка является перспективной для удаления различных загрязнителей, включая органические красители, фармацевтические препараты, тяжелые металлы и микроорганизмы. Кроме того, данный метод является высокоэффективным, имеет низкую стоимость и низкое энергопотребление, а также позволяет удалять загрязнители даже при небольших концентрациях в течение нескольких часов без образования вторичных отходов [3].

Бикомпонентные фотокатализаторы являются в настоящее время предметом исследования в области фотокаталитической очистки. Совмещение двух компонентов позволяет сформировать гетеропереход на границе раздела фаз, что может привести к смещению края полосы поглощения в область видимого света [4]. Для создания гетероперехода, большой интерес вызвали наночастицы ZnO и CuO , что связано с широкой запрещенной зоной оксида цинка (3,37 эВ) и узкой запрещенной зоной оксида меди (1,2-1,5 эВ). Формирование *p-n* гетероперехода между такими частицами позволит эффективно подавить электронодырочную рекомбинацию, обеспечивая непрерывное образование активных свободных радикалов [5].

В представленной работе электрическим взрывом проволок в кислородосодержащей атмосфере были получены три образца наночастиц ZnO/CuO . Процесс электрического взрыва полупроводников является быстропротекающим, что приводит к формированию большого количества границ раздела фаз. Условия взрыва (аргон и кислород) также обеспечат отсутствие примесей на границе раздела фаз. Массовая доля компонентов в наночастицах составляла $\text{ZnO/CuO} - 92/8$ масс. %; $\text{ZnO/CuO} - 74/26$ масс. %; $\text{ZnO/CuO} - 50/50$ масс. %.

Морфология и размер наночастиц были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ (JEM JEOL 2100, Япония). Полученные изображения представлены на рисунке 1.

Секция 2. Функциональные материалы

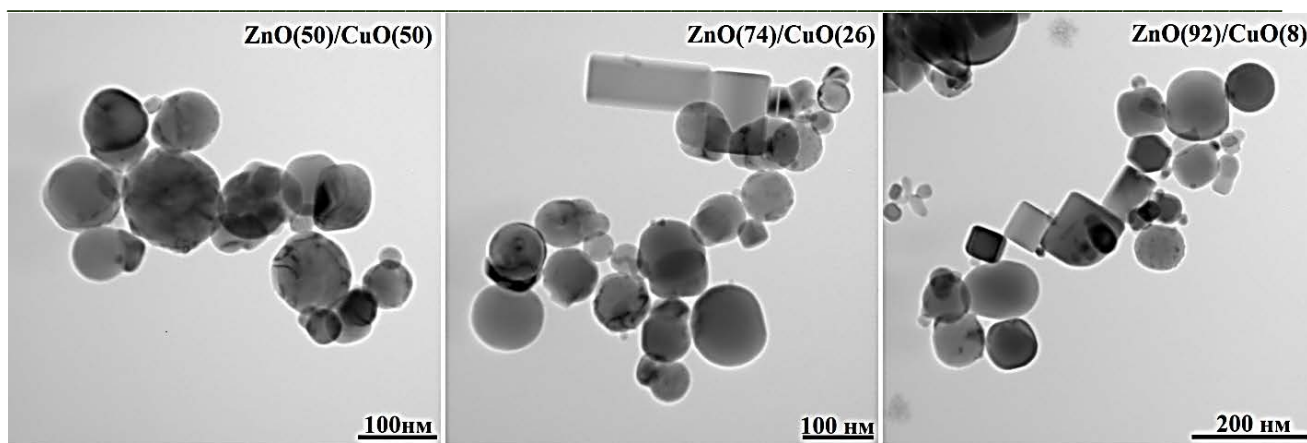


Рисунок 1 – ПЭМ изображения наночастиц ZnO/CuO с различной массовой долей ZnO и CuO

По данным ПЭМ наночастицы представлены преимущественно сферической морфологией и имеют размер до 100 нм. Методом рентгенофазового анализа был изучен фазовый состав наночастиц, представленный фазами оксида цинка и оксида меди. Фотокаталитическая активность образцов была исследована в реакции разложения модельного красителя метиленового синего ($\lambda_{\text{max}} = 668$ нм) при облучении светом видимого диапазона (570 нм). Полученные результаты представлены на рисунке 2 и в таблице 1.

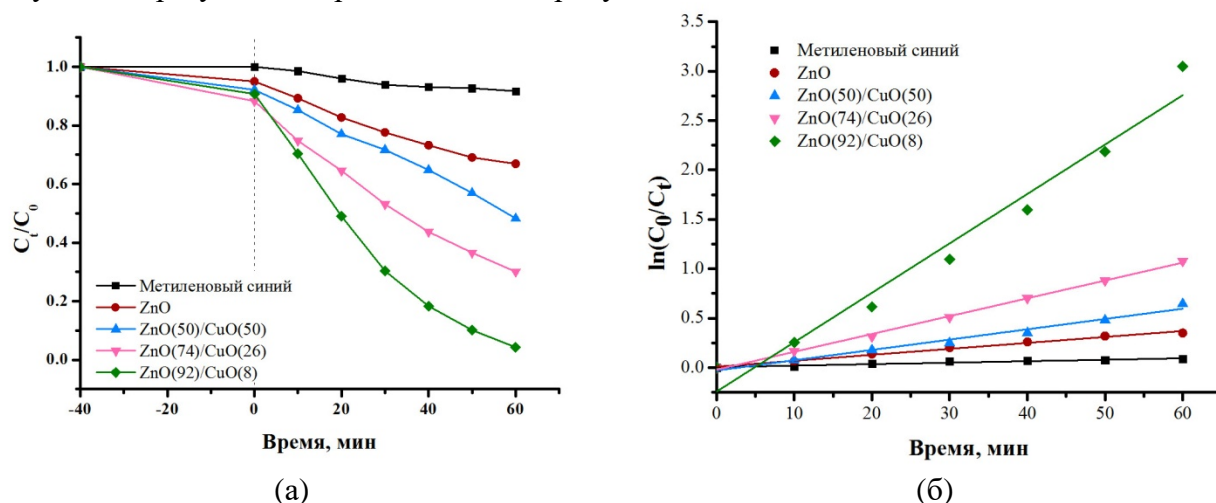


Рисунок 2 – Кинетические кривые разложения метиленового синего в присутствии наночастиц ZnO/CuO (а) и их линейаризованный вид (б)

Таблица 1 – Сравнение фотокаталитической активности наночастиц ZnO/CuO в реакции разложения модельного красителя метиленового синего

Наночастицы	k мин ⁻¹	D , %	R^2
ZnO	0,0058	29,6	0,9771
ZnO(50)/CuO(50)	0,0104	47,6	0,9812
ZnO(74)/CuO(26)	0,0180	65,9	0,9983
ZnO(98)/CuO(2)	0,0500	95,3	0,9694

Полученные экспериментальные данные демонстрируют повышенную фотокаталитическую активность наночастиц ZnO/CuO по сравнению с наночастицами ZnO в реакции фоторазложения модельного красителя метиленового синего при облучении светом видимого диапазона. Кроме того, при увеличении содержания оксида цинка в наночастицах,

эффективность фоторазложения метиленового голубого увеличивалась с 47,6 % (ZnO(50)/CuO(50)) до 95,3 % (ZnO(92)/CuO(8)).

Для определения значения ширины запрещенной зоны, были получены спектры поглощения наночастиц и перестроены в координаты Таука, рисунок 3. Для всех соотношений значение было меньше 3 эВ, что соответствует поглощению света видимой области спектра ($E_g(\text{ZnO})=3,3$ эВ). Создание гетероперехода в наночастицах позволило сместить край полосы поглощения в область видимого спектра благодаря чему в реакции разложения модельного красителя было продемонстрировано значительное повышение эффективности разложения загрязнителя по сравнению с наночастицами ZnO

Антимикробную активность наночастиц определяли суспензионным методом. Минимальную ингибирующую концентрацию определяли по отсутствию роста бактериальных культур в лунках планшета в присутствии наночастиц в отношении бактерий *S. aureus*, *MRSA*, *E. faecalis*, *E. coli*, *C. albicans*. Наилучший результат был получен также в присутствии наночастиц ZnO(92)/CuO(8), которые подавляли рост всех исследованных в концентрации 64-512 мкг/мл.

Таким образом, наночастицы ZnO/CuO, проявляя повышенную фотокаталитическую и антибактериальную активность, могут быть использованы в области очистки воды от загрязнителей различной природы. Этот эффект можно объяснить синергическим действием ZnO и CuO, которое приводит к улучшению поглощения видимого света и снижению скорости электроно-дырочной рекомбинации. Полученные наночастицы могут стать потенциальными катализаторами эффективной деградации органических загрязнителей.

Работа выполнена при поддержке Программы развития ТГУ («Приоритет-2030»).

Список литературы

1. Nguyen T.T.T., Nguyen Y.N.N., Tram X.T. et al. Green synthesis of CuO, ZnO and CuO/ZnO nanoparticles using *Annona glabra* leaf extract for antioxidant, antibacterial and photocatalytic activities // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – Т. 11, №5. – С. 111003.
2. Homocianu M., Pascariu P. High-performance photocatalytic membranes for water purification in relation to environmental and operational parameters // *Journal of Environmental Management*. – 2022. – Т. 311. – С. 114817.
3. Fouda A., Salem S.S., Wassel A.R., Hamza M.F. et al. Optimization of green biosynthesized visible light active CuO/ZnO nano photocatalysts for the degradation of organic methylene blue dye // *Heliyon*. – 2020. – Т.6. – №9
4. Oliveira M.C.D., Fonseca V.S., Neto N.A. et al. Connecting theory with experiment to understand the photocatalytic activity of CuO–ZnO heterostructure // *Ceramics International*. – 2020. – Т. 46, №7. – С. 9446-9454.
5. Zhang G., Liu J., Zhu Y. et al. Enhanced antibacterial efficacies, corrosion resistance, and cytocompatibility of ZnO/CuO composite coatings through designed sputtering orders // *Applied Surface Science*. – 2023. – С. 157724.

**СВОЙСТВА СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА КОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ
ГИДРИДА МАГНИЯ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Р.Р. ЭЛЬМАН, Н. КУРДЮМОВ

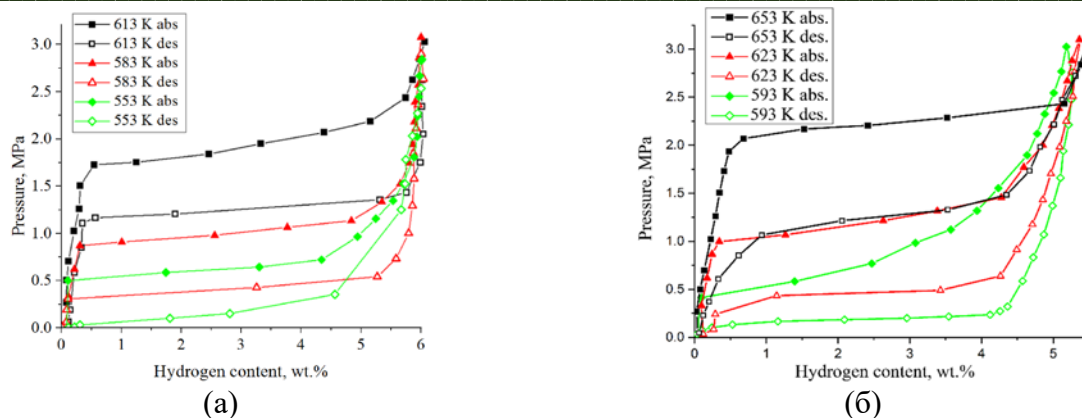
Томский политехнический университет

E-mail: rrel@tpu.ru

Разработка новых материалов для хранения водорода с заданными характеристиками является важным направлением развития водородной энергетики. К материалам, используемым в системах хранения водорода, предъявляются серьезные требования по емкости, рабочей температуре и давлению, волюметрической и гравиметрической плотности, и т.д. При этом такие материалы должны быть доступными и дешевыми. В этом случае оправдано использование материалов для хранения водорода на основе гидрида магния, поскольку магний распространен в земной коре, дешев, а его свойства можно улучшить для достижения требуемых характеристик. В то же время применение чистого гидрида магния ограничено из-за высоких значений энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода [1]. Эффективной стратегией улучшения свойств гидридов металлов, в частности и гидрида магния, является создание на их основе композитов с наноматериалами. Углеродные нанотрубки, являясь эффективной каталитической добавкой и прекурсором для осаждения наночастиц металлов, представляются экономически выгодным решением для улучшения свойств гидрида магния. Имеется множество публикаций, показывающих, что добавление одностенных (ОУНТ) или многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) оказывает положительное влияние на сорбционные и десорбционные свойства, а также на теплопроводность засыпки Mg/MgH₂ [1, 2]. Однако существуют и сведения об отсутствии каталитического эффекта углеродных нанотрубок или даже ухудшения свойств Mg/MgH₂ при их добавлении [3]. Кроме того, необходимо понимание механизмов взаимодействия водорода с композитами MgH₂-ОУНТ, а также поведения композита в рабочих условиях. В этом случае данным вопросам уделяется лишь ограниченное внимание. В связи с этим актуальным является исследование водородсорбционных и десорбционных характеристик композита MgH₂-ОУНТ. Понимание взаимодействия водорода с композитами является важной задачей для осуществления оценки, прогнозирования и улучшения свойств таких материалов.

Для этого в шаровой планетарной мельнице был синтезирован композит MgH₂-5 масс % ОУНТ для дальнейшего анализа его микроструктуры и сорбционных/десорбционных свойств по водороду. Были получены изотермы сорбции-десорбции водорода, определена энергия активации десорбции и предположен механизм десорбции водорода из композита.

Были получены СЭМ-изображения композита MgH₂-5 масс % ОУНТ, который состоит из частиц MgH₂ неправильной формы размером 4–8 мкм с нанотрубками, равномерно распределенными по всему объему композита. Согласно приведенным картам распределения элементов, углерод равномерно располагается на поверхности или внутри частиц MgH₂. Это может указывать на образование особой морфологии, способствующей поглощению/десорбции водорода из композита [4]. Кроме того, может происходить внедрение ОУНТ в поверхность частиц гидрида магния, что приводит к созданию центров захвата и каналов диффузии водорода.



Типичные изотермы сорбции-десорбции водорода (кривые «давление-состав-температура»), полученные при различных температурах, и графики Вант-Гоффа для MgH_2 и композита MgH_2 -5 масс % ОУНТ

Максимально достигнутая емкость по водороду составила около 5,95 масс % для Mg/MgH_2 при равновесном давлении плато 0,45 бар и температуре 593 К. Увеличение температуры наводороживания не приводит к значительному изменению ёмкости по водороду MgH_2 . В то же время для композита MgH_2 -5 масс% ОУНТ повышение температуры наводороживания с 593 К до 653 К приводит к увеличению емкости с 5,15 до 5,48 масс %. Тем не менее, максимальное содержание водорода в композите было на 8 % меньше, чем для Mg/MgH_2 . Из анализа изотерм сорбции-десорбции водорода можно сделать вывод, что для композита равновесное давление плато наводороживания наклонено и соответствует более высоким давлениям, чем для MgH_2 . При дегидрировании равновесное давление плато ниже для композита MgH_2 -5 масс % ОУНТ. По данным, полученным с помощью анализатора водорода RHEN602, содержание водорода в исходном MgH_2 составило 6,01 масс %, а содержание водорода в композите – 5,54 масс %.

Энтальпия реакций сорбции и десорбции водорода была рассчитана по графику Вант-Гоффа. Рассчитанные энтальпии сорбции составляют 78 и 74 кДж/моль H_2 для Mg/MgH_2 и Mg/MgH_2 -5 масс % ОУНТ, соответственно. Энтальпия десорбции также снижается с добавлением ОУНТ, но менее существенно. Это указывает на то, что каталитический эффект ОУНТ при их добавлении к MgH_2 снижает энергию активации десорбции водорода. По графикам термостимулированной десорбции водорода определено, что температура максимума выхода водорода при постоянном нагреве 6 градусов цельсия в минуту для композита на 39°C, чем для гидрида магния. По профилям термостимулированной десорбции были построены графики Киссинджера, по которым определены энергии активации десорбции водорода для гидрида магния и композита. Энергия активации для гидрида магния и композита с нанотрубками составила 189 кДж/моль и 162 кДж/моль H_2 соответственно.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии для гидрида магния наблюдается один эндотермический пик, соответствующий выделению водорода из материала. Пиковое значение температуры десорбции из гидрида магния составило 446 °C при скорости нагрева 6 °C/мин, что согласуется с результатами термостимулированной десорбции водорода в вакуум. Для композита MgH_2 -5 масс. % ОУНТ наблюдается более низкая температура десорбции водорода, равная 420 °C. Полученные данные отличаются от результатов, полученных методом термостимулированной десорбции, однако в данном случае наблюдаются некоторые низкотемпературные максимумы выхода, что может говорить о выходе водорода до разложения гидридов.

Для исследования фазовых переходов и подтверждения предположения о выходе водорода до разложения гидридов были проведены *in situ* исследования фазовых переходов в процессе термостимулированной десорбции водорода в атмосфере аргона. Был выбран участок

дифрактограммы с углами 2θ от 39 до 48 градусов с характерными рефлексами Mg и MgH_2 . Линейная скорость нагрева составляла 6 °С/мин. Нагрев производился до температуры 500 °С. Показано, что снижение интенсивности рефлекса гидрида магния начинается при температуре около 280 °С, что свидетельствует о начале разложения фазы MgH_2 и образовании чистого Mg. При этом, поскольку, нагрев производился в атмосфере аргона, выделение водорода наблюдается при более низкой температуре по сравнению с выделением водорода в вакууме. При температуре 330–350 °С этот максимум выхода водорода полностью исчезает. Эти результаты коррелируют с данными о фазовых переходах в системе Mg– MgH_2 , согласно которым количество фазы гидрида магния уменьшается на 75% при нагревании от 280–380 °С. При этом в данном случае при проведении термостимулированного выхода водорода из композита наблюдаются два максимума выхода водорода: первый – высокой интенсивности, находящийся в интервале температур 80–290 °С; и второй – малой интенсивности, находящийся в интервале температур 330–460 °С, который совпадает с максимумом термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния. Следует отметить, что первый максимум выхода водорода из композита находится в области, в которой разложение гидрида магния минимально. Таким образом, первый максимум выхода водорода, по-видимому, сопровождается активной диссоциацией дефектов, связанных с водородом, а второй пик сопровождается как диссоциацией дефектов, связанных с водородом, так и интенсивным разложением гидрида магния. При этом форма первого и второго максимума термостимулированной десорбции в атмосферу аргона асимметрична и наблюдаются некоторые перегибы и плато что указывает на наличие нескольких центров захвата водорода с близкими энергиями активации. Таким образом можно заключить, что ОУНТ оказывают каталитический эффект при добавлении к гидриду магния. ОУНТ с наночастицами в процессе измельчения осаждаются на поверхности гидрида магния, а некоторые из нанотрубок внедряются в частицы гидрида магния, создавая таким образом дефектные области. Дефекты, создаваемые при внедрении ОУНТ, а также сами внедренные ОУНТ служат «водородными насосами», каналами диффузии и центрами зарождения новых фаз, образующихся в процессе реакций гидрирования и дегидрирования. Однако лишь очень небольшая часть углеродных нанотрубок внедрена в поверхность частиц гидрида магния. Большинство нанотрубок осаждаются на поверхности частиц. Тем не менее, эти ОУНТ предотвращают агломерацию частиц Mg/ MgH_2 , тем самым обеспечивая более быструю сорбцию водорода во время гидрирования или десорбцию во время дегидрирования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

Список литературы

1. Lillo-Ródenas M.A. et al. Effects of different carbon materials on MgH_2 decomposition // Carbon. – 2008. – Vol. 46, N. 1. – P. 126-137.
2. Shim J.H. et al. Effective thermal conductivity of MgH_2 compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, N. 1. – P. 349-355.
3. Cai W. et al. Positive and negative effects of carbon nanotubes on the hydrogen sorption kinetics of magnesium // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119, N. 45. – P. 25282-25290.
4. Wu C.Z. et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – T. 414, N. 1-2. – С. 259–264.

**КИНЕТИКА УПЛОТНЕНИЯ ZrO_2 ПРИ СПЕКАНИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА
ЛЕГИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ Me_xO_y .**

А.Г. БУРЛАЧЕНКО³, С. ЯН², С.П. БУЯКОВА^{1,3}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: royyang330@outlook.com

Структура и свойства керамик, получаемых по порошковым технологиям, во многом зависят от формы частиц используемых порошков, распределения частиц по размерам, условий формования и режимов спекания. Уменьшение размера частиц в порошках до высокодисперсного состояния позволяет уменьшить размер зерна в получаемых керамических изделиях и тем самым добиться значительного увеличения прочности [1–3]. Высокодисперсные порошки оксидов металлов получают как физическими, так и химическими методами. При этом важно понимать, что даже при близких характеристиках порошков, полученных разными методами, проявляются особенности эволюции структуры керамики в процессе консолидации.

По мере технологического развития в области машиностроения из-за высоких механических характеристик и термостойкости не уменьшается интерес к циркониевой керамике $ZrO_2(Me_xO_y)$. Фазовый переход тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную модификацию во фронтальной зоне трещины происходит при значительном поглощении энергии, что делает циркониевую керамику наиболее «вязкой» относительно других видов керамических материалов с имманентной хрупкостью [4, 5].

К настоящему времени выполнено не мало исследований, посвященных изучению свойств циркониевой керамики, но по-прежнему остается вопрос о влиянии размера и формы частиц в порошках, методики получения порошка, вида легирующей добавки Me_xO_y на кинетику консолидации [6–8].

Целью настоящей работы является изучение уплотнения высокодисперсных порошков $ZrO_2(Me_xO_y)$, полученных разными способами, и выявление зависимости кинетики уплотнения от вида легирующей добавки Me_xO_y .

В качестве объекта исследований в работе использовались порошки твёрдых растворов на основе ZrO_2 состава: $ZrO_2+8.6$ мольн. % MgO ($ZrO_2(MgO)$) и ZrO_2+3 мольн. % Y_2O_3 ($ZrO_2(Y_2O_3)$). Порошки диоксида циркония $ZrO_2(MgO)_{пс}$ и $ZrO_2(Y_2O_3)_{пс}$ получены плазмохимическим синтезом. Порошок диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)_{хо}$ получен методом химического осаждения.

Анализ кинетики уплотнения прессовок с плотностью $\rho_{отн}=0.33$ из порошков $ZrO_2(Me_xO_y)$ производился при спекании в интервале гомологических температур (0.55) со скоростью нагрева 250 °C/час с изотермической выдержкой в течение часа.

Пористость исследуемых порошков оценивалась методом ртутной порозиметрии на приборе Pascal 240.

Для проведения структурных исследований образцы материала предварительно полировались с применением алмазной пасты разной дисперсности. Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры дисперсных систем и керамик проводился методом рентгеновской дифракции. Съёмка рентгеновских дифрактограмм производилась с шагом 0.1° при CuK_α излучении.

Исследования макро- и микроструктуры осуществлялись на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA-3.

Результаты.

Согласно данным электронной микроскопии порошок $ZrO_2(Y_2O_3)_{хо}$ состоял преимущественно из плотных полизёрненных агломератов, не имеющих регулярной формы,

рисунок 1 (а). Средний размер агломератов составил 12 мкм, средний размер частиц в агломератах 0.2 мкм.

Порошок диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)_{ps}$ состоял из обособленных полых сферических частиц и многочисленных агломератов, составленных обломками полых сферических частиц, рисунок 1 (б). Средний размер частиц порошка, с учетом всех морфологических видов, составил 1.5 мкм. Часть частиц как сферических, так и их обломков были прозрачны для электронного пучка, их толщина не превышала 50 нм.

При исследованиях порошков посредством растровой электронной микроскопии в высокодисперсном порошке $ZrO_2(MgO)_{ps}$ наблюдались обособленные частицы сферической формы и большое число агломератов, сформированных сферическими частицами и их обломками, рисунок 1 (в). Средний размер частиц в порошке $ZrO_2(MgO)_{ps}$ составлял 0.8 мкм, как и в порошке $ZrO_2(Y_2O_3)_{ps}$ большинство частиц были прозрачны для электронного пучка.

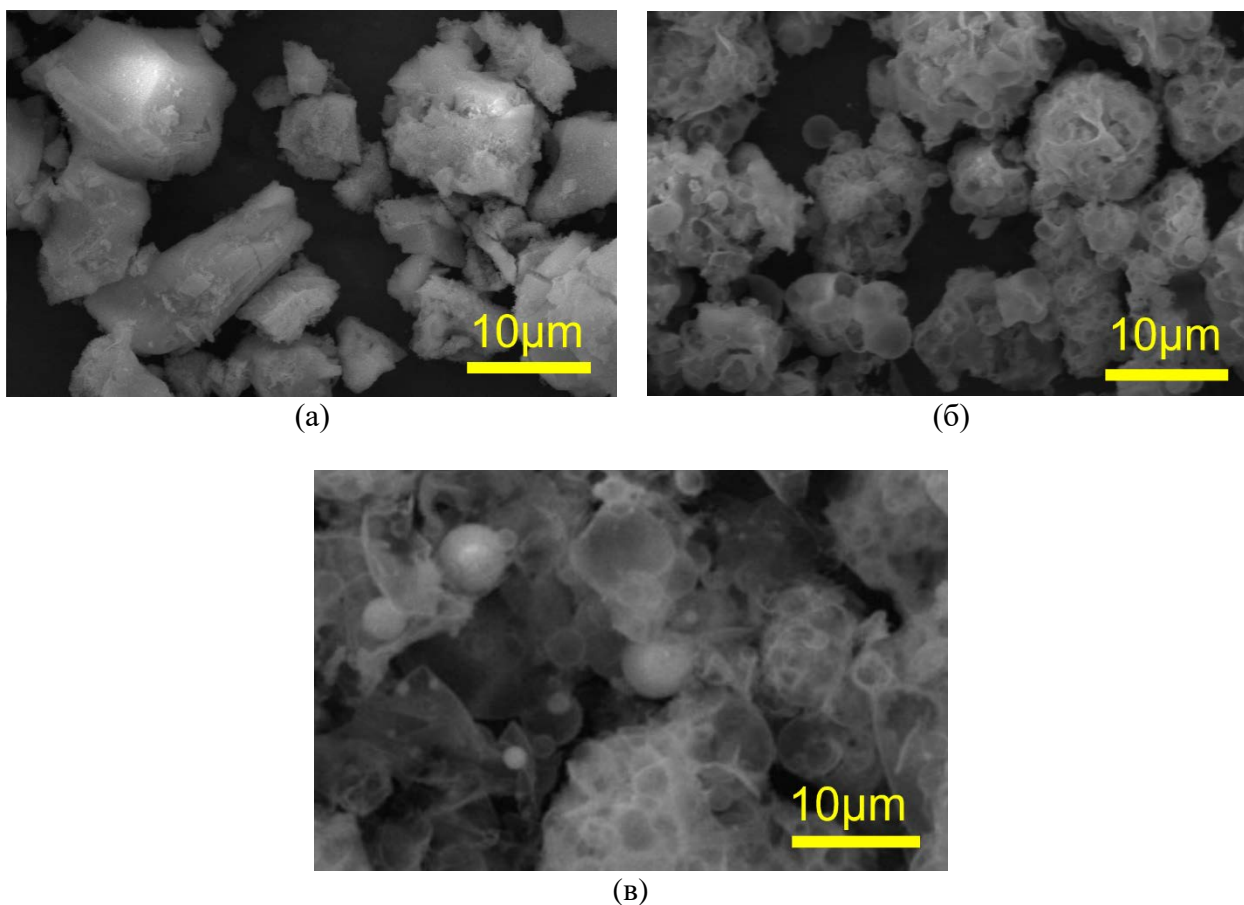


Рисунок 1 – СЭМ изображения порошков диоксида циркония: (а) - $ZrO_2(Y_2O_3)_{хо}$ полученный химическим осаждением, (б) - $ZrO_2(Y_2O_3)_{ps}$, полученный плазмохимическим синтезом, (в) - $ZrO_2(MgO)_{ps}$, полученный плазмохимическим синтезом

Согласно данным ртутной порометрии порошки одинакового состава $ZrO_2(Y_2O_3)_{хо}$ и $ZrO_2(Y_2O_3)_{ps}$ имели заметные отличия в пористости. Пористость частиц порошка $ZrO_2(Y_2O_3)_{хо}$ составила 66 %. В частицах порошка присутствовали поры малого размера, средний размер которых составил 0.1 мкм, но преобладали поры со средним размером 9,6 мкм, их доля составляла более 60 %. Средний размер пор в порошке $ZrO_2(Y_2O_3)_{ps}$ составил 2 мкм, что соизмеримо со средним размером сферических частиц, при этом преобладающее количество представлено внутричастичными порами.

Кинетика уплотнения порошков диоксида циркония анализировалась в условиях нагрева и изотермической выдержки при гомологической температуре 0,55. Плотность порошковых прессовок была одинаковой и составляла $\rho_{отн} \approx 0,48$.

Согласно полученным данным наиболее интенсивное уплотнение для всех прессовок происходило на стадии нагрева. Однако по окончании нагрева образцы керамики имели неодинаковую плотность. Так наибольшее уплотнение в процессе нагрева претерпели прессовки из порошка $ZrO_2(MgO)_{пс}$, их плотность составляла $\rho_{отн} = 0,9 \pm 0,02$.

В условиях изотермической выдержки через 2,5 часа плотность керамики $ZrO_2(MgO)_{пс}$ составляла $\rho_{отн} = 0,99 \pm 0,01$, при этом керамика $ZrO_2(Y_2O_3)_{пс}$ после 20 часов изотермической выдержки имела плотность $\rho_{отн} = 0,95 \pm 0,02$. Наименьшее уплотнение отмечено для образцов керамики из порошка $ZrO_2(Y_2O_3)_{хо}$ как на стадии нагрева, так и при длительной изотермической выдержке плотность не превышала $\rho_{отн} = 0,8 \pm 0,01$.

Заключение. Проведенные исследования показали, что наиболее интенсивное уплотнение порошки $ZrO_2(Me_xO_y)$, полученные плазмохимическим методом претерпевали на неизотермической стадии спекания. Порошок $ZrO_2(Y_2O_3)$, полученный методом химического осаждения претерпел наименьшее уплотнение как на стадии нагрева, так и на стадии изотермической выдержки при гомологической температуре 0,55.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН (проект FWRW-2021-0009).

Список литературы

1. Савицкий А.П. Многоуровневое моделирование объемных изменений двухкомпонентных порошковых тел при спекании //Журн. техн. физики. – 2010. – Т. 80. – №. 3. – С. 63-68.
2. Пористые проницаемые материалы. Справочник / Под редакцией докт. техн. наук проф. С.В. Белова. – М.: МЕТАЛЛУРГИЯ, 1987. – 335 с.
3. Похолков Ю.П., Хасанов О.Л. Условия формирования наноструктуры керамики // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2000. – Т. 303, №. 1. – С. 230-235.
4. Grain C.F. Phase relations in the ZrO_2 - MgO system //Journal of the American Ceramic Society. – 1967. – Т. 50, N. 6. – С. 288-290.
5. Константинова Т.Е. Формирование структуры керамики ZrO_2 -3 мол. % Y_2O_3 в процессе спекания и особенности ее разрушения / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко // Огнеупоры и техническая керамика, 2001. - № 3. – С. 12 – 16.
6. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения //Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, №. 1-2. – С. 27-39.
7. Любушкин Р.А., Сирота В.В., Иванов О.Н. Получение и свойства циркониевой керамики из наноразмерного порошка диоксида циркония //Стекло и керамика. – 2011. – №. 2. – С. 25-28.
8. Головин Ю.И. и др. Размерный и зависящий от времени эффекты в нанотвердости керамик на основе ZrO_2 //Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, №. 11. – С. 2021-2024.

КОНСОЛИДАЦИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СВМПЭ-WB₅ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

ЯНЬ ХУЭЙЮЭ, В.Д.ПАЙГИН

Томский политехнический университет

E-mail: hueyyue1@tpu.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), благодаря своей структуре, обладает рядом уникальных свойств, выделяющих его среди других термопластичных полимеров: низкий коэффициент трения, высокая вязкость разрушения и износостойкость. Кроме выдающихся механических характеристик, СВМПЭ обладает способностью замедлять проходящее через него нейтронное излучение, однако полиэтилен не может полностью остановить движение нейтронов. Решением данной проблемы является модификация полимерной матрицы радиационно-стойкими наполнителями, которые способны поглощать нейтроны без образования долгоживущих радионуклидов. Такие композиты являются перспективными материалами для радиационной защиты [1], что делает развитие технологии их синтеза актуальной задачей [2].

Целью настоящей работы является изготовление композитов на основе СВМПЭ с высоким содержанием WB₅ методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) и изучение их свойств.

Порошковые смеси для изготовления композиционных материалов состава СВМПЭ-WB₅ готовили при помощи шаровой мельницы. Содержание WB₅ в смесях составляло 25, 50, 75 и 90 об. %. Консолидацию образцов проводили методом электроимпульсного плазменного спекания в пресс-формах из твердого сплава ВК6 на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония), изображение которых представлено на рисунке 1.

Электроимпульсное плазменное спекание похоже на горячее прессование, но метод нагрева совершенно другой. Это метод спекания под давлением, который использует электрический ток для нагрева консолидируемого материала. В процессе ЭИПС электрический ток проходит через частицы порошка [3, 4].

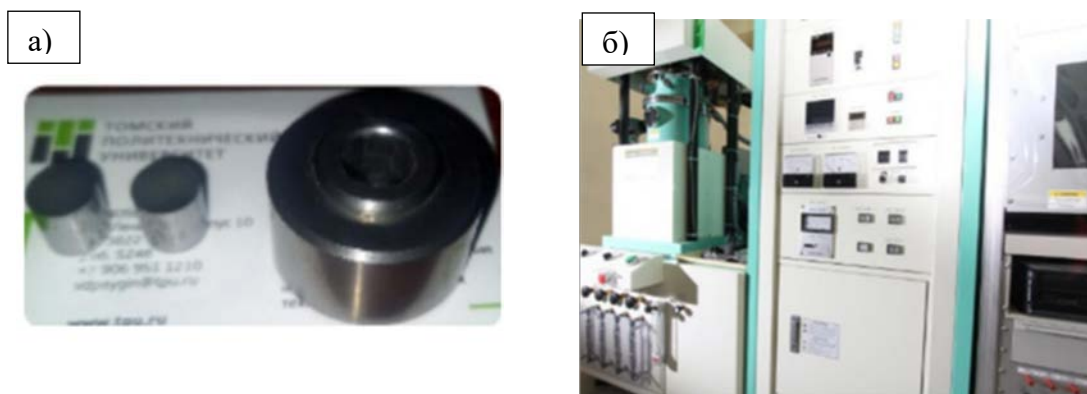


Рисунок 1 – а-Пресс-формы из твердого сплава, б-ЭИПС-515S

Температурный коэффициент расширения (ТКР) определяли на основе данных, зарегистрированных технологической установкой в процессе электроимпульсного плазменного спекания.

Плотность образцов определяли геометрическим методом по формуле:

$$\rho = \frac{m}{v}, \quad (1)$$

где ρ -плотность, m -масса образца, v -объем объекта.

Твердость образцов определяли по методу Шора на твердомере (дюрометре) ТВР-D (Восток-7, Россия).

На рисунке 2 представлены кривые изменения линейных размеров в процессе ЭИПС образцов СВМПЭ-WB₅. Видно, что усадка образцов зависит от концентрации пентаборида вольфрама. Изменение линейных размеров образцов наблюдается на неизотермической стадии нагрева. Для образцов с содержанием пентаборида вольфрама в количестве от 25 до 50 об. % наблюдается уменьшение линейных размеров в диапазоне температур от 118 до 180 °С. Для образца с содержанием пентаборида вольфрама в количестве 75 об. % наблюдается увеличение линейных размеров в диапазоне температур от 124 до 170 °С. Для образца с содержанием пентаборида вольфрама в количестве 90 об. % наблюдается увеличение линейных размеров в диапазоне температур от 137 до 180 °С. Увеличение линейных размеров образцов, содержащих 75 и 90 об. % пентаборида, можно объяснить термическим расширением WB₅, который преобладает в составе образцов.

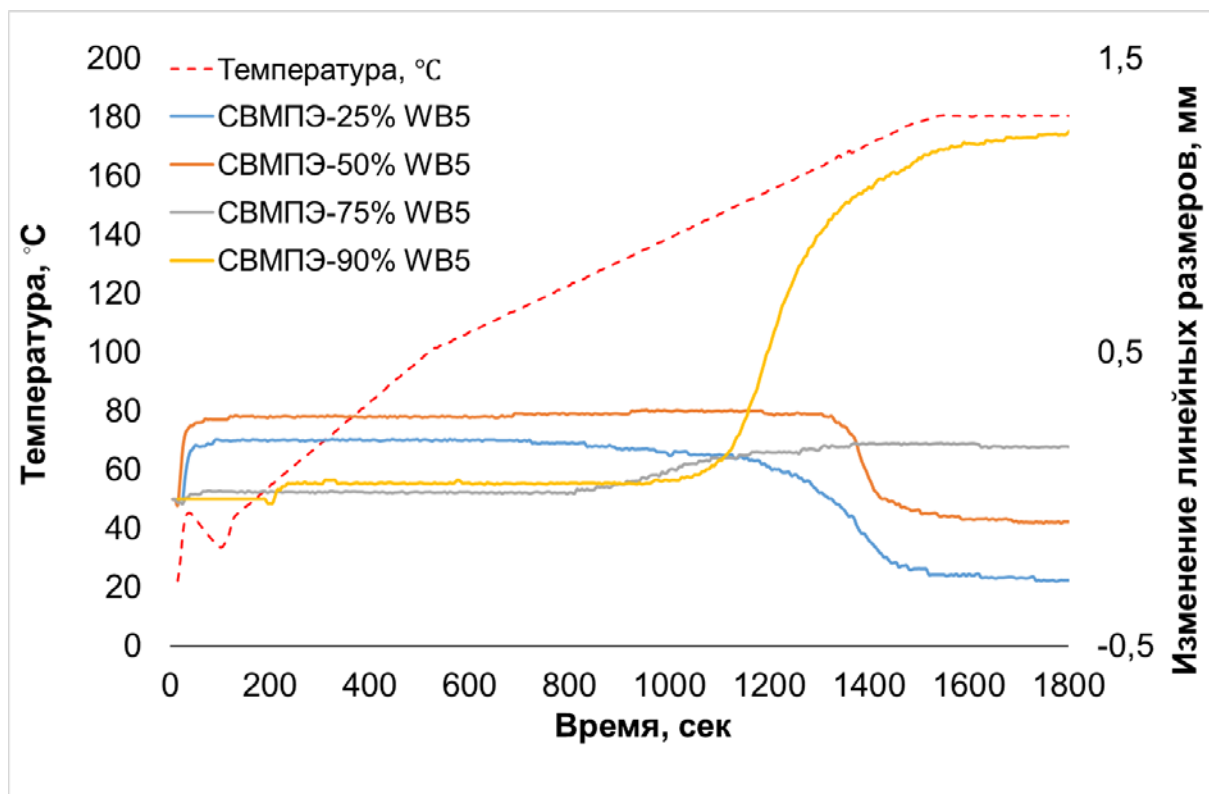


Рисунок 2 – Изменение линейных размеров образцов в процессе ЭИПС

Результаты измерения плотности, твердости и коэффициента термического расширения образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики образцов СВМПЭ-WB₅

Параметры	СВМПЭ	СВМПЭ-25% WB ₅	СВМПЭ-50% WB ₅	СВМПЭ-75% WB ₅	СВМПЭ-90% WB ₅
Твердость по Шору, отн. ед.	62±2	67±2	67±2	76±2	86±2
Плотность, г/см ³	0,92±0,02	1,17±0,02	1,51±0,02	2,09±0,02	2,88±0,02

Результаты показывают, что с увеличением содержания WB₅ в СВМПЭ от 0 до 90 об. % твердость образцов повышается с 62 до 86 от. ед. Наибольшую твердость демонстрирует образец СВМПЭ-90 %WB₅. Плотность образцов возрастает с увеличением содержания наполнителя СВМПЭ-90 %WB₅.

В результате работы были изготовлены композиционные материалы состава СВМПЭ-WB₅ методом электроимпульсного плазменного спекания, изучено влияние содержания наполнителя на плотность и твердость. Электроимпульсное спекание позволяет эффективно повысить твердость, прочность и ударную вязкость композиционных материалов, одновременно снижая их коэффициент теплового расширения и теплопроводность.

Показано, что твердость композиционных материалов состава СВМПЭ-WB₅ повышается с увеличением содержания наполнителя. Максимальная твердость (86 отн. ед.) наблюдается при содержании WB₅ - 90 об. %.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России, Гос.задание «Наука», проект № FSWW-2023-0011. на базе ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Gorshenkov M.V., Gulbin V.N., Kuznetsov S.A. Radiation-protective polymer-matrix nanostructured composites, Journal of Alloys and Compounds, 2012. – P.522 – 526.
2. Алишин Т.Р., Чжан П., Хуан Ж., Двилис Э.С., Хасанов О.Л. Влияние процесса приготовления порошковой смеси на консолидацию композитов В₄С-СВМПЭ // О Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики (ФППСМ-2022): Сборник трудов XI всероссийской научной конференции, 13-17 апреля 2022 года, г. Томск. – Томск: Томский государственный университет, 2022. – 187 с.
3. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59 с.
4. Eric J.M., Marcel A.J.S. Thermochemical Surface Engineering of Steels // Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering – 2010. – P. 434-473.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ**

Ф.А. ЯРОШЕНКО¹, Ю.А. ЛУПИЦКАЯ¹, М.Н. УЛЬЯНОВ¹, К.Г. БЕЛОВА²

¹Челябинский государственный университет

²Уральский федеральный университет

E-mail: fyaroshenko@yandex.ru

Допирование протонпроводящих мембран гетерополикислотами приводит к улучшению их характеристик, однако при работе мембранно-электронного блока (МЭБ) допант вымывается и характеристики МЭБ падают [1]. Создание и введение в мембраны гидратированных частиц с модифицированной поверхностью позволит снизить вымываемость допанта [2]. В качестве компонентов для создания поверхностно модифицированных структур предложены полисурьмяная кислота (ПСК), в качестве модификатора выбрали SiO₂. Синтез частиц типа ядро-оболочка на основе ПСК и SiO₂ проводили путем приливания равных объемов суспензии ПСК и 5 % раствора силиката натрия. Суспензию ПСК получали по известной методике, путем гидролиза в избытке воды предварительно окисленной азотной кислотой треххлористой сурьмы.

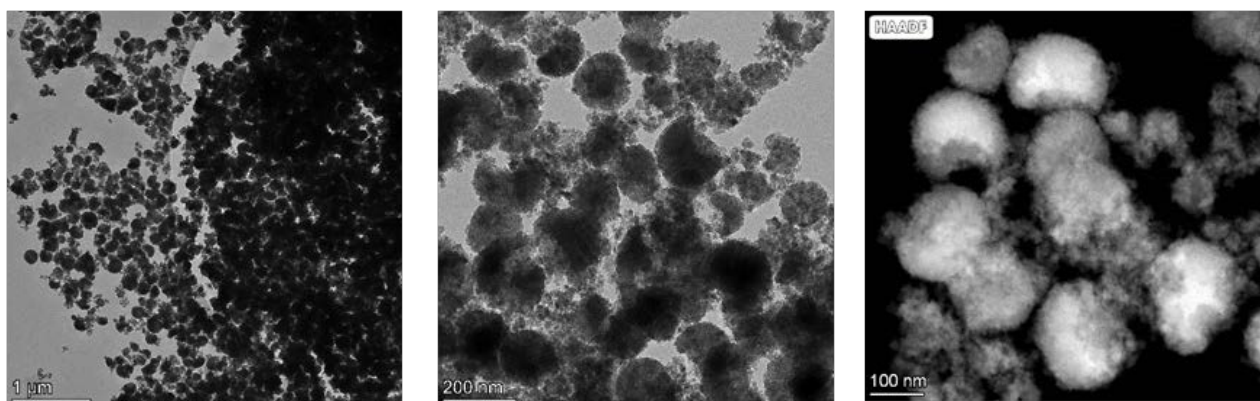


Рисунок 1 - ПЭМ-снимки поверхностно модифицированных частиц полисурьмяной кислоты

Показано, что в результате поверхностной модификации, форма частиц образцов приобретает форму близкую к сферической, рисунок 1 (а) и (б), размер частиц варьируется в интервале от 20 до 200 нм с четкой контрастной границей между ними. С помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом, удалось эффективно визуализировать легкие атомы на фоне более тяжелых, рисунок 1 (в). Наблюдается равномерное распределение Si (28 а.е.м.) по поверхности частиц натриевой формы ПСК Sb (122 а.е.м.). Энергодисперсионный анализ показал равномерное распределение ионов сурьмы, кремния и кислорода по поверхности образца.

По данным термогравиметрии, рисунок 2, совместно с методом масс-спектрометрии установили, что поверхностная модификация ПСК приводит к увеличению влагоудерживающей способности в интервале до 100⁰С и снижению общей степени гидратации полученных частиц по сравнению с частицами ПСК без поверхностной модификации. На кривой масс-спектрометрии (32 а.е.м.) наблюдается неравномерное снижение концентрации молекул кислорода, отсутствие максимумов указывает на отсутствие стадий связанных с восстановительными процессами во всем исследуемом интервале температур, однако при термическом разложении ПСК без поверхностной модификации, присутствуют стадии восстановления ионов Sb⁵⁺ до Sb³⁺[3]. На второй масс-спектрометрической кривой (18 а.е.м.) наблюдается 3 максимума при температурах 250, 340 и 500⁰С, что указывает на удаление молекул воды. Так как площадь максимумов

пропорциональна количеству удаляющейся воды, следовательно, в интервале температур 200 – 300 °С происходит удаление основного количества кристаллизационной воды.

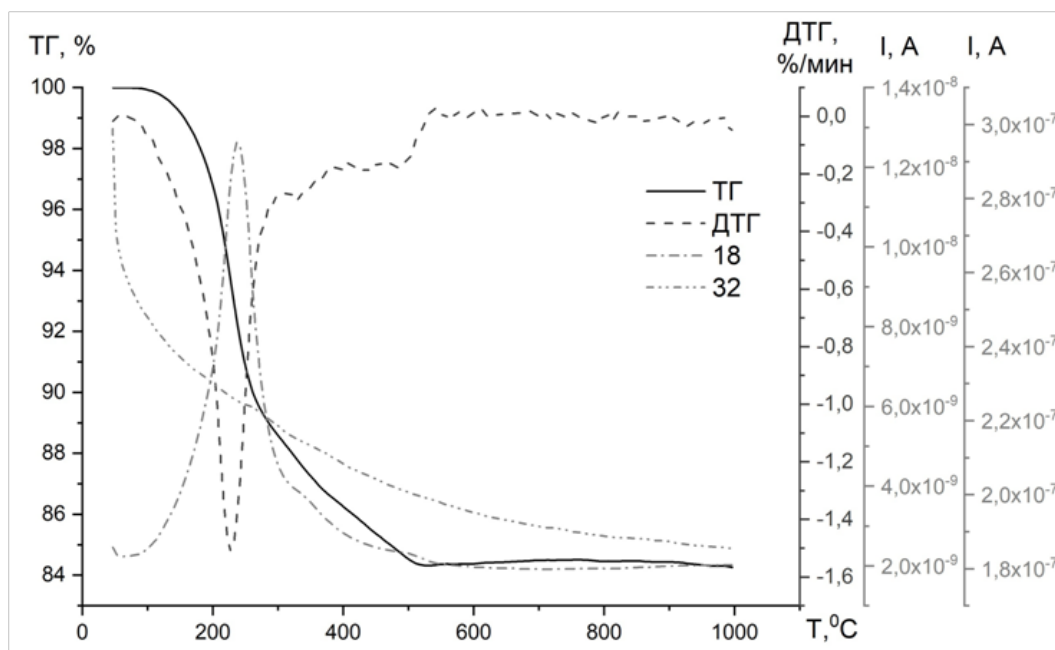


Рисунок 2 – Зависимости изменения массы поверхностно модифицированных частиц ПСК (1), скорости изменения массы (2), интенсивности линий молекул кислорода (3) и воды (4) от температуры

Результаты измерений проводимости на переменном токе, исследуемых наноразмерных систем, позволили установить частотные зависимости действительной и мнимой компонент комплексного импеданса и предложить эквивалентные схемы замещения композитов со структурой "ядро-оболочка" на основе ПСК и SiO₂. Годографы импеданса полученных частиц при различных температурах представляют собой дугу полуокружности, выходящую из начала координат в области высоких частот, и часть полуокружности, переходящую в "шпору" в области средних и низких частот электрического поля соответственно. С ростом температуры радиус дуги полуокружности уменьшается, что указывает на уменьшение величины сопротивления. Измеренные спектральные характеристики комплексного импеданса оказались качественно подобны тем, что наблюдали авторы [4] при изучении электрического отклика поликристаллических материалов на основе ПСК.

Эквивалентная схема замещения для полученных поверхностно модифицированных образцов ПСК представляет собой конденсатор C_1 параллельно соединенный с сопротивлением R_1 последовательно подключенный к параллельному соединению элемента постоянного сдвига фаз CPE и сопротивления R_2 , рисунок 2. Физический смысл элементов эквивалентной схемы: C_1 – ёмкость межзеренного пространства, R_1 – сопротивление образца, R_2 – сопротивление движению зарядов в приэлектродной области, CPE – описывает процессы связанные с образованием двойного электрического слоя. Наибольший интерес представляют элементы C_1 и R_1 , по полученным значениям сопротивления образца была построена зависимость в Аррениусовских координатах ($\ln \sigma_{уд} = f(1/T)$), представляющая собой прямую линию. Для исследуемого интервала температур (100–200 °С) была определена энергия активации проводимости, значение которой составило 50 кДж/моль, или 0,52 эВ. Величина протонной проводимости при 200 °С составила $6,65 \cdot 10^{-4}$ См/м.

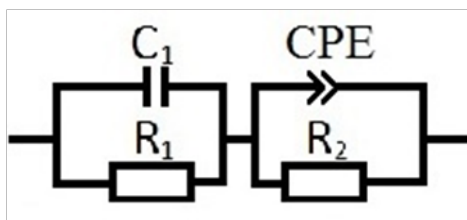


Рисунок 3 – Эквивалентная схема поверхностно-модифицированных частиц ПСК

Таким образом, показано, что были получены частицы типа ядро-оболочка, где ядром являются поликристаллические частицы ПСК, а оболочкой слой аморфного диоксида кремния. Исследованы термические свойства полученных поверхностно модифицированных частиц ПСК, показано, что модификация поверхности ПСК приводит к улучшению влагоудерживающей способности. Проведены исследования проводящих свойств на переменном токе в интервале температур 100–200 °С, показано что логарифмическая зависимость в Аррениусовских координатах укладывается на прямую и энергия активации проводимости составляет 50 кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00140.

Список литературы

1. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.V. Ionic mobility in ion-exchange membranes // Membranes.– 2021. – V. 11, N 3. – 198 p.
2. Осипов А.К., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в гибридных мембранах на основе перфторсульфополимеров // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. Т.8, № 6. – С. 406–410.
3. Термолиз гидрата пентаоксида сурьмы / Коваленко Л.Ю., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. [и др.] // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 6. – С. 628-634. – DOI 10.1134/S0002337X19060083.
4. Kurapova O.Y., Faia P.M., Zaripov A.A., Pazheltsev V.V., Glukharev A.A., Konakov V.G. Electrochemical Characterization of Novel Polyantimonic-Acid-Based Proton Conductors for Low- and Intermediate-Temperature Fuel Cells // Appl. Sci. – 2021. V.11, I.24. – P. 11877. <https://doi.org/10.3390/app112411877>

СЕКЦИЯ 3

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

ИЗУЧЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ PLGA-МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Е.Б. АКИМОВА^{1,2}, Е.Г. КОМАРОВА¹, Е.А. КАЗАНЦЕВА¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский политехнический университет

E-mail: AkimovaEB@yandex.ru

Пористые кальций-фосфатные (КФ) покрытия, сформированные на поверхности костных имплантатов, являются перспективными носителями лекарственных средств благодаря их биоактивности, химическому сходству с костным матриксом, высокой удельной поверхности и высоким адсорбционным свойствам. При разработке КФ носителей главной проблемой является «взрывной» неконтролируемый выход лекарственных препаратов. Решением проблемы может быть инкапсуляция препаратов, как правило, с помощью синтетических полимеров. Главными критериями эффективной загрузки/выгрузки препаратов в/из носителей являются свойства поверхности носителей, такие как морфология, топография, химический состав, смачиваемость, свободная поверхностная энергия (СПЭ) и пр. В связи с этим, целью данной работы было изучение морфологии поверхности, шероховатости, смачиваемости и СПЭ КФ покрытий на поверхности титана, модифицированных биосовместимым полимером.

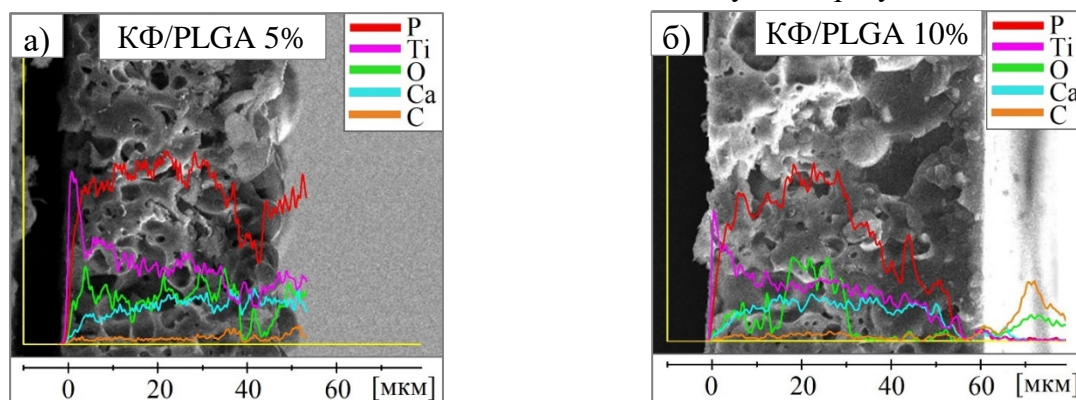
Экспериментальные образцы представляли собой пластины из чистого титана размером $10 \times 10 \times 1$ мм³. Обработка поверхности титана проходила в два этапа. На первом этапе наносили КФ покрытие методом микродугового оксидирования в условиях приложенного ультразвука (МДО/УЗ). На втором этапе сформированные КФ покрытия модифицировали сополимером молочной и гликолиевой кислот (PLGA) путем многократного погружения образцов в 5, 8 и 10 % раствор PLGA. Технология и условия получения композитного носителя системы «КФ/PLGA» подробно описаны в работе [1]. Структуру, морфологию поверхности и элементный состав покрытий исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Шероховатость покрытий определяли по среднеарифметическому параметру R_a с помощью контактного профилометра. Смачиваемость образцов оценивали измерением краевых углов смачивания поверхности двумя тестовыми жидкостями (вода, глицерин) методом лежащей капли (объем капли – 3 мкл). Далее рассчитывали СПЭ с помощью уравнения Оуэнса-Вендта [2].

На рисунке 1 представлены РЭМ изображения, треки и карты элементов в поперечном изломе и на поверхности носителей системы «КФ/PLGA» с различной концентрацией полимера. Как было показано ранее в работе [1], МДО/УЗ КФ покрытия имеют многоуровневую пористую структуру толщиной ~55 мкм и шероховатую поверхность ($R_a = 3,2$ мкм), представленную сфероидальными элементами (сферами) с внутренними и внешними порами. Элементный состав покрытий представлен элементами кальция (4,8 ат.%), фосфор (14,7 ат.%), титан (10,5 ат.%) и кислород (70 ат.%), равномерно распределенными по поверхности покрытий и повторяющимися их сложный рельеф. В то же время вдоль толщины покрытия наблюдается неоднородное распределение элементов, при переходе от подложки к поверхности: концентрация титана уменьшается, концентрация фосфора и кальция увеличивается, концентрация кислорода практически не изменяется.

Установлено, что модифицирование КФ покрытий в 5 % растворе PLGA не приводит к изменению толщины, макроструктуры, морфологии поверхности и шероховатости покрытий, рисунок 1 а, в. Увеличение концентрация раствора PLGA от 8 до 10 % приводит к увеличению толщины покрытия до 65 мкм за счет формирования на поверхности КФ покрытий полимерного слоя толщиной до 20 мкм, частично проникающего внутрь покрытия, рисунок 1 б, г. При этом происходит сглаживание рельефа – шероховатость поверхности уменьшается до 2,3 мкм, и происходит зарастивание пор в поверхностном и приповерхностном слоях покрытия. Методом ЭДС обнаружено, что при увеличении концентрации PLGA от 5 до 10 %

Секция 3. Модификация поверхности

в носителях изменяется элементный состав следующим образом: концентрация углерода увеличивается от 23,0 до 38,5 ат.%, концентрации фосфора, кальция и титана уменьшаются, соответственно, от 10,4 до 5,4 ат.%, от 3,1 до 1,6 ат.% и от 6,7 до 3,3 ат.%, количество кислорода остается неизменным 51,2 – 56,8 ат.%, что согласуется с результатами РЭМ.



В)	Ca	P	O	Ti	C
КФ/PLGA 5%	3,1 ± 0,2 ат.%	10,4 ± 0,7 ат.%	56,8 ± 2,8 ат.%	6,7 ± 0,3 ат.%	23,0 ± 3,7 ат.%
Г)					
КФ/PLGA 10%	1,6 ± 0,1 ат.%	5,4 ± 0,2 ат.%	51,2 ± 1,0 ат.%	3,3 ± 0,1 ат.%	38,5 ± 1,0 ат.%

Рисунок 1 – РЭМ-изображения, треки и карты элементов (Ca, P, O, Ti, C) в поперечном изломе (а, б) и на поверхности (в, г) КФ покрытий после погружения в 5 % (а, в) и 10 % (б, г) раствор PLGA

Исследование смачиваемости показало, что КФ покрытия являются гидрофильными, о чем свидетельствуют низкие краевые углы смачивания водой и глицерином соответственно 22,8 ° и 27,5 °, и высокая СПЭ 68,7 мН/м, таблица 1. При этом полярная компонента СПЭ (56,6 мН/м) практически в пять раз превысила дисперсионную составляющую (12,1 мН/м). Это указывает на наличие в покрытиях сильных полярных химических связей (ОН-группы, оксиды и фосфаты) [2]. Модифицирование КФ покрытий полимером привело к изменению смачиваемости образцов, поверхность стала гидрофобной: краевые углы смачивания водой и глицерином увеличилась соответственно до 96,4 и 88,4 °, а СПЭ уменьшилась до 16,8 мН/м, таблица 1. Важно отметить, что покрытия после модифицирования 5 % PLGA, несмотря на то что характеризуются схожей с КФ покрытием морфологией, шероховатостью и пористостью поверхности, приобрели также гидрофобные свойства: краевые углы смачивания водой и глицерином составили соответственно 94,1 и 86,5 °, а СПЭ – 17,9 мН/м.

Увеличение концентрации полимера на поверхности КФ покрытий и, как следствие, увеличение толщины полимерного слоя, уменьшение шероховатости и пористости поверхности, не повлияли на величину СПЭ. При этом основной вклад в СПЭ внесла дисперсионная компонента (10,8 – 14,3 мН/м), которая в два раза превысила полярную

(4,7 – 6,2 мН/м) составляющую. Таким образом, формирование полимерной пленки на поверхности КФ покрытий и, как следствие, изменение химического состава поверхности привели к уменьшению СПЭ в 4 раза и полярной составляющей СПЭ в 10 раз, в то время как дисперсионная компонента практически не изменилась.

Таблица 1 – Шероховатость, краевой угол смачивания и свободная поверхностная энергия

Группа образцов	R_a , мкм	Краевой угол θ , град		СПЭ, мН/м		
		Вода	Глицерин	Дисперсионная составляющая	Полярная составляющая	Полная
КФ	$3,2 \pm 0,4$	$22,8 \pm 2,3$	$27,5 \pm 5,9$	$12,1 \pm 1,6$	$56,6 \pm 2,4$	$68,7 \pm 4,1$
КФ/ PLGA 5 %	$3,2 \pm 0,3$	$94,1 \pm 4,5$	$86,5 \pm 1,8$	$11,7 \pm 0,6$	$6,2 \pm 0,6$	$17,9 \pm 1,2$
КФ/ PLGA 8 %	$2,9 \pm 0,3$	$95,6 \pm 3,1$	$88,4 \pm 4,9$	$10,8 \pm 1,3$	$6,0 \pm 0,7$	$16,8 \pm 2,0$
КФ/ PLGA 10 %	$2,3 \pm 0,4$	$96,4 \pm 2,5$	$83,6 \pm 7,6$	$14,3 \pm 2,6$	$4,7 \pm 0,7$	$19,0 \pm 3,3$
Стекло/ PLGA 5 %	$0,7 \pm 0,1$	$69,6 \pm 0,7$	$65,4 \pm 0,8$	$12,3 \pm 0,2$	$21,0 \pm 0,2$	$33,3 \pm 0,5$
Стекло/ PLGA 8 %	$0,7 \pm 0,1$	$71,0 \pm 1,7$	$68,1 \pm 3,0$	$10,5 \pm 0,8$	$21,5 \pm 0,8$	$32,0 \pm 1,6$
Стекло/ PLGA 10 %	$0,7 \pm 0,1$	$72,8 \pm 1,2$	$67,9 \pm 1,0$	$12,7 \pm 0,3$	$18,2 \pm 0,3$	$31,0 \pm 0,6$

Известно, что на смачиваемость биоматериалов одновременно могут влиять структура, топография, химический состав и другие свойства поверхности. В нашем случае, чтобы определить, какие факторы поверхности оказывают наибольшее влияние на изменение смачиваемости от гидрофильного состояния до гидрофобного и уменьшение СПЭ, полимер PLGA с той же концентрацией 5, 8 и 10 % был нанесен капельно на поверхность предметного стекла. Шероховатость полимерного слоя на стекле составила 0,7 мкм для всех образцов не зависимо от концентрации полимера (табл. 1). Результаты исследования смачиваемости показали, что полимер на гладком стекле являлся гидрофильным, в отличие от полимера на шероховатом КФ покрытии, – краевые углы смачивания водой и глицерином составили, соответственно, 65,4 – 68,1 и 69,6 – 72,8 °, а СПЭ – 31,0 – 33,3 мН/м. При этом основной вклад в СПЭ был обусловлен полярной компонентой, превышающей в 2 раза дисперсионную компоненту. Мы связываем это с действием водородных внутри- и межмолекулярных связей на поверхности полимера.

Таким образом, было установлено, что модифицирование КФ покрытий полимером PLGA с концентрациями 5, 8 и 10 % привело к образованию на поверхности однородного полимерного слоя толщиной до 20 мкм, в результате чего снизилась шероховатость поверхности от 3,2 до 2,3 мкм, а краевые углы смачивания, наоборот, существенно увеличились от 22,8 до 96,4 °, обуславливая сильное снижение СПЭ от 68,7 до 16,8 мН/м. Однако, в данной работе нам не удалось объяснить влияние полимерного слоя на изменение смачиваемости от гидрофильного состояния до гидрофобного, для этого требуются дальнейшие исследования структуры и свойств поверхности композита.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10265.

Список литературы

1. Komarova E.G., Kazantseva E.A., Prosolov K.A., Kazantsev S.O., Lozhkomoev A.S. Structure, Morphology and Composition of Composite PLGA/CaP/Ti Scaffolds for Drug Delivery // AIP Conference Proceedings. – 2023. – V. 2899. – P. 020076(7).
2. Комарова Е.Г., Шаркеев Ю.П., Чебодаева В.В. Влияние параметров микродугового оксидирования на шероховатость и смачиваемость кальцийфосфатных покрытий // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 10/3. – С. 171–175.

VISUALIZED X-RAY DOSIMETRY FOR MULTIENVIRONMENT APPLICATIONS

L LU¹, S PENG¹, L ZHAO², M ZHANG²¹Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China²College of Physics and Optoelectronic Technology, Collaborative Innovation Center of Rare-Earth Functional Materials and Devices Development, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721016, China
E-mail: 2308515139@qq.com

X-ray dose detection plays a critical role in various scientific fields, including chemistry, materials, and medicine [1-3]. However, the current materials used for this purpose face challenges in both immediate and delayed radiation detections [4,5]. Here, we present a visual X-ray dosimetry method for Mult environment applications, utilizing NaLuF₄ nanocrystals (NCs) that undergo a color change from green to red upon X-ray irradiation. By adjustment of the concentrations of Ho³⁺, the emission color of the NCs can be tuned thanks to the cross-relaxation effects. Furthermore, X-ray irradiation induces generation of trapping centers in NaLuF₄:Ho³⁺ NCs, endowing the generation of mechanoluminescence (ML) behavior upon mechanical stimulation after X-ray irradiation ceases. The ML intensity shows a linear correlation with the X-ray dose, facilitating the detection of delayed radiation. This breakthrough facilitates X-ray dose inspection in flaw detection, nuclear medicine, customs, and civil protection, thereby enhancing opportunities for radiation monitoring and control.

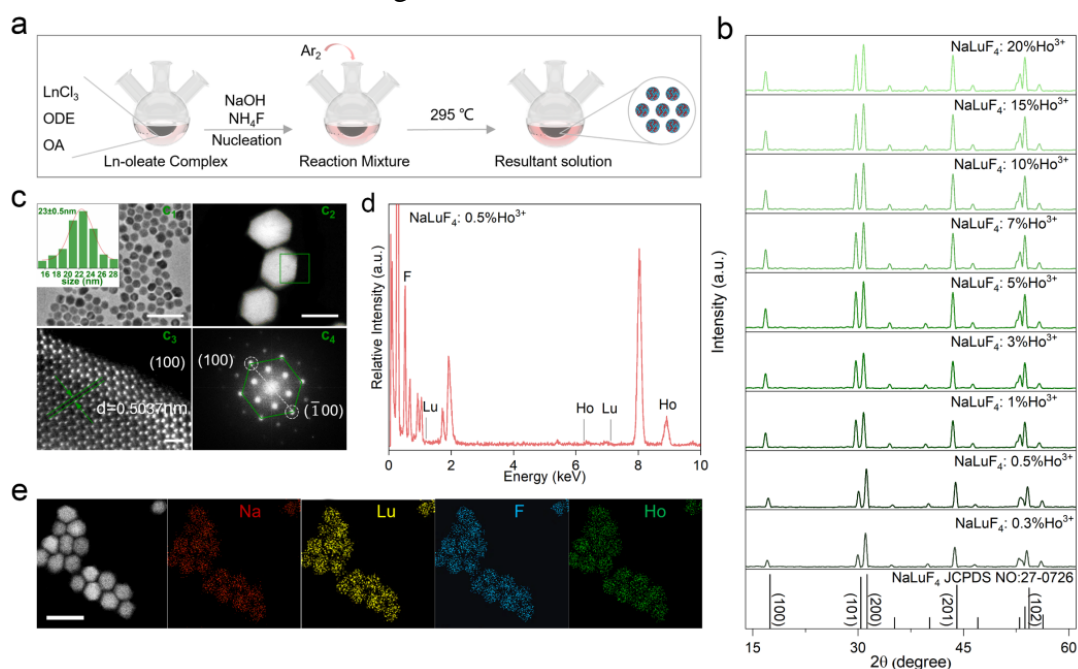


Figure 1 - Phase structure characterization of the as-synthesized NaLuF₄: Ho³⁺ NCs. a) Schematic diagram of the synthesis process. b) XRD patterns of NaLuF₄: xHo³⁺ (x = 0.3%, 0.5%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15% and 20%) NCs. c) TEM micrographs (scale bar = 100 nm), (c₁) the corresponding size distribution (upper inset), (c₂) HAADF STEM (scale bar = 25 nm), (c₃) aberration-corrected HAADF-STEM (scale bar = 2 nm), and (c₄) the corresponding FFT images of representative NaLuF₄: 0.5% Ho³⁺ NCs. d) XPS spectrum of NaLuF₄: 0.5% Ho³⁺ NCs. e) (EDS) mapping images of NaLuF₄: 0.5% Ho³⁺ NCs (scale bar = 50 nm)

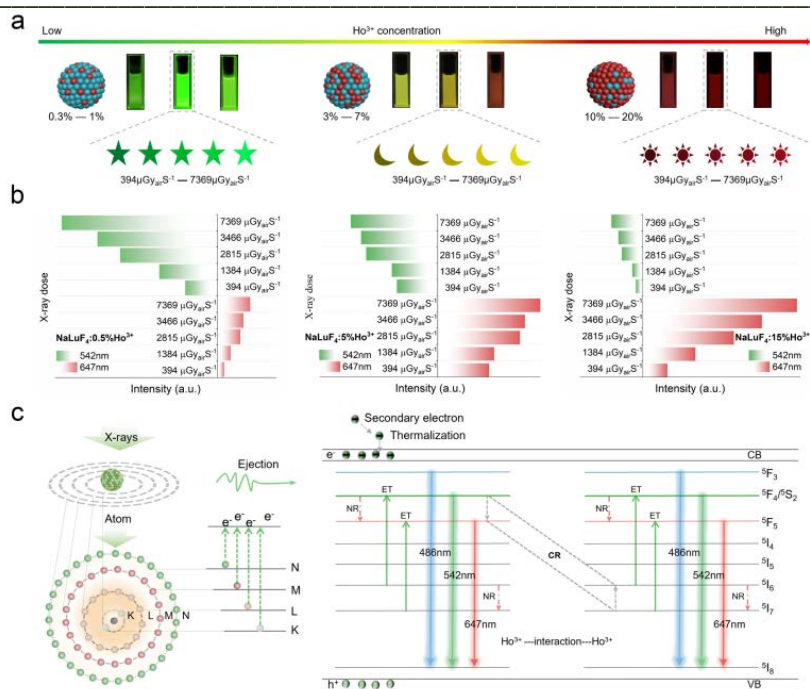


Figure 2 - RL features of the NaLuF₄: Ho³⁺ NCs. a) Photographs of the NaLuF₄: Ho³⁺ NCs doped with different concentrations of Ho³⁺ ions under varying X-ray dose irradiation. b) The RL intensities of NaLuF₄: xHo³⁺ (x = 0.5%, 5%, and 15%) NCs by monitoring the wavelengths at 542 nm and 647 nm under varying X-ray dose irradiation. c) The RL mechanism of the NaLuF₄: Ho³⁺ NCs

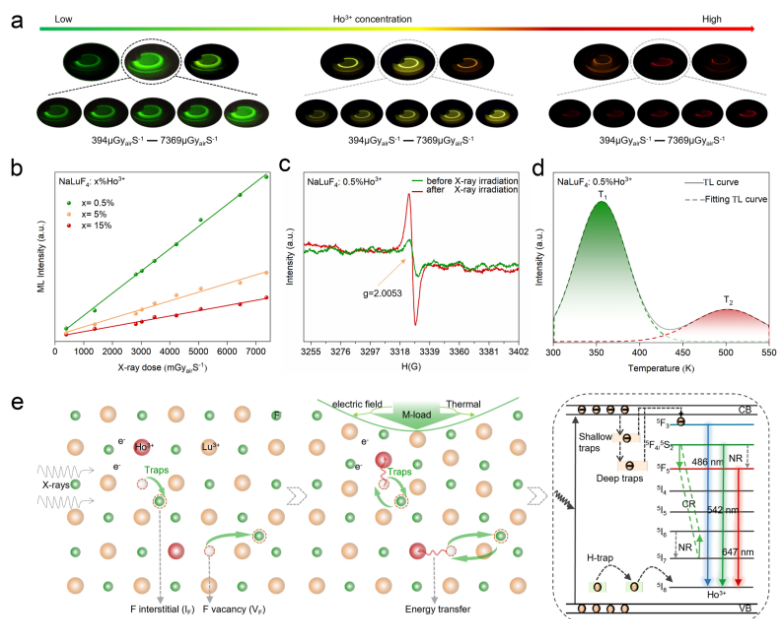


Figure 3 - ML feature of the NaLuF₄:Ho³⁺ NCs after being charged by an X-ray source. (a) ML photographs of NaLuF₄:xHo³⁺ (x = 0.3%, 0.5%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, and 20%) NCs after being charged by different X-ray doses. The upload force was 10 N. (b) Linear dependence of the ML integrated intensity of NaLuF₄:xHo³⁺ (x = 0.5%, 5%, and 15%) NCs as a function of X-ray dose. (c) EPR spectra of NaLuF₄:Ho³⁺ NCs before and after X-ray irradiation. (d) TL curves of NaLuF₄:0.5% Ho³⁺ NCs after being charged by X-ray for 5 min. (e) ML mechanism of the NaLuF₄:Ho³⁺ NCs

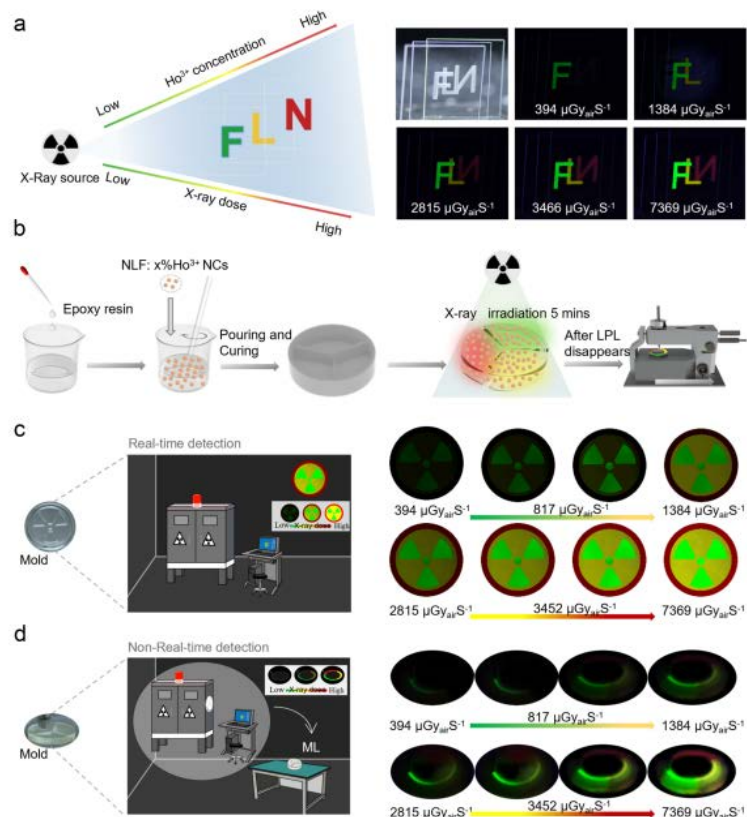


Figure 4 - Applications of NaLuF₄:Ho³⁺ NCs in X-ray dose detection. (a) Schematic diagram and photographs of tricolor laminated devices. (b) Schematic diagram of tricolor mold fabrication process. Schematic diagram and photographs of the as obtained tricolor mold for (c) real-time and (d) delayed visualization of X-ray dose detection

References

1. Yukihiro E.G., McKeever S.W.S., Andersen C.E., Bos A. J.J., Bailiff I.K., Yoshimura, E.M., Sawakuchi G.O., Bossin L., Christensen J.B. Luminescence dosimetry. *Nature Reviews Methods Primers* 2022, 2 (1), 26.
2. Wang Z., Wang Y., Ge Z., Tian Y., Ai M., Cao S., Wang M., Wang S.,– Ma J. Color-phase readout radiochromic photonic crystal dosimeter. *Matter* 2022, 5 (11), 4060–4075.
3. Lyu Q.; Neph R.; Sheng K. Tomographic detection of photon pairs produced from high-energy X-rays for the monitoring of radiotherapy dosing. *Nat. Biomed Eng.* 2023, 7 (3), 323–334.
4. Chen C.; Sun J.K.; Zhang Y.J.; Yang X.D.; Zhang J. Flexible Viologen-Based Porous Framework Showing X-ray Induced Photochromism with Single-Crystal-to Single-Crystal Transformation. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2017, 56 (46), 14458–14462.
5. Lu H.; Xie J.; Wang X.Y.; Wang Y.; Li Z.J.; Diefenbach K.; Pan, Q.J.; Qian Y.; Wang J.Q.; Wang S.; Lin, J. Visible colorimetric dosimetry of UV and ionizing radiations by a dual-module photochromic nanocluster. *Nat. Commun.* 2021, 12 (1), No. 2798.

HIGH THERMAL STABILITY OF COPPER-BASED PEROVSKITE SCINTILLATORS FOR HIGH-TEMPERATURE X-RAY DETECTION

T WANG¹, S YAO¹, S YAN¹, J YU¹, Z DENG²,

¹Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China.

²Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610000, China

E-mail: 2684426950@qq.com

High-temperature scintillation detectors play a significant role in oil exploration [1]. However, traditional scintillators have limited ability to meet the requirements of practical applications owing to their low thermal stability [2-5]. In this study, we designed and developed a one-dimensional (1d) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ scintillator with high thermal stability. In addition, by preparing $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}$, we proved that the $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ scintillator exhibits high thermal stability because the bridges linking the structural units in the 1d chain structure are only formed by Γ^- ions, which improve their structural rigidity. The scintillator has a high steady-state light yield ($59,700$ photons meV^{-1}) and exhibits the highest spatial resolution for powder-based scintillation screens (18 lp mm^{-1}) after cyclic treatment within the temperature range of 298 – 423 K. The $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ scintillator allows the visualization of alloy melting, indicating that it has significant potential for application in high-temperature environments. This study provides a new perspective toward the design of scintillators with high thermal stability.

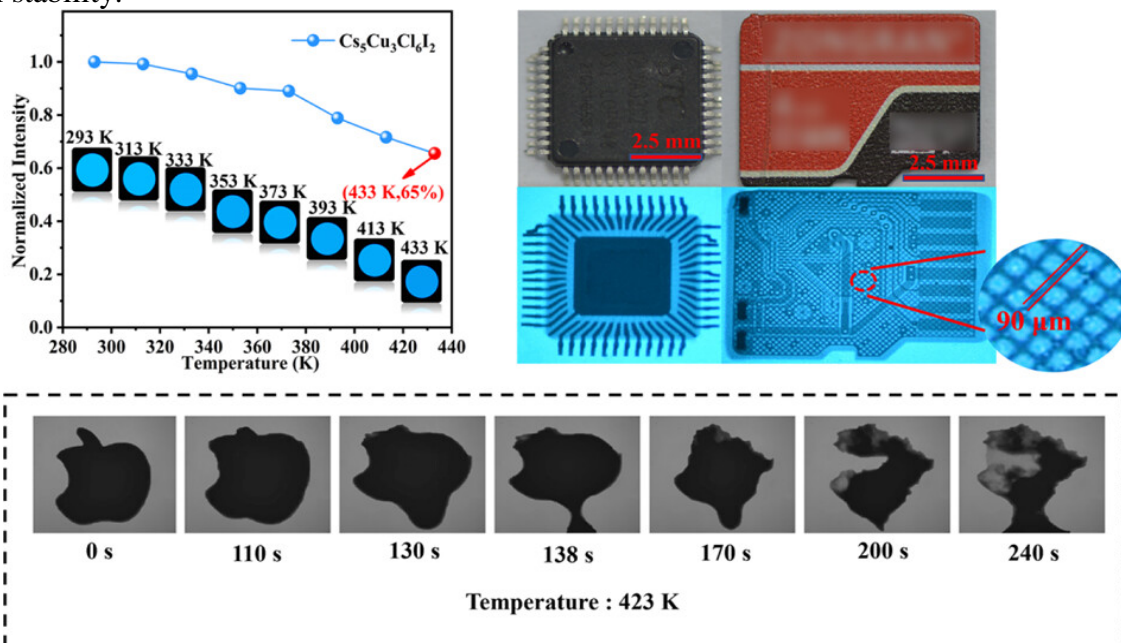


Figure 1 – (a) PL emission peak intensity curves of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ as a function of temperature (298–433 K). The images of the sample at various temperatures are presented. (b) Photographic images of a chip and a memory card captured in daylight and under X-ray radiation, respectively. (c) Melting process of the tin–bismuth alloy at 423 K

Large quantities of high purity $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ microcrystalline powders were obtained by antisolvent method. These initial investigations were followed by a more rigorous examination of the photophysical properties of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$. Upon photoexcitation, electrons are excited from the ground state to the high-energy free-exciton excited state, which can induce the formation of a self-trapped excited state owing to lattice deformation driven by strong electron–phonon coupling. The excited electrons immediately undergo ultrafast relaxation and intersystem crossing from the free-exciton excited state to the self-trapped excited state, finally generating bright-blue broadband emission with a large Stokes shift and a long lifetime (42 μs).

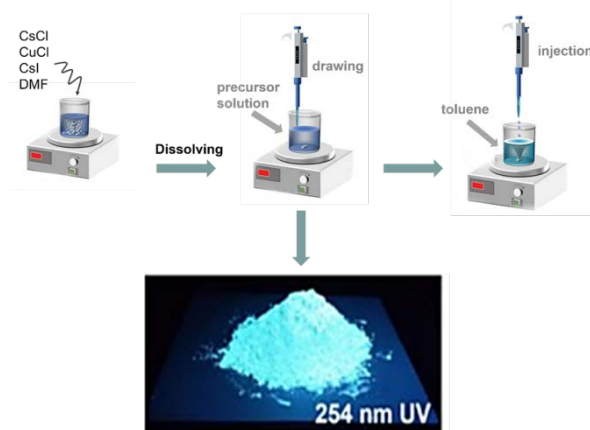


Figure 2 – Synthesis of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$

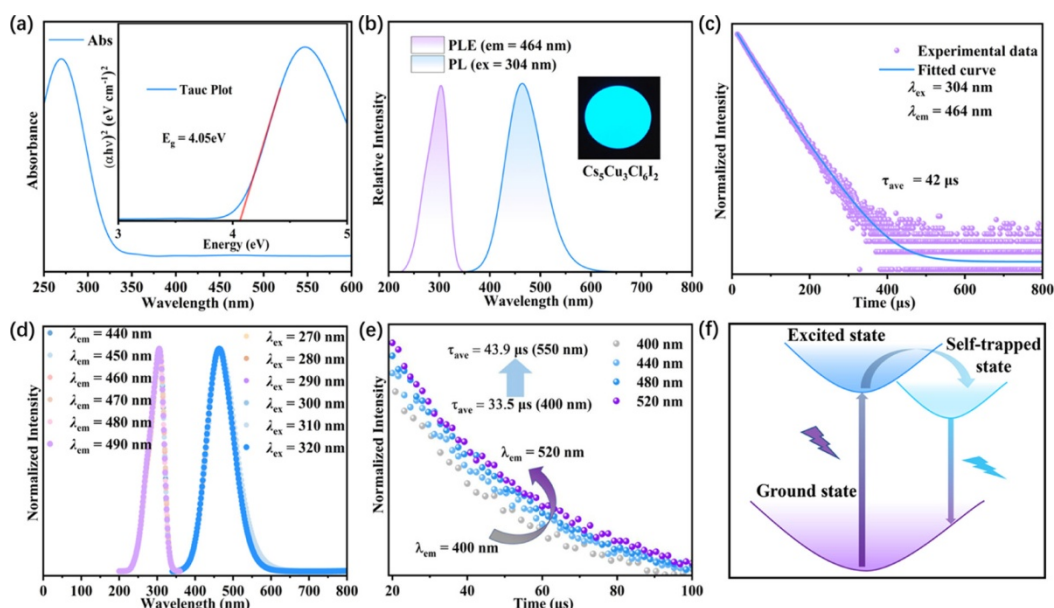


Figure 3 – (a) Optical absorption spectra for $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ powder. The inset presents the Tauc plots for $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$. (b) Room-temperature PLE and PL spectra of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ powder. The inset presents the image under 254 nm UV light. (c) Luminescence decay curve of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ powders ($\lambda_{\text{ex}} = 304 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 464 \text{ nm}$). (d) PL spectra excited by 270–320 nm light and PLE spectra recorded at various emission wavelengths from 440 to 490 nm of the $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ powder. (e) PL decay curves of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ monitored at various wavelengths. (f) Coordinate diagram illustrating the photophysical process that occurs in $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ powder

It is determined that $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ still has high scintillation performance at high temperature, and it should be used in high temperature non-destructive testing and high temperature real-time detection. To verify its application potential at high temperatures. To demonstrate the detection performance of the $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ scintillator at high temperatures, we built a high-temperature X-ray imaging system. As depicted in Figure 4, high-temperature X-ray imaging tests were performed using $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ and CsI/Tl^+ films at various temperatures (298–423 K). The high-temperature X-ray imaging performance of the $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ films was much higher than that of the CsI/Tl^+ films.

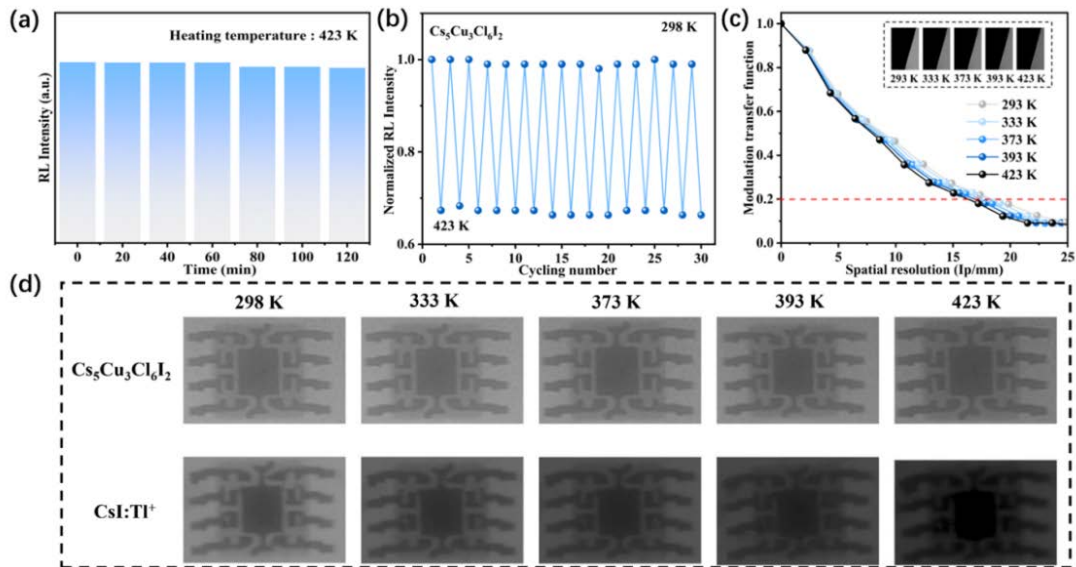


Figure 3 – (a) Changing RL intensity of Cs₅Cu₃Cl₆I₂ in 120 min at 423 K (dose rate: 200 μGy s⁻¹). (b) RL intensity of Cs₅Cu₃Cl₆I₂ during 30 heating–cooling cycles. (c) MTF curves for the Cs₅Cu₃Cl₆I₂ film at various temperatures. (d) Imaging effects of Cs₅Cu₃Cl₆I₂ and CsI/Tl⁺ under high-temperature conditions (dose rate: 200 μGy s⁻¹)

References

1. Guo Q., Wang X., Qu L.A. New Method for Identifying Fractures in Tight Sandstone of a Gentle Structural Area using Well Logs. *Energy Sci. Eng.* 2020, 8, 3909–3924.
2. Skupio R., Kubik B., Wolanski K. Archival Gamma Ray Logs Standardization by Nondestructive Core Measurements of the LowRadioactivity Rocks. *Acta Geophys.* 2019, 67, 1835–1844.
3. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection. *Adv. Opt. Mater.* 2015, 3, 463–481.
4. Schotanus P., Kamermans R. Scintillation Characteristics of Pure and Tl-Doped CsI Crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1990, 37, 177–182.
5. Van Eijk C.W. Inorganic Scintillators in Medical Imaging. *Phys. Med. Biol.* 2002, 47, R85–R106.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ СИСТЕМЫ HfZrCeYMgO, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.А. БУЛАХ, С. П. ЗЕНКИН

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: vladabulakh@tpu.ru

Высокоэнтропийные керамические материалы имеют большие перспективы в области высокотемпературных защитных покрытий. Такие покрытия широко используются в авиастроительной промышленности, где требуется высокая термическая устойчивость [1]. Благодаря дополнительной энтропийной стабилизации кристаллической структуры четырех- и пятиэлементная высокоэнтропийная керамика обладает повышенными термическими и механическими свойствами. Термодинамическая стабильность этого твердого раствора определяется минимизацией свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

здесь ΔG_{mix} – свободная энергия Гиббса смешения, ΔH_{mix} – энтальпия смешения, ΔS_{mix} – энтропия смешения, T — абсолютная температура.

Энтропия системы описывается уравнением Больцмана:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i c_i \ln(c_i) \quad (2)$$

здесь R – газовая постоянная, c_i – молярное содержание компонента.

Полученная свободная энергия Гиббса по уравнению (1) минимизируется увеличенной энтропией смешения со значением $\Delta S_{mix} = 1,61 R$ для пятикомпонентных материалов по сравнению с традиционными материалами, что дает дополнительную термодинамическую стабилизацию системы.

Рассматривались изменения оптических, механических и поверхностных свойств системы HfZrCeYO, а также системы с добавлением пятого компонента MgO - HfZrCeY(Mg)O.

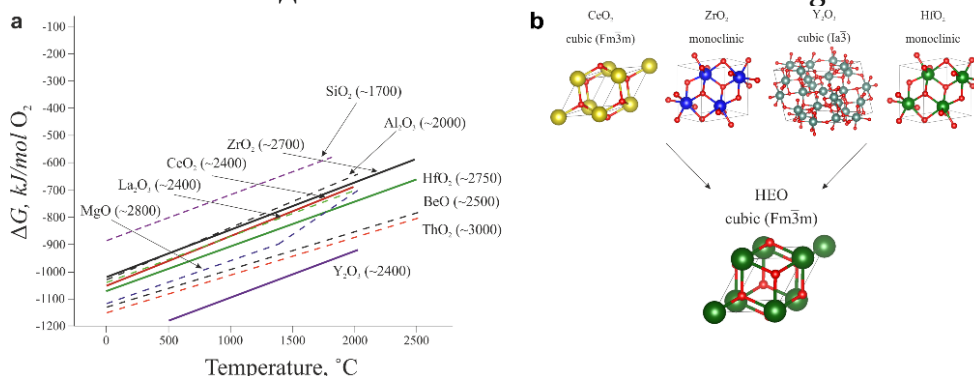


Рисунок 1 - Диаграммы Эллингема наиболее термически стабильных оксидов с соответствующими температурами плавления (а), здесь сплошными линиями показаны выбранные оксиды, а пунктирными линиями — исключенные оксиды в данной работе; (б) структуры выбранных компонентов оксидов в нормальных условиях и результирующая кристаллическая структура высокоэнтропийного оксида HfZrCeYO_{2-δ}

Для создания прочной прозрачной тонкопленочной керамики при подборе состава высокоэнтропийного оксида (ВЭО) использовалось сочетание трёх свойств материала: высокую температуру плавления оксида, наименьшую энтальпию образования (или минимальную свободную энергию Гиббса на единицу массы) и низкую электроотрицательность основного элемента. В результирующую группу выбранных оксидов были приняты HfO₂, ZrO₂, Y₂O₃, CeO₂, исключая радиоактивные ThO₂ и PuO₂ и токсичный BeO, рисунок 1а. С MgO была проведена дополнительная серия экспериментов. Введение

La_2O_3 в качестве пятого компонента может привести к образованию бинарных пирохлоровых структур типа $\text{Zr}_2\text{La}_2\text{O}_7$ и $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ с пониженными температурами плавления.

Для системы $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ характерно положительное значение энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{mix}} = +51,0 \pm 8,0$ кДж/моль для эквимольного состава $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), что приводит к возможности фазового расслоения и сегрегация на области, богатые цирконием и церием, в отличие от системы $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, которая характеризуется $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ (идеальный твердый раствор) для всех мольных соотношений. Полученный состав НЭО HfZrCeYO_{2-8} характеризуется значением энтропии $\Delta S_{\text{mix}} = 1,38R$ и простой кубической структурой Fm-3m, рисунок 1б.

Затем для сравнения свойств были приготовлены бинарные пленки $\text{Ce}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ и HfZrO_4 . Бинарные оксиды характеризуются кубической структурой для $\text{Ce}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ и смешанной кубической + моноклинной структурой для HfZrO_4 без выделенной ориентации, рисунок 2а, синяя и оранжевая линии соответственно).

Кубическая структура Fm-3m HfZrCeYO_{2-8} не распадается на отдельные моно- или бинарные оксиды в широком диапазоне молярных составов. Энергодисперсионная спектроскопия характерного состава пленки $\text{Hf}_2\text{Zr}_2\text{CeY}_2\text{O}_{13}$ показывает однородное распределение всех составляющих элементов без какой-либо локальной сегрегации элементов и фазового разделения на области, богатые Me, рисунок 2с.

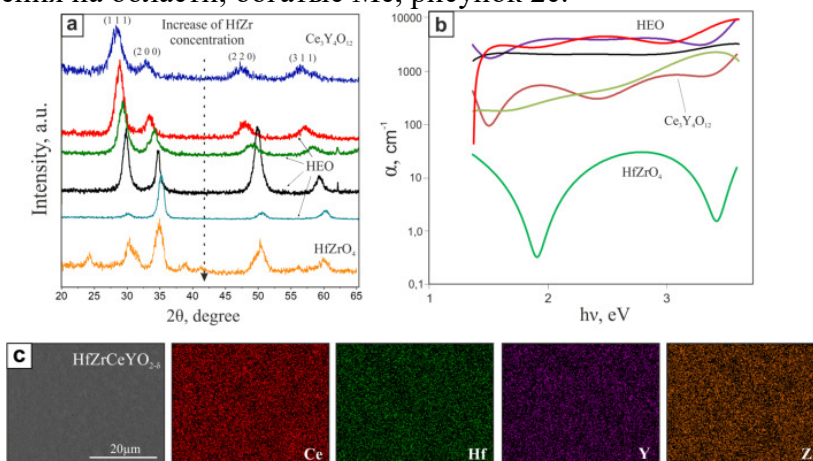


Рисунок 2 - Рентгенограммы синтезированных пленок ВЭО (а); Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок ВЭО (б); СЭМ-вид сверху $\text{Hf}_2\text{Zr}_2\text{CeY}_2\text{O}_{13}$ и соответствующее EDS-картирование (с)

Однако описанные в литературе ВЭО на основе ZrO_2 и HfO_2 часто представляют собой «высокоэнтропийные», а не «энтропийно-стабилизированные» системы [2]. Обычно эти системы имеют нулевую энтальпию смешения $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, что означает образование идеального твердого раствора без какой-либо дополнительной стабилизации. Типичным примером здесь являются системы $\text{HfO}_2 - \text{CeO}_2$ или $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, где иттрий и церий сами выступают в роли стабилизаторов кубической решетки. Такая же ситуация имеет место и для систем $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ или $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Имеется несколько сообщений о высокоэнтропийной $\text{HfO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ системе, которая кристаллизуется в твердый раствор с простой кубической структурой флюорита. Однако термические свойства этой системы еще не изучены. Кроме того, нет исследований о том, является ли эта система энтропийно-стабилизированной. Поэтому в данной серии экспериментов мы добавили MgO к $\text{HfO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ с целью исследования этого эффекта.

Пленки НЭО были напылены с использованием двух несбалансированных магнетронов, оснащенных мишенями HfZr (50/50 ат.%) и CeY (33/66 ат.%). Концентрацию Mg контролировали добавлением Mg-дисков в зону эрозии CeY -магнетрона. Диаметр мишени

составлял 100 мм. Диаметр магниевого диска составлял 16 мм. Чистота всех использованных материалов составила 99,95 %.

Рентгенофазовый анализ синтезированных пленок представлен на рисунке 3. Пленка $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ с низкой концентрацией MgO 3,2 мол. % имеет ту же структуру, что и чистый HfZrCeYO .

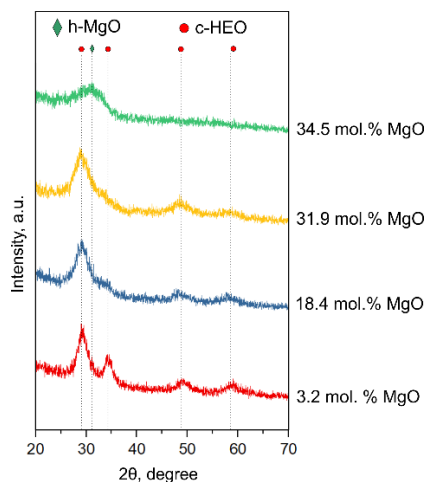


Рисунок 3 - Рентгенограммы высокоэнтропийных пленок $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ в зависимости от молярной концентрации MgO

Дальнейшее увеличение концентрации MgO до 18,4 мол.% приводит к постепенному исчезновению пика (200) без каких-либо изменений взаимных интенсивностей других пиков, рисунок 3, синяя линия. При более высокой концентрации MgO (31,9 мол. %) можно обнаружить асимметрию пика (111), которая может быть обусловлена остаточными кристаллитами (200) или сегрегацией гекс- MgO (10-10) из единой кристаллической структуры, рисунок 3, желтая линия. При 34,5 мол. % MgO можно обнаружить только широкий пик при $2\theta = 31,02^\circ$, соответствующий гекс- MgO (10-10), рисунок 3, зеленая линия. При дополнительном исчезновении пиков (220) и (311) это может быть следствием аморфизации пленки. Для всех синтезированных пленок не удалось обнаружить никаких других пиков, приписываемых тройным оксидным структурам (таким как $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ или $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$).

На основании измеренных данных можно сделать следующие выводы:

- 1) Система $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ образует твердый раствор простой кубической ($Fm-3m$) структуры без образования бинарных оксидов и отсутствия разделения фаз.
- 2) Система $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ сохраняет единую ГЦК-кристаллическую структуру вплоть до концентрации $\text{MgO} = 31,9$ мол.%, если остальные входящие в ее состав оксиды взяты близкими к эквимольному составу.
- 3) Добавление MgO в близком к эквимольному составу $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ повышает термические свойства ВЭО, но снижает механические свойства, такие как твердость и устойчивость к образованию трещин. Твердость близкого к эквимольному $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ составила 18,2 ГПа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-79-10069.

Список литературы

1. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Linnik S. Tailoring of optical, mechanical and surface properties of high-entropy Hf-Zr-Ce-Y-O ceramic thin films prepared by HiPIMS sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – №433.
2. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Bulakh V., Linnik S Effect of the MgO Addition on the Structure and Physical Properties of the High Entropy HfZrCeYO Fluorite Ceramics // *Coatings*. – 2023. – №13.

**АНТИМИКРОБНЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГЕТЕРОФАЗНЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ CuO-Ag**

Е.А.ВОРНАКОВА, В.Р.ЧЖОУ, О.В.БАКИНА

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

E-mail: katya.vornakova@mail.ru

В настоящее время в связи с появлением новых резистентных к антибиотикам бактериальных штаммов, активно ведется поиск эффективных антимикробных агентов [1]. Применение наночастиц (НЧ) металлов и оксидов металлов в качестве бактерицидных добавок является удачной альтернативой антибиотикам и химическим препаратам. Особое внимание уделяется многокомпонентным гетерофазным наночастицам [2], поскольку совмещение двух и более компонентов препятствует возникновению антибиотикорезистентности, а синергетическое действие позволяет усилить антимикробную активность.

Полиметилметакрилат (ПММА) является материалом, широко применяемым в стоматологии [3] и ортопедической хирургии [4, 5], благодаря низкой токсичности, химической стабильности и эстетичному внешнему виду [6]. Однако шероховатость и пористость ПММА являются основными факторами, обуславливающими адгезию микроорганизмов и образование биопленки на поверхностях акриловых смол [7]. Создание композитов на основе ПММА, содержащих антимикробные НЧ является решением данной проблемы [2].

В настоящей работе получены композиты на основе ПММА ПММА@CuO-Ag, содержащие гетерофазные наночастицы CuO-Ag в концентрации 0,5 и 1 масс. %. Для получения НЧ использовали совместный электрический взрыв Ag и Cu проволок в кислородсодержащей атмосфере по технологии, описанной в работе [8]. Соотношение металлов в скрутке проволок составило 15% масс. серебра и 85% масс. меди. Синтезированные НЧ смешивали с гранулами ПММА и пропускали через одношнековый экструдер при температуре 200 °С, диаметр сопла составлял 3 мм. Из полученного композита растворением гранул в ацетоне отливали пленки размером 1×1 см, толщиной 1 мм.

Морфологию и элементный состав НЧ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Фазовый состав НЧ определяли с использованием дифрактометра XRD 6000 (Shimadzu, Япония) на CuK α -излучении. Распределение агломератов НЧ по размерам в водной суспензии исследовали седиментационным методом с использованием дисковой центрифуги CPS DS24000 (CPS Instruments, США). Измерение площади удельной поверхности НЧ проводили методом термодесорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности (Сорбтометр–М, Катакон, Россия). Измерения дзета-потенциала НЧ проводили в деионизированной воде при 25 °С и pH 5,5 на приборе Zetasizer Nano ZSP (Malvern, Великобритания). Композитные пленки были исследованы при помощи оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT (Zeiss, Германия). Антимикробную активность НЧ ПММА@CuO-Ag исследовали суспензионным методом в отношении микроорганизмов MRSA ATCC 43300 и *E. coli* ATCC 25922. Для исследования активности композита использовали метод капельного заражения образца госпитальным штаммом *C.albicans*, образующего биопленку на поверхности дентальных имплантатов.

По данным ПЭМ наночастицы CuO-Ag представлены частицами неправильной формы и близкой к сферической форме, рисунок 1а. Элементный анализ в режиме картирования

(ПЭМ-ЭДС) показал, что в частицах присутствовали Ag, Cu и O. Данные РФА свидетельствуют о присутствии в образце фаз Ag и оксидов меди Cu₂O, CuO и, рисунок 1 б. Наночастицы CuO-Ag агломерированы, средний размер агломератов по данным седиментационного анализа составил 120 нм. Площадь удельной поверхности НЧ – 10,3±0,6 м²/г. Зета-потенциал наночастиц, измеренный в дистиллированной воде при 25 °С и рН 5,5 составил 41±2 мВ.

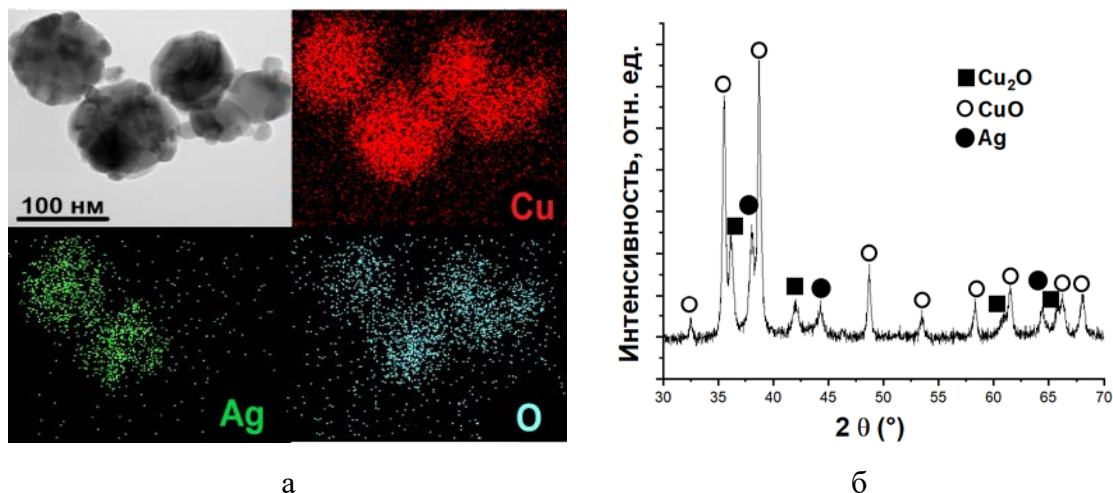
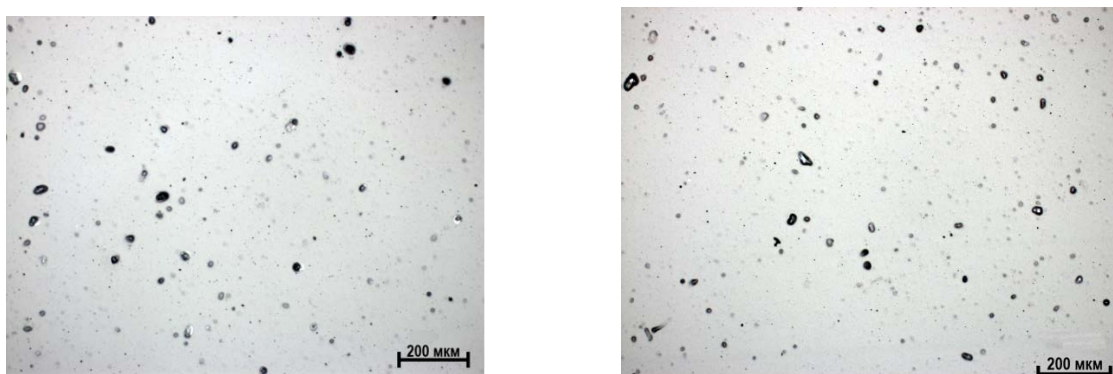


Рисунок 1 – ПЭМ изображение и ЭДС анализ (а) и дифрактограмма (б) наночастиц CuO-Ag

Положительный заряд НЧ будет способствовать их взаимодействию с отрицательно заряженными клетками микроорганизмов [9]. Антибактериальная активность НЧ в отношении исследованных штаммов была оценена по значениям минимальной подавляющей концентрации (МПК). Для MRSA и *E.coli* она составила и 125 мкг/мл 62,5 мкг/мл, соответственно. Данные значения совпадали со значениями МПК для дисперсии серебра с размером НЧ 10 нм (Sigma-Aldrich, США), что свидетельствует о высокой антимикробной активности НЧ.

Полученные НЧ были введены в матрицу ПММА и получены композиты ПММА@CuO-Ag, содержащие гетерофазные наночастицы CuO-Ag в концентрации 0,5 и 1 масс. %. При исследовании пленок композитов при помощи оптической микроскопии установлено, что в образцах встречаются агломераты, рисунок 2, количество агломератов не зависело от содержания НЧ в образцах.

Также были исследованы морфология и свойства композита. Равномерность распределения агломератов наночастиц в ПММА оценивали на основе микрофотографий поверхности пленок. Было установлено, что с увеличением массовой доли наночастиц в композите увеличивались размер и количество агломератов, рисунок 2.



0,5 % масс. НЧ

1 % масс. НЧ

Рисунок 2 – Микрофотографии композита ПММА@CuO-Ag

Исследование антимикробной активности композитов в отношении *C. albicans* показало, что инкубирование микроорганизмов на поверхности образцов, содержащих 0,5 % и 1 % НЧ в течение 24 часов приводило к снижению их количества на 20 % и 34 % соответственно.

Таким образом, в ходе проведенного исследования были получены гетерофазные наночастицы CuO-Ag с высокой антибактериальной активностью, сходной с препаратами на основе серебра. Композит ПММА@CuO-Ag продемонстрировал антимикробную активность в отношении грибов *C.albicans*. Полученные данные подтверждают потенциал использования полученных композитов для биомедицинских приложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Makvandi P. et al. Metal-based nanomaterials in biomedical applications: antimicrobial activity and cytotoxicity aspects // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30, №. 22. – P. 1910021.
2. Petrochenko P. E. et al. Nanosilver-PMMA composite coating optimized to provide robust antibacterial efficacy while minimizing human bone marrow stromal cell toxicity // *Toxicology In Vitro*. – 2017. – Vol. 44. – P. 248-255.
3. Juan Carlos F. A. et al. Antimicrobial poly (methyl methacrylate) with silver nanoparticles for dentistry: A systematic review // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, №. 11. – P. 4007.
4. De Mori A. et al. Antibacterial PMMA composite cements with tunable thermal and mechanical properties // *ACS omega*. – 2019. – Vol. 4, №. 22. – P. 19664-19675.
5. Komang-Agung I. S. et al. Effect of polymethylmethacrylate-hydroxyapatite composites on callus formation and compressive strength in goat vertebral body // *Malaysian orthopaedic journal*. – 2018. – Vol. 12, №. 3. – P. 6.
6. Tang S. et al. Effects of silver nanoparticle/graphene oxide composite on the properties of polymethyl methacrylate base material in vitro // *Materials Technology*. – 2023. – Vol. 38, №.1. – P. 2214025.
7. Naji S. A. et al. Evaluation of antimicrobial properties of conventional poly (methyl methacrylate) denture base resin materials containing hydrothermally synthesised anatase TiO₂ nanotubes against cariogenic bacteria and candida albicans // *Iranian journal of pharmaceutical research: IJPR*. – 2018. – Vol. 17, №. Suppl2. – P. 161.
8. Lozhkomoev A. S. et al. Design of antimicrobial composite nanoparticles Zn_xMe (100-x)/O by electrical explosion of two wires in the oxygen-containing atmosphere // *Materials & Design*. – 2019. – Vol. 183. – P. 108099.
9. Kuyukina M. S. et al. Exposure to metal nanoparticles changes zeta potentials of *Rhodococcus* cells // *Heliyon*. – 2022. – Vol. 8, №. 11.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ Al_2O_3 ПОКРЫТИЙ
НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА**

Р.Ф. ГАЛЛЯМОВА^{1,2}, С.И.ВАЛИЕВА², Ф.Ф. МУСИН¹

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН

² Уфимский университет науки и технологий

E-mail: rida_gallyamova@mail.ru

Композитные материалы зачастую обладают уникальными свойствами и являются одним из основных направлений развития современного материаловедения и машиностроения. Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) широко используются в качестве армирующих элементов в композитных материалах, что обусловлено их малым весом и высокими механическими свойствами. Эффективность композитного материала в первую очередь зависит от свойств на межфазной границе волокно/матрица, поэтому в настоящее время при изготовлении металлматричных композитов не удается добиться высоких свойств материала. Одним из способов повышения свойств, которое обуславливается подавлением химического взаимодействия на межфазной границе, является нанесение защитного слоя на поверхности углеродного волокна [1,2]. Создание на поверхности волокон промежуточного барьерного слоя обеспечит отклонение трещин и предотвратит разрушение волокон. Кроме того, барьерный слой должен быть устойчив к высокотемпературному окислению, так как в окислительной атмосфере углеродные волокна выгорают при температуре до 400 °С [3].

Оксидные покрытия (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др.) широко известны как материалы с высокими механическими, диэлектрическими свойствами, тепловой и химической устойчивостью. В последнее время тонкие пленки из Al_2O_3 широко используются в оптических линзах, оптических волноводах, микроэлектронных устройствах, оптоэлектронных устройствах, а также для изготовления пассивации металлических поверхностей. Для большинства применений высококачественные покрытия из Al_2O_3 получают с использованием различных процессов, таких как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), пиролиз, магнетронное распыление, анодирование, золь-гель и др. [4-6].

Среди данных способов золь-гель метод имеет преимущества такое как простота процесса, возможность точного контроля состава конечного материала. Данный метод хорошо работает для плоских подложек; однако он имеет ряд ограничений, когда речь идет о покрытиях из углеродного волокна. Капиллярная структура волокна приводит к образованию «мостиков» покрытия между волокнами в межволоконном пространстве. Возможным методом, позволяющим снять указанные выше ограничения, может быть метод, сочетающий в себе электрохимическое осаждение и золь-гель технологию из-за различного механизма формирования покрытия.

В связи с этим была поставлена цель работы получение покрытий Al_2O_3 электрохимическим способом из золь-гель растворов на поверхности углеродных волокон.

В качестве материала исследования использовались углеродные волокна на основе ПАН-прекурсора марки УМТ45, диаметр одного филамента составляет 5,5 мкм [7]. Синтез золя проводился согласно патенту Йолдас [8]. В качестве источника оксида алюминия использовался изопропоксид алюминия ($AlC_9H_{21}O_3$). Один моль изопропоксида алюминия растворяли в 100 молях дистиллированной воды, нагретой до температуры 90 °С. Смесь перемешивали в течение 15 минут. Далее добавляли азотную кислоту, концентрация кислоты 0,07 моль на 1 моль изопропоксида алюминия. Полученную смесь перемешивали в течение 24 ч при температуре 90-95 °С до получения полупрозрачного золя. pH раствора составляет 4,8. Аналогично был приготовлен второй золь с добавлением в качестве двойного электрического слоя добавляли KNO_3 . pH раствора составляет 4,5.

Электрохимическое осаждение покрытий из оксида алюминия проводилось с использованием лабораторного источника питания. В качестве анода использовался

Секция 3. Модификация поверхности

графитовый электрод, углеродные волокна выступали в качестве катода. Параметры осаждения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры осаждения покрытия Al_2O_3

Плотность тока, mA/cm^2	Сила тока, mA	Время осаждения, сек	Температура электролита, $^\circ\text{C}$
3.5-24.0	5-20	180	24

Изучалось влияние плотности тока на толщину и структуру покрытий. Микроструктурные исследования поверхности углеродного волокна были изучены до и после нанесения барьерного покрытия.

На рисунке 1 показаны углеродные волокна с покрытием полученные при плотности тока $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

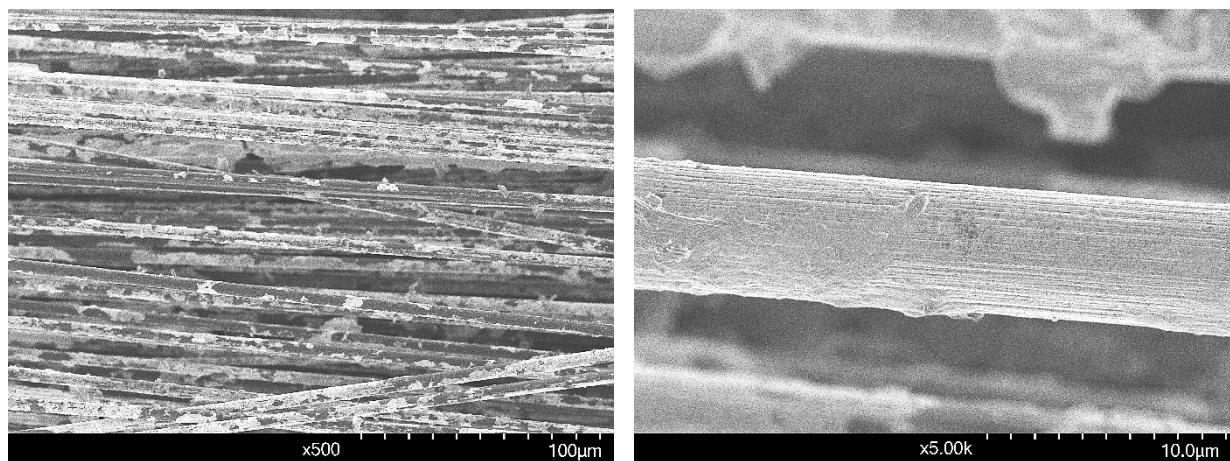


Рисунок 1 - Al_2O_3 покрытие на углеродном волокне при плотности тока $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (электролит с добавлением KNO_3)

Покрытия, полученные без добавления нитрата калия, демонстрируют неравномерное распределение по всей площади углеродного волокна. Местами на поверхности наблюдаются неравномерные наросты покрытия толщиной от 50 до 100 нанометров. Средняя толщина покрытия составляет 130 нм. Увеличение плотности тока способствует возрастанию толщины покрытия. При достижении плотности тока $24 \text{ mA}/\text{cm}^2$ покрытие отслаивается.

Покрытия, полученные с добавлением в золь нитрата калия, сформировались более равномерно, рисунок 2, присутствуют участки без покрытия. Средняя толщина покрытия составляет 140 нм. Покрытие не однородно по толщине волокна, наблюдаются наросты. В данном случае увеличение плотности тока приводит к возрастанию толщины покрытия. Покрытия наносятся на всю поверхность углеродных волокон равномерно. Однако при плотности тока 13 и $24 \text{ mA}/\text{cm}^2$ между волокнами образуются «мостики» покрытия, что приводит к слипанию волокон.

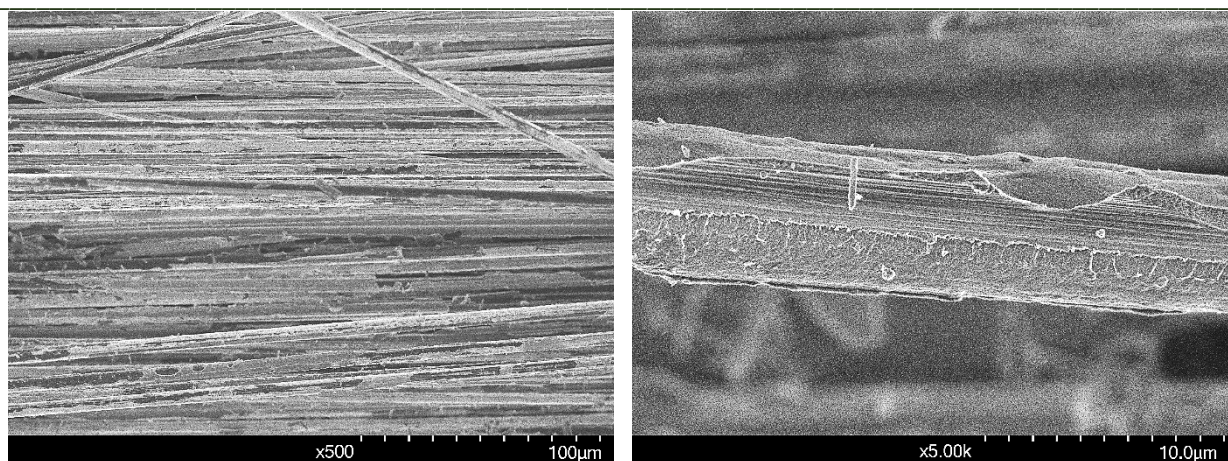


Рисунок 2 – Al_2O_3 покрытие на углеродном волокне при плотности тока 6 mA/cm^2 (электролит без добавления KNO_3)

На поверхности углеродных волокнах было получено Al_2O_3 покрытие методом электрохимического осаждения из золь-гель раствора. Добавление соли способствует получению равномерного и однородного покрытия на углеродных волокнах. Увеличение плотности тока приводит к увеличению толщины покрытия и к его отслаиванию.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского Института химии РАН №122031400260-7 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Список литературы

1. Луц А.Р., Галочкина И.А. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 82 с.
2. Huang Y., Ouyang Q., Zhang D., Zhu J., Li R., Yu H. Carbon Materials Reinforced Aluminum Composites: A Review// Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). – 2014. – V. 27. – P. 775–786.
3. Xia K., Lu C., Yang Y. Preparation of anti-oxidative SiC/SiO_2 coating on carbon fibers from vinyltriethoxysilane by sol-gel method // Applied Surface Science. – 2013. – V.265. – P. 603– 609.
4. Gallyamova R., Dokichev V., Galyautdinov I., Musin F. Oxide aluminum coatings by the sol-gel method on carbon fibers // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V.2467. – P.020053.
5. Vix-Gutesrl C. Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation / C. Vix-Gutesrl, P. Ehrburger. // Carbon. – 1997. – V. 35. – P.1587- 1592.
6. Zeng, Q. Fabrication of Al_2O_3 -coated carbon fiber-reinforced Al-matrix composites /Q. Zeng// J. Appl. Polymer Sci. – 1998. – V. 70. – P. 177-183. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981003)70.
7. ЮМАТЕКС Госкорпорация «РОСАТОМ» [Электронный ресурс]. – URL: <https://umatex.com>.
8. Yoldas B. E., U.S. Patent No. 3,944,658 (16 March 1976).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО СОСТОЯНИЯ ЧАСТИЦ КАРБИДА ХРОМА ПРИ НАНЕСЕНИИ ПЛАЗМЕННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНАСТКУ И ПРЕСС-ФОРМЫ ДЛЯ ЛИТЬЯ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ

М.Г. ГИОРБЕЛИДЗЕ¹, Б.Л. ХАЛИТОВ¹

¹ ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва (Самарский университет)»

E-mail: m.giorbelidze@ssau.ru

Аннотация. Проведен анализ главных проблем при производстве и эксплуатации оснастки для литья сплавов из цветных металлов. Проанализированы основные способы защиты материала оснастки. Выбран плазменный газотермический способ нанесения и материал для получения износостойкого покрытия на рабочей поверхности материала оснастки для литья сплавов из цветных металлов. Проанализированы основные дефекты, возникающие в плазменных износостойких покрытиях и причины их возникновения. Проведено численное моделирование в ANSYS теплового состояния основных размеров порошковых частиц карбида хрома при получении внешнего слоя износостойкого покрытия. На основе результатов численного моделирования найден оптимальный режим, при котором обеспечивается эффективное проплавление материала частиц всех используемых фракций, что позволяет получать покрытия с высокими защитными свойствами.

Ключевые слова: оснастка для литья, сплавы из цветных металлов, плазменное износостойкое покрытие, карбид хрома, порошковый материал, математическое моделирование, нагрев, плавление.

Технологии получения заготовок из цветных металлов разными методами литья получили достаточно широкое распространение на предприятиях различных отраслей. Помимо технологических проблем, связанных с особенностями получения литейных заготовок, весьма актуальной остается проблема снижения экономических издержек и повышения срока службы дорогостоящей оснастки и пресс-форм. Поверхность этих деталей подвергается интенсивным эрозионным и коррозионным воздействием, а также возникновению термоусталостных повреждений вследствие контакта материала оснастки с высокотемпературным расплавом [1-2]. Кроме того, существенный вклад в деградацию свойств поверхности вносят неоднородное распределение температуры в жидком расплаве и неоднородное распределение самого расплава по поверхности оснастки. Данные дефекты имеют тенденцию к накоплению и приводят к снижению качества отливки [1-2]. Эти проблемы решаются различными методами, среди которых можно выделить применение новых материалов для изготовления оснастки, использование термической и химико-термической обработки, а также нанесение специальных защитных покрытий [1].

Одним из наиболее эффективных способов вышеописанных проблем является повышение эксплуатационных характеристик поверхностного слоя формообразующих деталей оснастки и пресс-форм за счет нанесения защитных покрытий. Такие покрытия повышают способность материала сопротивляться возникновению эрозионных и коррозионных повреждений, существенно увеличивая ресурс работы изделий [2]. Защитные покрытия могут быть нанесены различными методами, среди которых особенно можно выделить газотермическую группу методов и различные вакуумные методы [2-6, 8]. Ввиду того, что оснастка для литья и пресс-формы могут быть больших размеров, нанесение покрытий вакуумными методами не всегда представляется возможным из-за ограничений размеров вакуумных камер, а наличие сложных поверхностей, в том числе полостей представляют значительные технологические проблемы для осаждения на них покрытия требуемой толщины и качества, наиболее перспективным в данном случае является плазменным газотермический метод нанесения покрытий [3-7]. С учетом условий эксплуатации оснастки и пресс-формы для литья сплавов из цветных металлов было подобрано двухслойное металлокерамическое покрытие, состоящее из внешнего

износостойкого слоя материала на основе карбида хрома, и связующего металлического подслоя на основе сочетаний никеля, хрома и алюминия. Данный состав покрытия, получаемый плазменным газотермическим методом, при правильно подобранных режимах напыления, способен обеспечить защиту рабочим поверхностям и существенно увеличить срок службы оснастки и пресс-форм для литья.

Проанализированы основные дефекты [3, 7], возникающие в плазменных износостойких покрытиях и причины их возникновения. Установлено, что основная причина возникновения дефектов заключается в существенном разбросе в тепловых параметрах частиц при получении покрытия.

Проведено математическое моделирование в ANSYS теплового состояния частиц порошкового материала карбида хрома при нанесении покрытия плазменным методом. Геометрическая модель представляла собой частицу порошкового материала соответствующего размера. Исходя из того, что форма частицы шарообразная анализировалась четверть шара и решалась осесимметричная задача. При постановке математической модели теплового состояния частиц порошкового материала в плазменном потоке учитываются свойства материала, такие как плотность, теплопроводность, удельная теплоемкость, удельная теплота плавления, температуры солидуса и ликвидуса при плавлении материала. Данные параметры задавались как функции от температуры. Решалась нелинейная задача теплопроводности с учетом фазового перехода – плавления материала. Начальная температура материала частиц принималась равной 23 °С. Остальные граничные условия: коэффициент конвективного теплообмена, температура внешней среды и коэффициент излучения задавались к внешней сферической поверхности частицы в зависимости от времени нахождения частицы в струе плазмы. Продолжительность пребывания частицы в плазме, значения температур и условия теплообмена задавались на основе результатов аналитико-экспериментальных исследований плазменных струй [9-11], проводимых ранее авторами данной работы.

Анализ полученных результатов математического моделирования позволил определить для исследуемых фракций порошкового материала оптимальный режим, при котором обеспечивается эффективное проплавление материала частиц всех используемых фракций, что позволяет получать покрытия с малой пористости и высокой прочностью сцепления с поверхностью оснастки и пресс-формы для литья сплавов из цветных металлов.

Список литературы

1. Котельников Д.В., Якубович Е.А. Анализ причин преждевременного выхода из строя формообразующих деталей пресс-форм литья под давлением алюминиевых сплавов // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – № 5(26). – С. 68-75.
2. Гиорбелидзе М.Г., Халитов Б.Л. Повышение износостойкости материала оснастки и пресс-форм для литья цветных сплавов путем нанесения вакуумного ионно-плазменного покрытия // Сборник тезисов XLVII академических чтений по космонавтике, посвященных памяти академика С.П. Королёва и других выдающихся отечественных ученых-пионеров освоения космического пространства. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2023. – Том 3. – С. 361-363.
3. Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А. Плазменные покрытия: свойства и применение. – Томск: ТПУ, 2011. – 136 с.
4. Барвинок, В. А. Плазма в технологии, надежность, ресурс. – Москва: Наука и технологии, 2005. – 456 с.
5. Барвинок В.А, Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. – М.: Машиностроение, 1999. – 309 с.

6. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G. Ion-plasma coatings performance properties improvement obtained by arc deposition. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 1118, 2021, article number 012005.
7. Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г., Докукина И.А., Суркова Н.В. Математическое моделирование остаточных напряжений в плазменных покрытиях с учетом процесса наращивания слоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. – 2020. – Т22, №6. – С. 14-20.
8. Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г. Основные проблемы математического моделирования плазменных технологий высоких энергий // Труды XII Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019 – С. 225-227.
9. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G. Mathematical modelling of heating features of a cylindrical surface under plasma deposition. Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1745, 2021, article number 012075.
10. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G. Development of mathematical model of disperse particle motion in the plasma flow in the field of boundary layer during plasma spraying. Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1096(1), 2018, article number 012190.
11. Свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ №2021610741. Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г. Расчет угла падения малоразмерных частиц на неподвижную поверхность с учетом наличия сжатого слоя. Заявитель и правообладатель: ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва. Заявка №2020667804; заявлено 28.12.2020, дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 19.01.2021.

THE FRICTION COEFFICIENT OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) FILMS AFTER THE PLASMA TREATMENT

I.E. GOLINSKIY, E.O. FILIPPOVA
Tomsk Polytechnic University
E-mail: ieg7@tpu.ru

Poly(ϵ -caprolactone) is a biocompatible and bioresorbable synthetic polymer that has been extensively studied and applied in implants for ophthalmic controlled drug delivery. Poly(caprolactone)s have found extensive use in drug delivery applications due to their attractive properties such as biocompatibility and biodegradability. Significant efforts have been made in recent years to develop stimuli-responsive systems using these polymers [1]. Through the functionalization of ϵ -caprolactone monomers, different stimuli-responsive properties can be instilled to the resulting polymers. Poly(caprolactone)s are usually formed through the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone monomers, which can be accomplished through different mechanisms such as anionic, cationic, or coordination-insertion [2].

The implanted poly(ϵ -caprolactone) material must withstand the mechanical effects of surgical instruments, and therefore it is useful to know about the tribological characteristics of the polymer implants.

The purpose of this work is to study the coefficient of friction of poly(ϵ -caprolactone) films after the exposure to low-temperature atmospheric plasma.

Initial film samples of poly(ϵ -caprolactone) were obtained from a 1% solution of poly(ϵ -caprolactone) with a molecular weight of $M_w = 80,000$ g/mol (Sigma-Aldrich, England). The each side of material was treated with low-temperature atmospheric pressure plasma (the treatment time was 30 s). Friction and wear studies were carried out using the finger-disk scheme under dry sliding

friction conditions on a TRIBO technik machine (France) while varying the test duration (0,13-0,5m) and sliding speed (in the range (1.5–5) mm/s). A counterbody was a ceramic ball (diameter = 6 mm).

The range of the coefficient of friction of initial films was 0.127-0.394 (1.5 mm/s), 0.124–0.329 (3 mm/s), 0.126–0.37 (5 mm/s) (fig. 1, 2).

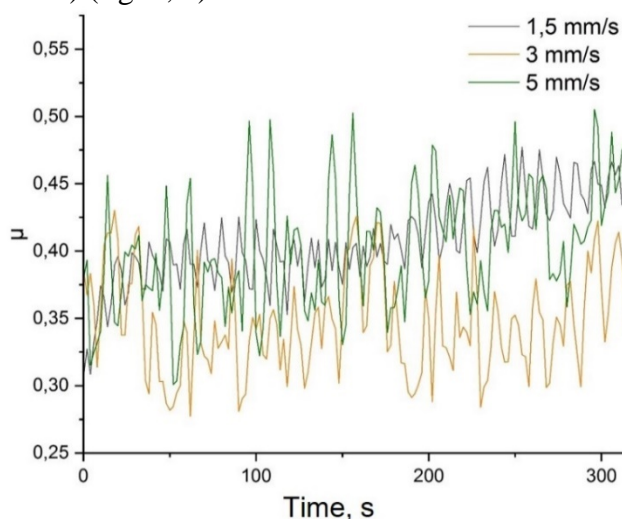


Figure 1 – The friction coefficient of initial films at sliding speed:
1 – 1.5 mm/s, 2 – 3 mm/s, 3 – 5 mm/s.

The range of the coefficient of friction of films after the plasma treatment was 0.125-0.244 (1.5 mm/s), 0.125–0.491 (3 mm/s), 0.125–0.399 (5 mm/s) (fig. 2, 3).

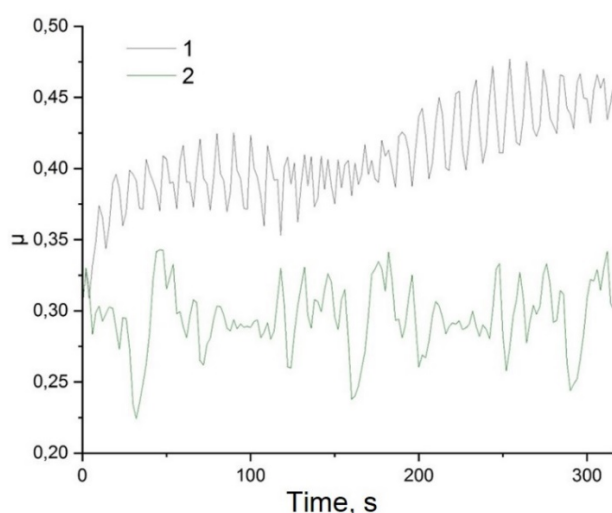


Figure 2 – The friction coefficient of the initial film (1) and the film after the plasma (2) at the sliding speed of 1.5 mm/s.

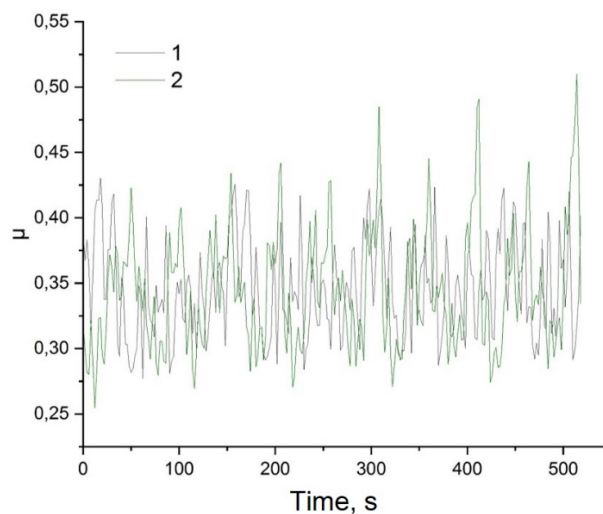


Figure 3 – The friction coefficient of the initial film (1) and the film after the plasma (2) at the sliding speed of 3 mm/s.

An increase in the speed and duration of the sliding test did not change of the friction coefficient of the initial samples and films after exposure to the plasma.

References

1. Endres H.-J., Siebert-Raths A. Performance Profile of Biopolymers Compared to Conventional Plastics // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – Vol. 10. – P. 317–353.
2. Miller K., Hsu J.E., Soslowsky L.J. Materials in Tendon and Ligament Repair // Comprehensive Biomaterials. – 2011. – Vol. 6. – P. 257–279.

ФОРМИРОВАНИЕ ПУЧКОВ ИОНОВ ХРОМА СУБМИЛЛИСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ С ВЫСОКОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ МОЩНОСТИ

А.В. ГУРУЛЕВ, А.И. РЯБЧИКОВ

Томский политехнический университет

E-mail: avg72@tpu.ru

Ионная имплантация обладает уникальными свойствами и способна к контролируемому изменению элементного, фазового составов, а также микроструктуры поверхности материала. Метод, основанный на синергии высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка на поверхность направлен на создание глубоких ионно-модифицированных слоев [1]. Использование импульсных и импульсно-периодических пучков ионов металлов и газов субмиллисекундной длительности с высокой импульсной плотностью мощности является ключом для реализации данного метода. В работе представлены результаты экспериментальных исследований по формированию импульсно периодических высокоинтенсивных пучков ионов хрома из плазмы вакуумной дуги.

В настоящее время циркониевый сплав, содержащий 1% ниобия (Zr-1%Nb) является основным материалом для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) водо-водяных реакторов. Хром способен защитить ТВЭЛы от высокотемпературного окисления. Синергия высокоинтенсивной имплантации пучков ионов хрома высокой плотности мощности субмиллисекундной длительности с одновременным энергетическим воздействием на поверхность ионного пучка предполагает формирование глубокого ионно-легированного слоя за счет радиационно-стимулированной диффузии, эффектов энергетического воздействия на поверхность и сохранения микроструктуры материала мишени за пределами ионно-легированного слоя. В работе представлены данные по влиянию энергетического воздействия пучка ионов хрома на микротвердость и износостойкость поверхности.

Исследования осуществлялись на комплексной установке для ионно-лучевой и ионно-плазменной обработки материалов. В качестве генератора плазмы, использовался вакуумно-дуговой генератор плазмы ионно-плазменного источника «Радуга-5». Экстракция ионов со свободной плазменной границы и их баллистическая фокусировка осуществлялась с помощью заземленного сеточного электрода с радиусом части сферы 130 мм, размером ячейки $1,2 \times 1,1$ мм² и прозрачностью 60%. Пространство дрейфа пучка при баллистической фокусировке ограничено цилиндром радиусом 100 мм и длиной 175 мм.

Исследования проводились при токе непрерывного дугового разряда 170 А. Для формирования ускоряющих потенциалов использовались два генератора импульсов. Высокочастотный генератор с частотой 1 кГц с длительностью импульса 100 мкс, использовался формирования потенциалов положительной полярности с амплитудой в диапазоне от 100 до 1800 В. Высоковольтный генератор импульсов обеспечивал потенциалы смещения амплитудой от 5 до 35 кВ, длительностью 450 мкс. В целях исключения перегрева коллектора в условиях баллистической фокусировки пучка частота импульсов ускоряющего напряжения не превышала 2 имп./с. В целях повышения точности измерений осциллограммы тока усреднялись с помощью математического аппарата осциллографа LeCroy. В случае высокочастотного генератора усреднение осуществлялось по 1024 импульсам. При высоких амплитудах потенциалов смещения в целях исключения перегрева мишени усреднение осуществлялось по 16 импульсам.

Воздействие баллистически фокусируемого пучка на мишень сопровождается ионно-электронной эмиссией. Ионно-электронная эмиссия играет важную роль в процессах нейтрализации пространственного заряда ионного пучка. При ускоряющих напряжениях в диапазоне до 2 кВ, как показано в работах [2, 3], уход электронов плазмы в ускоряющий зазор через ячейки сетки приводит к формированию виртуального анода и срыву транспортировки баллистически фокусированного пучка на мишень. Ионно-электронная эмиссия с мишени при

малых энергиях ионов не обеспечивает компенсацию потери плазменных электронов. В данных экспериментах при формировании пучка ионов хрома энергия ионов с учетом среднего зарядового состава плазмы варьируется от 10 до 70 кэВ. Многократный рост энергии ионов должен способствовать увеличению ионно-электронной эмиссии и улучшению стабильности транспортировки баллистически сфокусированного ионного пучка при больших длительностях импульса. Определение ионно-электронной эмиссии важно и для правильной оценки плотности мощности ионного пучка, поскольку измеряемый коллектором ток складывается из тока ионов и тока ионно-электронной эмиссии.

Для измерения амплитуды ионного тока во всем диапазоне ускоряющих напряжений от 100 В до 35 кВ использовался сплошной коллектор диаметром 277 мм. Диаметр анода дугового испарителя был равен 178 мм. Таким образом, сплошной коллектор полностью перекрывал поток плазмы, выходящий из дугового испарителя.

Результаты исследования изменения тока на сплошной коллектор в зависимости от амплитуды ускоряющего напряжения при токе дугового разряда 170 А представлены на рисунке 1.

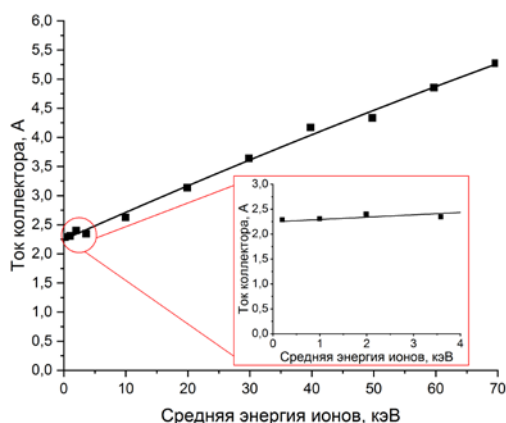


Рисунок 1 - Полный ток на сплошном коллекторе в зависимости от ускоряющего напряжения, при токе вакуумно-дугового разряда 170 А.

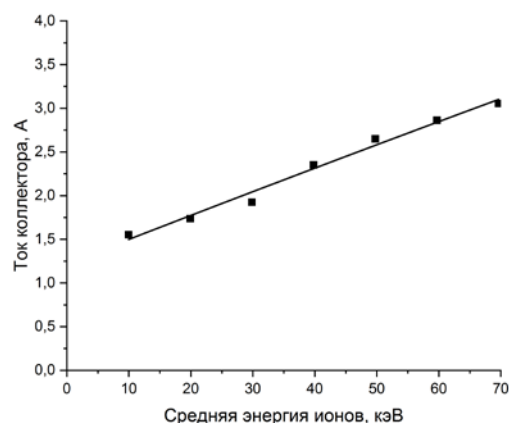


Рисунок 2 – Зависимость тока на коллектор от средней энергии ионов при баллистической фокусировке ионного пучка формируемого из плазмы вакуумной дуги при токе разряда 170 А.

При малых потенциалах смещения, когда отсутствует ионно-электронная эмиссия, коллектором измеряется ионный ток насыщения из плазмы вакуумной дуги. В диапазоне напряжений от 100 В до 1800 В он был равен около 2,25 А. Увеличение амплитуды ускоряющего напряжения в диапазоне от 5 до 35 кВ приводит к росту энергии ионов в пучке от 10 до 70 кэВ и как видно из рисунка 1 регистрируемый на коллекторе ток при этом существенно возрастает. Увеличение тока на коллектор обусловлено ионно-электронной эмиссией. При токе дугового разряда 170 А, как следует из рисунка 1, максимальный коэффициент ионно-электронной эмиссии при энергии ионов 70 кэВ равен примерно 1,33.

Результаты измерения динамики изменения тока на коллектор в условиях баллистической фокусировки пучка ионов хрома представлены на рисунке 2. Наличие сеточного электрода при малых потенциалах смещения в диапазоне нескольких сотен вольт приводило к формированию слоя разделения заряда шириной сравнимой с размерами ячеек сетки. Это исключало возможность эффективного формирования и транспортировки баллистически фокусируемого пучка до коллектора. Поэтому измерения тока на коллектор проводились при изменении ускоряющего напряжения в диапазоне от 5 до 35 кВ, что обеспечивало изменение энергии ионов от 10 до 70 кэВ. Как и в случае сплошного коллектора, увеличение энергии

ионов приводит примерно пропорциональному увеличению тока. Сравнение данных рисунка 2 и рисунка 1 позволяет сделать вывод, что при увеличении плотности ионного тока на несколько порядков в результате баллистической фокусировки, коэффициент ионно-электронной эмиссии с коллектора не изменился. Важно отметить, что с одной стороны наличие ионно-электронной эмиссии может повлиять на точность измерения тока пучка ионов при больших ускоряющих напряжениях. Но с другой стороны, ионно-электронная эмиссия обеспечивает стабильное формирование и транспортировку пучков ионов хрома при больших длительностях импульса. При малых ускоряющих напряжениях, не превышающих нескольких киловольт, экспериментально и численным моделированием наблюдалось формирование виртуального анода с укорочением длительности импульса до 10-15 мкс [4]. Срыв транспортировки пучка был связан с уходом электронов плазмы компенсирующих пространственный заряд ионного пучка ускоряющий зазор за счет проникновения электрического поля в пространство дрейфа через ячейки сетки. В данных экспериментах, при увеличении ускоряющего напряжения за счет возникновения ионно-электронной эмиссии обеспечивается компенсация потерь плазменных электронов и сохраняется условия для эффективной нейтрализации пространственного заряда пучка и его транспортировке в условиях баллистической фокусировки при длительностях импульса 450 мкс. Можно предположить, что это соответствует квазистационарному состоянию и обеспечивает возможность формирования баллистически фокусируемого пучка при любой длительности импульса.

Полученные результаты демонстрируют возможность формирования высокоинтенсивного импульсно-периодического пучка ионов хрома с импульсной плотностью мощности превышающей 100 кВт/см^2 с плотностью энергии в импульсе достигающей 45 Дж/см^2 .

Исследования по модификации сплава Zr1 \%Nb импульсно-периодическим энергетическим воздействием пучка ионов хрома с высокой импульсной плотностью мощности проводились в режиме облучения неподвижной мишени с частотой импульсов до 35 имп./с. Исследовалось как энергетическое воздействие пучка ионов высокой импульсной мощности при временах импульсно-периодического облучения в диапазоне 1-4 минуты, так и синергия высокоинтенсивной имплантации в течение одного часа с одновременным импульсно-периодическим энергетическим воздействием пучка ионов хрома на поверхность мишени. Исследование микротвердости, коэффициента трения и износостойкости показали значительное улучшение микроскопических характеристик поверхности как при энергетическом воздействии пучка на мишень, так и особенно при синергии высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного Фонда (грант РФФ № 22-19-00051). <https://rscf.ru/project/22-19-00051>.

Список литературы

1. Ryabchikov A. I. High-Intensity Implantation With an Ion Beam's Energy Impact on Materials // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2021. – Vol. 49, №. 9. – P. 2529-2534.
2. Ryabchikov A. I., Anan'in P.S., Dektyarev S.V., et al. High intensity metal ion beam generation // Vacuum. – 2017. – Vol. 143. – P. 447-453.
3. Koval T. V., Ryabchikov A. I., Shevelev A.E., et al. Formation of high intensity ion beams with ballistic focusing // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Vol. 927, №. 1. – P. 012082.
4. Ryabchikov A. I., Anan'in P.S., Dektyarev S.V., et al. Plasma-immersion formation of high-intensity ion beams // Technical Physics Letters. – 2017. – Vol. 43. – P. 1051-1053.

**ВЫСОКОИНТЕНСИВНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ТИТАНА В АЛЮМИНИЙ
В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
ПУЧКА НА ПОВЕРХНОСТЬ**

Д.Д. ЗАЙЦЕВ, А. И. ИВАНОВА, А. В. ГУРУЛЕВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: ddz5@tpu.ru

Метод ионной имплантации представляет широкий интерес для модификации элементного состава, микроструктуры и свойств различных материалов [1, 2]. Среди сложностей в реализации метода ионной имплантации выделяется проблема, связанная с ограничением глубины проникновения ионов в твердое тело. Одним из определяющих факторов, влияющих на радиационно-стимулированную диффузию, и как следствие на толщину ионно-модифицированного слоя, считается высокая плотность ионного тока [3]. Однако для достижения залегания примеси на глубинах единицы-десятки мкм необходимо нагревать образец до температур, при которых наблюдается ухудшение микроструктуры всего матричного материала. Для решения данной проблемы был предложен метод, описанный в работе [4], основанный на синергии высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка ионов высокой импульсной мощности на поверхность мишени. При таком подходе приповерхностный слой обрабатываемого изделия будет импульсно нагреваться до температуры, ускоряющей диффузионное проникновение атомов внедряемой примеси на глубины, существенно превышающие проективный пробег ионов. В итоге матрица облучаемой мишени не будет нагреваться до температур, при которых будет иметь место деградация материала во всем объёме.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния синергии высокоинтенсивной имплантации ионов титана и одновременного энергетического воздействия ионного пучка на алюминий. В работе исследовалось несколько различных режимов ионной обработки мишени алюминия. Первоначально изучалось энергетическое воздействие ионного пучка на поверхность при неподвижной мишени и малой частоте импульсов ионного пучка. Затем с целью увеличению частоты следования импульсов образец располагался на вращающемся держателе, что позволило повысить частоту следования импульсов в несколько раз, исключив при этом расплавление мишени из алюминия. Одновременно проводилось численное моделирование энергетического воздействия на поверхность мишени с целью определения требуемых параметров ионного пучка и динамики изменения температурных полей в мишени как при одноимпульсном воздействии, так и импульсно-периодическом, в том числе с паузами за счет вращения держателя мишени.

Исследования проводились на комплексной установке для ионно-лучевой и плазменной обработки материалов, включающей модифицированную версию ионного источника «Радуга 5». Импульсно-периодическое формирование пучка ионов титана длительностью 450 мкс с высокой импульсной плотностью мощности осуществлялось из плазмы непрерывного вакуумного дугового разряда при ускоряющем напряжении в диапазоне от 10 до 35 кВ. Для формирования пучка использовалась баллистическая фокусировка ионов. Сеточный электрод радиусом 130 мм и размерами ячейки сетки 1×1 мм² использовался в качестве экстрактора ионов со свободной границы плазмы непрерывного вакуумного дугового разряда. В центральной области сеточного электрода устанавливался сплошной диск диаметром 40 мм, препятствующий прямому пролету микрочастиц с катода на облучаемую поверхность мишени. Импульсная плотность мощности в пучке с учетом зарядового состава ионов ($\bar{Z} = 2$ [5]) варьировалась в диапазоне от 20 до 140 кВт/см².

Моделирование импульсного и импульсно-периодического нагрева образца осуществлялось в условиях, когда воздействие пучка ионов заменялось нагружением поверхности тепловым потоком, падающим по нормали к поверхности. Численное

моделирование динамики изменения температурных полей проводилось для образца, изготовленного из алюминия, толщиной 3,2 мм и площадью 4 см² с использованием модели, описанной в работе [6]. Динамика изменения температуры поверхности исследовалась при одноимпульсном воздействии на алюминиевую мишень пучка ионов титана длительностью 450 мкс со средней энергией ионов 40 кэВ при плотности ионного тока 1 А/см². Для упрощения задачи был выполнен переход от трехмерной к двумерной модели. Для подтверждения справедливости такого допущения было проведено сравнение численных решений соответствующих геометрий. Данные расчетов представлены на рисунке 1(а).

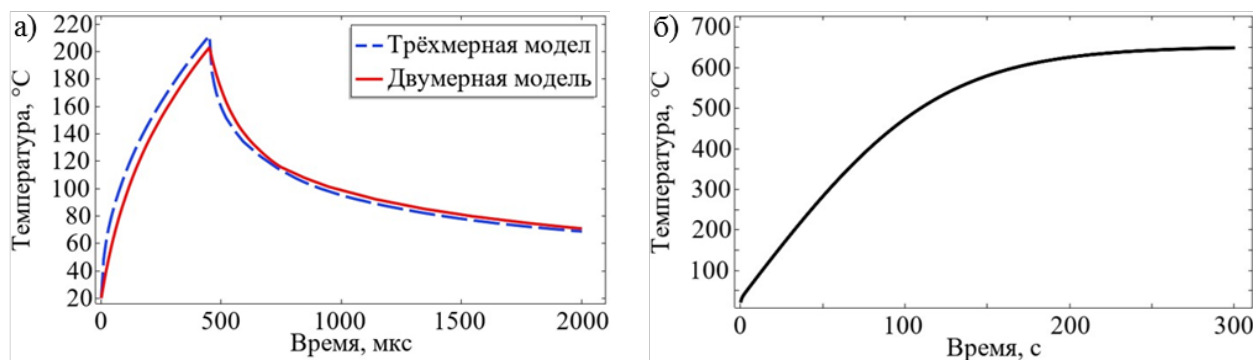


Рисунок 1 – Результаты численных расчетов:

- а) сравнение двумерной и трехмерной моделей динамики изменения температурных полей при одноимпульсном воздействии высокоинтенсивного пучка ионов титана на алюминий;
- б) динамика изменения температуры мишени по оси пучка при импульсно-периодическом облучении с частотой 1 имп./с

Из рисунка 1(а) видно, что численное моделирование динамики изменения температурных полей мишени в случае 2D и 3D моделей показывает близкие по значению результаты нагрева. Это означает, что для длительного нестационарного моделирования может быть использована 2D-модель.

На рисунке 1(б) приведено распределение температурных полей с учетом нелинейного изменения теплоемкости и коэффициента теплопроводности облучаемого алюминия в течение 300 с при импульсной плотности мощности до $4 \cdot 10^8$ Вт/м² и частоте 1 имп./с. Как видно из рисунка 1(б), максимальная средняя температура в центре облучаемой мишени достигает температуры плавления алюминия (660 °С). Очевидно, что при импульсном нагреве в течение данного времени облучения будет наблюдаться расплав мишени. Как следует из данных рисунка 1(а) однократное воздействие пучка на поверхность алюминия обеспечивает импульсное увеличение температуры поверхности примерно на 200 °С. Принимая во внимание данные рисунка 1(б), можно сказать, что для облучения алюминия без расплавления поверхности мишени с импульсной плотностью мощности пучка ионов титана $4 \cdot 10^8$ Вт/м² длительность облучения не должна превышать 90 с.

Экспериментальные исследования энергетического воздействия пучка ионов титана на неподвижную алюминиевую мишень проводились при частоте импульсов ускоряющего напряжения в диапазоне от 1 до 3 имп./с. Экспериментально измеренная с помощью импульсного пирометра динамика изменения температуры поверхности представлена на рисунке 2. Видно, что предварительное импульсно-периодическое облучение образца привело к его прогреву до температуры около 350 °С. Однократное импульсное воздействие обеспечивает увеличение температуры поверхности примерно на 190 °С. Полученные данные достаточно хорошо коррелируют с результатами численного моделирования, представленными на рисунке 1(а).

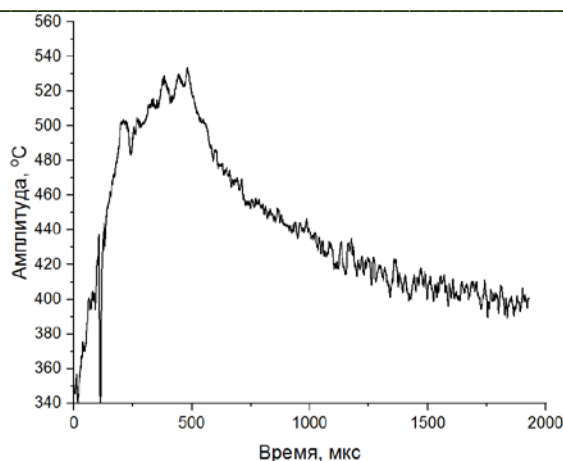


Рисунок 2 – Изменение температуры поверхности при одноимпульсном облучении пучком ионов титана алюминия

В экспериментах было обнаружено, что при малых частотах импульса ионного пучка длительной имплантации ионов препятствует осаждение плазмы титана на облучаемую область образца. Однако наличие температуры у ионов и электронов вакуумно-дуговой плазмы приводит к расширению плазменного потока в пространстве дрейфа ионного пучка и имеет место осаждение покрытия на мишень за счет этого эффекта. При частоте импульсов до 3 имп./с осаждаемое между импульсами ионного пучка покрытие не распыляется. С другой стороны, и повысить частоту импульсов в условиях неподвижной мишени невозможно из-за резкого увеличения температур поверхности и расплавления мишени. Решение данной проблемы было найдено за счет использования вращающегося вокруг своей оси держателя образцов. При высокой частоте импульсов до 35 имп./с осаждаемое между импульсами покрытие распыляется ионным пучком и, таким образом, достигается высокоинтенсивная имплантация ионов в течение длительного времени облучения.

В докладе представлены результаты изменения микротвердости и износостойкости алюминиевых образцов как после короткого импульсно-периодического энергетического воздействия на поверхность, так и при синергии высокоинтенсивной имплантации ионов титана в алюминий с одновременным импульсно-периодическим энергетическим воздействием пучка на поверхность.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10061, <https://rscf.ru/project/22-79-10061/>

Список литературы

1. Диденко А.Н., Лигачёв А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. Москва: Энергоатомиздат, 1987. –184 с.
2. Ryabchikov A.I. Ananin P.S., Dektyarev S.V., et al. High intensity metal ion beam generation // Vacuum. – 2017. – Vol. 143. – P. 447–453.
3. Wei R. Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications //Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 83, №. 1– 3. – P. 218-227.
4. Ryabchikov A.I. High-Intensity Implantation With an Ion Beam’s Energy Impact on Materials // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2021. – Vol. 49, №. 9. – P. 2529-2534.
5. Brown I. G. (ed.). The physics and technology of ion sources. – John Wiley & Sons, 2004. – 396.
6. Иванова А.И., Сивин Д.О., Корнева О.С. и др. Моделирование температурных полей в мишенях при совмещении импульсно-периодической высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетическом воздействии на поверхность // Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. – 2022. – P. 820–825.

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОГО ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА ПЛАЗМЫ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Н.К. ГАЛЬЧЕНКО¹, К.А. КОЛЕСНИКОВА²

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Томский политехнический университет

E-mail: galchenko_nikon04@mail.ru

Известно, что металлокерамические покрытия, в том числе оксидные, при высоких температурах обладают рядом специфических свойств, позволяющих использовать их для надёжной защиты жаропрочных материалов. Недостатки металлокерамических покрытий - хрупкость и неудовлетворительная адгезия, могут быть устранены как благодаря использованию передовых технологий нанесения покрытий (нанесение высокоэнтальпийных покрытий), так и внешним энергетическими воздействиями на структуру, в том числе, используя электронно-лучевое оплавление поверхностных слоев покрытия.

Одним из наиболее эффективных путей повышения адгезионной прочности плазменных покрытий является использование в качестве одного из исходного компонента смеси высокоэнтальпийных материалов, например, нитридов или гидридов металлов, что позволяет получать износостойкие, жаропрочные покрытия без увеличения мощности плазмотрона [1, 2].

В настоящей работе для нанесения покрытий использовали нитридо-плазменную технологию, основанную на использовании эффекта выделения тепловой энергии при рекомбинации атомов азота в молекулу на внешней и внутренней поверхностях твёрдых частиц в процессе разложения компонента смеси - нитридов металлов. При этом в плазменной струе происходит дополнительное выделение тепла химической реакции между компонентами смеси, что приводит к увеличению теплосодержания двухфазного плазменного

потока по реакции: $Me_m N_n + Me_m O_n \rightarrow mMe + Me_m O_n + \frac{n}{2} N_2 \uparrow$,

где $Me_m N_n$, - нитрид металлов VI-VIII гр.; $Me_m O_n$, - оксид металла; Me- металл.

Учитывая возможности плазменного метода и высокие физико-механические свойства оксидов, на основе которых в работе создавались покрытия, представлялось актуальным проведение исследований фазообразования, структуры и свойств плазменных покрытий в зависимости от концентрационного соотношения исходных компонентов и технологических параметров оплавления электронным лучом в вакуумной электронно-лучевой установке.

Материалы и методы исследования

Для нанесения покрытия системы $Al_2O_3 - W_2N$ использовали механическую смесь порошков с разным концентрационным соотношением исходных компонентов дисперсностью менее 40 мкм, которую гранулировали гидростатическим прессованием с последующим дроблением и выделением фракции 65-100 мкм. (получали и исследовали покрытия, содержащие 5, 10, 15, 30, и 45 мас.% W_2N).

Напыление покрытий осуществляли на плазмотроне ПП-25. Ввод порошка осуществлялся под срез сопла плазмотрона. Режимы напыления: $U=40$ В, $I=400$ А; плазмообразующий газ – смесь аргона с 10% азота; транспортирующий газ - аргон; расход плазмообразующего газа – 2 м³/ч; расход порошка – 60 г/мин; дистанция напыления – 100-120 мм. Для нанесения покрытия использовали смесь порошков системы $Al_2O_3-W_2N$. Покрытия наносили на подложки из меди с промежуточным подслоем из сплава Н85Ю15.

Структуру покрытий исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-9. Микротвёрдость измеряли на приборе ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) при нагрузке 20 г. Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-4 в характеристическом излучении CoK_{α} . Химический состав структурных составляющих покрытий проводили на установке “КАМЕВАХ-МИКРОБЕАМ” с локальностью

анализа 1 мкм². Точность количественного определения составляла ±1,0% [24]. Абразивный износ покрытий проводили в соответствии с ГОСТ 23.208-79. Испытание покрытий на адгезионную прочность проводили методом царапания на границе раздела между покрытием и подложкой на приборе Micro Scratch Tester полусферным алмазным индентором (R = 20 мкм) со скоростью перемещения 3,912 мм/мин при изменяющейся во времени нагрузке от 0 до 7 Н, длина рабочего хода составляла 4 мм.

Обсуждение результатов

Результаты исследований показали, что с повышением концентрации W₂N в исходной смеси однородность и плотность структур напылённых покрытий повышаются за счёт увеличения доли металлической составляющей в связи с диссоциации нитридов в плазменной струе. Важную роль в фазо-структурообразовании играет подслоя из никель-алюминиевого сплава H85Ю15, предварительно нанесенный на медную подложку. На рисунке 1 показано типичное распределение легирующих элементов по глубине слоя напыленного покрытия состава Al₂O₃ – 30 мас.% W₂N, полученное методом МРСА в характеристическом излучении. На рисунке 2 представлены металлографические снимки микроструктур покрытий того же состава в напыленном (а) и дополнительно оплавленном электронным лучом состоянии (б).

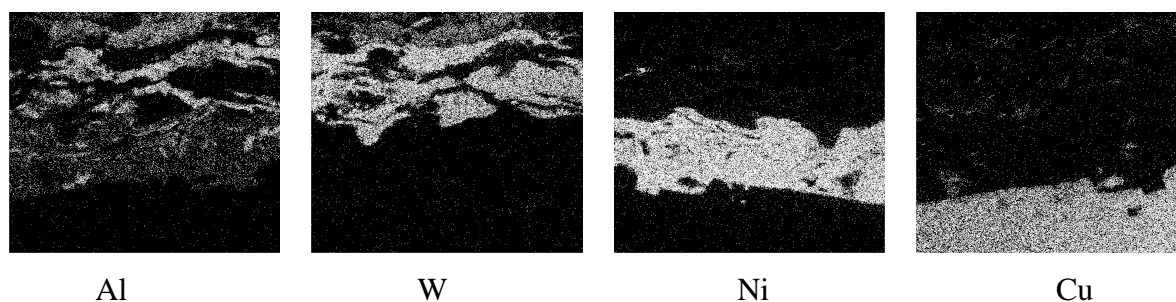


Рисунок 1 - Микроструктура покрытия Al₂O₃ - 30 мас.% W₂N без оплавления в характеристическом излучении (×800)

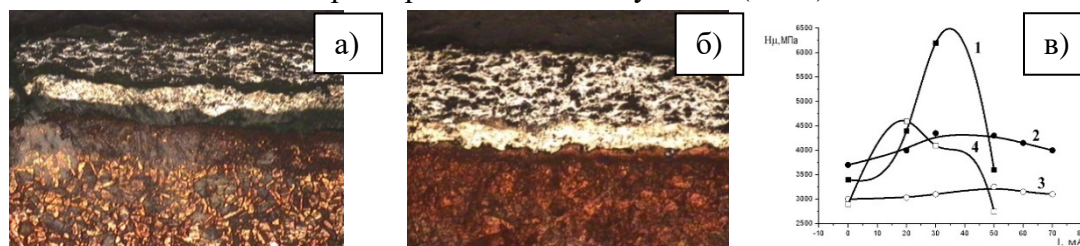


Рисунок 2 - Микроструктура покрытий Al₂O₃-30 мас.%W₂N (подслой H85Ю15): а – без оплавления; б – оплавление электронным лучом (I=24 мА) (×100); в – микротвёрдость покрытий в зависимости от состава и режимов оплавления электронным пучком:

1-Al₂O₃-5% мас.W₂N; 2 - Al₂O₃- 10 % мас.W₂N; 3- Al₂O₃-20% мас.W₂N;
4- Al₂O₃-30% мас.W₂N

Из рисунков видно, что после электронно-лучевого оплавления, рисунок 2 б, структура покрытий стала более однородная, размер пор уменьшился, а толщина самого покрытия увеличилась, примерно, в два раза.

Металлографический анализ покрытий показал, что у покрытий с минимальным содержанием нитрида вольфрама (5 мас.%) сформирована слоистая структура с большим количеством пор и микротрещин. С увеличением доли нитридной составляющей до 10-45 мас.% структура покрытий приобретает смешанный характер: слоистые участки чередуются с более однородными, подобными литым структурам. Причем с повышением доли нитридов дефектность структур снижается, как в напыленном, так и в дополнительно оплавленном электронным лучом состоянии.

Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что после плазменного напыления в структуре всех покрытий системы $Al_2O_3 - W_2N$ основными фазами являются W и $\alpha-Al_2O_3$. Из полученных дифрактограмм видно, что повышается степень обогащения оплавленных слоев атомами никеля и алюминия из подслоя Н85Ю15, что выражается в дополнительном появлении на дифрактограммах линий, соответствующих фазе Ni_3Al , интенсивность которых возрастает с ростом тепловложения (I , мА). Этому способствует увеличение количества жидкой фазы, в присутствии которой происходит интенсивное перемешивание элементов подслоя из сплава Н85Ю15 и самого покрытия. Также отмечено появление в оплавленных образцах, содержащих 30-45 мас. % W_2N следов фазы WAl_{12} .

На рисунке 2 в представлены результаты измерения микротвердости плазменных покрытий системы $Al_2O_3-W_2N$ с разным содержанием W_2N после напыления и дополнительного оплавления при разных значениях тока луча (I). Установлено, что максимальной твердостью обладает покрытие с 5%мас. W_2N после оплавления при $I = 26-30$ мА, когда не происходит проплавления подложки, но значительно снижается дефектность структуры оплавленного слоя. Интервал значений микротвердости составляет 3750-6200 МПа, что, очевидно, обусловлено высоким содержанием упрочняющей фазы Al_2O_3 в исходном составе напыляемого порошка (95 мас. %). Исследования показали, что оплавление при токах луча свыше 30 мА сопровождалось интенсивным порообразованием, растрескиванием и снижением микротвердости покрытий (рисунок 2в, кривая 1). Эксперимент показал, что изменение значений тока луча в пределах от 22 до 65 мА слабо влияет на твердость оплавленных покрытий, содержащих 10 и 20 мас. % W_2N . При этом наблюдается сужение интервала микротвердости и смещение максимума распределения в сторону меньших значений, рисунок 2 в, кривые 2, 3.

У покрытий состава Al_2O_3-30 мас.% W_2N (кривая 1) максимум твердости ($H_{\mu} = 4,5$ ГПа) был достигнут после оплавления при $I = 24$ мА. Сравнительный анализ микроструктур показал, что у покрытия сформировалась наиболее совершенная литая структура без видимых пор и макродефектов как в самом покрытии, так и на границе раздела с медной подложкой. Экспериментально установлено, что этот же состав покрытия показал наибольшую адгезионную прочность ($\sigma_{адг} = 159,23$ кг/мм²) по сравнению с покрытием Al_2O_3-5 мас.% W_2N ($\sigma_{адг} = 100$ кг/мм²) и покрытием Al_2O_3-45 мас.% W_2N ($\sigma_{адг} = 65$ кг/мм²).

Заключение

Представленные в работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что вопрос выбора состава подслоя и способа подготовки смеси терморреагирующих порошков для газотермического нанесения покрытий, является принципиальным, поскольку существенно влияют на состав, плотность формируемых покрытий системы $Al_2O_3-W_2N$. Полученные результаты с использованием высокоэнтальпийных исходных материалов для напыления показывают целесообразность продолжения исследований в данном направлении с целью создания новых высокотемпературных материалов со специальными физическими и технологическими свойствами - огнеупорными, жаропрочными, жаростойкими, коррозионностойкими и др. для обеспечения различных областей техники высоких температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Патент №2200208 Способ нанесения плазменного покрытия, 2001. Самсонов В.П., Панин В.Е., Заборовский В.М., Белюк С.И., Гальченко Н.К.
2. Порошковая металлургия и напыленные покрытия // Под ред. Мятин Б.С. М.-«Металлургия», 1987-792 с.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КРОВЕНОСНЫХ СОСУДОВ TISiN ПОКРЫТИЯМИ МЕТОДОМ ДУАЛЬНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.А. ЛАУШКИНА, Д.В. СИДЕЛЁВ, Е.Н. БОЛЬБАСОВ

Томский политехнический университет

E-mail: aal76@tpu.ru

В настоящее время сердечно-сосудистые заболевания, в частности атеросклероз артерий, приводящие к таким патологиям как инсульт [1], инфаркт миокарда [2], ишемическая болезнь сердца [3], является одной из наиболее распространенной причиной смерти населения во всём мире. Хирургическое восстановление кровотока в поврежденном сосуде путем замены пораженного участка на искусственный сосуд позволяет восстановить кровоток, предотвратив смерть пациента или снизить последствия патологий, вернуть “качество” жизни.

Одной из основных проблем искусственных кровеносных сосудов является низкая скорость эндотелизации сосуда. Эндотелиальный слой обеспечивает интерфейс между кровью и окружающими тканями. Одним из эффективных способов активизации процесса эндотелизации искусственного сосуда является создание условий для заселения графта *in vivo* за счет процессов автопосева эндотелиальных клеток.

Известно, что тонкие покрытия нитрида титана (TiN), сформированные методом магнетронного распыления, позволяют улучшить адгезию и пролиферацию клеток на модифицированной поверхности металлических сосудистых стентов [4]. Допирование TiN покрытий кремнием (Si) позволяет увеличить износостойкость и стойкость к воздействию различных агрессивных сред [5], повысить гемосовместимость [6], стимулировать пролиферацию и распространение эндотелиальных клеток. Кроме того, морфология эндотелиальных клеток была улучшена после NH₃-обработки, что проявляется в усиленном распространении клеток наряду с более удлиненными формами клеток. Подобного рода эффекты можно объяснить включениями функциональных NH₂-групп, которые вызывают увеличение гидрофильности полимерных нетканых материалов, что впоследствии приводит к улучшению жизнеспособности клеток [7]. Поэтому для повышения функциональных свойств полимерных материалов помимо азота в камеру можно напускать смесь азота и водорода. Данное решение может быть выгодно тем, что в процессе осаждения TiSiN пленок возможно формирование NH₂-групп в их составе.

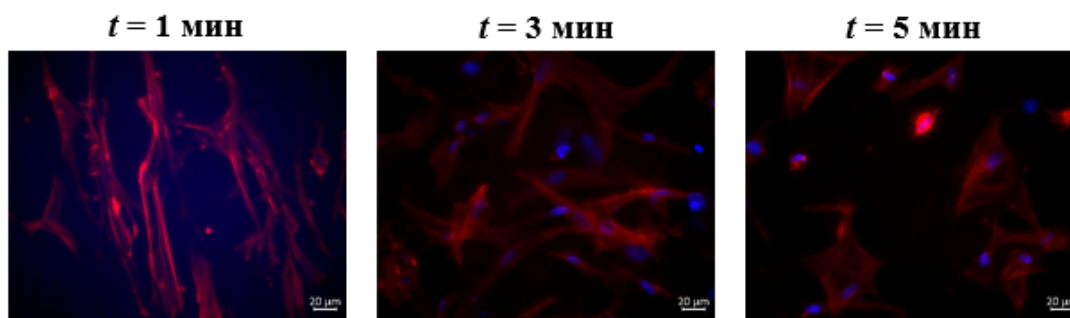
В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы стало изучение влияния времени обработки и содержания водорода в камере на физико-химические и биологические свойства модифицированных сосудов при нанесении TiSiN покрытий.

Полимерные сосуды были получены из 6 масс. % раствора поликапролактона. В качестве растворителя использовался хлороформ. Модифицирование поверхности мембран осуществляли с помощью дуальной магнетронной распылительной системой с Ti (99,9 %) и Si (99,99 %) мишенями в атмосфере аргона, азота и водорода.

В работе было выявлено, что при длительном плазменном модифицировании прочность полимерных графтов увеличивается. Это объясняется тем, что TiSiN покрытия имеют более высокую прочность, чем полимерные материалы. Также, добавление водорода способствует укреплению структуры исследуемых образцов. Это может быть связано с тем, что напускаемый водород взаимодействует с поверхностью полимера, создавая свободные радикалы на поверхности и взаимодействует с ними, образуя новые химические связи. Увеличение длительности плазменной обработки полимерных сосудов улучшает гидрофильность поверхности. Однако, немодифицированные образцы изначально имеют визуально пористую структуру поверхности и за счет этого жидкость растекалась и моментально впитывалась на образце.

Испытания биосовместимости сосудистых трансплантатов выполнялось для клеточной структуры из человеческих мультипотентных мезенхимальных стволовых клеток (ММСК). Анализ результатов биосовместимости, полученных с помощью флуоресцентной микроскопии с качественным анализом адгезировавшихся клеток, рисунок 1, показал нелинейную зависимость приживаемости клеточной структуры от условий модификации сосудов.

Изменение времени ($Q = 0,84 \text{ см}^3/\text{мин} = \text{const}$)



Изменение потока H_2 ($t = 3 \text{ мин} = \text{const}$)

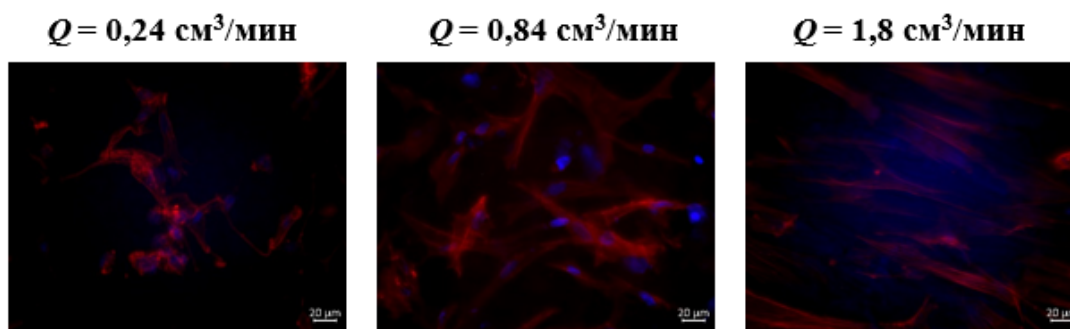


Рисунок 1 – ММСК, адгезированные на поверхности стекол и образцов. Окраска фибриллярного актина цитоскелета клеток с визуализацией флуорохрома по каналу Rhodamine, окраска ядер клеток DAPI, совмещенное двухканальное изображение. Увеличение $\times 400$

Для оценки морфологии клеток была посчитана общая площадь клеток на видимой области поверхности для каждого образца по следующей формуле:

$$W = \frac{A_{\text{цит}}}{S},$$

где $A_{\text{цит}}$ – процент площади области, занимаемая цитоскелетом, %; S – площадь видимой области поверхности образца с клетками, мкм.

Увеличение процентного соотношения говорит об увеличении площади цитоскелета, что в свою очередь указывает на повышение активности клеток. На рисунке 2 представлена зависимость площади цитоскелета клеток к площади видимой области поверхности от изменения параметров модификации. Из графика можно заметить, что с увеличением времени модификации поверхности графтов приводит к линейному росту параметра W , что говорит о лучшей адгезии клеток к поверхности образца. Однако, иная тенденция наблюдается при изменении скорости натекания водорода при плазменной модификации. С увеличением потока водорода наблюдается сначала повышение параметра W с $8,75 \cdot 10^{-7}$ до $1,05 \cdot 10^{-5}$, а далее спад до $5,88 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-2}$. Таким образом, можно сделать вывод, что при длительном плазменном модифицировании поверхности полимерных графтов адгезированные клетки лучше

распластываются на образце и показывают большую площадь цитоскелета. За счет этого лучше происходит клеточное взаимодействие. Что не скажешь об увеличении потока водорода при плазменной обработке, оптимальным значением потока является $0,84 \text{ см}^3/\text{мин}$.

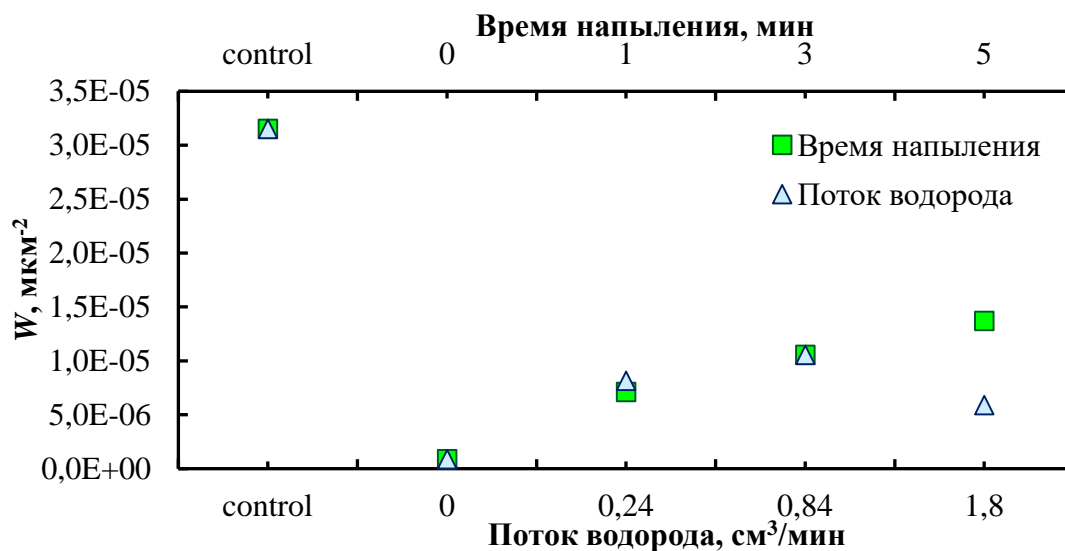


Рисунок 2 – Зависимость общей площади клеток (W) от потока водорода и времени обработки в плазме

В результате проведенных исследований было показано, что модифицирование полимерных сосудистых трансплантатов с помощью TiSiN покрытий в среде водорода приводит к значительному увеличению биосовместимости по сравнению с образцом без обработки.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20262).

Список литературы

1. G. Ntaios, M. Wintermark, P. Michel. Supracardiac atherosclerosis in embolic stroke of undetermined source: the underestimated source. *Eur. Heart J.*, V. 42, P. 1789–1796, 2021. doi:10.1093/eurheartj/ehaa218.
2. P. Golfaroush, D.M. Yellon, S.M. Davidson. Mouse models of atherosclerosis and their suitability for the study of myocardial infarction. *Basic Res. Cardiol*, V. 115, P. 1–24, 2020. doi:10.1007/s00395-020-00829-5.
3. G.K. Hansson. Inflammation, Atherosclerosis, and Coronary Artery Disease. *N. Engl. J. Med.*, V. 352, P.1685–1695, 2005.
4. S. Jin, Y. Zhang, Q. Wang, D. Zhang, S. Zhang. Influence of TiN coating on the biocompatibility of medical NiTi alloy. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, V. 101, P. 343–349, 2013. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.06.029.
5. C. Tsai, J. Hung, Y. Hu, D. Wang, R.M. Pilliar, R. Wang. Improving fretting corrosion resistance of CoCrMo alloy with TiSiN and ZrN coatings for orthopedic applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater*, V. 114, P. 104233, 2021. doi:10.1016/j.jmbbm.2020.104233.
6. M. Zhang, A. Gao, S. Ma, K. Xu, P.K. Chu. Corrosion resistance of Ti-Si-N coatings in blood and cytocompatibility with vascular endothelial cells. *Vacuum*, V. 128, P. 45–55, 2016. doi:10.1016/j.vacuum.2016.03.009.
7. Mahmoodi, M.; Zamanifard, M.; Safarzadeh, M.; Bonakdar, S. In vitro evaluation of collagen immobilization on polytetrafluoroethylene through NH₃ plasma treatment to enhance endothelial cell adhesion and growth. *Biomed. Mater. Eng.* 2017, 28, 489–501. [10.3233/BME-171692](https://doi.org/10.3233/BME-171692).

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ
(Cr+Ti-B-Si-Ni)N ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ПЛАЗМЕННО-
АССИСТИРОВАННЫМ МЕТОДОМ В ДВУХ РАЗРЯДНЫХ СИСТЕМАХ**

А.А. ЛЕОНОВ¹, В.М. САВОСТИКОВ¹, В.В. ДЕНИСОВ¹, А.Б. СКОСЫРСКИЙ^{1,2}

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия

² Томский государственный университет, пр. Ленина 36, 634050 Томск, Россия

E-mail: laa-91@yandex.ru

Введение. Продление срока службы режущего и штамповочного инструмента, а также различных других деталей, подвергающихся износу может быть достигнуто путем нанесения на их поверхности многофункциональных защитных покрытий [1]. Покрытия для большинства трибологических применений должны обладать сочетанием таких свойств, как относительно высокая твердость, высокая вязкость разрушения, стойкость к износу и окислению, а также низкий коэффициент трения. В последние годы свойства твердых покрытий на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов были улучшены путем легирования другими элементами, такими как Al, Si, Cr, V, Mo и др. [1, 2]. Разработано и изучено несколько новых типов твердых покрытий, например, Ti-Si-C-N [3], Ti-Si-B-N [3, 4], Ti-Al-C-N [3]. Введение легирующих элементов влияет на размер зерна, морфологию покрытия, текстуру, химический и фазовый состав, а также на изменение объемных долей кристаллического и аморфного состава. Все эти факторы сильно влияют на получаемые физико-механические, химические и триботехнические свойства покрытий. Кроме того, свойства покрытий существенно зависят от метода их получения. Таким образом, **целью работы** являлось исследование физико-механических и триботехнических свойств до и после высокотемпературного отжига на воздухе покрытий (Cr+Ti-B-Si-Ni)N полученных при напылении в традиционной системе плазменно-ассистированного вакуумно-дугового напыления и в системе генерации газо-металлических пучково-плазменных образований, формируемых в полном катоде несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления при одновременном горении вакуумно-дуговых разрядов.

Материалы и методы исследования. Покрытия (Cr+TiBSiNi)N осаждались на модернизированной установке ННВ 6.6-И1 вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Использовались две разрядные схемы, которые подробно описаны в нашей предыдущей работе [5]. В традиционной схеме использовались два электродуговых испарителя с катодами для генерации металлической плазмы, а также источник газовой плазмы «ПИНК». Анодом для источников плазмы являлись внутренние стенки вакуумной камеры. Образцы покрытий (Cr+TiBSiNi)N полученные по такой разрядной схеме обозначены – ТР. Во второй разрядной схеме газо-металлическое пучково-плазменное образование формировалось в полном катоде несамостоятельного тлеющего разряда. Образцы покрытий (Cr+TiBSiNi)N полученные по такой разрядной схеме обозначены – ППО. Тлеющий разряд зажигался между полым катодом (внутренняя поверхность стенок вакуумной камеры) и плоским анодом, который также являлся анодом для дуговых разрядов. Для стабильного горения тлеющего разряда при низких давлениях использовалась инжекция электронов из плазмы несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодом, формируемого в источнике «ПИНК». Анодом для несамостоятельного дугового разряда являлся электрод, перекрытый мелкоструктурной сеткой, имеющий потенциал полого катода тлеющего разряда. Часть потока электронов, попадающего на электрод, проходила сквозь ячейки сетки, а затем ускорялась в прикатодном падении потенциала, осциллируя в полости и ионизируя рабочий газ. Для осаждения покрытий (Cr+TiBSiNi)N в работе использовались прессованный СВС-катод на основе экзотермического сочетания элементов Ti, B, Si в атомном соотношении 2Ti:2B:Si с введением Ni (10 ат.%) в качестве связки [4] и катод из хрома (99,8 % Cr). В качестве подложек использовались образцы твердого сплава ВК8 (WC+8 % Co) диаметром

10 мм и высотой 5 мм. Формирование покрытий проводили при отрицательном потенциале смещения на подложке 150 В в газовой смеси N_2/Ar при соотношении 9/1 и общим давлением 0,6 Па [6]. Во всех случаях токи дуговых разрядов составляли 80 А для СВС-катода Ti-B-Si-Ni и хромового катода. Время осаждения покрытий составляло 90 мин. Оптические изображения поверхности покрытий получали с помощью инвертированного микроскопа Leica DMi8M (Leica Microsystems, Германия). Шероховатость поверхности покрытий определяли с помощью контактного профилометра TRIBOtechnic (Франция). Для полученных покрытий измерялась микротвердость на приборе KBW-1 (KB Pruftechnik GmbH, Германия) с использованием алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке на индентор 0,1 Н (10 г). Триботехнические испытания (определение коэффициентов трения и износа) покрытий осуществляли на трибометре TRIBOtechnic (Франция) в условиях сухого трения в геометрии палец-диск при комнатной температуре. Контртело представляло собой шарик из Al_2O_3 диаметром 6 мм, диаметр дорожки 6 мм, скорость вращения 25 мм/с, нагрузка 5 Н, путь трения 300 м. Для анализа термостойкости, покрытия подвергались отжигу на воздухе при температуре 700 °С в течение 60 мин в муфельной печи типа SNOL (СНОЛ). С целью имитации термоудара их выгрузка из печи осуществлялась при 300 °С с быстрым остыванием на массивном стальном основании. После такой термообработки на покрытиях вновь измеряли микротвердость и триботехнические характеристики по указанным выше методикам.

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 приведены результаты измерения шероховатости, микротвердости и триботехнических характеристик. Из таблицы 1 видно, что покрытие (Cr+TiBSiNi)N ППО до отжига имеют сниженную шероховатость по сравнению с покрытием, полученным в традиционной разрядной смеси, как по параметру R_a , так и по R_z . Эти данные коррелируют с изображениями поверхности соответствующих покрытий, рисунок 1 (а, б). Из сравнения изображений видно, что доля капельной составляющей для покрытия ППО несколько меньше, чем для покрытия ТР. Шероховатость покрытия ТР после отжига значительно повысилась, вероятно, это связано с более интенсивным окислением капельной фазы, которой для этого покрытия было больше, чем у покрытия ППО. Этот факт подтверждается оптической микроскопией, рисунок 1 (в, г), где видно, что на поверхности покрытия ТР присутствуют более обширные окисленные области. Значение микротвердости покрытия (Cr+TiBSiNi)N ППО до отжига больше на 34 %, по сравнению с покрытием ТР до отжига, что, вероятно, связано с меньшим количеством капельной фазы в составе покрытия ППО. Кроме того, повышенная микротвердость может быть обусловлена фазовым составом покрытия, анализ которого проведется в дальнейших исследованиях. После отжига оба варианта покрытий имели фактически одинаковую микротвердость.

Таблица 1 – Значения шероховатости (R_a/R_z), микротвердости (HV), коэффициентов трения (f) и износа (k) исследуемых покрытий (Cr+TiBSiNi)N до и после отжига

Образец	Шероховатость R_a/R_z , мкм/мкм	Микротвердость HV, ГПа	Коэффициент трения f	Коэффициент износа k, $\times 10^{-7}$ $mm^3 N^{-1} m^{-1}$
(Cr+TiBSiNi)N ТР до отжига	0,051 / 0,746	29,0	0,504	1,420
(Cr+TiBSiNi)N ППО до отжига	0,039 / 0,698	39,0	0,434	0,993
(Cr+TiBSiNi)N ТР после отжига	0,199 / 2,450	27,8	0,370	2,124
(Cr+TiBSiNi)N ППО после отжига	0,032 / 0,568	28,8	0,423	1,734

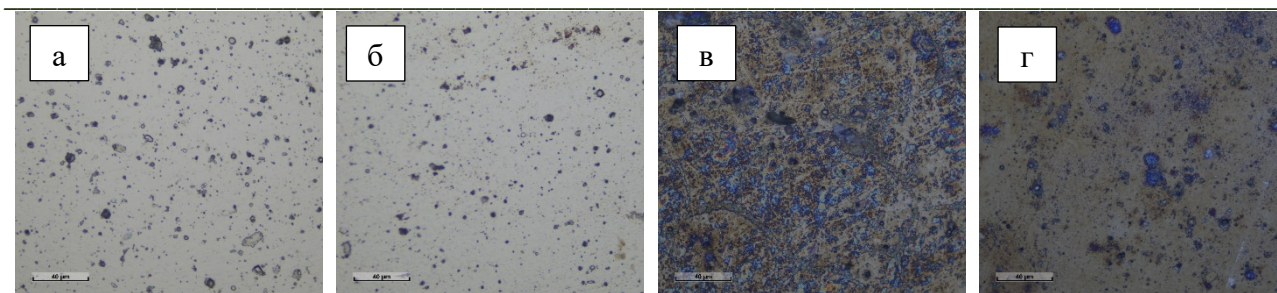


Рисунок 1 – Оптические изображения поверхности исследуемых покрытий (Cr+TiBSiNi)N: а и б – ТР и ППО до отжига соответственно; в и г – ТР и ППО после отжига соответственно

Коэффициент трения (f) покрытия ППО до отжига несколько меньше такого, характерного для ТР, однако после отжига f покрытия ТР оказался ниже, чем у покрытия ППО после отжига, что, вероятно, связано с присутствием на поверхности большего количества окисленных областей. Параметр износа (k) покрытия ППО до и после отжига ниже соответствующих значений для покрытия ТР на 30 % и 18 %.

Изходя из полученных результатов, можно сделать **вывод**, что покрытие (Cr+TiBSiNi)N ППО обладает улучшенными свойствами по сравнению с покрытием ТР и имеет достаточно высокие физико-механические и триботехнические характеристики. Например, покрытие практически аналогичного состава CrTiBN [7] имело микротвердость 34,1 ГПа и коэффициент износа $2,06-5,73 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$, что значительно ниже соответствующих характеристик, присущим разработанному покрытию (Cr+TiBSiNi)N ППО, таблица 1.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2022-0001.

Список литературы

1. Grigoriev S., Yanushevich O., Krikheli N. et al. Investigation of the nature of the interaction of Me-MeN-(Me,Mo,Al)N coatings (where Me = Zr, Ti, or Cr) with a contact medium based on the Ni-Cr system // *Coatings*. – 2022. – V. 12(6). – P. 819.
2. 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.
3. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N. et al. The structure and properties of Ti-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Si-C-N, and Ti-Al-C-N coatings deposited by magnetron sputtering using composite targets produced by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1998. – V. 6. – P. 61–72.
4. Савостиков В.М., Леонов А.А., Денисов В.В. и др. Исследование физико-механических свойств покрытий, полученных вакуумно-дуговым распылением катодов состава Ti-B-Si-Ni, изготовленных с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и прессования // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2023. – № 6. – С. 60–66.
5. 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.
6. Leonov A.A., Denisova Y.A., Denisov V.V. et al. Structure and properties of CrN/TiN multi-layer coatings obtained by vacuum-arc plasma-assisted deposition method // *Coatings*. – 2023. – V. 13(2). – P. 351.
7. Lu C.-Y., Diyatmika W., Lou B.-S., et al. Superimposition of high power impulse and middle frequency magnetron sputtering for fabrication of CrTiBN multicomponent hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 350. P. 962–970.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ni-Cr-Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

М.МАУЛЕТ¹, Б.К.РАХАДИЛОВ^{1,2}, Ж.Б.САГДОЛДИНА¹, Н.С.РАЙСОВ¹

¹Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова

²ТОО «PlasmaScience»

E-mail: maulet_meruert@mail.ru

В настоящее время компоненты тепловых электростанций, находящиеся под воздействием высоких температур, страдают от коррозии, окисления, горячей коррозии и т.д. Таким образом, компоненты тепловых электростанций, расположенные на поверхности, получают защитные покрытия, обладающие термостойкостью. Среди термостойких защитных покрытий наиболее распространенным является получение покрытий в системе MCrAl (M = Ni, Co или NiCo) [1]. Это объясняется тем, что покрытие является термостойким, когда M и Cr обеспечивают износостойкость и термостойкость при нагревании, а Al противостоит окислению покрытия, образуя Al₂O₃ на поверхности покрытия.

Для получения термостойких защитных покрытий на основе Ni-Cr-Al использовался детонационный комплекс CCDS2000. Ранее нами были опубликованы работы [3-5], по исследованию влияния объема заполнения ствола газами на структуру и трибологические свойства покрытий на основе Ni-Cr-Al. Было обнаружено, что путем изменения заполнения объема ствола во время напыления можно получить градиентные покрытия на основе Ni-Cr-Al [5]. Также были опубликованы работы по сравнению результатов структуры и свойств однородных и градиентных покрытий Ni-Cr-Al и влияние содержания алюминия на структуру градиентных детонационных покрытий на основе Ni Cr-Al [6-7].

Цель работы: исследование свойств покрытий на основе Ni-Cr-Al после испытания на циклическое высокотемпературное окисление.

В данной работе однородные и градиентные покрытия на основе Ni-Cr-Al испытывались на высокотемпературное циклическое окисление при температуре 1000 °С в статическом воздухе при атмосферном давлении в муфельной печи SNOL 7.2/1100. После выдержки в течение одного часа образцы охлаждали в воздухе в течение 20 минут и затем проводили взвешивание. Общее время циклических испытаний образцов в печи при температуре 1000 °С составило 25 циклов. Для определения сформированных фаз, присутствующих в покрытии после испытания на высокотемпературное циклическое окисление, был использован метод рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра X'PertPRO с излучением Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Дифрактограммы были анализированы с использованием программы HighScore, а измерения проводились в диапазоне 2θ от 20⁰ до 90⁰ с шагом 0,02⁰ и временем счета 0,5 секунды на шаг.

Результаты рентгенофазового анализа после проведения высокотемпературного циклического окисления покрытий на основе NiCr-Al представлены на рисунке 1. Результаты показывают, что на поверхности однородного покрытия NiCr-Al образовались фазы CrNi₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, Al₃Cr₅, NiCr₂O₄, NiO, а на поверхности градиентных покрытий NiCr-Al образовались фазы CrNi₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, NiCr₂O₄, NiO. Образование Al₂O₃ на поверхности покрытия может быть обусловлено взаимодействием алюминия и кислорода вблизи поверхности. Другие оксидные соединения образуются следующим образом: образование Al₂O₃ замедляется на определенном этапе окисления, что приводит к образованию значительных количеств Cr₂O₃ и NiO на поверхности. Таким образом, благодаря твердофазным реакциям между оксидами Al₂O₃ (или Cr₂O₃) и NiO образуется шпинель Ni Cr₂O₄ [8]. Также результаты рентгенофазового анализа показали, что пики оксида алюминия в градиентных покрытиях NiCr-Al более выражены и интенсивны по сравнению с однородными покрытиями NiCr-Al.

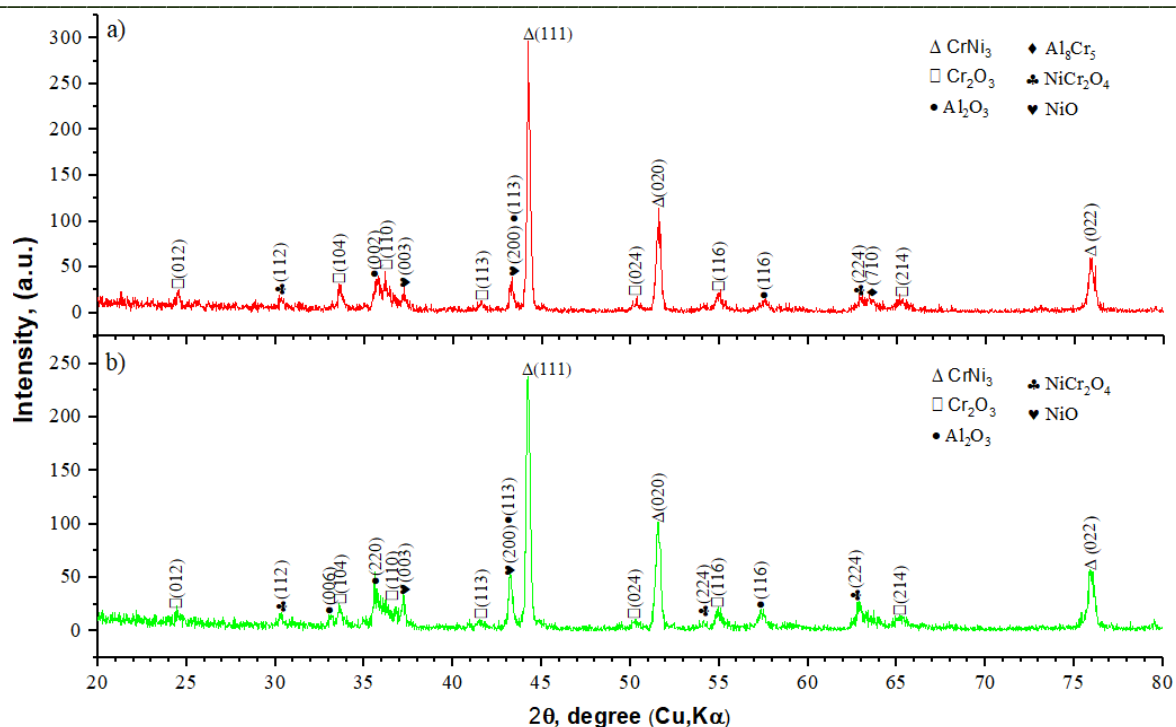


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа после проведения высокотемпературной циклической окисления: а) однородные покрытия на основе Ni-Cr-Al, б) градиентные покрытия на основе Ni-Cr-Al

Выводы

Был проведен рентгенофазовый анализ покрытий на основе Ni-Cr-Al после испытания на циклическое высокотемпературное окисление. Результаты показывают, что на поверхности покрытий образуются защитные оксиды такие как Al_2O_3 и Cr_2O_3 , которые предотвращают прямой контакт кислорода со стальной подложкой и таким образом, защищают сталь от окисления. Также было выявлено что пики оксида алюминия в градиентных покрытиях NiCr-Al более выражены и интенсивны по сравнению с однородными покрытиями NiCr-Al. Фаза Al_2O_3 является наиболее предпочтительной фазой в покрытии NiCr-Al из-за ее стабильности и превосходной устойчивости к окислению.

Данная работа была выполнена в рамках грантового финансирования научных исследований Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан Грант AP13068364

Список литературы

1. Darolia, R. (2013). Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*, 58(6), 315–348.
2. Ulianitsky V.Y., Dudina D.V., Shtertser A.A., Smurov I. / Computer-Controlled Spraying: Flexible Control of the Coating Chemistry and Microstructure // *Metals* 9 (2019) 1244.
3. Maulet M., Rakhadilov B.K., Sagdoldina Zh.B., Kassymov A.B., Kakimzhanov D.N. / Influence of the detonation-spraying mode on the phase composition and properties of Ni-Cr coatings // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 4(3) (2020) 249-254.
4. Maulet M., Rakhadilov, Stepanova O., Sagdoldina Zh.B., Kassymov A.B., Kakimzhanov D.N. / Structure, Hardness and Wear Resistance of the NiCr-Al Detonation coating // 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (2020) 01TFC17-1-01TFC17-3.

5. Rakhadilov B., Maulet M., Abilov M., Sagdoldina Zh., Kozhanova R. / Structure and Tribological Properties of Ni-Cr-Al based Gradient Coating Prepared by Detonation Spraying // Coatings 11(2) (2021) 218.

6. Rakhadilov B.K., Maulet M., Kakimzhanov D.N., Stepanova O.A., Botabaeva G.B. / Comparative study of the structure and properties of homogeneous and gradient Ni-Cr-Al // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials 6 (1) (2022) 47-55.

7. Maulet M., Sagdoldina Zh.B., Rakhadilov B.K., Kakimzhanov D.N., Magazov N.M. / Influence of the content of aluminum on the structure of gradient detonation coatings based on NiCr-Al // Bulletin of the Karaganda university Physics series 3 (107) 2022.

8. Chen W.R., Wu X., Marple B.R., Nagy D.R., Patnaik P.C. / TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats.

МОДИФИКАЦИЯ СТАЛИ AISI 420 ПРИ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПОВЕРХНОСТЬ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА СУБМИЛЛИСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

И.И. МЕРЗЛЯКОВ, О.С. КОРНЕВА

Томский политехнический университет

Научная лаборатория высокоинтенсивной имплантации ионов

E-mail: iim15@tpu.ru

Современные тенденции развития промышленности требуют развития методов модификации поверхности твердого тела с целью улучшения его микроструктуры, физико-механических и эксплуатационных свойств. В настоящее время активно развиваются методы ионно-плазменного осаждения покрытий и импульсно-пучковые технологии, основанные на воздействии на поверхность лазерного излучения электронных и ионных пучков высокой плотности мощности [1,2]. Одним из перспективных методов является ионная имплантация, которая позволяет изменять не только фазовый, но и элементный состав приповерхностного слоя и в отличие от методов нанесения покрытий имеет преимущество в отсутствии проблем с адгезией модифицированного слоя к матричному материалу. Быстроразвивающиеся, в последнее время, методы основаны на высокоинтенсивной имплантации ионов низкой и средней энергий [3,4]. Высокоинтенсивная имплантация обеспечивает значительное усиление радиационно-стимулированной диффузии имплантируемых элементов, что создаёт предпосылки для решения принципиальной проблемы ионной имплантации, связанной с малым пробегом ионов в веществе и соответствующим ограничением толщин ионномодифицированных слоёв. Высокоинтенсивная имплантация ионов низкой энергии показывает хорошие результаты применительно к формированию азотированных слоёв в различных металлах и сплавах. В течение часа этот метод позволяет сформировать ионно-легированный слой толщиной до двухсот микрометров. Диффузия азота в обычных сталях, при плотностях ионного тока в несколько сотен mA/cm^2 , происходит при достаточно низких температурах. В то же время для формирования глубоко легированных интерметаллидных слоёв требуется наряду с большой плотностью ионного тока и высокие температуры. При высоких температурах во всём объеме матричного материала образца при длительном облучении, например в течение часа, имеет место существенный рост размеров зерна кристаллической структуры, что может негативно повлиять на эксплуатационные свойства модифицируемого изделия. В работе [4], для решения указанной выше проблемы, предложен метод, основанный на синергии высокоинтенсивной ионной имплантации и импульсно-периодического энергетического воздействия ионного пучка на облучаемую поверхность. Метод предполагает совмещение нескольких процессов, влияющих на микроструктуру и

свойства материала. Наряду с импульсно-периодической высокоинтенсивной имплантацией ионов с энергией в диапазоне от 50 до 100 кэВ, имеет место радиационно-стимулированная диффузия при плотности ионного тока порядка 1 А/см^2 , импульсный нагрев поверхности пучком высокой импульсной плотности мощности в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен кВт/см^2 , сверхбыстрое охлаждение приповерхностного слоя за счёт отвода тепла с поверхности вглубь материала. Сверхбыстрое охлаждение, во-первых, решает проблему снижения температуры матричного материала при имплантации до уровня, при котором не происходит деградация его свойств. С другой стороны, сверхбыстрое охлаждение даже без ионного легирования может существенно повлиять на микроструктуру и эксплуатационные свойства материала за счёт эффекта сверхзакалки.

В настоящей работе экспериментально исследуется энергетическое воздействие мощного импульсного пучка ионов титана субмиллисекундной длительности на поверхность стали AISI 420.

Экспериментальные исследования проводились на комплексной установке для ионно-лучевой и плазменной обработки материалов, схема которой представлена на рисунке 1.

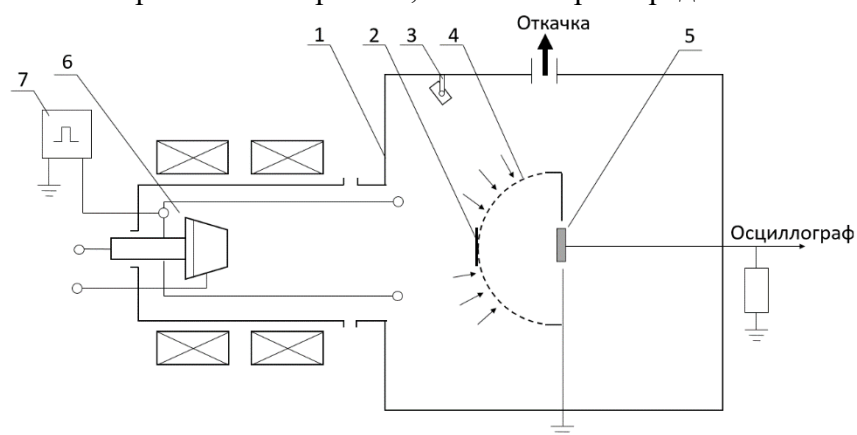


Рисунок 1 – Схема экспериментальной вакуумной установки:

- 1 – вакуумная камера; 2 – отсекающий электрод;
 3 – бесконтактный пирометр; 4 – сеточный электрод; 5 – экспериментальный образец;
 6 – дуговой источник плазмы; 7 – высоковольтный импульсно-периодический генератор

Импульсно-периодический пучок ионов высокой плотности мощности, длительностью 450 мкс с плотностью тока до $1,5 \text{ А/см}^2$, формировался при ускоряющем напряжении 35 кВ из плазмы непрерывного вакуумного дугового разряда с током 130 А. Высокая плотность тока достигалась за счёт баллистической фокусировки ионов с использованием сеточного электрода, радиусом 130 мм, в пространстве дрейфа, предварительно заполняемого плазмой. Энергетическое воздействие на поверхность образцов из стали AISI 420 диаметром 20 мм и толщиной 3 мм, в импульсно-периодическом режиме, с частотой 30 импульсов/сек, осуществлялось при плотности мощности в пучке достигающей 105 кВт/см^2 . Динамика изменения температуры мишени в течение времени облучения каждого из образцов определялась по показаниям термопары типа К, а начиная с температуры 350°C и по данным импульсного пирометра. Динамика изменения температуры мишени в течение воздействия импульсного пучка на поверхность определялась на основе осциллограмм пирометра KLEIBER 740-LO.

Результаты исследований шероховатости поверхности исходного образца и образцов, модифицированных в различных режимах, показывают значительное изменение значений R_a и R_z , рисунок 2. На рисунке 3 представлены графики изменения коэффициента трения. В таблице 1 представлены для разных режимов ионного нагружения образцов, средние коэффициенты трения, глубина трека износа и параметр износа. Трибологические

Секция 3. Модификация поверхности

исследования образцов № 1-4 указывают на существенное изменение коэффициента трения в зависимости от режима ионного облучения. Видно, что многократное улучшение трибологических свойств модифицированной поверхности достигается в режиме обработки, соответствующей образцу №4.

Таблица 1 – Коэффициент трения и параметр износа для образцов до и после энергетического воздействия

№ образца	Средний коэффициент трения μ	Средняя глубина трека износа h , мкм	Параметр износа $v \cdot 10^{-5}$, мм ³ /Н·м
исходный	0.83	1,6	3,45
1	0.679	1,4	1,9
2	0.612	1	1,06
3	0.489	0,9	0,94
4	0,43	0,27	0,07

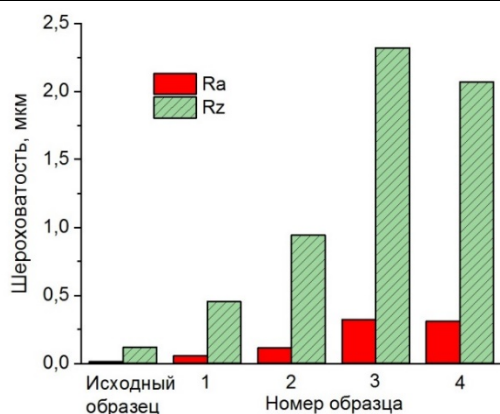


Рисунок 2 – Значения шероховатости Ra и Rz поверхности исходного и модифицированных образцов

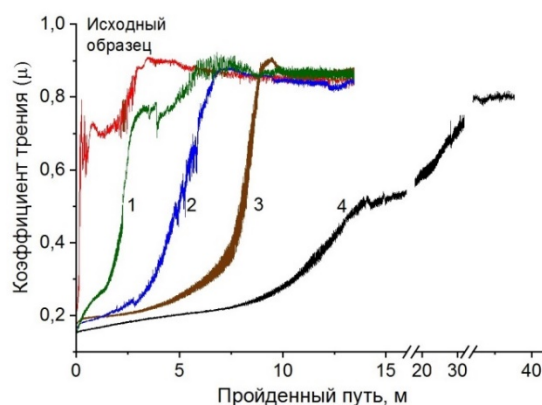


Рисунок 3 – Графики изменения коэффициента трения

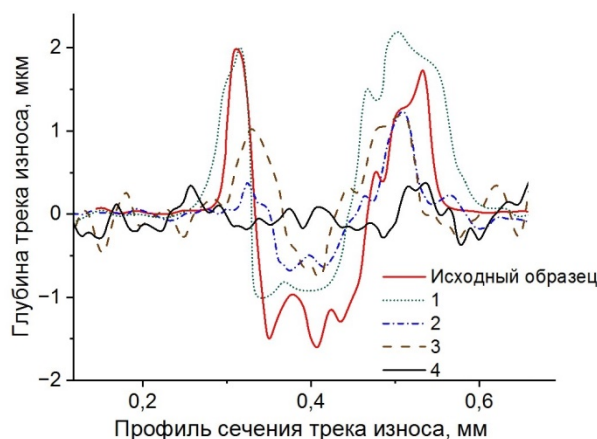


Рисунок 4 – Профили сечений треков износа

При исследовании микротвердости установлено, что твердость исходного образца равна 2.5 ГПа, энергетическое воздействие в режимах №1-3 привело к увеличению микротвердости на 60 %. В режиме №4 микротвердость была увеличена в 3 раза по сравнению с исходным образцом.

В докладе также приводятся результаты исследования микроструктуры ионно-модифицированных слоёв методом просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, грант № FSWW-2023-0011.

Список литературы

1. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C., Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. (Berlin, Germany: Springer, 2013)
2. Conrad J.R., Radtke J.L., Dodd R.A. et al. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 4591.
3. Ryabchikov A.I., et al., Vacuum, 165, 127, 2019; doi: 10.1016/j.vacuum.2019.04.024
4. Ryabchikov A.I., IEEE Trans. Plasma Sci., 49(9), 2529, 2021; doi: 10.1109/TPS.2021.3073942

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЭО ПРОЦЕССА
НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ-6**

А.И. ПЛЕШКОВА^{1,2}, Д.А. ЛЯПИН², И.М. ИМШИНЕЦКИЙ¹, К.В. НАДАРАИИ¹

¹Институт химии ДВО РАН

²Дальневосточный федеральный университет

E-mail: othariadna@gmail.com

В настоящее время титан и титановые сплавы находят широкое применение в ортопедии в качестве имплантационных материалов, что обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, биоинертностью, а также легкостью [1–3]. К сожалению, несмотря на ряд достоинств, данный материал имеет определенные недостатки. К таким недостаткам относятся выделение при трении титанового имплантата о прилегающие ткани частиц субмикронного размера, повышающих риск некроза, а также эффект экранирования напряжений, зачастую приводящий к отторжению имплантата [4]. Одним из возможных способов устранения описанных недостатков является нанесение на поверхность титановых сплавов покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Полученные при помощи ПЭО поверхностные слои обладают не только повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью, но также и могут содержать в своем составе соединения, присутствующие также и в костной ткани [5]. Такое средство покрытия к костной ткани позволяет снизить риск отторжения материала. Известно, что свойства получаемых покрытий напрямую зависят от параметров оксидирования [6]. Так, в предыдущей работе нами было исследовано изменение ряда свойств покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 [7]. Принимая во внимание, что такие свойства покрытия, как шероховатость, гидрофильность, пористость будут напрямую влиять на приживаемость имплантата, возникает потребность в детальном исследовании существующих корреляций не только для ПЭО-слоев на магниевом сплаве, но и на титановых сплавах.

В связи с вышесказанным, в данной работе исследовалась зависимость изменения плотности тока в процессе ПЭО от площади обрабатываемого образца.

Для исследования зависимостей использовались образцы из титанового сплава ВТ6 со следующей площадью поверхности: 64 мм², 300 мм² и 600 мм². Перед формированием ПЭО-слоя образцы подвергались механической обработке с целью стандартизации поверхности. Процесс ПЭО проводили в электролите, содержащем глицерофосфат и ацетат кальция в концентрациях 30 г/л и 40 г/л, соответственно. Режим формирования покрытий оставался неизменным с целью исследования влияния площади образцов на электротоксовые параметры.

Полученные данные были извлечены, для их обработки была написана программа, которая приводит тип данных к формату .txt, определяет режим ПЭО, разбивает данные на массивы для каждого эксперимента, а именно: время, сила тока, напряжение. Далее проводится предобработка данных по длине, высчитано среднее значение напряжения, силы тока и плотности тока по группе экспериментов, объединенных площадью поверхности образца.

Секция 3. Модификация поверхности

После была высчитана мера разброса значений в группе методом среднеквадратичного отклонения, для каждой группы построены графики зависимости плотности тока от времени и среднеквадратичное отклонение. После, отдельно, построена блочная диаграмма с ограничителями выбросов для каждой группы экспериментов.

Установлено, что вне зависимости от площади образцов во всех проведенных экспериментах наблюдается два участка на графиках зависимости плотности тока от времени процесса. Так, на первом этапе наблюдается резкий подъем плотности тока, рисунок 1, связанный с необходимостью зажигания плазменных микроразрядов. В дальнейшем плотность тока остается практически неизменной, рисунок 1, что, по-видимому, обусловлено ростом толщины покрытия.

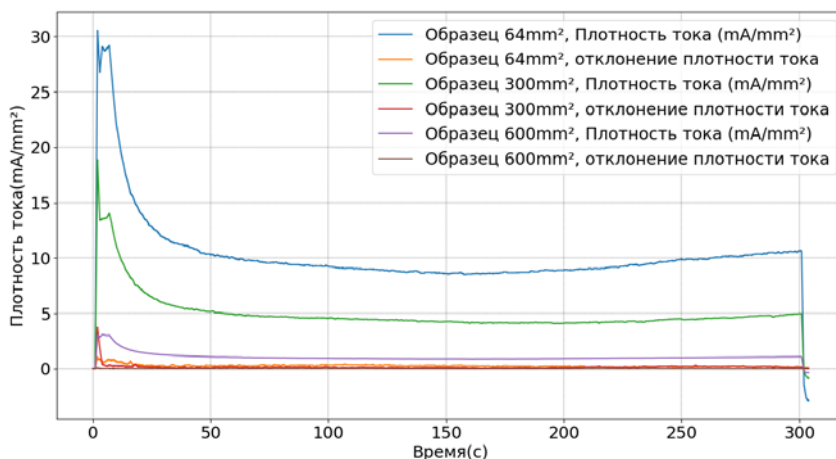


Рисунок 1 – Зависимость изменения плотности тока в ходе ПЭО процесса от площади образцов

В ходе анализа графика зависимости плотности тока от площади образцов было установлено, что с увеличением площади поверхности образца уменьшается квадрат ошибки, рисунок 2, что может свидетельствовать о факте более равномерного распределения плазменных разрядов по поверхности образца в процессе ПЭО. Это дополнительно подтверждается формой первоначального пика на графике зависимости плотности тока от времени процесса, рисунок 1.

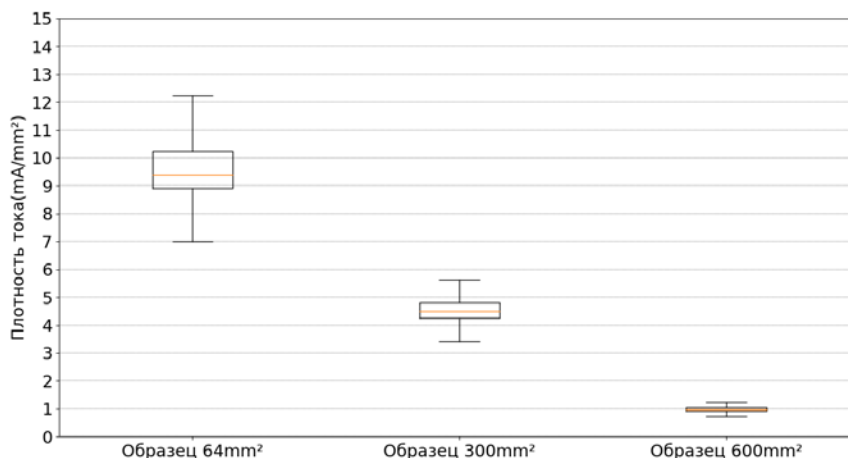


Рисунок 2 – Блочная диаграмма с ограничителями выбросов для каждой группы экспериментов

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что при увеличении площади образца происходит более равномерное распределение разрядов по его поверхности, а также снижение интенсивности таких разрядов. При этом сам характер зависимости плотности тока в ходе ПЭО остается неизменным. Несомненно, данные выводы нуждаются в дальнейшем изучении и уточнении.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10149, <https://rscf.ru/project/22-73-10149/>

Список литературы

1. Cheng Y.L., Wu X.Q., Xue Z., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti–6Al–4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 217 – 129–139.
2. Bai Y., Park I.S., Lee S.J., Bae T.S., Duncan W., Swain M., Lee M.H. One-step approach for hydroxyapatite-incorporated TiO₂ coating on titanium via a combined technique of micro-arc oxidation and electrophoretic deposition // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257 – 7010–7018.
3. Chouirfa H., Bouloussa H., Migonney V.; Falentin-Daudré C. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications // *Acta Biomaterialia*. – 2019. – Vol. 83. – 37–54.
4. Messous R., Henriques B., Bousbaa H., Silva F.S., Teughels W., Souza J.C.M. Cytotoxic effects of submicron- and nano-scale titanium debris released from dental implants: an integrative review. *Clinical Oral Investigations*. – 2021. – Vol. 25. – 1627–1640.
5. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Belov E.A., Filonina V.S., Suchkov S.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Bioactive Coatings Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation: Composition and Properties // *Materials*. – 2020. – Vol. 13 – 4121.
6. Barati Darband G., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2017. – Vol. 5. – 74–132.
7. Nadaraia K.V., Suchkov S.N., Imshinetskiy I.M., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Some new aspects of the study of dependence of properties of PEO coatings on the parameters of current in potentiodynamic mode // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 426. – 127744.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОБОЛОЧЕК ИЗ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ Э110 С ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА В ВОДЕ И ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ

Н.А. ПУХАРЕВА¹, П.С. ДЖУМАЕВ¹, Е.Л. КОРЕНЕВСКИЙ¹, Е.Д. МАЛИНОВСКИЙ¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

E-mail: NApukhareva@mephi.ru

В рамках концепции толерантного топлива одним из направлений развития является модификация оболочки путем создания защитных покрытий на ее поверхности для защиты от высокотемпературного окисления при потере теплоносителя в аварийных ситуациях. Одним из вариантов таких материалов покрытий могут являться хромсодержащие высокоэнтропийные сплавы [1-3], например, сплав состава AlCrMoTaTi, обладающий устойчивостью к высокотемпературному окислению на воздухе [4].

Одним из наиболее технологически освоенных способов получения многокомпонентных покрытий является магнетронное распыление мишени заданного состава или совместное распыление нескольких мозаичных мишеней. При этом использование совместного распыления различных мишеней позволяет варьировать состав покрытия из ВЭС, формирующегося на подложке. На данный момент метод совместного напыления получил наибольшее распространение [5]. Таким образом, разработка двух- или трехкомпонентных мишеней, совместным распылением которых осуществляется формирование покрытия на подложке нужного состава, является основной задачей для получения хромсодержащего высокоэнтропийного покрытия. Целью данной работы являлось получение хромсодержащего высокоэнтропийного покрытия AlCrMoTaTi методом совместного магнетронного напыления на оболочках твэл из сплава циркония Э110 и дальнейшее изучение коррозионной стойкости оболочек с покрытиями в воде и при высокотемпературном окислении.

Как отмечалось ранее, многокомпонентное покрытие можно получить совместным распылением мишеней, состав которых также подобран исходя из скорости распыления отдельных элементов. Согласно теоретическим оценкам коэффициента распыления [6] элементы сгруппированы следующим образом: Al-Cr, Mo-Ti и Ta, рисунок 1. Необходимые площади распыляемых элементов подбирались исходя из экспериментальной зависимости скорости распыления от мощностных характеристик, подаваемых на магнетрон.

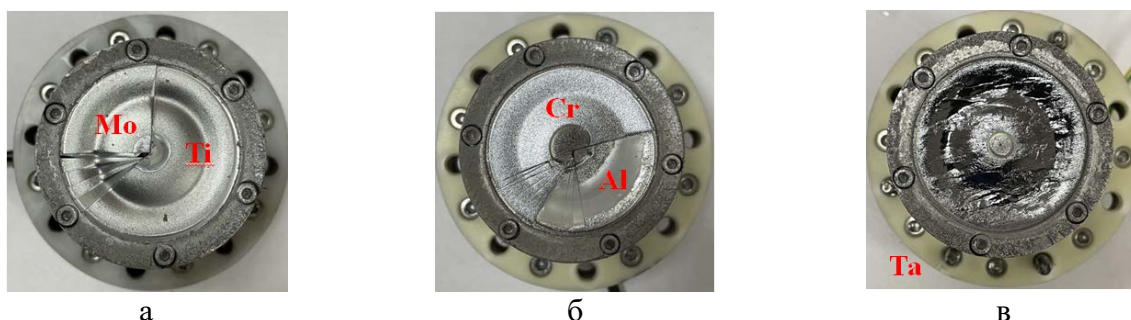


Рисунок 1 – Вид мишеней диаметром 2 дюйма для получения покрытия AlCrMoTaTi после магнетронного напыления

Путем распыления изготовленных составных мишеней получены покрытия AlCrMoTaTi на фрагментах твэльных труб длиной 10 и 20 мм, изготовленных из циркониевого сплава Э110. Получение покрытия осуществлялось на экспериментальной установке ИЛУР-03, оснащенной камерами ионной очистки поверхности образцов и нанесения защитных покрытий. Установка оборудована манипулятором, имеющим возможность вращения образца и его поступательного перемещения для обработки длинномерных образцов сначала в камере

ионного травления и очистки, и затем нанесения покрытий в камере магнетронного напыления. Режим ионной полировки – $I = 80$ мА, $U_{см} = 50$ В, $v_{поступ} = 40$ мм/мин, $v_{вращ} = 10$ об/мин, $P = 0,33-0,36$ Па, режим напыления многокомпонентного покрытия – $P_{DC}(Ta) = 150$ Вт, $P_{НПМС}(Mo/Ti) = 500$ Вт, $P_{НПМС}(Al/Cr) = 200$ Вт, $\nu = 2,5$ кГц, $\tau = 40$ мкс, $P = 0,14-0,15$ Па, $U_{см} = 50$ В.

Поверхность и поперечное сечение образцов с покрытиями до и после коррозионных испытаний исследовались с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50 со встроенными детекторами вторичных и обратно-рассеянных электронов, анализ элементного состава осуществлялся с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA 350х-Act, оснащенного кремний-дрейфовым детектором.

На рисунке 2 показано, что полученное покрытие толщиной 15 мкм на поверхности имеет плотную структуру с размером зерна порядка 300 нм, в поперечном сечении покрытия не наблюдается нарушения адгезии, несплошностей и микротрещин. Методом рентгеноспектрального анализа подтверждено, что компоненты сплава распределены в соотношении, близком к эквипотенциальному.

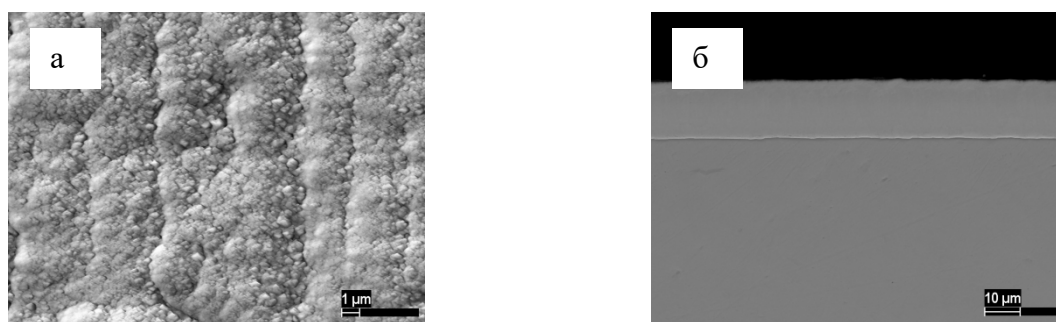


Рисунок 2 – РЭМ-изображения поверхности и поперечной микроструктуры покрытия AlCrMoTaTi

Автоклавные испытания оболочек твэл из сплава Э110 с хромсодержащим покрытием AlCrMoTaTi в среде дистиллированной воды при температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа в течение 72 часов показали, что исследуемые образцы обладают в воде коррозионной стойкостью, сравнимой с циркониевым сплавом Э110 и образцами с хромовым покрытием. Анализ рентгеновских спектров энергодисперсионного детектора показал наличие на поверхности образцов тонкой оксидной пленки.

Проведены высокотемпературные коррозионные испытания на воздухе образцов с покрытиями при температурах 1100 и 1400 °С. На рисунке 3 и 4 представлены РЭМ-изображения поперечной микроструктуры образцов из сплава Э110 с покрытием AlCrMoTaTi в сравнении с образцами с хромовым покрытием после высокотемпературного окисления на воздухе при температуре 1100 и 1400 °С при различных временах выдержки соответственно.

Анализ микроструктуры и элементного состава оксидных пленок после окисления свидетельствует о формировании комплексного оксида на поверхности образцов с многокомпонентным покрытием. Кроме того, образцы с многокомпонентным покрытием имеют большую коррозионную стойкость при высокотемпературном окислении по сравнению с образцами с хромовым покрытием – толщины оксидных пленок и остаточного слоя «живого» покрытия, а также размер зоны диффузионного взаимодействия элементов покрытия с поверхностью оболочки в случае образцов с покрытием AlCrMoTaTi меньше, чем для хромовых покрытий.

Секция 3. Модификация поверхности

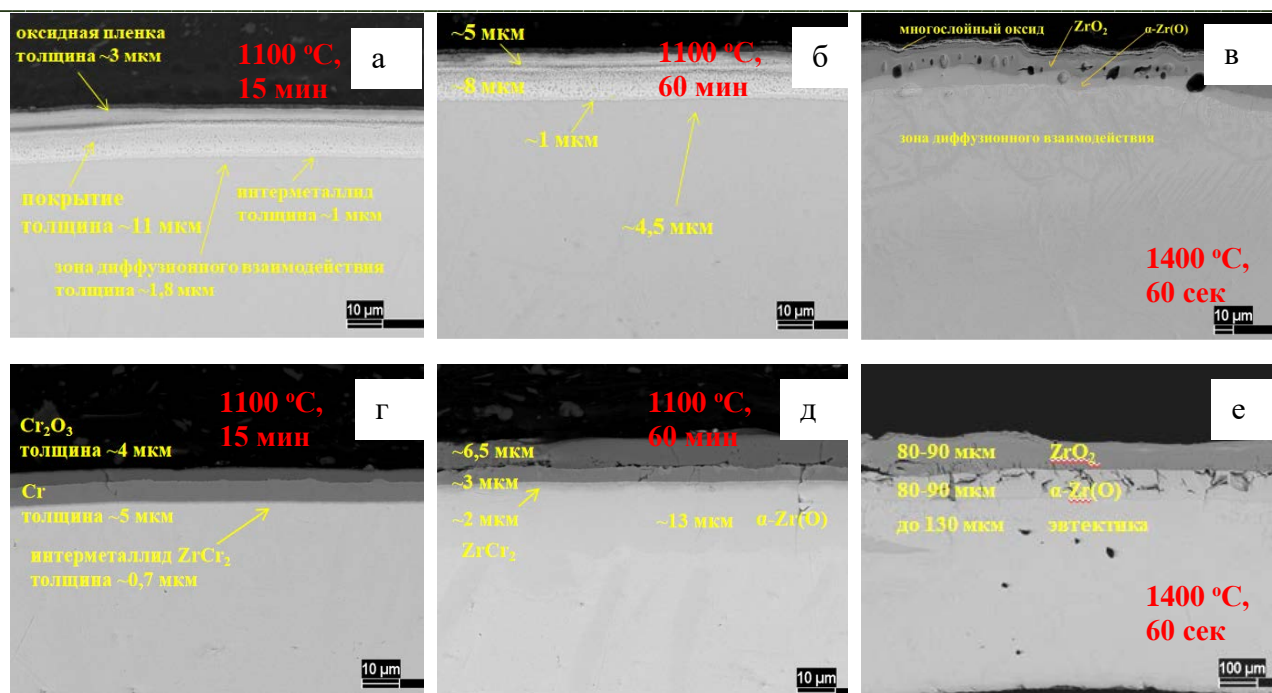


Рисунок 3 – РЭМ-изображения поперечной микроструктуры образцов из сплава Э110 с покрытием AlCrMoTaTi (а – в) в сравнении с образцами с хромовым покрытием (г – е) после высокотемпературного окисления на воздухе при температуре 1100 и 1400 °С при различных временах выдержки

Список литературы

1. W. Zhang et al. Preparation, structure, and properties of an AlCrMoNbZr high-entropy alloy coating for accident-tolerant fuel cladding // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol.347. – P. 13–19.
2. Sh. Zhao et al. Mechanical and high-temperature corrosion properties of AlTiCrNiTa high entropy alloy coating prepared by magnetron sputtering for accident-tolerant fuel cladding // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol.417. – 9 pp.
3. Z. Zhang et al. Corrosion behaviors of Mo_{0.5}NbTiVCr_{0.25} and Mo_{0.5}NbTiV_{0.5}Zr_{0.25} multi principal element alloys in high temperature borated and lithiated water // Corrosion Science. – 2022. – Vol.206. – 12 pp.
4. B. Gorr. et al. Current Status of Research on the Oxidation Behavior of Refractory High Entropy Alloys // Advanced Engineering Materials. – 2021. – Vol.23(5). – 14 pp.
5. V. Dolique et al. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol.117. – P. 142–147.
6. W. Tu. Surface Physics Group. A simple yield calculator [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>. – 12.12.2022.

**ТЕСТИРОВАНИЕ IN VITRO ОСТЕОГЕННОЙ ДИФФЕРЕНЦИРОВКИ НА КАЛЬЦИЙ-
ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЯХ ИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

М.А. ПЯТКОВА^{1,2}, М.С. ГЕРАСИМЕНКО^{1,2}, Н.Г. ПЛЕХОВА³, Д.В. МАШТАЛЯР¹

¹Институт химии ДВО РАН

²Дальневосточный федеральный университет

³Тихоокеанский государственный медицинский университет

E-mail: piatkova.mariia.al@gmail.com

Магниевые сплавы являются одним из наиболее перспективных материалов в современной инженерии и медицине благодаря их легкости, высокой прочности и биосовместимости [1]. Они представляют значительный интерес в качестве потенциальных материалов для ортопедических имплантатов, поскольку магний является основным макроэлементом в человеческом организме и играет важную роль в поддержании нормальной функции костей [2]. Однако основной проблемой, стоящей перед применением магниевого сплава в качестве медицинских имплантатов, является их активная коррозия в среде организма, что может ограничивать срок службы таких изделий. Одним из основных методов защиты металлов, в том числе и магния, от негативного воздействия коррозионной среды является формирование покрытий на поверхности детали или изделия [3]. Плазменное электролитическое окисление (ПЭО) – это один из наиболее перспективных методов формирования покрытий с целью защиты металлов от коррозии. Кроме того, ПЭО используется для формирования биосовместимых покрытий на имплантационных материалах [4]. Кальций-фосфатные ПЭО-покрытия обладают выдающимися биосовместимыми свойствами и способствуют более эффективной интеграции имплантатов в окружающие ткани. Эти покрытия также способствуют стимуляции остеогенной активности, что делает их особенно важными для медицинских приложений. В данной работе представлены результаты *in vitro* тестирования остеогенной дифференцировки при помощи мезенхимальных стволовых клеток на магневых сплавах с ПЭО-покрытиями, что позволяет оценить их потенциал для стимуляции роста и регенерации костной ткани.

Для исследования свойств покрытий использовались образцы размером $8 \times 8 \times 1$ мм³ из магниевого сплава МА8. Перед формированием ПЭО-слоя образцы подвергались механической обработке для стандартизации поверхности. Процесс ПЭО происходил в электролите, содержащем NaF, Na₂SiO₃ и C₃H₇CaO₆P [5]. Далее образцы промывались и просушивались в сушильном шкафу. Контактную дифференцировку тестировали с использованием первичной культуры мезенхимальных стволовых клеток (МСК) из бедренной кости половозрелых самцов морских свинок после 4-го пассажа в концентрации 2×10^4 клеток/см². В качестве остеогенной среды для поддержания фенотипа остеобластов использовали DMEM с высоким содержанием глюкозы, 10 мМ β-глицеролфосфата, 100 нМ дексаметазона, 50 мкг/мл аскорбиновой кислоты и 10% FBS. Чистые образцы и образцы с ПЭО-покрытием помещали в лунки 24-луночного планшета с остеогенной средой. Клетки культивировали в течение 28 суток с заменой среды каждые трие суток. Через 28 суток образцы были тщательно подготовлены для исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для изучения морфологии поверхности и анализа шлифов покрытий использовали сканирующий электронный микроскоп EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). Образцы фиксировали 2 % глутаровым альдегидом, обезвоживали с использованием стандартной серии дегидратации этанолом, лиофилизировали и покрывали золотом с целью повышения проводимости поверхности.

Оценка изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, позволяет сделать вывод о значительном различии в остеогенной дифференцировке МСК между образцами с ПЭО-покрытием и без покрытия, рисунок 1. Установлено, что клетки на образцах с покрытиями успешно адгерируют и дифференцируются в остеобласты, начав вырабатывать костную матрицу, рисунок 1б. При

этом на образцах без покрытия клетки не были обнаружены, рисунок 1б, что обусловлено рядом факторов, в том числе, выделением ионов Mg^{2+} и подщелачиванием среды в ходе коррозии магниевого сплава. Таким образом можно сделать вывод о том, что ПЭО-покрытия способствуют стимуляции остеогенной активности. По-видимому, в данном случае большую роль играет не только наличие кальций-фосфатных соединений в составе покрытий, но также развитая структура поверхностного слоя и его антикоррозионные свойства.

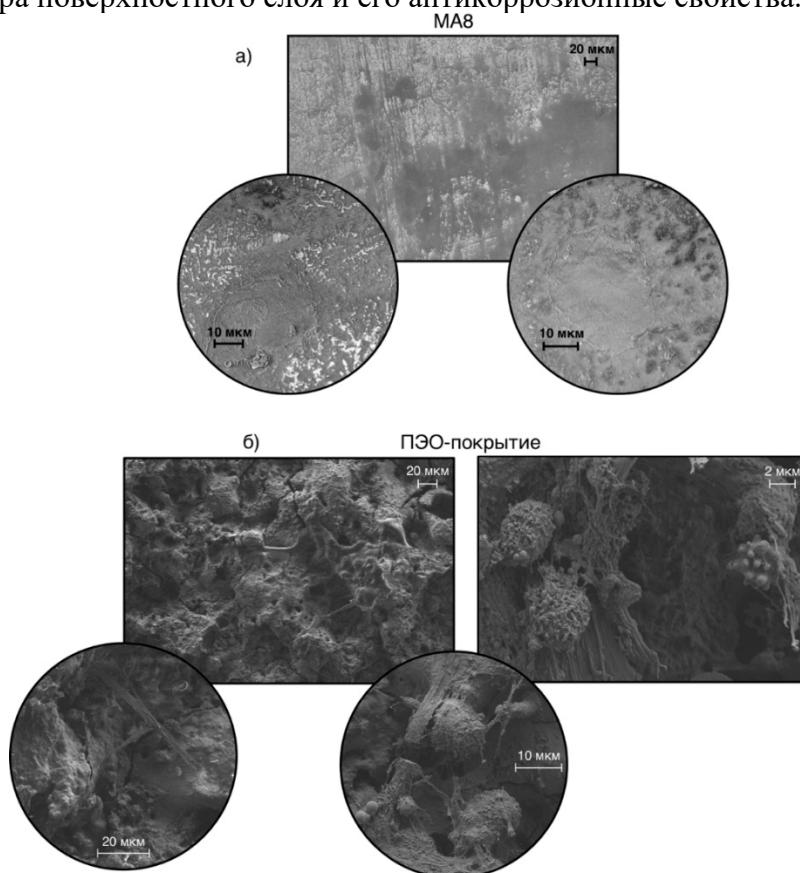


Рисунок 1 – СЭМ-изображения образцов без покрытия (МА8) (а) и с ПЭО-покрытием (б) после испытаний *in vitro*

Представленные результаты подтверждают, что плазменное электролитическое окисление позволяет эффективно создавать кальций-фосфатные покрытия на магниевых сплавах, которые способствуют стимуляции остеогенной активности и облегчают интеграцию имплантатов с биологической тканью. Это, в свою очередь, будет способствовать разработке новых и более эффективных ортопедических имплантатов, способствующих регенерации костной ткани и увеличению их срока службы, что имеет важное значение для медицинской практики и качества жизни пациентов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00329, <https://rscf.ru/project/23-13-00329/>

Список литературы

1. O'Hara N.N., Potter A.E., Hukins D.W. Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53. – 1– 15.
2. Shadanbaz Sh., J. Dias G. Calcium Phosphate Coatings on Magnesium Alloys for Biomedical Applications: A Review // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8. – 20–30.
3. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А. и др. Кальций-фосфатные покрытий на резорбируемых магниевых имплантатах // *Вестник ДВО РАН* – 2011. – №5. – С. 88–94.

4. Carlos N.E., Yoshiki O., José Henrique C.L. Carlos A.M. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. – 2008. – Vol. 1. – 234–242.
5. Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface Analytical Methods Applied to Magnesium // Corrosion Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – С. 499–509.

**ВЛИЯНИЕ БОМБАРДИРОВКИ ГИПЕРСКОРОСТНЫМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА
НА СВЕТОПРОПУСКАНИЕ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ С ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ
In-Sn-O В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ДИАПАЗОНЕ**

Р.Б.ТУРСУНХАНОВА^{1,2}, В.П.СЕРГЕЕВ^{1,2}, О.В.СЕРГЕЕВ¹, В.В.НЕЙФЕЛЬД¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: rbt1@tpu.ru

Иллюминаторы космических аппаратов (КА) обычно изготавливаются из кварцевого стекла. Кварцевое стекло имеет очень низкую степень защиты от ультрафиолетового (УФ) излучения и пропускает через себя все длины волн в УФ диапазоне [1]. Факторы космической среды, включающие глубокий вакуум, резкие перепады температур, ионизирующее излучение, ультрафиолетовое излучение, бомбардировку частицами космического мусора и микрометеороидами, оказывают негативное влияние на ресурс работы КА. Перспективным способом защиты КА от высокоэнергетических излучений, в частности, от ультрафиолетового излучения является нанесение оптических прозрачных в видимой области тонких пленок на поверхность стекол иллюминаторов, которые эффективно поглощают ультрафиолетовый свет. Вместе с тем, спектральные диапазоны излучения, которые должны пропускаться материалом покрытия, необходимо экспериментально подбирать в зависимости от типа и назначения оптических систем. Например, авторы работы [2] провели сравнение оптических свойств УФ отражающей пленки и покрытия Ta₂O₅, осаждённого на кварцевые подложки с помощью электронного пучка. Было выявлено, что оба типа покрытий обладают превосходной поглощательной способностью к УФ излучению в вакууме, поэтому могут быть рекомендованы для применения в космосе. Ранее, в статье [3] была показана целесообразность использования просветляющих широкополосных многослойных покрытий, нанесенных на крышки солнечных элементов и испытательные подложки, для поглощения УФ излучения в имитируемых космических условиях на Международной космической станции Experiment-7 (MISSE-7). Однако в условиях космоса оптические системы непрерывно подвергаются бомбардировке высокоскоростными метеороидами и частицами космического мусора. При этом защитные покрытия подвергаются локальным повреждениям в результате ударов, так что происходит деградация их защитных свойств. Долговечность работы оптических систем КА в условиях космической среды может быть повышена путем нанесения тонких покрытий на стекла иллюминаторов, которые одновременно защищают стекло от микроразрушений при ударах микрочастиц и экипаж КА от ультрафиолетового излучения. Ранее показано [4], что защитная способность пленок на основе In-Sn-O является достаточно эффективной от ударов высокоскоростных микрочастиц.

Цель работы – оценить величину светопропускания защитных покрытий In-Sn-O в УФ диапазоне как до, так и после ударного воздействия высокоскоростными микрочастицами, моделирующего бомбардировку потоками метеороидов и микрочастиц космического мусора поверхности кварцевого стекла.

Покрытие на основе In-Sn-O было получено методом импульсного магнетронного осаждения с использованием металлических мишеней из сплава индия с 7,5 вес.% олова диаметром 120 мм. Формирование покрытий на поверхности подложек из кварцевого стекла марки «КВ» размером 27×12×4,5 мм осуществлялось в среде из смеси газов аргона и кислорода. Углеродные загрязнения с поверхности образцов перед осаждением покрытий были удалены с помощью ультразвуковой ванны и ионно-плазменного метода очистки в смеси газов (Ar+O₂). Толщина покрытий составляла ~6 мкм. После окончания процесса осаждения образцы с покрытием подвергались отжигу при атмосферном давлении в электропечи в течение 2 часов при температуре 673 ± 10 К.

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного анализа (ЭДС) на спектрометре Octane Elect Super (EDAX, США), являющемся приставкой к сканирующему электронному микроскопу (СЭМ) Apreo 2 S LoVac (Thermo Fisher Scientific, США). Экспериментальные испытания на ударную стойкость образцов из кварцевого стекла без покрытия и с покрытием In-Sn-O проводили с помощью двухступенчатой легкогазовой пушки МПХ23/8 путем обстрела потоком сферических микрочастиц железа, движущихся со скоростью 5 – 8 км/с [4]. При обстреле общее количество образцов в контрольных группах (кварцевое стекло без покрытия, кварцевое стекло с покрытием) было одинаковым, а эксперимент по бомбардировке микрочастицами железа осуществлялся одновременно для обеих контрольных групп. Для получения спектров оптического пропускания образцов из кварцевого стекла без покрытия и защитными покрытиями In-Sn-O в интервале длин волн 200-400 нм использовался спектрофотометр УФ-6100 (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd, China). Методам ЭДС/СЭМ установлено, что покрытие имеет следующий элементный состав: In-31,6 ат. %, Sn-2,27 ат. %, O-66,1 ат. %.

В результате проведенных испытаний выявлено, что после бомбардировки высокоскоростным потоком микрочастиц железа на поверхности исходного кварцевого стекла образуются кратеры, а их общее количество, нормированное на площадь образца, составляет n=284. При тех же условиях испытаний обстрел образца с покрытием In-Sn-O приводит к образованию на поверхности стекла меньшего количества кратеров (n=88), а отношение поверхностной плотности кратеров ρ в сравнении с исходным стеклом составляет $\rho_0/\rho_6 \approx 3,3$.

Значения коэффициента оптического светопропускания исходных стекол до и после бомбардировки потоком высокоскоростных микрочастиц железа показаны на рисунке 1. Средняя величина коэффициента оптического светопропускания (Т), определенная по спектрам пропускания для исходного кварцевого стекла без покрытия в УФ диапазоне длин волн (200–350 нм), составляет ~91,7 %, после бомбардировки ~89,8 %, таблица 1.



Рисунок 1 - Коэффициент оптического светопропускания исходного стекла КВ: до бомбардировки (а) и после бомбардировки (б)

Таким образом, в образцах кварцевого стекла без защитного покрытия после бомбардировки микрочастицами железа происходит значимое изменение спектров пропускания света, приводящее к понижению среднего значения коэффициента пропускания света в ультрафиолетовой области на ≈ 2 %.

Таблица 1 – Значения коэффициента оптического светопропускания (Т) в УФ области образцов исходного стекла и стекла с защитным покрытием In-Sn-O до и после обстрела высокоскоростным потоком микрочастиц железа

Образец	Т (%) в интервале длин волн от 200 до 350 нм	
	до бомбардировки	после бомбардировки
Исходное стекло КВ	91,7 ± 0,3	89,8 ± 0,3
Стекло с покрытием In-Sn-O	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,2

При нанесении покрытия In-Sn-O на кварцевое стекло коэффициент светопропускания в УФ диапазоне значительно понижается, так что средняя величина Т в пределах длин волн от 200 до 350 нм уменьшается до ~0,1 %, таблица 1. Практически полная задержка ультрафиолетового излучения покрытием толщиной 6 мкм обусловлена оптическими свойствами материала In-Sn-O в ультрафиолетовой области [5]. После бомбардировки потоком высокоскоростных микрочастиц железа наблюдается изменение спектра кварцевых образцов с покрытием в сторону повышения средней величины коэффициента светопропускания Т до ~0,3 %, таблица 1.

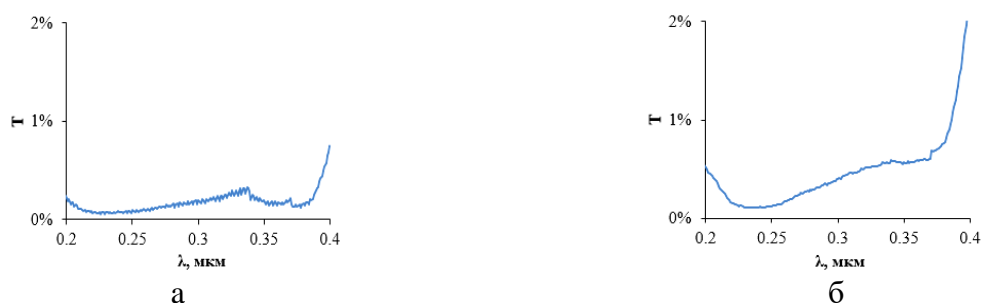


Рисунок 2 - Коэффициент оптического светопропускания стекол с защитным покрытием In-Sn-O до (а) и после бомбардировки потоком высокоскоростных микрочастиц железа (б)

Анализ механизма, обеспечивающего повышение коэффициента светопропускания кварцевых стекол после бомбардировки высокоскоростными частицами, показал, что одной из вероятных причин такого эффекта может являться образование на поверхности образцов большого количества кратеров. В месте образования кратеров происходит локальное отслоение и удаление покрытия, так что поверхность стекла частично освобождается от покрытия, и, таким образом, частично пропускает ультрафиолетовое излучение, что мы наблюдаем по изменению спектра, рисунок 2 и таблица 1.

Таким образом, в данной работе на подложке из кварцевого стекла было синтезировано покрытие на основе In-Sn-O методом импульсного магнетронного распыления. Изучение светопропускания исследуемых стекол показало, что нанесение тонкого (~6 мкм) защитного покрытия приводит к значительному уменьшению на 99,9 % коэффициента светопропускания Т в УФ области, что может быть использовано для практического применения указанных покрытий в качестве защитных от ультрафиолетового излучения. После бомбардировки потоком высокоскоростных микрочастиц железа происходит небольшое возрастание величины Т на ~0,2 %. Это связано с локальным отслоением и удалением покрытия в результате образования кратеров в местах удара высокоскоростных частиц, через которые начинает частично проходить ультрафиолетовое излучение.

Исследование выполнено в рамках программ развития Томского политехнического университета и фундаментальных научных исследований ИФПМ СО РАН (FWRW-2021–0003).

Список литературы

1. Adothu B., Bhatt P., Zele S. et al. Investigation of newly developed thermoplastic polyolefin encapsulant principle properties for the c-Si PV module application // Materials Chemistry and

- Physics. – 2020. – Vol. 243. – P. 122660. Doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122660.
2. Xu L., He Y., Li K. et al. Optical properties of Ta₂O₅ single layer and ultraviolet reflective film under ultraviolet irradiation // Optoelectronics Letters. – 2021. – Vol. 17. – P. 464–467. Doi:10.1007/s11801-021-0157-8.
3. Pellicori S.F., Martinez C.L., Hausgen P. et al. Development and testing of coatings for orbital space radiation environments // Applied Optics. – 2014. – Vol. 53. – P. A339-A369. Doi:10.1364/ao.53.00a339.
4. Tursunkhanova R.B., Sergeev V.P., Kalashnikov M.P., Sergeev O.V., Neufeld V.V. The effect of indium–tin oxide coatings on the formation of craters on glass surfaces under the impact of high-velocity microparticles // Acta Astronautica. –2023. – Vol.204. – P.863 - 868. DOI: 10.1016/j.actaastro.2022.10.047
5. Тамбасов И.А. Тонкие In₂O₃, Fe–In₂O₃ и Fe₂O₃–ZnO пленки, полученные твердофазными реакциями: структурные, оптические, электрические и магнитные свойства. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук, г. Красноярск, изд-во ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2014 г., с. 116.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО ЛАКА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И.Н.ШЕВЧЕНКО, ЛИ ХАОНАНЬ, Г.В.ЛЯМИНА

Томский политехнический университет

E-mail: ins16@tpu.ru

Нанесение защитных полимерных покрытий является одним из наиболее эффективных и простых способов защиты металлов от коррозии. На характеристики органических полимерных покрытий часто влияет присущая им пористость, обеспечивающая проницаемость для коррозионно-активных веществ и снижению механических свойств. Нивелировать данный эффект можно посредством использования в качестве армирующий антикоррозионной добавки наночастиц (НЧ) металлов и их соединений. НЧ в качестве наполнителя снижают проницаемость полимерного покрытия для агрессивных сред и увеличивают гидрофобности покрытия [1].

Одной из популярных органических основ для получения антикоррозионного полимерного покрытия является акриловый лак (АЛ) [2-4]. В качестве армирующей добавки увеличивающей барьерные свойства покрытия хорошо зарекомендовали себя наночастицы оксида цинка (ZnO) [5, 6].

Так как использование наночастиц в антикоррозионных составах зачастую меняет механизм электрохимических процессов, в качестве метода оценки эффективности ингибитора использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). ЭИС успешно используется в области контроля коррозии благодаря широкому спектру получаемой информации о электрохимической кинетике на границах раздела электрод-среда, что позволяет определять механизм и скорость диффузии агрессивной среды к защищаемому материалу [7].

Целью работы была оценка эффективности полимерного покрытия на основе акрилового лака с добавкой НЧ ZnO в качестве антикоррозионного покрытия методом электрохимической импедансной спектроскопии.

В работе были использованы наночастицы оксида цинка, полученные на установке Nanospray Drying B-90 из суспензий гидроксида цинка. Суспензии гидроксида цинка получали методом химического осаждения из 1 М растворов ZnO(NO₃)₂ при помощи гидроксида натрия. Далее

использовали следующие параметры распылительной сушики: скорость газового потока 140 л/мин., относительная интенсивность распыления – 56 %, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8].

Для приготовления защитного покрытия, полученные нанопорошки ZnO ($C = 0.15\text{ \% масс.}$), были равномерно распределены в коммерческой водной дисперсии акрилового лака (ЗАО «Декарт») с помощью вихревой мешалки в течение 5 минут (Вортекс Daihan VM-10) и последующей УЗ обработки в течение 15 минут.

В качестве металлической подложки была использована углеродистая инструментальная сталь У8А. Перед нанесением ингибитора поверхность образцов шлифовали наждачной бумагой (Р320) с последующей очисткой этанолом. Ингибитор наносили равномерным слоем на поверхность стали при помощи тупфера.

Импедансные диаграммы были получены на потенциостате CorrTest CS310 с трехэлектродной ячейкой. В качестве электролитов использовали 0.1 М раствор HCl и 3.5 % раствор NaCl. Рабочий электрод представлял собой изолированную пластину площадью 0.25 см^2 ; в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались насыщенные хлоридсеребряные электроды. Проведение импедансной спектроскопии производилось в потенциостатическом режиме с амплитудой развертки 10 мВ в диапазоне частот от 10^{-1} – 10^5 Гц. Аппроксимацию результатов измерений импеданса проводили с использованием ПО ZView.

При оценке свойств ингибиторов методом электрохимической импедансной спектроскопии были использованы модели эквивалентных цепей представленные на рисунке 1. Здесь R_s – сопротивление электролита, C_{dl} и R_{dl} – емкость и сопротивление переносу заряда на границе между сталью У8А и электролитом (АЛ), C_f и R_f – емкость и сопротивление переносу заряда в слое АЛ.

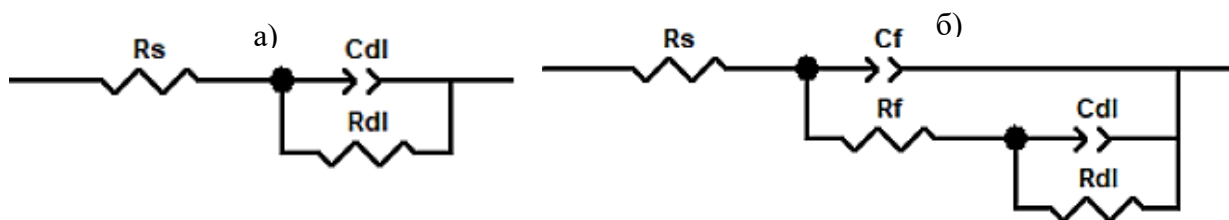


Рисунок 1 - Модели эквивалентных цепей используемых для аппроксимации:
 а – У8А в 0.1 М HCl и 3.5 % NaCl, У8А–АЛ, У8А–АЛ–ZnO в 3.5 % NaCl;
 б – У8А–АЛ, У8А–АЛ–ZnO

Для расчета емкости двойного электрического слоя (ДЭС) использовалась формула:

$$C_{dl} = (Y_0 \cdot R_{dl}^{1-n})^{1-n}$$

где Y_0 – значение, характеризующее количественное соотношение между резистивными и емкостными характеристиками в СРЕ элементе, n – коэффициент СРЕ элемента, выражающий отношение моделируемого элемента к идеальному конденсатору, R_{dl} – сопротивление переносу заряда.

Диаграммы, построенные в координатах Найквиста и Боде, демонстрируют улучшение антикоррозионных свойств, при использовании покрытия на основе АЛ в обеих средах (рисунок 2, кривые 2) и дальнейший рост сопротивления при добавлении в покрытие НЧ ZnO (рисунок 2, кривые 3).

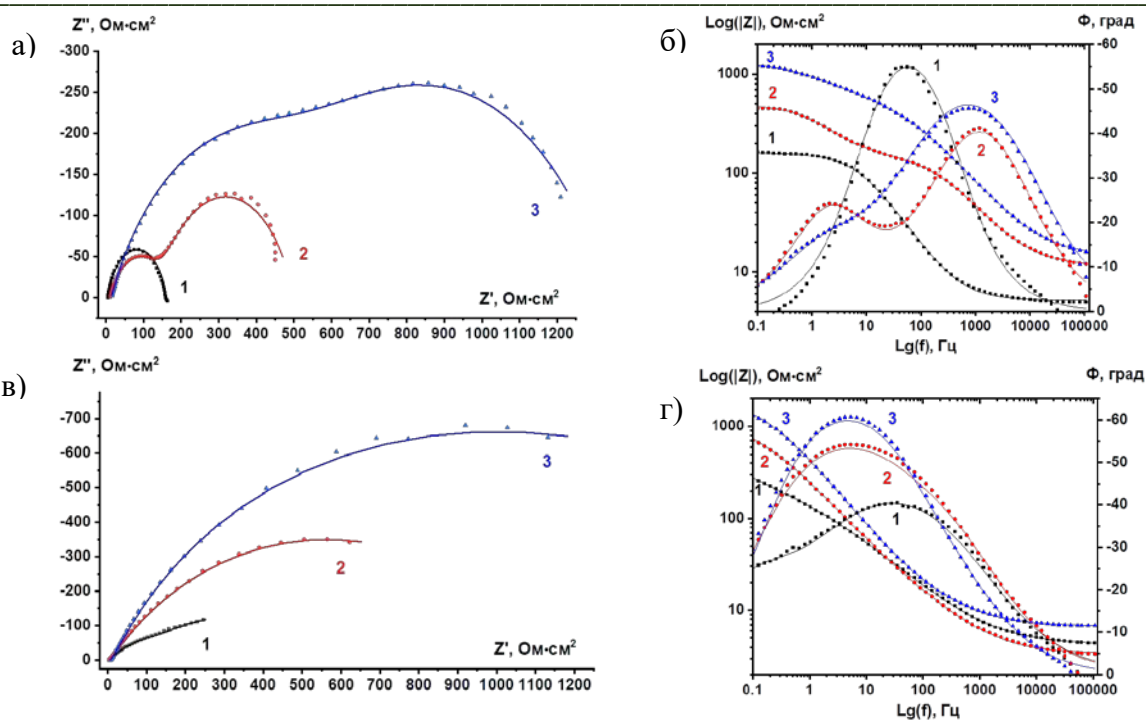


Рисунок 2 – Значения импедансов в координатах Найквиста (а, в) и Боде (б, г) стали У8А в 0.1 М НСl (а, б) и в 3.5 % NaCl (в, г):
1 – У8А; 2 – У8А–Аl; 3 – У8А–Аl–ZnO

Характер импедансных спектров для образцов с покрытием и без него отражает разницу в механизме переноса заряда в 0,1 М НСl. В кислой среде диффузия ионов соляной кислоты в покрытие, может вызывать частичный коллапс полимерной матрицы в поверхностном слое. Возникающий барьер, меняет механизм протекания электрохимической реакции, за счёт формирования зоны замедляющей диффузию и дальнейшую деполяризацию водорода внутри полимерного барьера, рисунок 2 а, б. При использовании в качестве электролита менее агрессивный раствор 3.5 % NaCl, изменение механизма протекания реакции не наблюдается, увеличивается только сопротивление переносу заряда, рисунок 2 в, г.

Эффективность антикоррозионных свойств покрытия оценивали по формуле:

$$\eta = \frac{R_{общ.1} - R_{общ.0}}{R_{общ.1}} \cdot 100\%,$$

где $R_{общ.0}$ – общее сопротивление системы для чистой стали, $R_{общ.1}$ – общее сопротивление системы для стали с нанесенным покрытием.

В таблице 1 представлены основные характеристики покрытий полученных методом ЭИС.

Таблица 1 – Параметры коррозии стали У8А в 0.1 М НСl и 3.5% NaCl, полученные с помощью ЭИС

0.1 М НСl							
Образец	R_s	C_f	R_f	C_{dl}	R_{dl}	$R_{общ}$	$\eta, \%$
У8А	5,18			0,27	155,9	155,9	-
У8А–Аl	11,5	0,09	150,1	0,25	337,8	487,9	68,05
У8А–Аl–ZnO	14,39	0,07	615,3	0,13	729,9	1345,2	88,41
3.5% NaCl							
У8А	4,05			0,2	399,8	399,8	-
У8А–Аl	3,45			0,23	1540	1540	74,04
У8А–Аl–ZnO	7,17			0,22	2396	2396	83,31

По результатам электрохимической импедансной спектроскопии был показан аддитивный эффект при использовании полимерного антикоррозионного покрытия с добавлением наночастиц оксида цинка. В 0.1 М HCl эффективность покрытия составила 88,41 %, в 3.5 % NaCl – 83,31 %.

Работа выполнена при частичной поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Nazari M.H., Zhang Y., Mahmoodi A., et al. Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 106573.
2. Li H., Wang J., Yang J., et. al. Large CeO₂ nanoflakes modified by graphene as barriers in waterborne acrylic coatings and the improved anticorrosion performance // Progress in Organic Coatings. – Vol. 143. – 105607.
3. Dao P.H., Nguyen T.D., Nguyen T.C., et al. Assessment of some characteristics, properties of a novel waterborne acrylic coating incorporated TiO₂ nanoparticles modified with silane coupling agent and Ag/Zn zeolite // Progress in Organic Coatings. – Vol. 163. – 106641.
4. Kamburova K., Boshkova N., Boshkov N., Radeva Ts. Composite coatings with polymeric modified ZnO nanoparticles and nanocontainers with inhibitor for corrosion protection of low carbon steel // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 609. – 125741.
5. Bounedjar N., Fouad F.M., Linda T., Ridha M. Non thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles and their corrosion inhibition activity on XC70 mild steel pipeline in 1 M HCl acidic medium // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – 128555
6. Xie C., Li C., Xie Y. et al. ZnO / Acrylic Polyurethane Nanocomposite Superhydrophobic Coating on Aluminum Substrate Obtained via Spraying and Co-Curing for the Control of Marine Biofouling // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 22. – 100833.
7. Ruiz A.M., Hernández H.H., Hernández J.M., et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. – IntechOpen, 2020. – 168 p.
8. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33, №2. – С. 119-124.

МОДИФИЦИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ЦИНКСОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И ПРОВЕРКА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДЫ

П. Я. ЭНДЕРС^{1,2}, *Е. А. СОЛОВЬЕВ*^{1,2,3}, *Т. П. СУЛТАНОВ*^{2,3}, *К. В. ХОЛИН*^{1,2,3}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ РАН, Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия

E-mail: enderspolina@mail.ru

Водород является самым распространенным элементом во вселенной. Однако чистый водород, пригодный для использования в качестве топлива, в земных условиях практически отсутствует. H_2 можно добыть несколькими способами: риформинг легкодоступных углеводородов, паровая конверсия угля, термохимическим и биохимическим методом из биомассы, путем электролиза воды [1]. Риформинг углеводородов и конверсия угля в настоящее время являются самыми популярными и дешевыми способами получения водорода, но побочным эффектом в данных реакциях является выделение углекислого и угарного газов в атмосферу. В связи с этим необходимо использовать более экологичные методы получения водорода в будущем [2]. Одним из способов экологичного получения водорода является электролиз воды. Для этого метода получения H_2 необходимо разрабатывать эффективные катализаторы с целью уменьшения энергетических затрат на проведение реакции. При этом такие катализаторы должны быть дешевыми и доступными. Если речь идет о гетерогенных катализаторах, то также важно определить метод их нанесения на рабочий электрод.

Для получения модифицированного электрода методом электроосаждения в данной работе нами был использован водный раствор биополимерного комплекса пектата натрия с цинком (10% ионов натрия замещено цинком). Электропроводность водного раствора обеспечивалась фоновой солью $KHCO_3$. Осаждение цинкосодержащих наночастиц проводилось при насыщении раствора N_2 и подаче постоянного потенциала на рабочий стеклоуглеродный электрод -1,5В в отн. $Ag/AgCl$ течение 10 минут в присутствии комплекса ПГNaZn10%. График зависимости тока, протекающего через рабочий электрод, от времени представлен на рисунке 1.

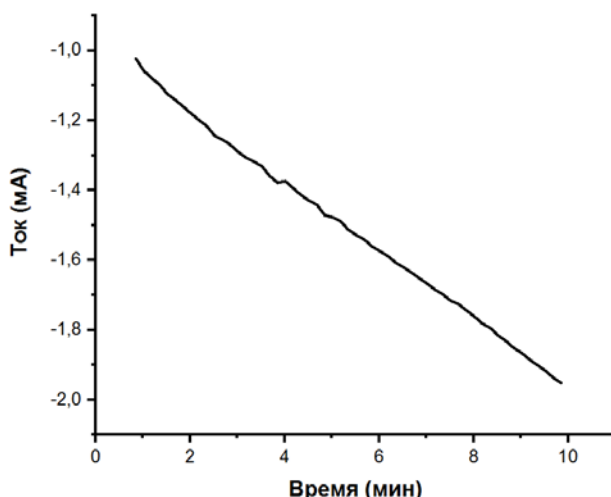


Рисунок 1 – График зависимости тока, протекающего через стеклоуглеродный рабочий электрод, от времени при потенциале на нем -1,5 В отн. $Ag/AgCl$ в присутствии ПГNaZn10 % в течение 10 мин.

Представленный график на рисунке 1 показывает, что модуль тока растет в течение всего времени проведения электроосаждения. Это означает постоянное увеличение скорости электрохимической реакции, происходящей на поверхности электрода. В следствие этого нами было принято решение изучить морфологию поверхности стеклоглеродного электрода после окончания подачи потенциала. Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Evo. Изображение модифицированной поверхности электрода представлено на рисунке 2.

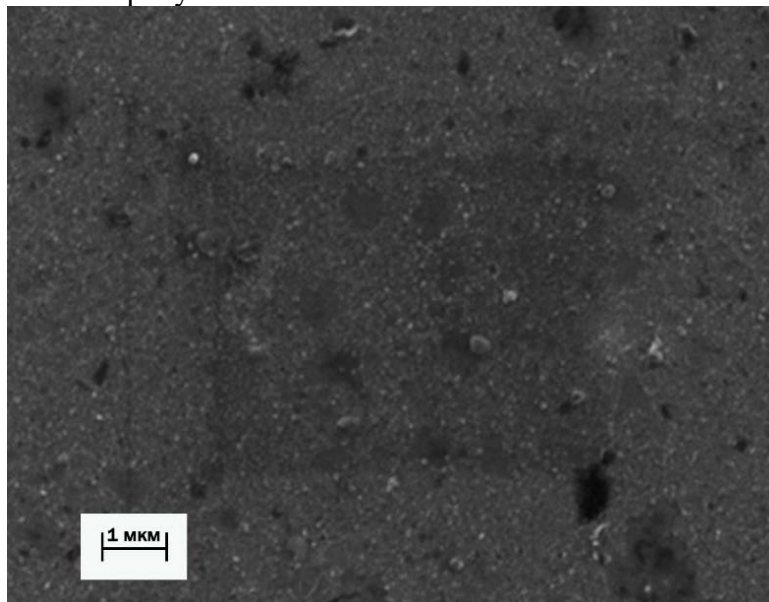


Рисунок 2 – Снимок поверхности модифицированного стеклоглеродного электрода

На изображении, рисунок 2, полученном методом СЭМ, видны частицы с размерами от 20 до 50 нм. Для определения состава поверхности использовали метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

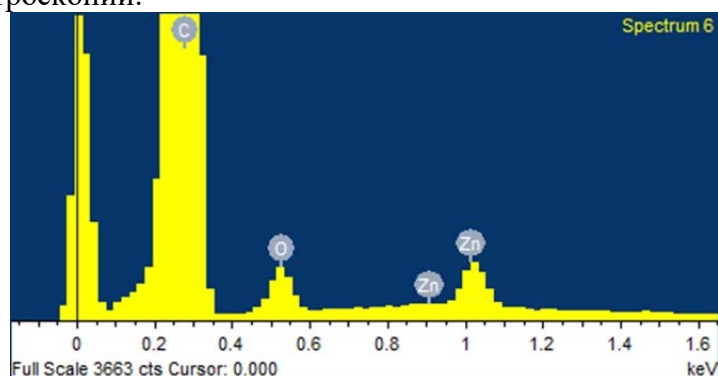


Рисунок – 3 Спектр рентгеноструктурного анализа поверхности модифицированного Zn-содержащими частицами электрода

Таблица 1 – Элементный состав поверхности

Элемент	Массовое соотношение, %	Атомное соотношение, %
Углерод	94.21	97.26
Кислород	2.81	2.18
Цинк	2.97	0.56
Всего	100	100

Элементный состав поверхности, представленный в таблице 1, подтвердил наличие цинка в частицах. Помимо этого, было обнаружено значительное количество кислорода. Углерод, обнаруженный в ходе анализа, обусловлен материалом самого электрода.

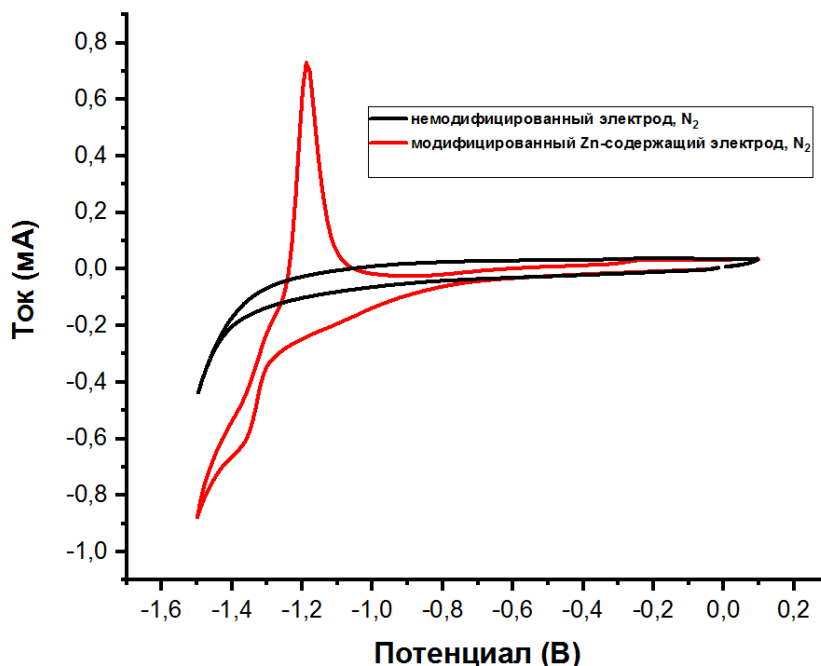


Рисунок 3 – График сравнения циклических вольтамперограмм в водных растворах на модифицированном Zn-содержащими частицами стеклоуглеродном электроде (красная кривая) и чистом немодифицированном стеклоуглеродном электроде (черная кривая)

Заключительным этапом исследования стала проверка каталитической активности модифицированного Zn-содержащими частицами стеклоуглеродного электрода в сравнении с немодифицированным электродом. Данные циклической вольтамперограммы показали, что модифицированный электрод катализирует реакцию выделения водорода из воды, о чем свидетельствует возрастание тока, протекающего через электрод, погруженный в воду, относительно случая немодифицированного электрода.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы

1. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // Renewable and sustainable energy reviews. – 2017. – Т. 67. – С. 597–611.
2. Ming Q. et al. Steam reforming of hydrocarbon fuels //Catalysis today. – 2002. – Т. 77. – №. 1-2. – С. 51–64.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА Ti-Ni-Ta
НА TiNi-ПОДЛОЖКЕ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

С.И. ЮЖАКОВА¹, М.Г. ОСТАПЕНКО², В.О. СЕМИН², Л.Л. МЕЙСЧЕР²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: sofayjakova@gmail.com

В настоящее время модификация поверхности сплавов является одним из важных направлений в различных областях промышленности [1]. Особый интерес представляет синтез поверхностных сплавов на TiNi-подложке с эффектом памяти формы. Перспективность формирования поверхностного сплава заключается в улучшении физико-механических свойств TiNi-подложки, то есть в создании тонких (до 2 мкм) слоев с определенным типом структуры, фазовым составом и высокими прочностными свойствами, сохраняющих при этом исходные свойства материала в его внутреннем объеме. Однако различие структуры и химического состава модифицированных слоев и материала подложки может приводить к появлению остаточных напряжений в области модификации и ее окрестностях, что отразится на функциональных свойствах TiNi-подложки.

Целью данной работы является анализ влияния синтеза поверхностного сплава Ti-Ta на структуру и уровень остаточных напряжений в поверхностных слоях TiNi.

Материалы и методы исследования. Поверхностный сплав (ПС) формировали путем чередования операций магнетронного осаждения тонкой (толщиной 100 нм) пленки состава (ат.%) Ti₆₀Ta₄₀ на TiNi подложку и последующего импульсного плавления и жидкофазного перемешивания системы [пленка Ti₆₀Ta₄₀, 100 нм/подложка TiNi] низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) при плотности энергии при $E = 2 \text{ Дж/см}^2$, числом импульсов $n=10$, числом циклов $N=2$ [2]. Суммарная толщина синтезированного Ti-Ta ПС соответствовало $h = 200 \text{ нм}$.

Исследования структуры поверхностных слоев проводили методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD7000 и просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100. В работе использовали симметричную и асимметричную схему съемки – Брегга-Брентано для анализа глубинных и поверхностных слоев, соответственно. В асимметричных схемах съемок уменьшали толщину анализируемого слоя, путем уменьшения угла скольжения α .

Результаты. На дифрактограмме от исходной TiNi подложки наблюдаются интенсивные рефлексы от кубической фазы B₂, рисунок 1а, а также малоинтенсивные рефлексы от второй фазы Ti₂Ni. Анализ дифракционных картин образцов [Ti-Ni-Ta]ПС/TiNi при симметричной схеме съемок показал, что наряду с дифракционными линиями матричной фазы B₂ присутствуют рефлексы высокой интенсивности, соответствующие кубической фазе α -Ta ($2\theta \approx 38^\circ$, $2\theta \approx 78^\circ$) с ОЦК структурой, а также малоинтенсивные рефлексы мартенситной фазы B_{19'}, рисунок 1б. Вместе с этим наблюдается сдвиг дифракционных рефлексов B₂ фазы в сторону больших углов, что может свидетельствовать как о наличии остаточных напряжений 1-ого рода, так и об изменении химического состава матричной фазы в образцах с Ti-Ta ПС. Установлено, что в результате синтеза ПС значение параметра решетки B₂ фазы уменьшается с 0,3013 нм до 0,2995 нм.

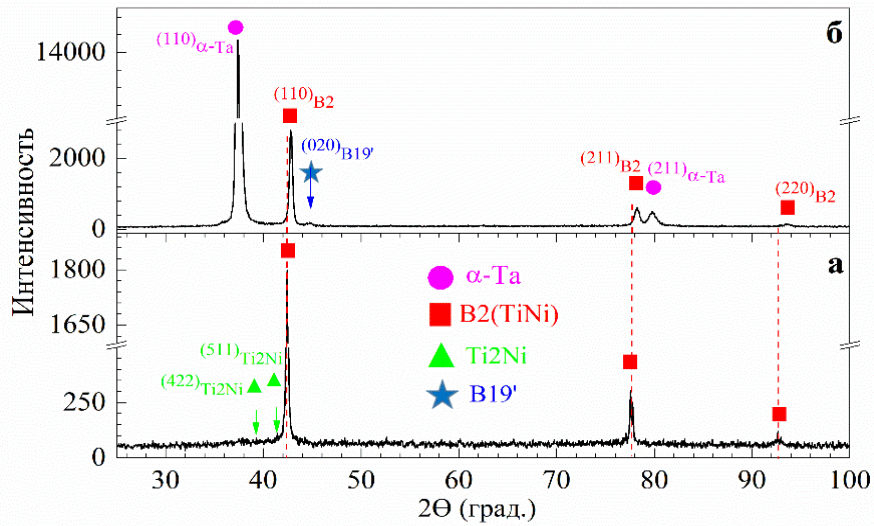


Рисунок 1 – Рентгенограммы для образцов TiNi-исходного (а) и после синтеза [Ti-Ni-Ta]ПС/TiNi (б). Симметричная схема съемки, Cu-K α – излучение

Для анализа структуры модифицированных поверхностных слоев дополнительно использовали асимметричные схемы съемок, полученные при угле скольжения $\alpha = 12^\circ, 5^\circ, 3^\circ$, рисунок 2. Установлено, что при уменьшении угла скольжения при α от 12 до 3° , соответствующем толщине анализируемого слоя от 3,8 до 1,3 мкм, на рентгенограммах образцов [Ti-Ni-Ta]ПС/TiNi появляется ряд эффектов. Во-первых, в угловых диапазонах $\Delta 2\theta = 30 \div 50^\circ$ и $\Delta 2\theta = 60 \div 90^\circ$ наблюдается область диффузного рассеяния первого и второго порядка, соответственно. Во-вторых, на всех рентгенограммах, полученных в асимметричной схеме съемок, происходит значительное уменьшение интенсивности рефлекса $(110)_{\alpha\text{-Ta}}$ фазы $\alpha\text{-Ta}$ и, вместе с тем, появление рефлекса $(211)_{\alpha\text{-Ta}}$ данной фазы. Такое перераспределение интенсивностей рефлексов при изменении геометрии съемок, может свидетельствовать о том, что структура фазы $\alpha\text{-Ta}$ сильно текстурирована. В-третьих, на рентгенограммах, полученных в асимметричных схемах съемки, отсутствуют рефлексы мартенситной фазы $B_{19'}$, что свидетельствует о том, что мартенситная фаза находится не в поверхностных, а в более глубоких слоях TiNi. Таким образом, можно предположить, что поверхностный сплав Ti-Ni-Ta характеризуется аморфно-кристаллической структурой и кристаллического однофазного слоя, состоящего из кристаллов фазы $\alpha\text{-Ta}$.

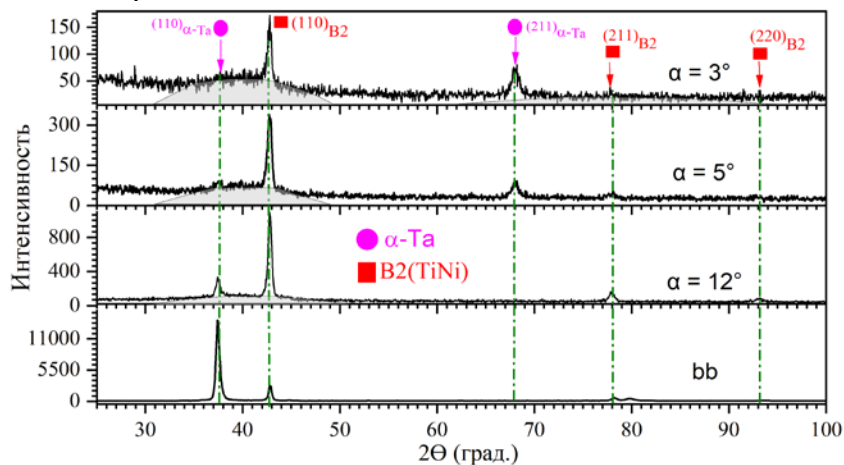


Рисунок 2 – Фрагменты рентгенограмм образца [Ti-Ta]ПС/TiNi, полученных с использованием симметричных и асимметричных схем съемок. Серой заливкой отмечены области диффузного рассеяния. Cu-K α – излучение

Проведенный в работе анализ упруго-напряженного состояния в модифицированном образце показал, что синтез Ti-Ta ПС привел к формированию в приповерхностном слое B_2 фазы TiNi-подложки значительных сжимающих (в направлении \perp к поверхности облучения) остаточных напряжений 1 рода, достигающих $\sigma_{\perp}^I \approx 440$ МПа. Установлено, что размеры областей когерентного рассеяния уменьшились до $D_{ОКР} \approx 50$ нм, в сравнении с исходным $D_{ОКР} \approx 390$ нм, что указывает на невысокий уровень остаточных напряжений 2 рода, достигающих значения 150 МПа.

Электронно-микроскопические исследования образца [Ti-Ta]ПС/TiNi, хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Методом ПЭМ установлено, что наружный слой толщиной ~ 100 нм является кристаллическим, имеет однофазный состав из монокристаллов α -Ta фазы, рисунок 3. Под этим слоем сформировался подслой с аморфной структурой толщиной ~ 750 нм. Далее располагается B_2 фаза. При этом электронно-пучковый синтез привел к формированию градиентной дефектной субструктуры преимущественно дислокационной природы на глубину в более, чем на 1 порядок большую, чем толщина самого ПС.

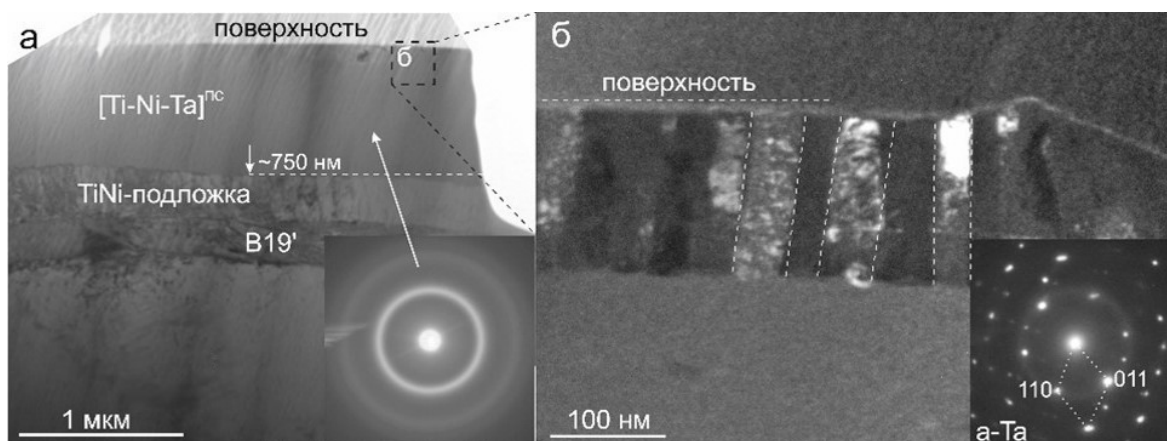


Рисунок 3 – ПЭМ изображения структуры в поперечном сечении [Ti-Ta]ПС/TiNi: (а) – светлопольное изображение, (б) – темнопольное изображение

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что синтез ПС привел к формированию кристаллического однофазного слоя, состоящего из кристаллов фазы α -Ta, а также к генерации значительных остаточных напряжений первого рода, распределенных в приповерхностной области TiNi подложки.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003, электронно-пучковые обработки образцов выполнены в рамках государственного задания ИСЭ СО РАН, проект FWRM-2021-0007.

Список литературы

1. Manivasagam V.K., Sabino R.M., Kantam P., et al. Surface modification strategies to improve titanium hemocompatibility: a comprehensive review // Mater. Adv. – 2021. – V.2. – P. 5824
2. Meisner L.L., Rotshtein V.P., Semin V.O., et al. Microstructural characterization and properties of a Ti-Ta-Si-Ni metallic glass surface alloy fabricated on a TiNi SMA substrate by additive thin-film electron-beam method // Surf. Coat. Technol. – 2020. – 404. – P.126455

**THE FRICTION COEFFICIENT OF POLYLACTIC ACID FILMS AFTER
THE LOW-TEMPERATURE ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENT**

K.G. PAUTOV, E.O. FILIPPOVA

Tomsk Polytechnic University

E-mail: kgp5@tpu.ru

Polylactic acid (PLA) is widely used in medical applications for tissue engineering [1], as scaffolds, microspheres and scaffolds for drug delivery and release [2], and for the production of threads and pins [3]. Degradation of this polymer *in vitro* mainly occurs by hydrolytic cleavage, and *in vivo* enzymes play an important role in initiating the degradation process. The decomposition products of polylactic acid are non-toxic and are eliminated in the form of CO₂ and water via the Krebs cycle [4]. Although products made from biodegradable materials, including polylactic acid, often take the form of microspheres [5], rods and scaffolds, the use of thin films may be of greater interest in ophthalmology for the creation of a corneal implant. There are various methods for creating thin biodegradable films, of which the method of casting from solutions is widely used, as it allows one to obtain films of a certain thickness. This method has a number of features, the main one of which is the different roughness of the sides [6].

Despite the advantages of this material, there are a number of disadvantages such as hydrophobicity and low surface energy, which can sharply limit the use of the polymer as a substrate for cell cultures and a corneal implant. One solution to this problem may be the use of low-temperature atmospheric pressure plasma.

The implanted material must withstand the mechanical effects of surgical instruments, and therefore it is useful to know about the tribological characteristics of the polymer implants.

The purpose of this work is to study the coefficient of friction of polylactic acid films after the low-temperature atmospheric plasma treatment.

The initial films of polylactic acid (PLA) were obtained by casting from a solution of polylactic acid with a molecular weight of $M_w = 121000$ g/mol (PURASORB® PL 10, the Netherlands) in trichloromethane (CHCl₃) (Ekros, Russia). 1% solution was poured into Petri dishes, which were placed in a fume hood until the solvent had completely evaporated (48 hours). The formed polymer films were removed from the bowl using tweezers and distilled water. To remove residual solvent, the films were placed in a vacuum chamber (pressure 10⁻³ Torr, temperature 25°C) for 24 hours.

The each side of material was treated with low-temperature atmospheric pressure plasma for 30 s.

The thickness of the films was determined using an «IKV-3 optimometer».

The surface of the material was examined using a «Hitachi TM-3000» (Japan) scanning electron microscope with a resolution of 30 nm and a «Hitachi S3400N Type II» (resolution 3 nm). Laser scanning microscopy of the surface of polylactic acid was carried out on an «Olympus Lext Ols 4100» microscope (Russia).

The study of the surface relief of films and TM was carried out using an atomic force microscope (AFM) «Solver-HV» (NT-MDT, Russia) in semi-contact operating mode. For measurements, use a cantilever brand NSG11 («NT-MDT»), the radius of curvature of the needle tip is 10 nm. The scanning area was 30*30 μm² and 3*3 μm². Surface roughness profiles were generated in the Gwyddion 2.49 and Origin 9.0 software with an accuracy of 1 nm. Roughness parameters were processed in accordance with ISO 4287:1997. For the calculation, at least 10 surface profiles were used for each group of samples. The following parameters were set: Ra, Rq, Rz.

Friction and wear studies were carried out using the finger-disk scheme under dry sliding friction conditions on a «TRIBO technik» (France) while varying the test duration (10–30m) and sliding speed (in the range (1.5–5) mm/s). A counter body was a ceramic ball. The diameter of the ceramic ball was 6 mm.

The outer side of the film surface in contact with the atmosphere had a more relief surface, in contrast to the smoother inner side (fig. 1).

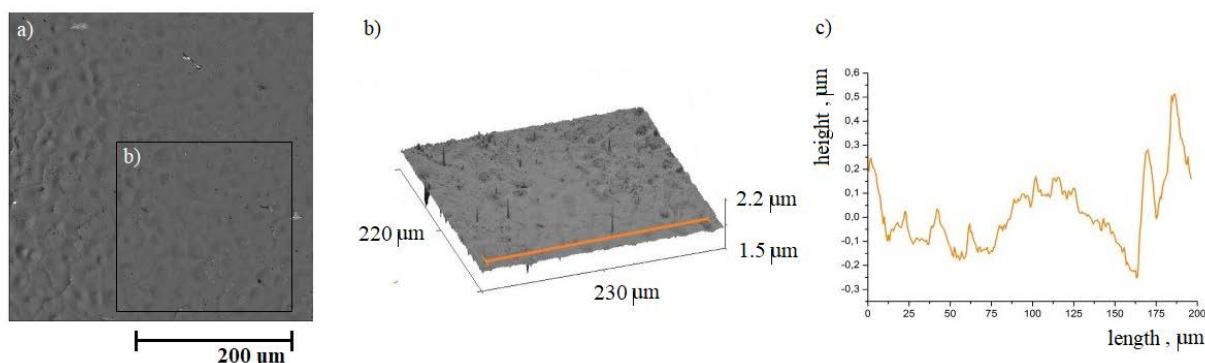


Figure 1 – Images (a, b) and surface profile (c) of the inner side of the film.

The outer side of the initial film has parameter $R_a = 7.5 \pm 2.0$ nm, parameter $R_q = 11.5$ nm, and parameter $R_z = 116.0$ nm. The inner side of the film has parameter $R_a = 4.8 \pm 1.0$ nm, parameter $R_q = 7.1$ nm, parameter $R_z = 42.0$ nm. The parameter R_a of the film after the plasma treatment was 2.3 ± 0.1 nm (inner side) and 3.7 ± 1.0 (outer side).

The range of the coefficient of friction (initial films) was 0.138-0.192 (1.5 mm/s), 0.127–0.171 (3 mm/s), 0.143–0.177 (5 mm/s) (fig. 2).

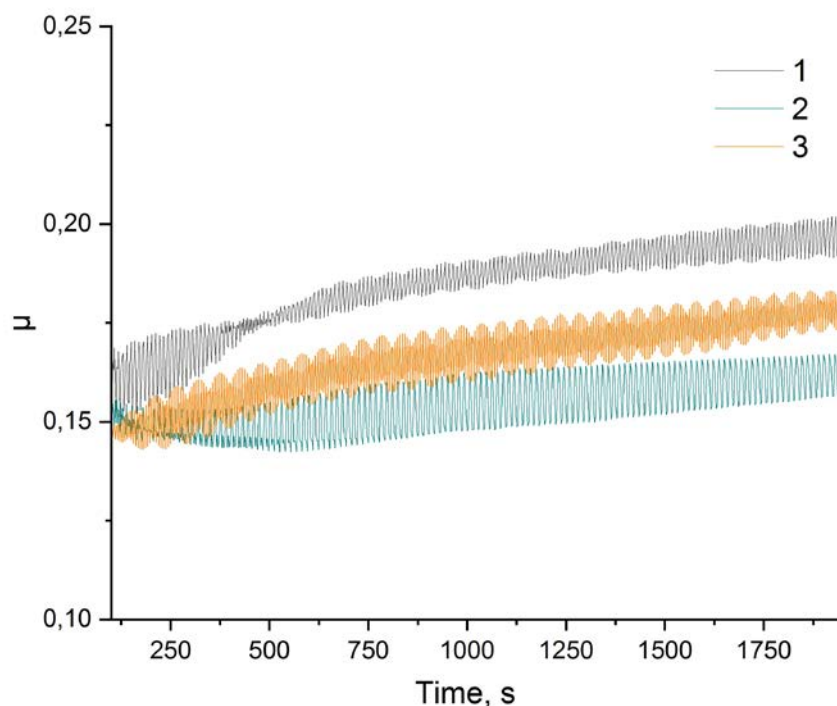


Figure 2 – The friction coefficient at sliding speed: 1 - 1.5 mm/s, 2 – 3 mm/s, 3 – 5 mm/s.

The friction coefficient of the films after plasma was in the range 0.122–0.203 (fig. 3). An increase in sliding speed contributes to a slight decrease in the friction coefficient for the initial samples and after exposure to plasma (~1.5 times). Changing the test duration does not lead to a significant change in the friction coefficient.

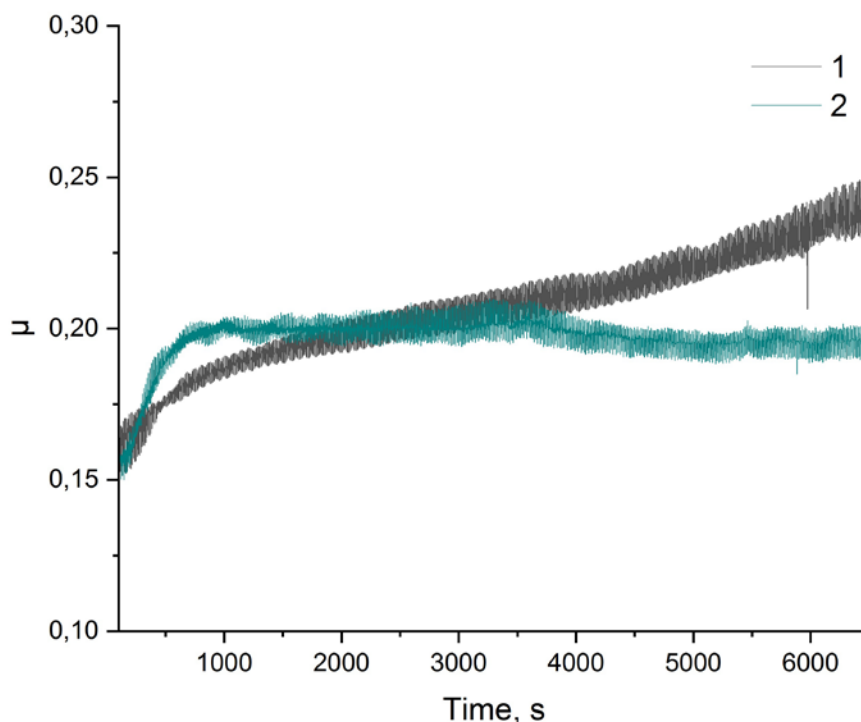


Figure 3 – The friction coefficient of the initial film (a) and the film after the plasma treatment (2) at sliding speed of 1.5 mm/s.

Thus, the results of the study showed that the plasma treatment decreases the values of roughness parameters and the friction coefficient. An increase in sliding speed contributes to a slight decrease in the friction coefficient for the initial samples and after exposure to plasma (~1.5 times). Changing the test duration does not lead to a significant change in the friction coefficient.

References

1. Lopes M.S., Jardim A.L., Maciel Filho R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 42. – P. 1402–1413.
2. Iesavand H., Rahmati M., Afzali D., Modir S. Investigation on absorption and release of mercaptopurine anticancer drug from modified polylactic acid as polymer carrier by molecular dynamic simulation // *Materials Science and Engineering: C*. – 2019. – Vol. 105. – P. 110010.
3. Pawar P.R., Tekale S.U., Shisodia S.U., Totre J.T., Domb A.J. Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid) // *Recent Patents on Regenerative Medicine*. – 2014. – Vol. 4, № 1. – P. 40– 51.
4. Yasukawa T., Ogura Y., Sakurai E., Tabata Y., Kimura H. Intraocular sustained drug delivery using implantable polymeric devices // *Advanced drug delivery reviews*. – 2005. – Vol. 57, № 14. – P. 2033–2046.
5. Khoobehi B., Stradtmann M.O., Peyman G.A., Aly O.M. Clearance of fluorescein incorporated into microspheres from the cornea and aqueous after subconjunctival injection. *Ophthalmic Surgery // Lasers and Imaging Retina*. – 1990. – Vol. 21. – № 12. – P. 840–844.
6. Ivanova N.M., Filippova E.O., Karpov D.A., Pichugin V.F. Polylactic acid thin films properties after steam sterilization // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2020. – Vol. 11, № 2. – P. 377–384.

СЕКЦИЯ 4

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКЕ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

В.О. АЛЕКСЕНКО¹, Д. ТЯНЬ², С.В. ПАНИН^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

²Томский политехнический университет, Томск

E-mail: vl.aleksenko@mail.ru

Промышленно выпускаемые термопластичные полимеры делят на три группы: общего назначения; инженерно-технического назначения; суперконструкционные. К последним относятся полимеры, способные длительное время выдерживать температуры более 230° С, а также обладающих заметно более высокими свойствами прочности. К их числу относятся: полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфиримид (ПЭИ), полиэфирсульфон (ПЭС) и др. [1,2]. Так, крупные аэрокосмические компании STELIA Aerospace (Франция), GKN Fokker (Нидерланды) и Gulfstream (США) и др. изготавливают прототипы фюзеляжа самолета, аэродинамические профили и прочие элементы конструкции самолета из композитов на основе ПЭЭК с углеродным волокном [3]. При этом традиционные способы изготовления малоразмерных изделий из полимерных композитов, например, горячее прессование, здесь не применимы, поскольку детали, как правило, имеют большие размеры и сложную геометрию. На данный момент, основным способом изготовления композиционных материалов является автоматизированная выкладка лент либо ткани с последующей пропиткой связующим и автоклавным отверждением [4]. Однако, данные технологии имеют ряд существенных недостатков таких как: дороговизна изготовления, сложность производства, ограниченная геометрическая сложность деталей, высокий уровень потерь материала и т. д. [5].

В настоящее время активно обсуждается возможность применения оборудования для ультразвуковой сварки (УЗС) в задачах изготовления слоистых композиционных материалов. В литературе описаны работы, посвященные изготовлению последних путем послойной выкладки термопластичной полимерной пленки и ткани из углеродных волокон с последующим их соединением с помощью ультразвука [6]. Другой способ заключается в послойной выкладке только препрегов на основе углеткани, с последующим их соединением УЗС [7]. Под препрегом в данных работах подразумеваются ткани или однонаправленные ленты из УВ, полностью пропитанные полимерным связующим.

Авторами настоящей работы ранее было показано [8], что изготовление препрега методом пропитки раствором матричного полимера является эффективным с позиции реализации процесса УЗС ненаполненных ПЭЭК пластин. Это позволяет сохранить целостность УВ-ткани при УЗ-воздействии. Однако, при сварке пятислойного композита "ПЭЭК – Energy Director (ПЭЭК) – препрег (ПЭИ/УВ-ткань) – Energy Director (ПЭЭК) – ПЭЭК" меньшая температура плавления и больший ПТР обуславливают выдавливание из препрега расплавленного ПЭИ, что в ряде случаев сопровождалось существенным повреждением УВ-ткани. Таким образом, влияние «конструкции» препрега на закономерности формирования структуры как переходных слоев, так и всей макроструктуры соединения внахлест при УЗС требует дальнейшего изучения.

В процессе формирования препрега (что включало пропитку ткани с последующим спеканием) на его поверхности формируется «облицовочный» слой ненаполненного полимера, что в том числе зависит от соотношения компонентов. Предполагается, такой слой будет препятствовать повреждению/разрушению препрега в процессе УЗС. В качестве полимера для пропитки препрега может выступать как ПЭЭК, так и ПЭИ. Однако ПЭЭК растворяется только концентрированными кислотами. На основе вышеизложенного целью настоящей работы является исследование влияния «конструкции» препрега на закономерности формирования структуры при УЗС (соединений внахлест) пластин

ненаполненного полиэфирэфиркетона и препрега на основе пропитанной раствором ПЭИ/ПЭС УВ-ткани.

В качестве порошкового фидстока для изготовления пластин для УЗС использовали порошок ПЭЭК марки 770PF (Zeepeek, Китай). Для изготовления пластин применяли литьевую (плунжерную) машину RR/TSMP (Ray-Ran Test Equipment Ltd., Nuneaton, UK). Для формирования неразъемных соединений из соединенных внахлест пластин между ними и препрегом размещали Energy Director (ED) из ПЭЭК-пленки толщиной 250 мкм (Vitrex, Artiv 2000). Препреги изготавливали путем пропитки фрагментов двунаправленной углеродной ткани ACM C285S (UMATEX, РФ) растворами термопластов полиэфиримида (ПЭИ) и полиэфирсульфона (ПЭС). Для этого их растворяли в N,N-Диметилформамиде (C₃H₇NO). Составы образцов и их условные обозначения приведены в таблице 1. На рисунке 1 представлены РЭМ-фотографии, характеризующие использованные в работе препреги.

Таблица 1 – Параметры препрега

Обозначение	Полимер для пропитки	Материал «Облицовочного слоя» препрега	Толщина препрега, мкм
ППр-1	ПЭИ	ПЭИ	500
ППр-2	ПЭИ	-	500
ППр-3	ПЭИ	ПЭЭК	500
ППр-4	ПЭС	-	250
ПП-5	ПЭИ	-	250

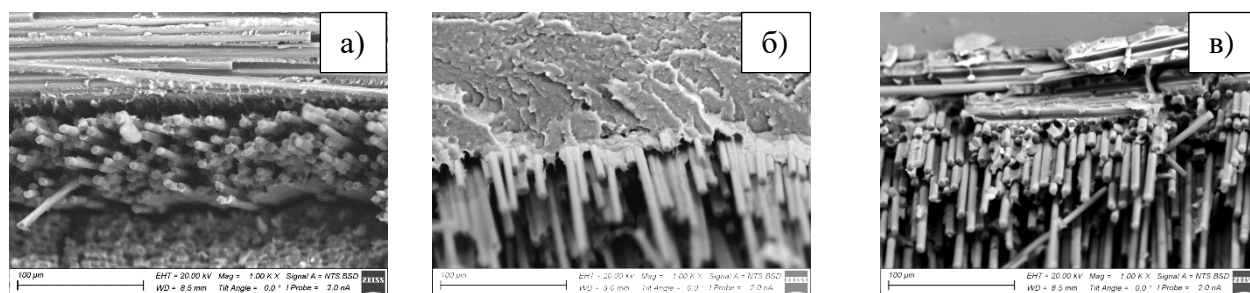


Рисунок 1 – РЭМ-фотографии использованных в работе препрегов:

а) ППр-2; б) ППр-3; в) ППр-5

Для УЗ-соединения пластин использовали станок ультразвуковой сварки УЗПС-7 (ООО «СпецмашСоник», г. Воронеж). Оценку прочности при растяжении 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. Исследование топографии поверхности проводили на оптическом микроскопе Neophot 2 (Carl Zeiss Jena), оборудованном цифровой камерой Canon EOS 550D (Canon Inc.).

В результате проведенных исследований была продемонстрирована перспективность «конструкции» препрега, пропитанного раствором ПЭИ, и подвергнутого последующему компрессионному спеканию (в том числе с целью его утонения до толщины 250 мкм). Показано, что в процессе УЗ-воздействия, происходит сплавление соединяемых пластин ПЭЭК и адгезионных пленок ED, при этом сохранялась структурная целостность УВ-ткани в составе препрега. Использование препрега, пропитанного ПЭС, сопровождалось значительным утонением УЗ-соединяемого пакета по причине большего значения показателя текучести расплава пропитывающего полимера.

При использовании препрега с наплавленными «облицовочными» слоями, за счет большой толщины (порядка 500 мкм) выдавливаемый при УЗС как изнутри, так и снаружи препрега избыточный расплавленный полимер (связующее) оказывал разрушающее воздействие на УВ-

ткань. Это недопустимо с позиции формирования микро- и макроструктуры и принципа УЗ-соединения препрегов на основе УВ-ткани.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0010 и при поддержке проекта Российского научного фонда № 21-19-00741.

Список литературы

1. Бейнер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. – 2015. – № 11. – С. 40 – 49.
2. Сорокин А.Е., Сагомонова В.А., Петрова А.П., Соловьяничик Л.В. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор) // Труды ВИАМ. – 2021. – № 3. – С. 78 – 86. https://kompozit.org.tr/wp-content/uploads/2022/02/CW20_Thermoplastics.pdf
3. Boon Y.D., Joshi S. C., Bhudolia S.K. Review: Filament Winding and Automated Fiber Placement with In Situ Consolidation for Fiber Reinforced Thermoplastic Polymer Composites // Polymers. – 2021. – № 13. – P. 1951.
4. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор) Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // Авиационные материалы и технологии. – 2021. – № 2 (63). – С. 51 – 61.
5. Gomer A., Zou W., Grigat N., Sackmann J., Schomburg W. K. Fabrication of Fiber Reinforced Plastics by Ultrasonic Welding // Journal of Composites Science. – 2018. – №2. – P. 56.
6. Wang J., Lu C., Xiao C., Cheng J., Ren R., Xiong X. Heat distribution simulation and effects of ultrasonic welding amplitude on carbon fiber/polyetherimide composite joint properties // Materials Letters. – 2023. – № 340. – P. 134148.
7. Alexenko V.O., Panin S.V., Stepanov D.Yu., Byakov A.V., Bogdanov A.A., Buslovich D.G., Panin K.S., Tian D. Ultrasonic Welding of PEEK Plates with CF Fabric Reinforcement – The Optimization of the Process by Neural Network Simulation // Materials. – 2023. – V. 16. – № 5. – P. 2115.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Ti_3AlC_2 -Cu, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.О. АФАНАСЬЕВ^{1,}, М.Г. КРИНИЦЫН^{1,2}*

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

*E-mail: aoa14@tpu.ru

Аддитивные технологии в последнее время пользуются популярностью и развитие производства в данном направлении являются актуальным. Несмотря на то, что аддитивные технологии развиваются достаточно долгое время, есть области, которые слабо изучены. Одной из таких проблем является недостаточное исследование в формировании композиционных материалов на основе МАХ-фаз в области аддитивного производства. Из-за особенностей структуры и свойств данного материала, делают успехи в этом направлении методы с низкой энергией [1, 2, 3]. Для нашей работы мы используем метод экструзии материала, который также является методом с низкой энергией.

Целью нашей работы является изучение особенностей формирования композиционных материалов Ti_3AlC_2 -Cu методом аддитивного производства на основе экструзии материалов (МЕАМ).

Сырьем для данного метода являются наполненные полимеры (фидстоки). Первым этапом подготовки фидстока является приготовление смеси металлических порошков с полимерным связующим. В данной работе использовались фидстоки, наполненные смесью порошков МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и меди. В фидстоках использовались различные соотношения порошок / полимер, а в порошковых смесях варьировалось соотношение между компонентами. В качестве полимера использовался коммерческий полимер МС2163. Следующим этапом является перемешивание смеси порошков, полученных в первом этапе. В нашем случае использовался лабораторный смеситель «Турбула С 2.0». Далее полученная смесь перемешивается методом экструзии материала. Данная операция проводится несколько раз (около 3х), после каждого раза полученный материал подвергается дроблению. Данное перемешивание происходит с уменьшением диаметра сопла для лучшего перемешивания. Для данной операции использовался 3D принтер «Vizon 2» с доработанной печатной головкой. Полученный данным методом фидсток подходит для печати.

Для полученных фидстоков было проведено измерение показателя текучести расплава (ПТР). ПТР показывает текучесть расплава, которая соответствует определенным температурам и нагрузкам, приложенным на конкретный фидсток. На рисунке 1 предоставлены ПТР полученных фидстоков, данные получены для температуры 155 °С.

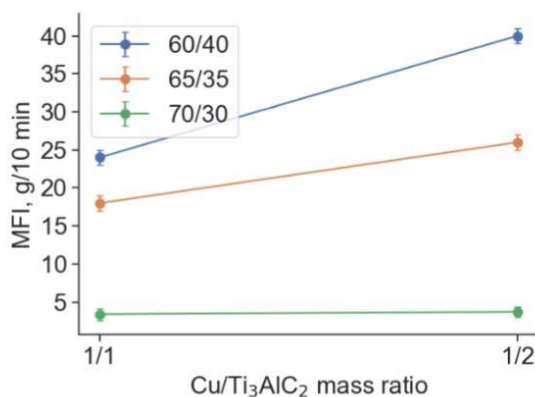


Рисунок 1 – ПТР образцов для температуры 155 °С

Образцы, полученные из данных фидстоков, также были напечатаны методом МЕАМ, с последующим удалением полимерного связующего в 2 этапа. Первым этапом является удаление полимерного связующего с применением растворителя. Зависимость содержания полимера от времени дебиндинга предоставлена на рисунке 2. Остаток полимера удаляется спеканием в высокотемпературной вакуумной печи. Образцы, полученные после спекания в высокотемпературной вакуумной печи предоставлены на рисунке 3.

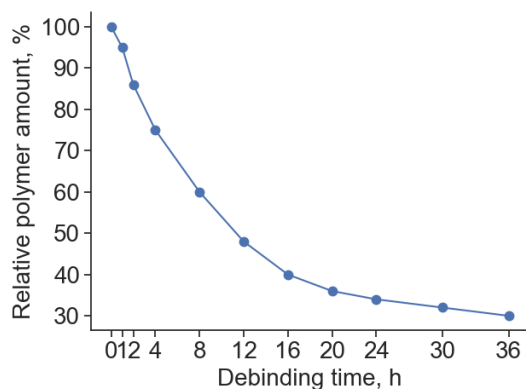


Рисунок 2 – Влияние продолжительности дебиндинга на содержание полимера в образце

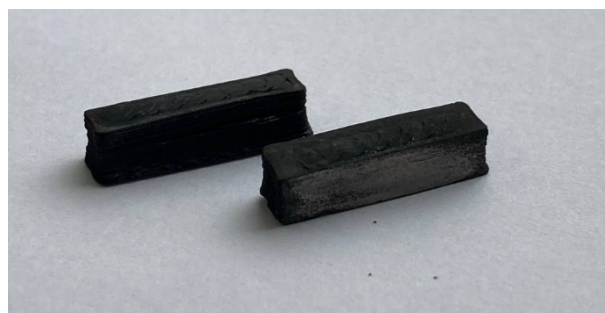


Рисунок 3 – Образцы, полученные после спекания в высокотемпературной вакуумной печи

Для полученных образцов были проведены рентгеноструктурный анализ, исследование микроструктуры образцов при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM); были проведены измерения твердости, прочности на изгиб, электропроводности.

Исследования образцов позволили установить зависимости роста твердости и электропроводности образцов. В ходе работы было выявлено зависимость повышения твердости и электропроводности с увеличением температуры, при которой были спекены образцы. Наивысшие значения были получены при спекании образцов при 1050 °С. Максимальное значение электропроводности достигало до 75 % от электропроводности чистой меди. Максимальное напряжение, которое было получено при исследовании образцов на прочность на изгиб, составляет 101 МПа.

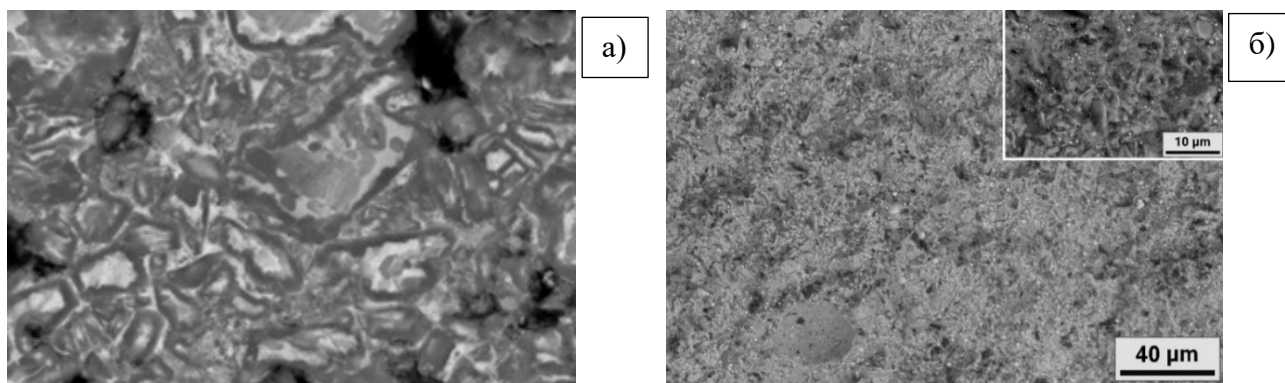


Рисунок 4 – Микроструктура образцов, полученных с применением микропорошка меди (а); поверхность излома фидстока (б)

В целом формируется структура, соответствующая металломатричному композиту – частицы или агломераты частиц МАХ-фаз находятся в медной матрице. Температура плавления меди составляет 1085 °С, поэтому при приближении к этой температуре спекание интенсифицируется. Кроме того, может сказываться наличие наночастиц меди, температура

плавления которых ниже микронных материалов. На это указывает наличие следов присутствия жидкой фазы во время спекания в некоторых образцах, спеченных при 1000 °С. Однако потеря массы образцов не наблюдается. Спекание выше температуры плавления приводит к вытеканию меди из материала – частичному или полному. В связи с этим оптимальным является проведение спекания при температуре не выше 1050 °С

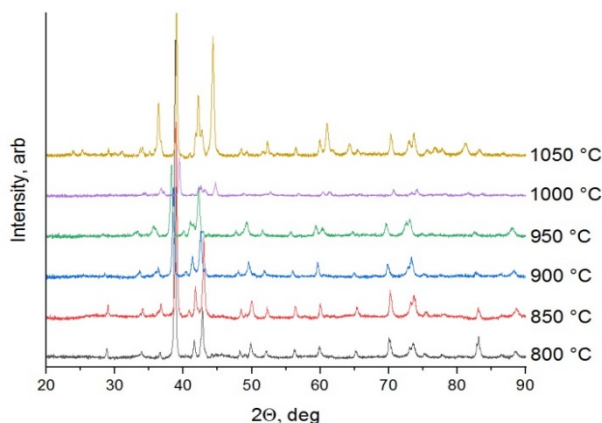


Рисунок 5 – Рентгенограммы образцов после спекания на разных температурах

Присутствие следов распада МАХ-фазы является неизбежным при высокотемпературном спекании образцов. Рентгенофазовый анализ показывает, рисунок 5, что вплоть до температуры 900 °С в образце присутствует МАХ-фаза в количестве, достаточном для обнаружения методом XRD. При дальнейшем увеличении температуры МАХ-фаза на рентгенограммах отсутствует. При этом рентгенограмма образца с микронным порошком показывает отсутствие МАХ-фазы уже на 1000 °С, что подтверждает данные, полученные по SEM снимкам.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых № МК-209.2022.4.

Список литературы

1. Zhuo P. et al. Material extrusion additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer matrix composites: A review and outlook //Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 224. – No. 109143.
2. Zhou W. et al. In situ synthesis, mechanical and cyclic oxidation properties of Ti_3AlC_2/Al_2O_3 composites //Advances in Applied Ceramics. – 2018. – Vol. 117. – No. 6. – P. 340-346.
3. Tan Q. et al. Recent progress in additive manufacturing of bulk MAX phase components: A review //Journal of Materials Science & Technology. – 2022. – Vol. 131. – P. 30-47.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СПИРАЛЬНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ С ДИСЛОКАЦИЕЙ ВОЛНОВОГО ФРОНТА ОТ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА*Н.С. БЕРДНИКОВ, Д.А. ШКИТОВ*

Томский политехнический университет

E-mail: nsb20@tpu.ru

Введение. Исследования последних 30 лет показали, что излучение с винтовым волновым фронтом (иногда называемое «закрученным» [1]) открывает новые возможности и инструменты для изучения свойств материи и передачи информации. На базе микротрона ТПУ ведется подготовка к исследованиям по генерации «закрученного» излучения в ГГц диапазоне частот [2, 3]. Одним из этапов подготовки является проектирование и изготовление спиральной мишени [4], которая послужит источником «закрученного» излучения.

Проектирование мишени. Первым этапом проектирования спиральной мишени стало создание трёхмерной (3Д) модели данной спирали. С этой целью на базе системы компьютерной математики Wolfram Mathematica был написан код (первоначальная версия скрипта дана в [5]), позволяющий создавать 3Д модель спиральной мишени с задаваемыми параметрами: внутренний и внешний радиусы спирали, толщина спирали, шаг спирали, направление закрутки спирали и количество витков спирали, рисунок 1 а (см. для примера). Также данный код позволяет конвертировать созданную 3Д модель в формат STL, широко применяемый в аддитивных технологиях. В основе кода лежит внутренняя функция ParametricPlot3D, позволяющая создавать объекты по параметрическим уравнениям кривой. Для создания спиральной мишени применяется система параметрических уравнений винтовой поверхности геликоида [6]. В дальнейшем, после создания тестовых образцов спиральных мишеней, в 3Д модель были внесены изменения – в программе Blender [7] к модели были добавлены элементы прямоугольного сечения, рисунок 1 б, исполняющие роль поддержек для устранения возможных аксиальных искажений (вдоль центральной оси спирали) геометрии спиральной мишени.

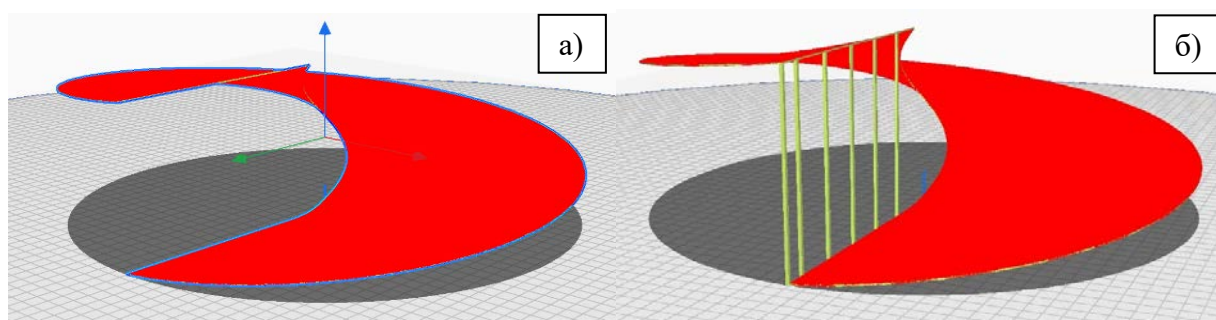


Рисунок 1 – Модель спиральной мишени с отсутствующими (а) и присутствующими (б) аксиальными поддержками

Изготовление мишени. Важным критерием изготовления спиральной мишени является соблюдение строгой аналитической поверхности, в особенности аксиальных параметров поверхности, нарушения в которых может существенно исказить ожидаемые параметры генерируемого излучения. Также важным критерием является шероховатость поверхности – следует исключить любые неровности поверхности для «чистоты» генерируемого излучения. Изготавливать мишень необходимо из хорошо проводящего материала, либо же из материала, на который в последствии будет нанесено металлическое покрытие. Данное требование выдвинуто для генерации «чистого» дифракционного излучения без вклада излучения Вавилова-Черенкова. Для проведения эксперимента на микротроне ТПУ спиральная мишень должна обладать следующими параметрами: внешний диаметр – 300-350 мм, внутренний

диаметр – 20 или 30 мм, шаг спирали – целочисленные доли или кратный 114 мм, толщина спирали – 1 мм (предпочтительно) [8].

После создания 3Д моделей были предприняты попытки создания тестовых образцов спиральных мишеней различных диаметров (350 и 100 мм) из металла методом селективного лазерного плавления (SLM) [9] с привлечением сторонних исполнителей, однако из-за малой толщины и сложной геометрии мишени они отказались от изготовления данных изделий. После этого было решено изготовить тестовые образцы мишеней из пластика методом послойного наплавления (FDM) [10], поскольку данный метод широко распространен в сфере аддитивных технологий. На базе ТПУ было напечатано два тестовых образца: 1-ый образец толщиной 2 мм, с диаметрами 100 мм/20 мм и шагом спирали 57 мм из PETG пластика на принтере Flashforge Creator 3 [11] в горизонтальном положении, рисунок 2 а, при 100 % заполнении, 2-ой образец тех же размеров из PLA пластика на принтере 3DQ Prism Pro [12] в вертикальном положении, рисунок 2 б, при 50 % заполнении. При печати мишени горизонтально автоматически были созданы поддержки, удаление которых привело к образованию неровностей и шероховатостей на поверхности мишени с нижней стороны. При вертикальной печати было создано меньше поддержек, что упростило их удаление, и гладкость образца была выше. В дальнейшем на заказ был напечатан 3-ий тестовый образец мишени толщиной 1 мм и диаметрами 100 мм/30 мм методом стереолитографии (SLA) [13] из фотополимерной смолы ABS-Like, по своим характеристикам схожей с ABS пластиком, на принтере Anycubic Photon Mono 4 [14], рисунок 2 в. Шероховатость образца получилась наименьшей, но без дополнительных поддержек образец выгнуло и шаг спирали стал ~36 мм. На основании данных трёх попыток создания тестовых образцов были сделаны выводы, что 3Д модель мишени требует создания специальных поддерживающих элементов, рисунок 1 б, не сгенерированных программой принтера, для устранения искажений в геометрии мишени.

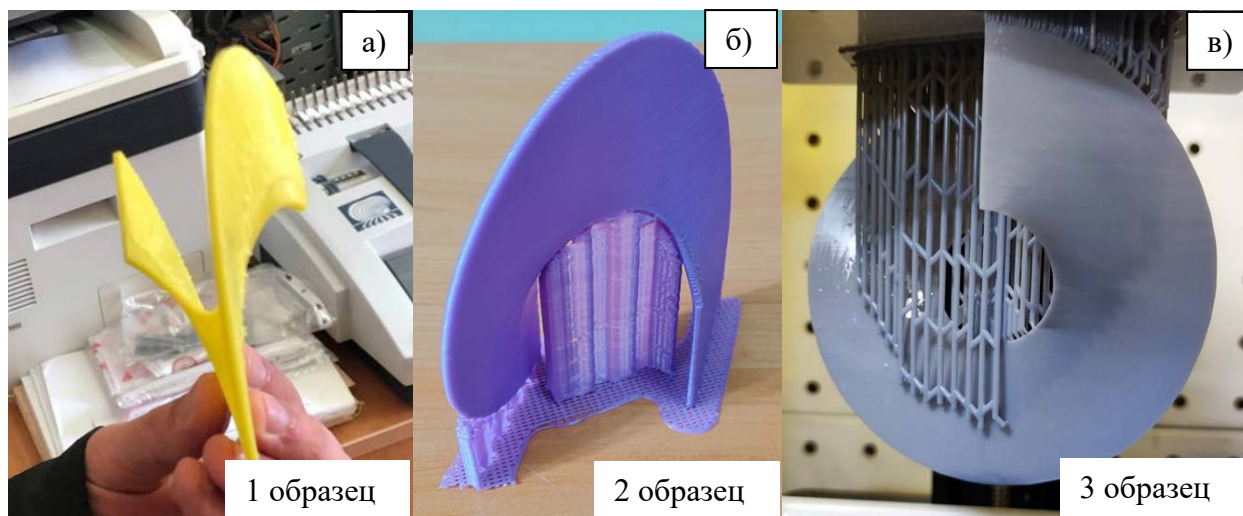


Рисунок 2 – Тестовые образцы мишеней, изготовленные методом FDM (а, б) и SLA (в)

Заключение. Таким образом в ходе проведенной работы был описан процесс моделирования спиральной мишени в программах Wolfram Mathematica и Blender, а также описан опыт изготовления тестовых образцов спиральных мишеней при помощи технологий аддитивного производства FDM и SLA. Результаты работы показали, что испытанные технологии позволяют создать физическую модель с соблюдением аналитической поверхности, однако шероховатости поверхности модели и небольшие искажения в геометрии, обусловленные процессом создания, требуют обсуждения и поиска решения по минимизации их вклада в результаты будущего эксперимента. Также в дальнейшем планируется изготовить мишень с присутствующими аксиальными поддержками с

необходимыми для проведения эксперимента параметрами, а также изучить и испытать альтернативные методы аддитивного производства, способные заменить уже опробованные.

Список литературы

1. Сербо В. Закрученные фотоны, электроны и нейтроны как новые инструменты исследований в физике // Ядерная физика в Интернете [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nuclphys.sinp.msu.ru/nseminar/сербо.pdf>. – 10.10.2023.
2. Лаппо М.А., Бердников Н.С., Шкитов Д.А. Разработка моделей в CST Studio Suite для моделирования поляризационного излучения // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7-ми томах, Томск, 26-29 апреля 2022 года. – Томск: НИ ТПУ, 2022. – С. 116-118. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49376841>
3. Бердников Н.С., Шкитов Д.А., Шевелев М.В. Подготовка к эксперименту по исследованию закрученного излучения на микротроне ТПУ // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Сборник тезисов докладов XI Международной научно-практической конференции, г. Томск, 07-09 сентября 2022 г. – Томск: Ветер, 2022. – С. 82-83. – Режим доступа: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/74547>
4. Бердников Н.С., Григорьева А.А., Шкитов Д.А. Поиск технологий по созданию спиральных мишеней для генерации излучения с винтовым волновым фронтом от электронного пучка // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7-ми томах, Томск, 25-28 апреля 2023 года. – Томск: НИ ТПУ, 2023. – С. 66-68. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=54398363>
5. Tilted Helicoid // Wolfram Demonstrations Project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://demonstrations.wolfram.com/TiltedHelicoid/>. – 09.10.2023.
6. Виноградов И.М. Математическая энциклопедия. – 1 изд. – М.: Советская Энциклопедия, 1977. – 1152 с.
7. Blender [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.blender.org/>. – 15.10.2023.
8. Дышеков А.А. Моделирование свойств "закрученного" излучения, генерируемого электронами от спиральной мишени / А. А. Дышеков; науч. рук. Д. А. Шкитов // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, 17-20 февраля 2020 г., г. Томск. — Томск: Изд-во ТПУ, 2020. — [С. 35-36].
9. Как работают 3D принтеры по металлу // 3DTool [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3dtool.ru/stati/kak-rabotayut-3d-printery-po-metallu-obzor-slm-i-dmls-tekhnologiy-additivnoe-proizvodstvo-3d-pechat/>. – 23.05.2023.
10. Технологии 3D-печати // Losprinters [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://losprinters.ru/articles/tehnologii-3d-pechati/>. – 09.10.2023.
11. Flashforge Creator 3 // Цветной мир [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cvetmir3d.ru/3d-printery/domashnie/flashforge/3d-printer-flashforge-creator-3/>. – 15.10.2023.
12. 3DQ Prisma Pro [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://lider-3d.ru/catalog/3d_printery/3d_printer_3dq_prism_pro_v2/. – 15.10.2023.
13. Стереолитография (SLA) // 3D Today [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://3dtoday.ru/wiki/SLA_print – 09.10.2023.
14. Anycubic Photon Mono 4K // Anycubic [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://anycubic3d.ru/mono-4k>. – 19.10.2023.

**МОДЕЛЬ УСТАНОВКИ ДЛЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

А.И. БЕРДЮГИН, А.В. ПЕРЕВАЛОВ, А.В. БАДЬИН, С.П. СОЛМИН

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: aleksanderberdyugin@gmail.com

В настоящее время широкое применение нашли аддитивные технологии. В строительстве и архитектуре применяют 3Д-печать для создания несущих конструкций и элементов декора [1]. Так в [2] 3Д-печать цементной смесью кирпичей и несущих элементов здания отмечается как способ повышения качества создаваемых объектов и уменьшения сроков их возведения. Медицина активно развивает направления аддитивной печати мягких тканей и элементов костей скелета человека [3, 4]. В работе [5] приведено подробное описание и сравнение существующих технологий 3Д-печати, применяемых для выращивания органов и изготовления индивидуальных протезов.

В промышленности широкое применение нашли методы послойного наплавления структуры конструктивных элементов, например, методом выборочной лазерной плавки [6]. Данная технология позволяет изготавливать детали сложной геометрической формы (способных содержать внутренние полости) из мелкодисперсных порошков металлов. При этом остро встаёт вопрос обнаружения дефектов в производимой продукции [7, 8]. Так для метода послойного наплавления полимерной нити (далее FFF) существуют классификации часто встречаемых дефектов, которые возможно обнаружить при помощи визуального осмотра [9, 10]. Так же известны способы их полного или частичного устранения. Скрытые дефекты, залегающие внутри объёма изделия и не отображающиеся на его поверхности, обнаружить сложнее. Это обусловлено применением для задач аддитивной печати непрозрачных в оптическом диапазоне материалов.

Стоит отметить, что термопластичные полимеры, используемые для FFF технологии, обладают слабым поглощением электромагнитного излучения (ЭМИ) в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот. Так в [11] измеренный коэффициент поглощения ЭМИ в диапазоне 100 – 1000 ГГц для образцов, напечатанных на FFF 3Д принтере толщиной 1 и 3 мм изменялся в диапазоне от 0,65 до 1. Данный факт указывает на возможность получения изображений образцов в ТГц диапазоне выращенных по вышеописанной технологии. Наибольший интерес представляют фаза-контрастные методы визуализации оптически непрозрачных объектов. Они позволяют восстановить распределение амплитуды и фазы напряжённости поля на заданном удалении от плоскости детектора, что повышает качество визуализации и даёт возможность обнаружить слабо поглощающие объекты [12].

На рисунке 1 а представлена схема установки для получения ТГц голограмм, построенная на основе ТГц спектрометра СТД-21, где 1 – рупорная антенна, формирующая опорную волну, 2 – колиммирующая линза, 3 – изучаемый объект, 4 – плоскость сканирования детектора. Важными параметрами модели являются фокусное расстояние линзы f , расстояние между фланцем рупора и главной плоскостью линзы a , расстояние между плоскостью объекта и плоскостью детектора l . Для получения плоского волнового фронта опорной волны следует выбрать значения a близкими к f . Величина l выбирается из соображений выполнения приближений Френеля для дифракционного интеграла Кирхгофа.

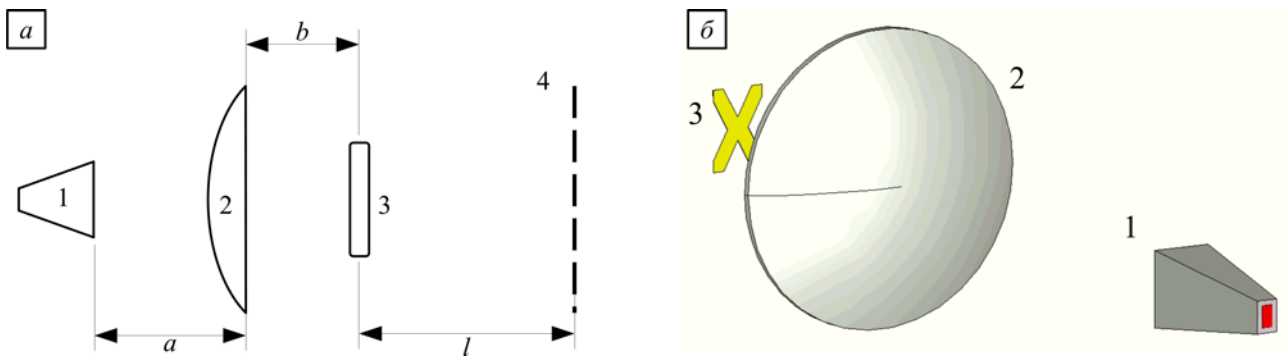


Рисунок 1 – Схема получения голограммы (а).
 Модель установки для получения ТГц голограмм (б)

На рисунке 1 б представлена трёхмерная модель схемы, составленная в программном пакете CST Studio Suite, которая была использована для численного получения ТГц голограммы тонкого проводящего объекта в [13]. При помощи метода углового спектра [14] удалось восстановить форму и линейные размеры изучаемого образца. На рисунке 2 изображена частотная зависимость коэффициента прохождения модели (пунктирная линия) в схеме без линзы и образца в сравнении с калибровочной характеристикой СТД-21 (сплошная линия). Можно заметить, в частотном диапазоне 175 – 250 ГГц графики имеют схожий характер.

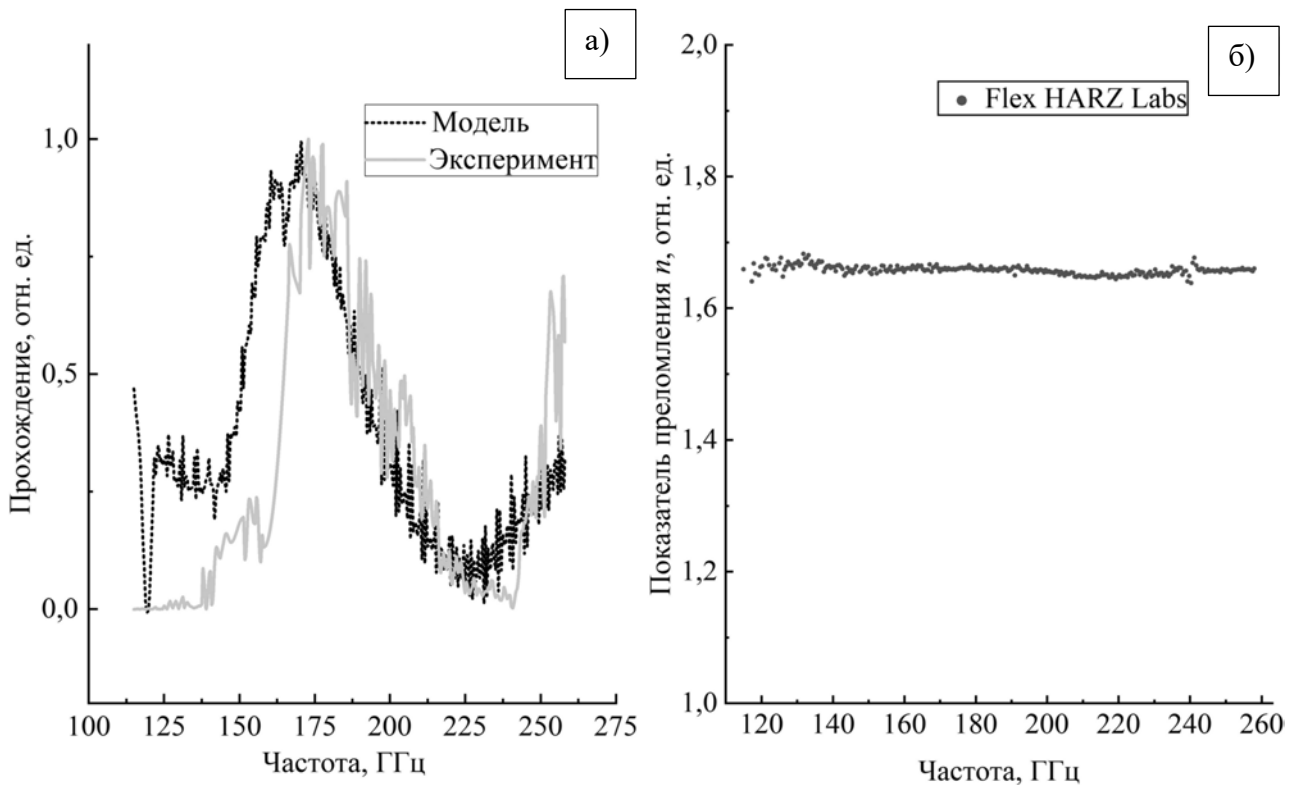


Рисунок 2 – Частотные зависимости калибровочной характеристики установки и коэффициента прохождения модели, коэффициента преломления фотополимерной смолы

В указанном диапазоне частот модель обладает характеристиками близкими к реальной установке. Основываясь на опыте, полученном при использовании готовится эксперимент по получению ТГц голограммы в схеме на рисунке 1 а, в которой рупор 1 будет излучать электромагнитное колебание частотой, генерируемое лампой обратной волны, а в плоскости 4 будет фиксироваться распределение мощности, прошедшей в схеме при помощи ячейки

Голея, перемещаемой системой двумерного позиционирования. Линзой будет выступать напечатанный на стереолитографическом 3D-принтере объект. На рисунке 2 б представлена частотная зависимость коэффициента преломления n фотополимерной смолы производителя HAZ Labs марки Industrial Flex измеренная при помощи спектрометра СТД-21 в диапазоне частот 115 – 258 ГГц. Не трудно заметить, во всём диапазоне измерения n принимает значения близкие к 1,67 и не имеет выраженной частотной зависимости. Указанные свойства данной фотополимерной смолы делают её пригодной для изготовления коллимирующей диэлектрической линзы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-29-00895.

Список литературы

1. Денисова Ю. В. Аддитивные технологии в строительстве //Строительные материалы и изделия. – 2018. – Т. 1, №. 3. – С. 33-42.
2. Толкушкина К. А. Применение 3D-печати в строительстве //Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики. – 2018. – С. 824-827.
3. Шишковский И. В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. – 2016. – С. 276-326.
4. Яриков А. В. и др. Применение аддитивных технологий 3D-печати в нейрохирургии, вертебрологии, травматологии и ортопедии //Клиническая практика. – 2021. – Т. 12, № 1. – С. 90-104.
5. Малаев И. А., Пивовар М. Л. Аддитивные технологии: применение в медицине и фармации //Вестник фармации. – 2019. – №. 2 (84). – С. 98-107.
6. Шишковский И. В., Ядроитцев И. А., Смуров И. Ю. Создание объемных изделий из никелида титана методом послойного лазерного плавления //Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, №. 24. – С. 15-21.
7. Мухаметрахимов Р. Х., Зиганшина Л. В. Технология и контроль качества строительной 3D-печати //Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. – №. 1 (59). – С. 64-79.
8. Ивашкова К. П., Филиппов А. Н., Копасов Е. А. Анализ и систематизация дефектов 3D-печати //Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2017. – Т. 60, №. 5. – С. 426-430.
9. Зайцев В. Д., Наумкин Н. И., Кильмяшкин Е. А. Дефекты, сопровождающие технологии быстрого прототипирования, и методы их устранения //Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии и системы. – 2016. – С. 417-422.
10. Красноруцкая Н. С. Проблематика 3D-печати / Н.С. Красноруцкая, А.В. Флеров, Е.В. Шалобаев // Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО: в 5 т., Санкт-Петербург, 02–06 февраля 2016 года. Том 3. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2016. – С. 9-11.
11. Бадьин А. В. и др. Элементы техники Суб-ТГц диапазона, полученные методом 3D-печати //СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии Учредители: Севастопольский государственный университет. – №. 3. – С. 201-202.
12. Huang H. et al. Application of autofocusing methods in continuous-wave terahertz in-line digital holography //Optics Communications. – 2015. – Т. 346. – С. 93-98.
13. Perevalov A. V. et al. Method of Reconstructing Object Images in Continuous Wave Terahertz Holography for Defectoscopy of Composites //Russian Physics Journal. – 2023. – С. 1-6.
14. Wang D. et al. Continuous-wave terahertz phase-contrast imaging //Unconventional Optical Imaging. – SPIE, 2018. – Т. 10677. – С. 358-364.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

К. Д. КАМЕЛИНА

Томский политехнический университет

E-mail: kdk11@tpu.ru

В последние годы большое распространение получили аддитивные технологии, которые имеют ряд существенных преимуществ перед традиционным изготовлением [1]. Аддитивные технологии имеют наибольшую перспективу применения при изготовлении изделий из титановых сплавов, в частности, из титанового сплава Ti-6Al-4V, который широко используется в авиакосмической технике, в медицине, химической промышленности и т.п. Однако образцы, полученные аддитивными технологиями из титановых сплавов, по своей микроструктуре отличаются от образцов, полученных традиционной обработкой металлов. Структура образцов зависит от параметров печати, которые подбираются экспериментально путём исследования 3D-напечатанных образцов. Таким образом, целью данной работы является изучение закономерностей формирования микроструктуры и фазового состава титанового сплава Ti-6Al-4V в процессе 3D-печати.

Прямоугольный брусок из сплава Ti-6Al-4V с размерами 18 мм × 12 мм × 60 мм был получен путем электронно-лучевого плавления проволоки диаметром 1,5 мм в вакууме $1,3 \times 10^3$ Па электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ, ток пучка составлял 46 мА. Подача проволоки осуществлялась со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности подложки из 16X18H10T. Методом электроискровой резки были вырезаны образцы из продольной и поперечной частей, рисунок 1.

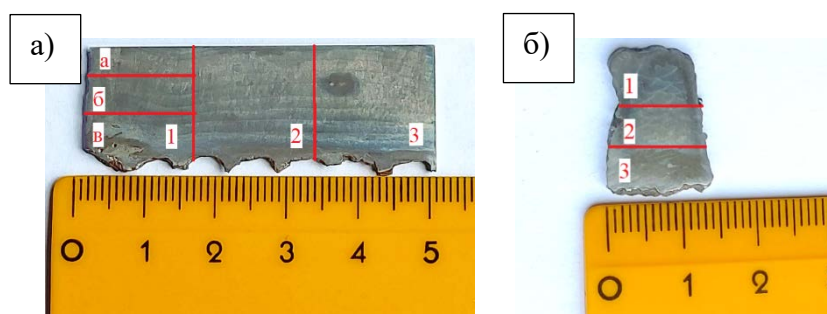


Рисунок 1 – Области исследования срезов аддитивно полученного образца:
а) продольного; б) поперечного

Микроструктура образца Ti-6Al-4V в месте продольного среза состоит из первичных β зёрен неравноосной формы, рисунок 2. Зеренная структура однородна по длине образца. Поперечные размеры зёрен варьируются в пределах 120-175 мкм, продольные – 200-400 мкм.

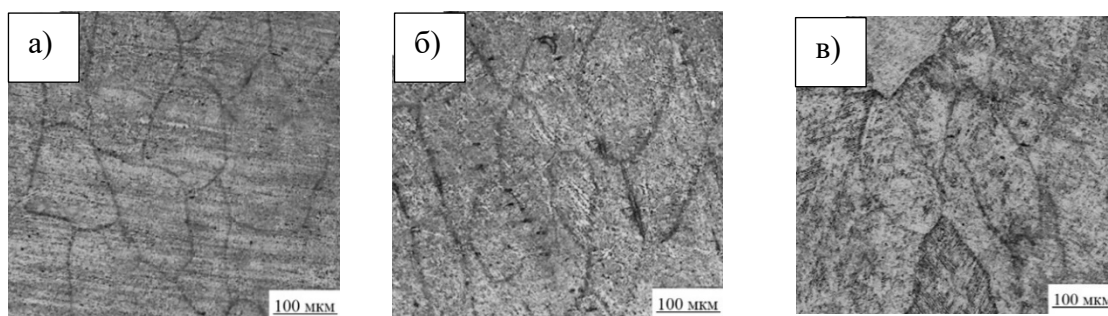


Рисунок 2 - Оптические изображения зеренной структуры областей 1 (а), 2 (б) и 3 (в) продольного среза 3D-напечатанного образца титанового сплава Ti-6Al-4V

Вблизи подложки (зона в) и в центре 3D-напечатанного образца (зона б) наблюдается формирование равноосных первичных β зёрен, рисунок 3 а, 3 б). Однако в верхней части образца (зона а) образуются неравноосные β зёрна с продольными размерами 200-460 мкм и поперечными размерами 160-240 мкм. С увеличением расстояния от подложки размеры зерен увеличиваются.

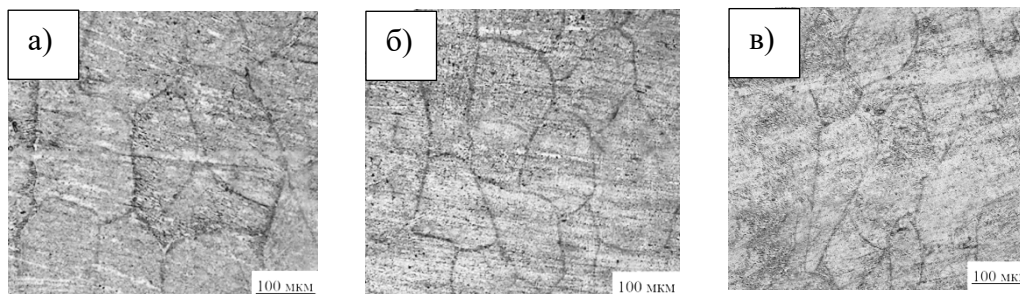


Рисунок 3 – Оптические изображения зеренной структуры областей в (а), б (б) и а (в) продольного среза 3D-напечатанного образца титанового сплава Ti-6Al-4V

Микроструктура поперечного среза состоит из первичных β зерен, форма и размеры которых различны по высоте образца. В средней части образца формируются равноосные зерна с поперечным размером 125-375 мкм, рисунок 4 а. В верхней части образца наблюдаются неравноосные зерна, ориентированные вдоль направления построения, рисунок 4 б, с продольными и поперечными размерами 910 и 350 мкм соответственно.

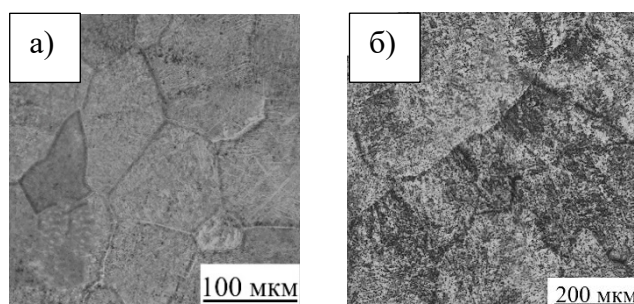


Рисунок 4 – Оптические изображения зеренной структуры областей 2 (а) и 1 (б) поперечного среза 3D-напечатанного образца титанового сплава Ti-6Al-4V

Анализ элементного состава 3D-напечатанного образца из сплава Ti-6Al-4V показал, что в нижней его части (вблизи подложки) выявляются элементы, входящие в состав нержавеющей стали, таблица 1. Необходимо отметить, что присутствие небольшого содержания железа допускается в сплаве Ti-6Al-4V [2].

Таблица 1 – Химический состав (массовая доля в %) срезов 3D-напечатанного образца из сплава Ti-6Al-4V в различных областях

Срез	Область	Al	V	Fe	Cr	Ni	Ti
Продольный	г	6,7	4,7	0,1	-	-	88,5
	д	6,7	4,6	0,1	-	-	88,6
	е	6,5	4,3	6,1	0,9	0,9	81,2
Поперечный	1	5,1	4,3	0,1	-	-	90,3
	2	5,4	4,1	0,9	0,3	0,1	89,2
	3	5,0	3,4	13,1	3,0	1,8	73,5

Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, образец титанового сплава Ti-6Al-4V характеризуется выраженной текстурой в направлении (101). Кроме того, объемная доля остаточной β фазы по высоте образца существенно изменяется. Так, по мере удаления от подложки в поперечном срезе образца уменьшается объемная доля β -фазы титана: у подложки её содержание 60,3%, в средней части – 28,5%, в верхней – 2,6%; наряду с этим происходит увеличение содержания α -фазы. В продольном срезе наблюдается однородность фазового состава (94,5-95,5% α -фазы титана и 4,5-5,5% β -фазы) в области удаления от подложки и увеличение содержания β -фазы вблизи неё до 17,7%. Большое содержание β -фазы титана в нижних частях образцов связано с наличием в них элементов нержавеющей стали (Fe, Ni, Cr), которые являются β -стабилизаторами.

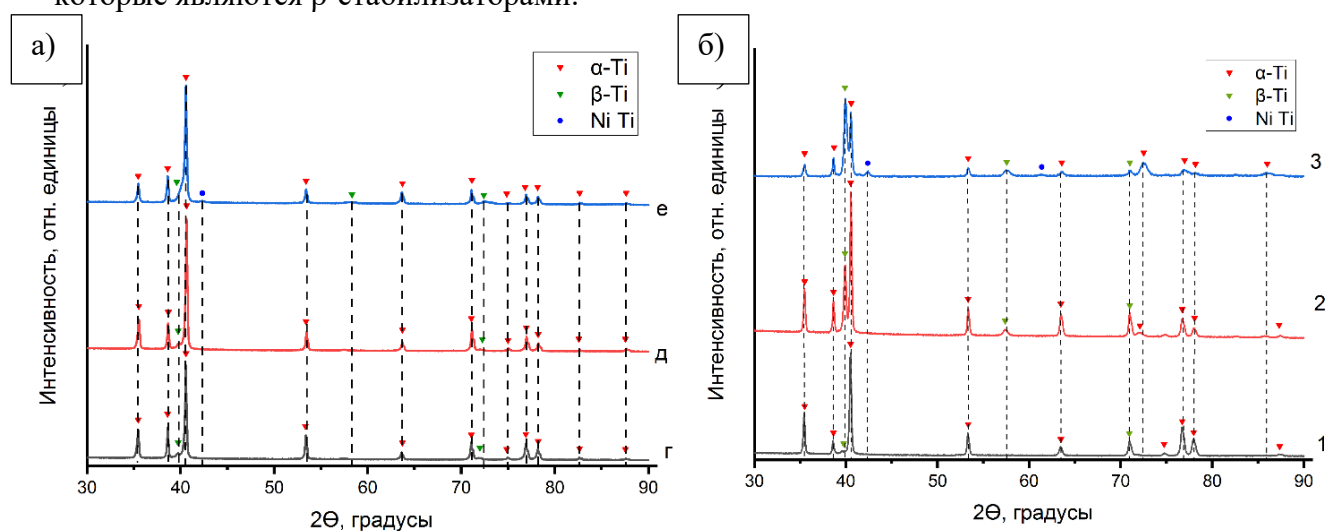


Рисунок 5 – Дифрактограммы 3D-напечатанного образца Ti6Al4V, полученные в продольном (а) и поперечном (б) срезах

На основе проделанной работы сделаны следующие выводы:

1. Выявлено, что зеренная структура 3D-напечатанного образца Ti6Al4V однородна по длине, однако неоднородна по высоте. По мере удаления от подложки в исследованном образце Ti6Al4V наблюдается увеличение зёрен от 120-375 мкм в нижней части до 300-910 мкм в верхней части.
2. Показано, что вблизи подложки содержатся элементы нержавеющей стали, что свидетельствует о проникновении материала подложки в образец. Проникновение нержавеющей стали в изделие обусловлено её испарением и диффузией в титановый сплав.
3. Обнаружено, что по мере удаления от подложки в поперечном срезе образца уменьшается объемная доля остаточной β -фазы. Повышенное содержание β -фазы титана в нижних частях образцов связано с наличием в них некоторых элементов нержавеющей стали (Fe, Ni, Cr).
4. Показано, что выбранная стратегия позволяет достичь однородности микроструктуры и фазового состава в направлении наплавления проволоки, но у стратегии существует и недостаток: проникновение материала подложки в титановый сплав в местах прерывания проволоки вследствие испарения, что негативно отражается на свойствах изделия.

Список литературы

1. Казанцева Н.В., Крахмалев П.В., Ядройцева И.А., Ядройцев И.А. Лазерная аддитивная 3D-печать титановых сплавов: современное состояние, проблемы, тенденции // Физика металлов и металловедение. – 2021. – № 1. – С. 8-30.
2. Цвиккер У. Титан и его сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИОННОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Г.С. КОПЫТОВ¹, М.Г. КРИНИЦЫН^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: gsk10@tpu.ru

На сегодняшний день все большую популярность приобретают аддитивные технологии. Очень распространен метод послойного наплавления – FDM-печать. Он представляет собой процесс аддитивного производства, который реализуется благодаря экструзии материалов на основе термопластичных полимеров. В FDM объект строится путем нанесения расплавленного материала по заранее установленному алгоритму, слой за слоем. В случае необходимости получить изделия из металла или керамики используют фидстоки – гранулированный материал, смесь мелкодисперсных металлических или керамических порошков с полимерным связующим. Однако различные фидстоки требуют определенных параметров печати, которые определяются эмпирическим путем. Целью данной работы является исследование структуры медных образцов, полученных методом FDM печати с применением фидстоков.

Создание фидстоков включало в себя смешивание металлического порошка и полимерного связующего с последующей экструзией полученной смеси. При создании фидстока использовались нанопорошки меди с небольшим содержанием оксида (Cu_2O), сформированного в результате естественного окисления порошка. Порошки отличаются дисперсностью, поэтому были разделены на 3 отдельные серии. На рисунке 1 представлены дисперсные составы порошков каждой серии.

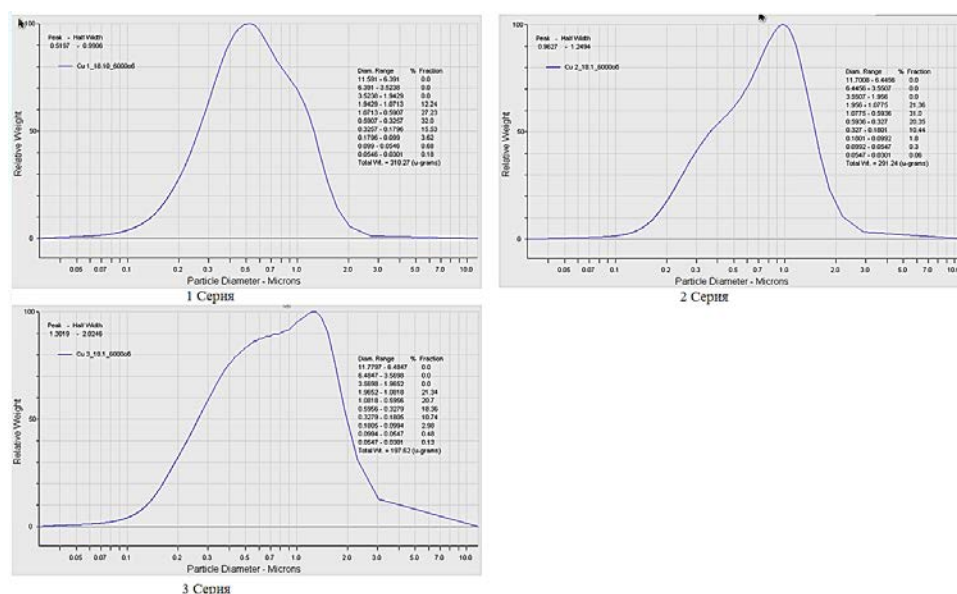


Рисунок 1 – Дисперсный состав порошков меди каждой серии.

Серия 1 – порошок наименьшей дисперсности, серия 3 – наибольшей

Полученный материал был также изучен на лабораторном реометре. Для данных материалов был измерен показатель текучести расплава – показатель, который характеризует скорость течения расплавленного термопласта через капилляр стандартных размеров при заданных температуре и давлении. ПТР выражают в граммах выдавливаемого полимера в течение стандартного времени (10 мин). Исследования реометрических свойств происходили с грузом массой 2.16 кг и поршнем массой 0.325 кг при температурах 120-140°C. По

результатам исследования реологических свойств, представленных в таблице 1, определено, что они зависят от дисперсности следующим образом: чем крупнее фидсток, тем более вязким он становится.

Таблица 1 – Расчет реологических свойств для каждой серии

№ Серии	1 повтор, г.	2 повтор, г.	3 повтор, г.	4 повтор, г.	5 повтор, г.	Ср. знач.	Среднекв. отклонение	Коэффициент вариации	ПТР, г/10 мин.
1	10,4167	9,0925	9,2145	9,2392	9,3541	9,4634	0,241913	2,5563	70,9755
2	8,3247	8,1943	8,1545	8,3457	8,0134	8,20652	0,060617	0,738644	60,1005
3	7,8663	9,128	7,7666	8,1251	7,5363	8,08446	0,277465	3,43208	56,52225

Следующим этапом было спекание образцов. Образцы спекались в печи в форвакууме при температуре 950 °С. Выявлено, что при спекании значительно увеличивается количество фаз оксида меди Cu_2O в связи с реакцией с кислородом. До спекания содержание оксида меди в образцах составляет: в первой серии 9,7 %, во второй серии 2,3 %, в третьей серии 1,2 %. После спекания содержание оксида меди в образцах составляет: в первой серии 21,2 %, во второй серии 10,4 %, в третьей серии 9,1 %.

Для определения лучшей среды спекания были дополнительно изготовлены образцы из порошков 1 и 2 серий. Спекание этих образцов, в отличие от первых, проводилось в среде водорода. В образцах дополнительных серий содержание меди после спекания составляет 67 % для 1 серии и 71,8 % для 2 серии, а содержание оксида меди 33% для 2 серии и 28.2 % для 3 серии.

Были проведены металлографические исследования образцов на оптическом микроскопе. На рисунке 2 представлены структуры образцов. По результатам были сделаны выводы:

В образце 1 серии медь имеет сплошную структуру, что говорит о завершении процесса спекания образца. Обнаружены множественные поры, на рисунке они обозначены окружностью, размер достигает 200 мкм, средний размер около 100 мкм. Их наличие объясняется вымыванием полимерного связующего при дебиндинге.

В образце 2 серии структура имеет более четкие границы частиц исходного порошка, что говорит о том, что процесс спекания не был завершен. На рисунках обозначены участки нерасплавленной меди. Они имеют округлую форму, в диаметре достигают 50 мкм. В отличие от образцов первой серии размеры пор значительно меньше: в среднем около 15 мкм, но количественно их больше. Присутствуют также круглые поры, диаметр достигает 20-25 мкм. Их наличие обусловлено выходом газов из материала. В образце 3 серии, так же, как и в образце 2 серии, обнаружены участки не сплавленного металла и множество пор, что говорит о незаконченности процесса спекания.

Образцы, спеченные в среде водорода, сохраняют свою форму после спекания и не разрушаются. Внутренняя структура характеризуется высокой пористостью, а в образцах 2 серии не происходит спекания с формированием монолитной структуры меди.

На поверхности образцов, спеченных в среде вакуума, обнаружено сильное растрескивание. Образцы, спеченные в водороде, имеют более устойчивую форму. Исходя из результатов снимков, можно заключить, что сохранению формы способствуют связи макрочастиц в образце. Стоит отметить, что образцы 1 серии, спеченные в среде водорода, расплавились в ходе процесса спекания. Образцы других серий сохранили свою форму. По результатам исследований была установлена зависимость способности к окислению от дисперсности порошков: более мелкий порошок должен быть более активен по отношению к кислороду.

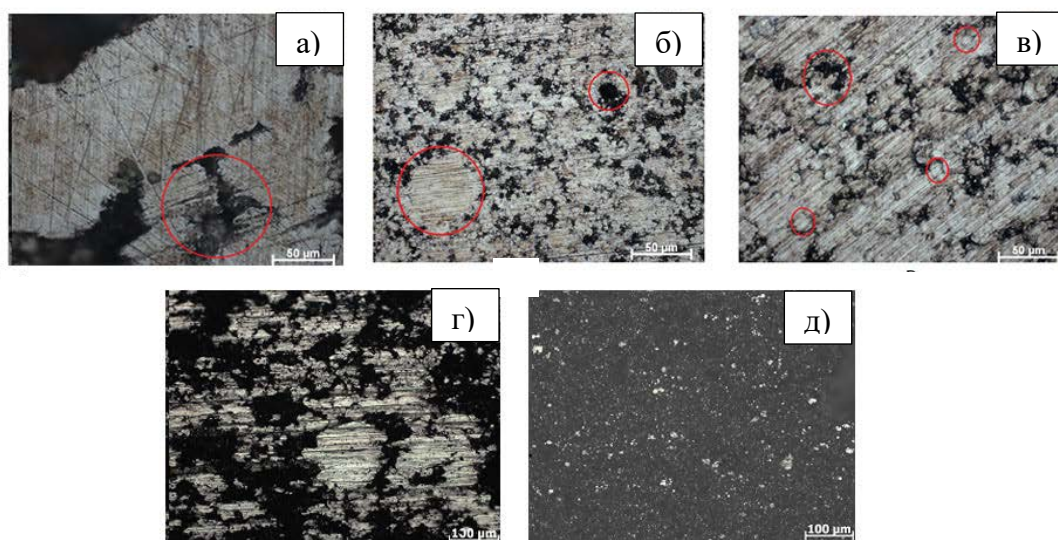


Рисунок 2 – Изображения структуры образцов: а) 1 серии; б) 2 серии; в) 3 серии; г) 1 серии, спеченный в среде водорода; д) 2 серии, спеченный в среде водорода

На этапе рентгенофазового анализа был определен фазовый состав образцов каждой серии. Полученные результаты были обработаны методом Ритвельда. Были построены дифрактограммы. На рисунке 3 показаны полученные результаты.

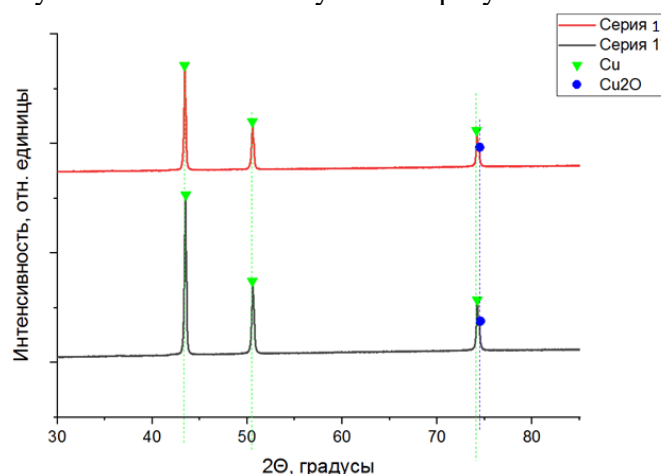


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов 1 серии после спекания: красный график – спеченный в среде вакуума, черный график – спеченный в среде азота

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых № МК-209.2022.4.

Список литературы

1. Yufei Chen et. al. Integration of interlayer surface enhancement technologies into metal additive manufacturing: A review // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – Vol. 165. – P. 94-122.
2. Van Pham D. et al. Study into the effects of the feedstock properties and stability on the catalytic hydrocracking of heavy oil // Fuel. – 2023. – Vol. 339. – P. 127427.
3. Liu C. et al. Effect of powders on aluminum nitride components fabricated by PIM // Powder Technology. – 2023. – Vol. 420. – P. 118409.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ Al-Fe-Si, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

ЦЗЕ ЛИ, Ж.Г. КОВАЛЕВСКАЯ

Томский политехнический университет

E-mail: cze2@tpu.ru

Введение. Алюминий имеет низкие производственные затраты. В то же время различные алюминий-железные соединения, образованные железом в алюминии, стабильны при высоких температурах, их нелегко выращивать, они обладают хорошей термостойкостью, износостойкостью и стойкостью к окислению. Алюминий-железные сплавы сохраняют характеристики легкой плотности алюминиевых сплавов. Эти преимущества делают алюминий-железные сплавы привлекательными для людей и становятся одним из новых легких жаропрочных материалов с большими перспективами развития [1].

Актуальность работы данной работы заключается в необходимости исследовать алюминиевые сплавы, содержащие интерметаллиды системы Al-Fe-Si, полученные с помощью электронно-лучевой технологии, описанные в работе [2].

Целью работы является дальнейшее изучение механических свойств и микроструктуры сплавов Al-Fe-Si, полученных электронно-лучевой аддитивной технологией после отжига.

Экспериментальная часть. Образцы, полученные аддитивным способом, засыпанные углеродным порошковым порошком, помещали в камерную печь для отжига при 550 °С и 600 °С в течение 2 часов соответственно, а затем охлаждали в печи.

Строение образцов изучали на микроскопе CarlZeiss AxioObserver. Оценивалось расположение, форма и размер зерен, а также наличие объёмных дефектов, рисунок 1а-в.

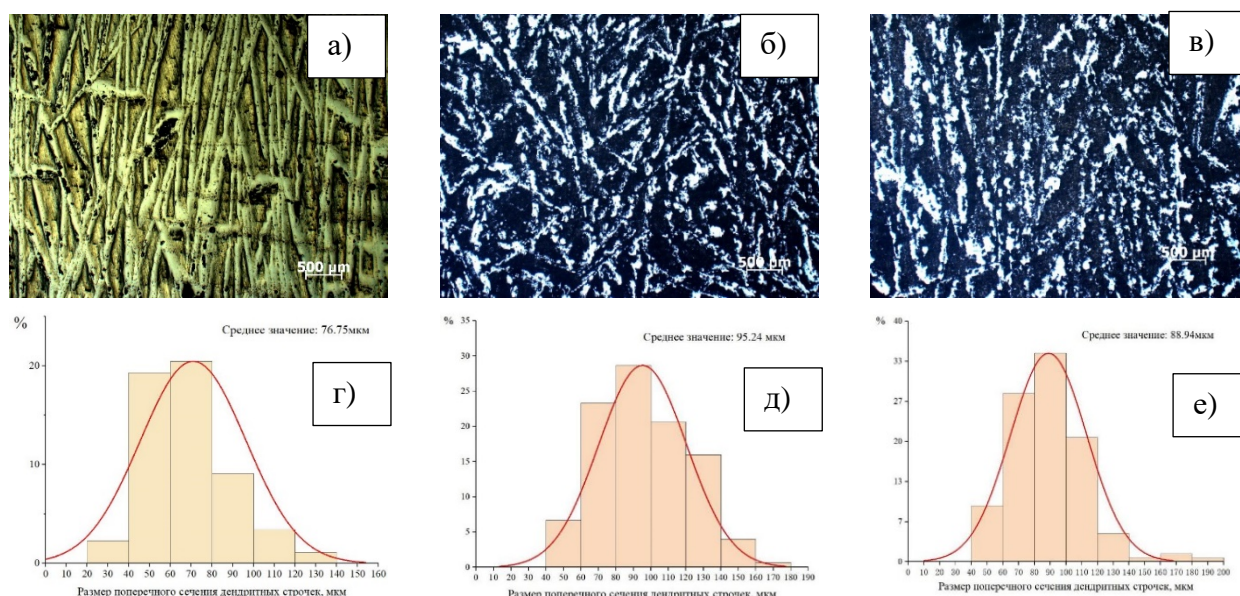


Рисунок 1 – Микроструктура и гистограмма распределения размеров дендритов в поперечном сечении образца:

а) и г) перед отжигом; б) и д) после отжига при 550 °С; в) и е) после отжига при 600 °С

После использования программы Image J для анализа размера зерен в микроструктуре образца был сделан вывод, что средняя ширина дендритов в микроструктуре до отжига составляла $76,75 \pm 30,75$ мкм, рисунок 1 г, а после отжига при 550 °С и 600 °С дендриты были значительно больше, средняя ширина дендритов в микроструктурах составила $95,24 \pm 25,17$ и $88,94 \pm 24,26$ мкм соответственно, рисунок 1 д, 1 е. Можно сделать вывод,

что после отжига образцов дендриты в микроструктуре образцов становятся толще, рисунок 2.

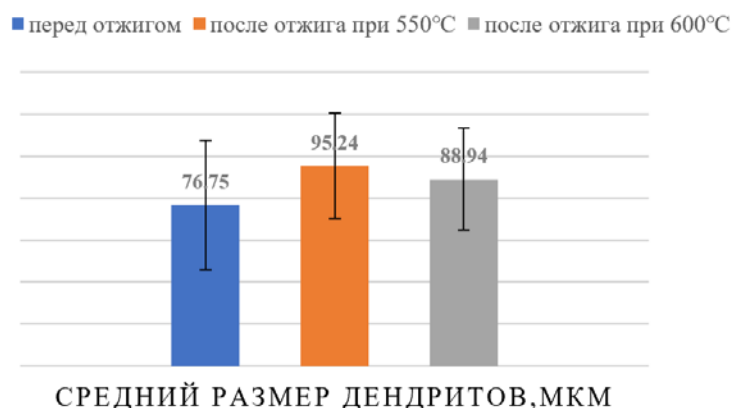


Рисунок 2 – Сравнение среднего размера дендритов в разных случаях

Рентгеноструктурный анализ основан на явлении дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке. Этот метод позволяет изучить фазовый состав сплава и определить состав веществ в сплаве.

Таблица 1 – Фазовый состав образца

Режим	Фаза	Al	Al _{9.75} Fe ₃ (или Al ₉ Fe ₂ Si ₂)	Si
		Содержание, об. %	Содержание, об. %	Содержание, об. %
Электронно-лучевой способ		80	15	5
Отжиг 550 °C		91	9	-
Отжиг 600 °C		93	7	-

По результатам рентгеноструктурного анализа было получено, что образцы, после отжига, состоят из ваз твердый раствор на основе Al и Al_{9.75}Fe₃ (или Al₉Fe₂Si₂), таблица 1.

С помощью измерения микротвердости отдельных структурных составляющих был определен тип фаз с черным и белым контрастом в структуре сплава.

Измерения микротвердости образцов проводили по методу Виккерса при нагрузках на индентор 50 г. Измерение значений микротвердости показало, что дендриты и междендритное пространство имеют большой разброс значений микротвердости.

После отжига при 550°C микротвердость фазы с белым контрастом HV = 9336 – 11350 МПа, микротвердость фазы с черным контрастом HV = 493 – 537 МПа. После отжига при 600 °C микротвердость фазы с белым контрастом составляет HV = 8287 – 9297 МПа, микротвердость фазы с черным контрастом HV = 954 – 1451 МПа. Средняя микротвердость составляет 5071 МПа, что ниже средней микротвердости образцов до отжига [2].

Путем поиска в литературе была найдена следующая информация о микротвердости алюминия и его различных фаз. Микротвердость чистого Al около 37 HV (363 МПа) [3]. Микротвердость фазы α-Al в сплаве Al-Si составляет 60 – 100 HV (588 – 980 МПа) [4].

Максимальной микротвердостью обладают фазы интерметаллидов FeAl₃; FeAl₂; Fe₂Al₇; Fe₂Al₅. Значение микротвердости для этих фаз колеблется в интервале от 9600 до 11500 МПа [5]. Для фазы FeAl₃ 772 - 1017 HV (7565 – 9966 МПа) [6].

Из приведенных выше данных можно определить, что светлая структурная составляющая представляет собой зерна Al_{9.75}Fe₃ (FeAl₃) фазы, а темная структурная составляющая представляет собой смесь двух основных фаз α-Al и Al_{9.75}Fe₃ (FeAl₃), рисунок 3.

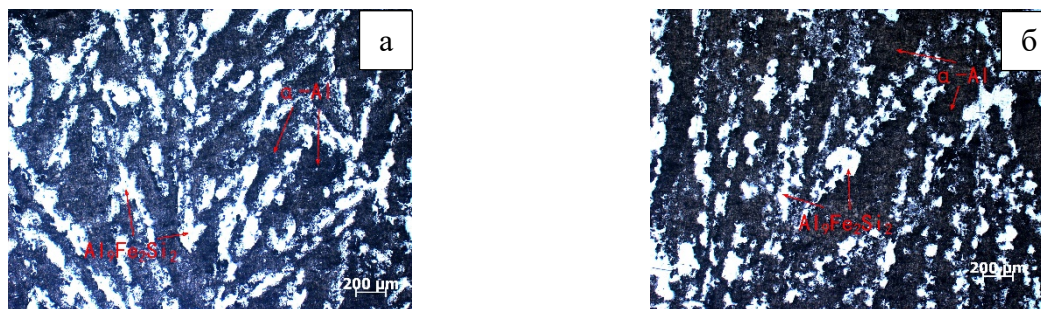


Рисунок 3 – Микроструктура поверхности образца:
а - после отжига при 550 °С; б - после отжига при 600 °С

Заключение. В результате проведенной исследовательской работы сделаны следующие выводы:

1. В сплаве системы Al-Fe, полученной аддитивным способом, после отжига при 550 °С и 600°С в течение двух часов средняя ширина дендритов и междендритного пространства в микроструктуре составила 95,24 и 88,94 мкм, соответственно. После отжига дендриты становятся толще.

2. По данным рентгеноструктурного анализа в сплаве присутствуют две фазы Al и $Al_{9,75}Fe_3$ ($FeAl_3$).

3. Используя результаты анализа микротвердости подтверждается, что светлая структурная составляющая представляет собой зерна $Al_{9,75}Fe_3$ ($FeAl_3$) фазы, а темная структурная составляющая представляет собой смесь двух основных фаз α -Al и $Al_{9,75}Fe_3$ ($FeAl_3$). В то же время, по сравнению с исходным образцом, микротвердость алюминиево-железного сплава после отжига снижается.

Список литературы

1. Wang J. Research on microstructure and mechanical property of iron-aluminide synthesized by laser cladding. – М.: Shandong University, 2015 – 108p.
2. Ли Ц., Ковалевская Ж.Г. Исследование микроструктуры и микротвердости алюминиевого сплава, изготовленного электронно-лучевой аддитивной технологией // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов: Сборник докладов III Междунар. научно-практической конференции– Томск, 2023. – Т. 4. – С. 528–533.
3. Jiang Q. Study on stirring assisted casting prepared AlFeSi/Al in-situ composites. – М.: East China Jiaotong University – 2016 – 71p.
4. Zhang W. Control of the Second Phase Morphology in Al-Si-Fe Alloy. – М.: Liaoning Technical University – 2003 – 48p.
5. Kishore K. Microstructure evolution and hardness of hot dip aluminized coating on pure iron and EUROFER 97 steel: Effect of substrate chemistry and heat treatment // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 409. – 126783.
6. Basariya M.I.R., Mukhopadhyay N.K. Structural and Mechanical Behaviour of Al-Fe Intermetallics // Intermetallic Compounds – 2018. – P. 97–122.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 3D-НАПЕЧАТАННЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ VT6 И VT14 В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА

Т.А. ЛОБОВА

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: tal@ispms.ru

Введение. Сплавы на основе титана обладают высокой удельной прочностью и повышенными значениями вязкости, биосовместимостью, а также превосходной коррозионной стойкостью в условиях повышенных температур. Эти свойства объясняют широкое применение этих сплавов в аэрокосмической промышленности, судостроении, медицине и автомобилестроении [1, 2]. Одним из наиболее перспективных методов получения металлических изделий является проволочная электронно-лучевая аддитивная технология (англ. Electron Beam Additive Manufacturing, сокр. EBAM), которая позволяет изготавливать крупномасштабные объекты, а также восстанавливать поврежденные или изношенные детали из титановых сплавов [3]. Однако в процессе 3D-печати формируется высоконеравновесная микроструктура, обусловленная высокоскоростным охлаждением ванны расплава и многократными циклами нагрева-охлаждения при нанесении последующих слоев, которая может существенно изменяться как при термической постобработке, так и при механическом воздействии, тем самым оказывая существенное влияние на эксплуатационные характеристики 3D-напечатанных изделий. Целью данной работы является исследование структурно-фазовых превращений 3D-напечатанных титановых сплавов VT6 и VT14 при последующем термическом нагружении.

Экспериментальная часть. 3D-напечатанные заготовки из титанового сплава VT6 и VT14 были получены методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии (англ. Electron Beam Additive Manufacturing, сокр. EBAM). Заготовки из титанового сплава VT6 изготавливались из проволоки сплава VT6 диаметром 1,6 мм. Проволока подавалась вперед со скоростью подачи 2 м/мин и под углом 35° к подложке. Для изготовления заготовок титанового сплава VT14 исходным материалом для 3D-печати служили тонкие квадратные стержни длиной 200 мм и площадью поперечного сечения 4 мм², вырезанные из деформируемого прутка титанового сплава VT14. Процесс проволочного электронно-лучевого аддитивного производства проводился при остаточном давлении в камере не более 5×10^{-5} Па, ускоряющее напряжение пучка составляло 30 кВ.

Высокотемпературные эксперименты исследования *in situ* дифрактометрии на источнике синхротронного излучения проводились на станции «Прецизионная дифрактометрия II» на канале СИ №6 накопителя ВЭПП-3 института ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук. Энергия пучка синхротронного излучения составляла 25 кэВ, диаметр пучка - 1,5 мм, длина волны синхротронного излучения - 0,10084 нм. В качестве монохроматора использовался монокристалл Si с ориентацией [111]. Изменение угла дифракции составляло 0,0094 градуса. Время экспозиции составляло 60 с/кадр. Образцы титанового сплава VT6 и VT14 размером 5 × 5 мм были помещены в вакуумную камеру (10^{-3} Па) для проведения эксперимента по дифракции рентгеновских лучей *in situ*. Во время синхротронного исследования образцы нагревались до 1100 °С. Температура образца контролировалась с помощью термопары из платины-13 % родия.

Общий химический состав образцов титанового сплава VT6 и VT14, изготовленных методом EBAM и исследованных на рентгенофлуоресцентном анализаторе (РФА) Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD, приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав (масс. %) образцов титанового сплава ВТ6 и ВТ14 определенный с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора

Образец	Al	V	Mo	Fe	Cr	Ti
ВТ6	5.4	4.2	-	0.1	-	ост.
ВТ14	4.7	1.4	3.5	0.01	0.01	ост.

Результаты. На рисунке 1 приведены картины синхротронной рентгеновской дифракции при различных температурах нагрева 3D-напечатанных титановых сплавов ВТ6, рисунок 1 а, и ВТ14, рисунок 1 б. На рентгенограммах титанового сплава ВТ6 видны пики, соответствующие различным кристаллографическим плоскостям фазы α -Ti. Содержание β фазы в сплаве при низких температурах нагрева (30 °C и 600 °C) составляет около 1,5 %, таблица 2. При нагреве до 800 °C содержание β фазы увеличивается до 4,2 %. Также появляется пик соответствующий TiO_2 , в процессе нагрева объемная доля TiO_2 увеличивается с 7 % до 12 %.

При дальнейшем нагреве титанового образца ВТ6 появляются пики (111), (112), (131), соответствующие орторомбической α'' фазе. Объемная доля α'' фазы увеличивается от 4 % до 11 % в диапазоне температур от 900 °C до 1100 °C, соответственно. Стоит отметить, что при повышенных температурах нагрева (от 950 °C) наблюдается уменьшение интенсивности пиков, соответствующих β фазе, и достигает 1 % при 1100 °C.

В случае нагрева титанового сплава ВТ14 содержание β фазы увеличивается от 3,6 % до 9 % в диапазоне температур от 30 °C до 950 °C, соответственно. При температуре 600 °C появляется пик (021), соответствующий орторомбической α'' фазе. Содержание α'' фазы увеличивается с 3,7 % до 12,2 % при нагреве до 1100 °C. Так же, как и в сплаве ВТ6, при 800 °C в титановом сплаве ВТ14 начинает расти пик TiO_2 , объемная доля которого достигает 10,8 % при температуре 1100 °C. Сплав ВТ14 характеризуется большим содержанием β фазы, а также более интенсивным ростом содержания орторомбической α'' фазы. Также стоит отметить, что и в ВТ6, и ВТ14 уменьшение объемной доли β фазы при высоких температурах (от 950 °C), сопровождается более интенсивным увеличением содержания орторомбической α'' фазы.

В процессе нагрева как в сплаве ВТ6, так и в сплаве ВТ14 параметр решетки a α -фазы уменьшается, а параметр c α -фазы, напротив, начинает возрастать, что приводит к увеличению значения c/a , рисунок 1.

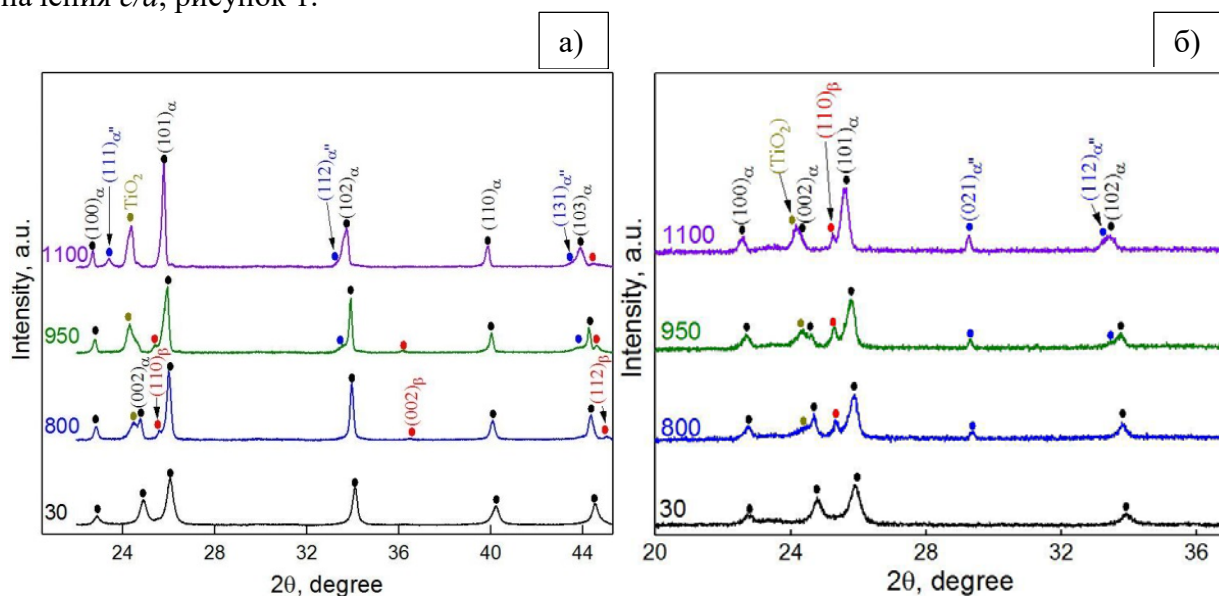


Рисунок 1 - Дифрактограммы 3D-напечатанных титановых сплавов в процессе нагрева до 1100 °C: а) ВТ6; б) ВТ14

Таблица 2 – Объемная доля фаз 3D- напечатанных титановых сплавов BT6 и BT14 в процессе нагрева, определенные методом рентгеновской дифракции

Образец	Температура, °С	Объемные доли фаз, %		
		β	α''	TiO ₂
BT6	30	1,0	-	-
	800	4,2	-	7,0
	950	5,2	4,0	12,0
	1100	1	11,0	17,0
BT14	30	3,6	-	-
	800	8,7	7,6	3,2
	950	9,0	8,2	4,1
	1100	6,2	12,2	10,8

Заключение. В работе показано, что при нагреве 3D-напечатанных титановых сплавов BT6 и BT14 увеличивается содержание β фазы, причем в сплаве BT14 в больших количествах, что говорит о перераспределении β -стабилизирующих элементов, сопровождающимся $\alpha \rightarrow \beta$ превращением. При повышенных температурах как в BT6, так и в BT14, формируется орторомбическая α'' фаза, причем при температуре 950 °С более интенсивный рост α'' фазы сопровождается уменьшением β фазы. Из этого следует, что при нагреве от 950 °С образование α'' фазы происходит за счет фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha''$. Можно предположить, что фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha''$ в 3D-напечатанных титановых сплавах BT6 и BT14 обусловлено уменьшением концентрации β -стабилизаторов (V и Mo) в β фазе, а также увеличением концентрации кислорода, что компенсирует действие β -стабилизаторов. С увеличением температуры нагрева происходит увеличение отношения c/a для α фазы, что указывает на искажение кристаллической решетки из-за перераспределения легирующих элементов в сплавах. Такие структурно-фазовые превращения в 3D-напечатанных титановых сплавах BT6 и BT14 могут значительно повлиять на эксплуатационные характеристики материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Veiga C. et al. Properties and applications of titanium alloys: a brief review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2012. – 32. – P. 133–148.
2. Williams J.C. and R. R. Boyer. Opportunities and Issues in the Application of Titanium Alloys for Aerospace Components // Metals. – 2020. – 10(6). – P. 705. <https://doi.org/10.3390/met10060705>.
3. Wanjara P. et al. Titanium Alloy Repair with Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing Technology // Advances in Materials Science and Engineering. – 2019. – 3979471. – P. 23.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В 3D-ПЕЧАТИ

А.В. МЕЖЕНИН

Томский политехнический университет

E-mail: avm106@tpu.ru

Одним из наиболее перспективных и динамично развивающихся методов аддитивного производства в технологии керамики и огнеупоров является 3D-печать композиционных изделий [1]. В настоящий момент активно ведутся исследования возможности трёхмерной печати различными материалами: смесями глин и каолинов [2], полимерными пастами оксидных и бескислородных керамических материалов [3, 4].

Новым перспективным материалом для 3D-печати являются высококонцентрированные вязущие суспензии (ВКВС) на основе кварцевого стекла, в настоящий момент используемые для производства кварцевых и композитных огнеупоров методами литья и вибролитья [5, 6]. Преимуществами ВКВС на основе кварцевого стекла являются высокая концентрация твердой фазы, низкая вязкость суспензий и способность твердеть на воздухе за счёт перехода коллоидного раствора кремниевой кислоты (кремнезоля) в кремнегель [6].

Важную роль в технологии 3D-печати суспензий играют их реологические характеристики, которые определяют параметры печати и пригодность материалов для печати [7]. Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью установления влияния огнеупорных наполнителей (кварц, электрокорунд, шпинель, муллит) и модифицирующих добавок (поливиниловый спирт, лимонная кислота, суперпластификатор) на реологические свойства высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла для оценки возможности их применения в 3D-печати композиционных огнеупорных материалов.

Исследуемые водные суспензии с относительной влажностью 20 % готовились путем мокрого помола фракции 0,5 – 10,0 мм кварцевого стекла (дроблёные кварцевые трубки ТК) до полного прохождения через сито 0,063 мм. В качестве огнеупорных наполнителей использовались кварц (фракция 0,2 – 1,0 мм), электрокорунд (зернистость 80), гранулированная магнезиальная шпинель (синтез из $MgCO_3$ и Al_2O_3 с добавкой 1 % TiO_2 при 1600 °С, открытая пористость 0,2 %) и муллит (синтез из каолина КАХ-1 и Al_2O_3 с добавкой 1 % TiO_2 при 1600 °С, открытая пористость 23,9 %). В качестве добавок к суспензии были использованы поливиниловый спирт, лимонная кислота и суперпластификатор Sika 225.

Определение реологических характеристик наполненных суспензий производилось на ротационном вискозиметре RVDV-II+ Pro (Brookfield, США) с цилиндрическим шпинделем размером 12×50 мм и емкостью для суспензии с внутренним диаметром 24 мм.

Для аппроксимации экспериментальных данных использовалась реологическая модель Гершеля-Балкли, в которой для описания текучести жидкостей используется уравнение (1).

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; τ_0 – предел текучести, Па; K – коэффициент консистенции, Па·с^{*n*}; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹; n – индекс поведения потока [7].

В данной модели индекс поведения потока определяет ньютоновский ($n = 1$), дилатантный ($n > 1$) или псевдопластичный ($n < 1$) характер течения жидкости, а коэффициент консистенции характеризует среднюю (кажущуюся) вязкость неньютоновской жидкости.

Экспериментальные кривые течения наполненных суспензий представлены на рисунке 1. Параметры уравнений Гершеля-Балкли для данных суспензий представлены на рисунке 2.

Количество наполнителей, вводимых в суспензию, выражено в виде коэффициента наполнения, который численно равен отношению массы взятого наполнителя к массе исходной суспензии в массовых процентах.

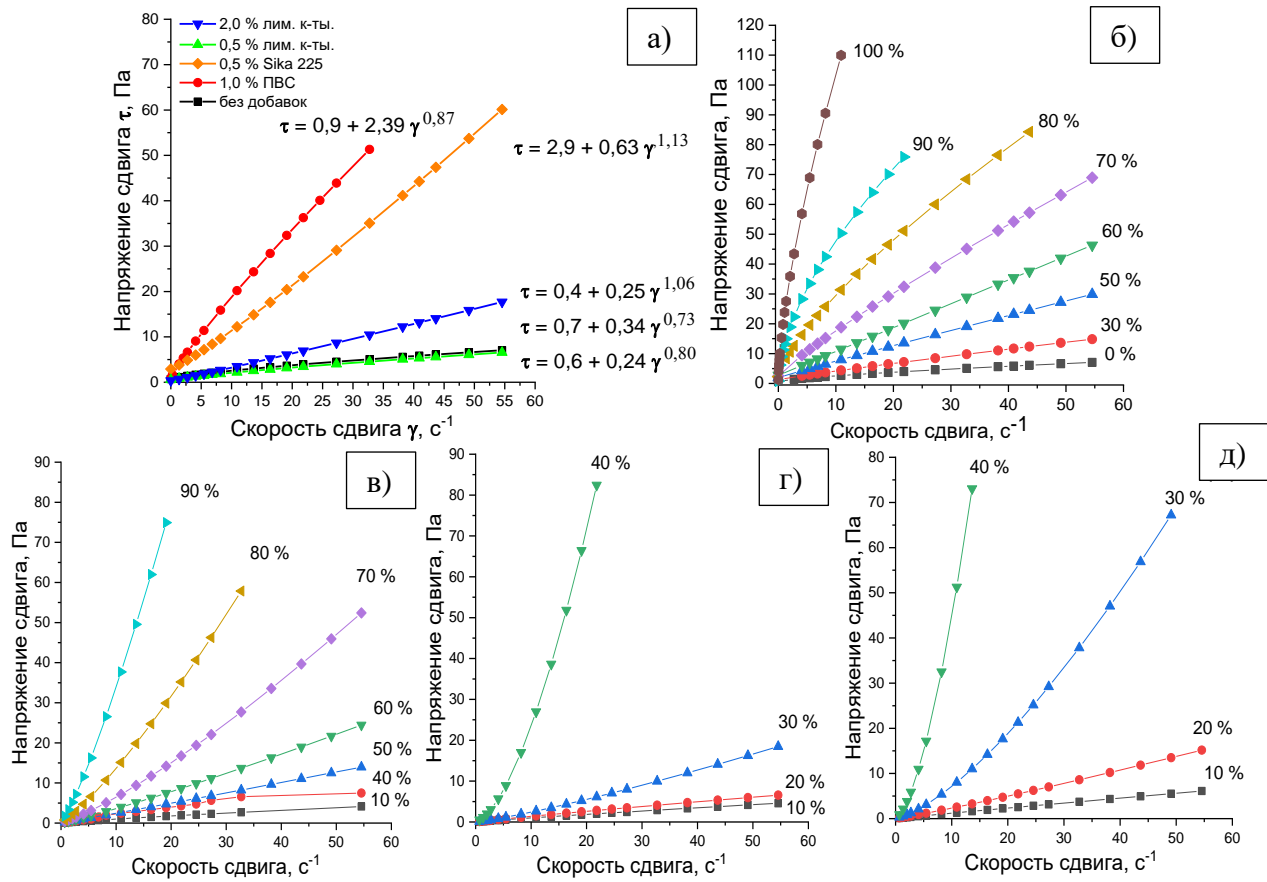


Рисунок 1 – Реологические кривые и уравнения Гершеля-Балкли суспензий в зависимости от введения модифицирующих добавок (а) и наполнителей (б-д): а) добавки без наполнителей; б) кварц; в) электрокорунд; г) шпинель; д) муллит;

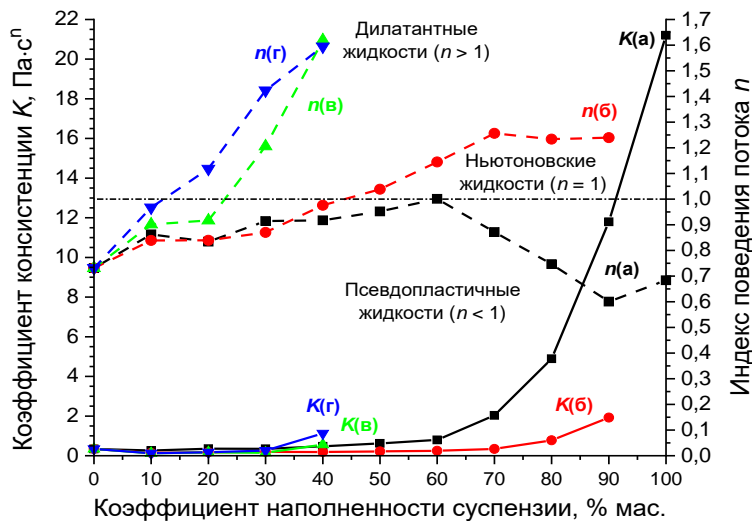


Рисунок 2 – Зависимость параметров модели Гершеля-Балкли наполненных суспензий без модифицирующих добавок от коэффициента наполненности и вида наполнителя: а) кварц; б) электрокорунд; в) шпинель; г) муллит

По реологическому характеру течения суспензии с кварцевым наполнителем являются нелинейно-вязкопластичными вследствие наличия у них предела текучести и снижения вязкости при увеличении скорости сдвига. Предел текучести суспензий и индекс поведения потока увеличиваются с 0,7 до 2,7 Па и с 0,73 до 1,00 соответственно при увеличении

коэффициента наполненности с 0 до 60 % мас. Для суспензий с большим содержанием наполнителя характерно снижение индекса поведения потока до 0,60 – 0,68 и экспоненциальный рост коэффициента консистенции вследствие увеличения их реальной вязкости. Данные суспензии являются тиксторопными в связи с образованием устойчивой микроструктуры, разрушение которой при высоких скоростях сдвига приводит к тому, что вязкость суспензий изменяется по закону Бингама для псевдопластичных жидкостей.

Добавление к исходной суспензии до 2,0 % мас. лимонной кислоты уменьшает её реальную вязкость вследствие снижения рН, однако изменяет характер её течения на дилатантный ($n = 1,06$). При добавлении 0,5 % мас. суперпластификатора исходная суспензия коагулирует с резким увеличением предела текучести до 2,9 Па и приобретает дилатантный характер течения ($n = 1,13$). Добавление 1 % мас. поливинилового спирта к исходной суспензии повышает её вязкость, слабо изменяя её характер течения ($n = 0,87$).

Индекс поведения потока высоконаполненных суспензий с электрокорундом (1,10 – 1,25), шпинелью (1,20 – 1,60) и муллитом (1,10 – 1,60) превышает единицу, что связано с дилатантным характером их течения. Данный эффект возникает из-за взаимодействия наполнителей с суспензией кварцевого стекла, что приводит к уменьшению количества свободной воды суспензии и увеличению её вязкости либо за счёт повышения рН суспензии и увеличения толщины сольватных оболочек наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в случае корунда и шпинели (рН их индивидуальных водных суспензий составляет 8 – 9, рН суспензии кварцевого стекла без наполнителей – 3,7 [6]), либо за счёт адсорбции воды на развитой пористой поверхности частиц наполнителя в случае муллита. Предел текучести суспензией с данными наполнителями слабо зависит от их содержания и составляет от 0,0 до 0,5 Па.

Считается, что дилатантные материалы имеют неудовлетворительную способность к экструзионной 3D-печати по сравнению с псевдопластичными [7]. Таким образом, для 3D-печати потенциально пригодны высококонцентрированные суспензии на основе кварцевого стекла с наполнителем в виде кристаллического кварца в количестве более 50 % мас., которые имеют нелинейно-вязкопластичный характер течения с пределом текучести от 1,5 Па до 2,7 Па. Введение в исходную суспензию 1 % мас. поливинилового спирта практически не меняет характер её течения, при этом значительно увеличивая её вязкость, что может положительно сказаться на стабильности формы материалов при 3D-печати.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00471). Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Steiner R., Lammer G., Spiel C., Jandl C. Refractories 4.0 // ВМН Berg-Hüttenmänn. Monatshefte. – 2017. – Vol. 162, № 11. – P. 514-520.
2. Revelo C.F., Colorado H.A. 3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44, № 5. – P. 5673-5682.
3. Zhu K., Yang D., Yu Z. et al. Additive manufacturing of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ refractory products via Direct Ink Writing // Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46, № 17. – P. 27254-27261.
4. Terrani K., Jolly B., Trammell M. 3D printing of high-purity silicon carbide // J. Am. Ceram. Soc. – 2020. – Vol. 103, № 3. – P. 1575-1581.
5. Пивинский Ю.Е., Гришпун Е.М., Гороховский А.М. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС // Новые Огнеупоры. – 2016. – № 5. – С. 29-39.
6. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика – М.: Metallurgia, 1974. – 265 с.
7. Del-Mazo-Barbara L., Ginebra M.-P. Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – Vol. 41, № 16. – P. 18-33.

ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ И КОРРОЗИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.Р. УТЯГАНОВА, Н.Н. ШАМАРИН, Д.А. ГУРЬЯНОВ, Н.Л. САВЧЕНКО

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: filaret_2012@mail.ru

Благодаря своим уникальным возможностям технологии аддитивного производства металлических материалов развиваются быстрыми темпами, чтобы удовлетворить современные потребности промышленности [1].

Алюминиевые сплавы являются важными и востребованными материалами в автомобильной, аэрокосмической, химической и других отраслях промышленности [2]. Эвтектический сплав АК12 – один самых популярных алюминиевых литейных сплавов, благодаря низкой температуре плавления, относительно низкой усадке, хорошей коррозионной стойкости и прочности на растяжение. Данный сплав зачастую используют в качестве поршней, картеров двигателей внутреннего сгорания, а также блоков цилиндров. Силумины являются наиболее подходящими сплавами для аддитивного производства из-за их высокой текучести расплава и низкого коэффициента теплового расширения [3, 4]. Сплав АМг5 превосходно сваривается и подходит для создания различных конструкций, испытывающих нагрузки средней тяжести, но менее устойчив в коррозионных средах, чем силумины или технически чистый алюминий благодаря чему печать пластичного, но коррозионностойкого алюминиевого сплава на высокопрочный сплав АМг5 обеспечит повышение коррозионной стойкости изделия. Образование переходной области между двумя разнородными сплавами можно интерпретировать как функционально-градиентный материал, коррозионные и механические свойства которого и были рассмотрены в этой статье.

Проволока сплава АК12 наносилась на подложку сплава АК12 с использованием установки электронно-лучевого аддитивного производства. Всего было наплавлено 20 слоев. При печати ток снижался по экспоненциальному закону во избежание таких дефектов как несплошности или растекание материала [5].

Образцы для металлографии готовили по стандартной методике, а именно: шлифование, полирование на алмазной пасте, полирование на коллоидной суспензии, после чего было проведено анодирование. Микроструктурные испытания проводились с использованием оптического микроскопа METAM LV-34 и сканирующего электронного микроскопа LEO EVO-50. Тонкая структура исследовалась с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ проводился при помощи дифрактометра DRON-7 с использованием кобальтового излучения. Механические свойства исследовались методом испытаний на одноосное растяжение на разрывной машине Testsystems со скоростью 1 мм/мин. Микротвердость измерялась при нагрузке 50 г с использованием микротвердомера Duramin 5. Фрактографические изображения получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Apreo. Коррозионные испытания проводились с использованием трехэлектродной потенциодинамической ячейки в среде водного раствора хлорида натрия (3,5 %).

Микроструктуру функционально-градиентного материала условно можно разделить на три области: подложка, переходная область, первые напечатанные слои. Микроструктура первых напечатанных слоев характеризуется алюминиевыми дендритами. В переходной области наблюдаются мелкие зерна α -Al с ярко выраженной эвтектикой в межзеренном пространстве. Структура подложки представлена равноосными зернами α -Al с зернограницными включениями, рисунок 1.

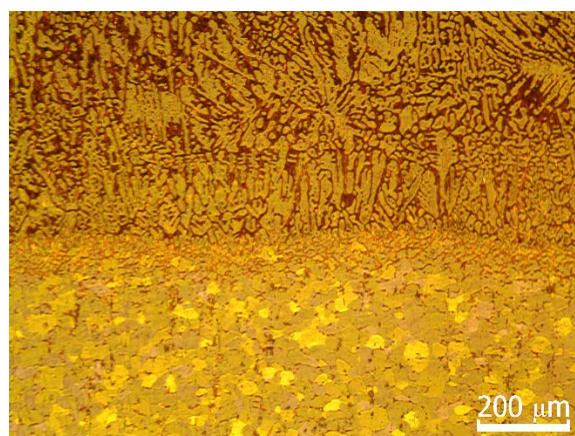


Рисунок 1 – Металлографическое изображение микроструктуры переходной области функционально-градиентного материала, напечатанного методом ЭЛАП

На рисунке 2 показан профиль распределения магния и кремния по высоте функционально-градиентного материала, напечатанного методом ЭЛАП. Переходная область, в которой произошло смешивание двух сплавов довольно узкая и содержит как магний, так и кремний, которые способствуют формированию частиц интерметаллидов Mg_2Si . Резкое падение концентрации магния характеризует первые напечатанные слои AlSi12 с некоторыми незначительными пиками магния, которые могут возникнуть в результате конвекции во время последовательного переплава и повторного нагрева первых напечатанных слоев. Тем не менее, небольшие концентрации магния были обнаружены по всей напечатанной стенке сплава АК12. Это может отразиться на микроструктуре эвтектики $\alpha-Al + Si$, которая содержит некоторое количество мелких частиц Mg_2Si .

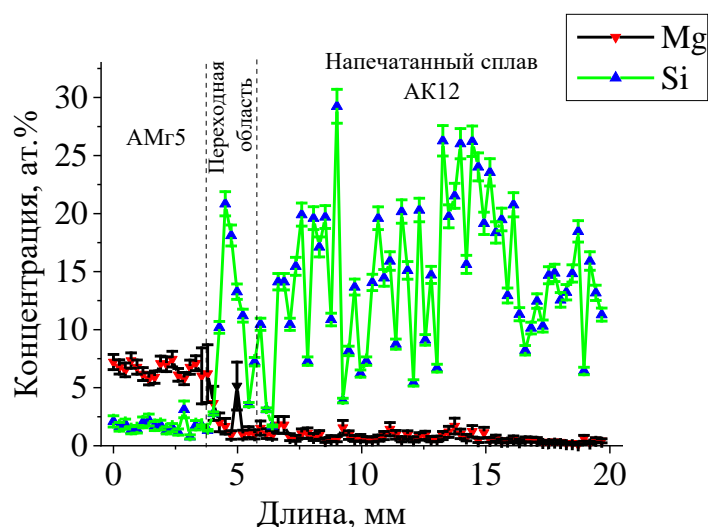


Рисунок 2 – Изменение содержания магния и кремния по высоте функционально-градиентного материала, напечатанного методом ЭЛАП

Образцы для испытаний на растяжение вырезали таким образом, чтобы их переходные области находились посередине рабочей части лопатки. Материал переходной области не имел пор, трещин и других дефектов, которые могли бы отрицательно сказаться на прочности. Предел текучести функционально-градиентного материала составил 142 ± 5 МПа, предел прочности 207 ± 6 МПа, а относительное удлинение $10 \pm 1\%$. Разрушение во время испытания произошло в верхней части функционально-градиентного материала, т.е. поперек напечатанного сплава АК12 в области дендритов и эвтектики $\alpha-Al+Si$.

В переходной области зарегистрирован наименьший потенциал коррозии, таблица 1, вызванный обилием интерметаллидных частиц Mg_2Si , которые и провоцируют растворение исследуемой области. Немного выше значение потенциала коррозии в части сплава АМг5, в котором основные коррозионные повреждения обусловлены Al-Si-Fe-Mn содержащими частицами. Наибольшее значение потенциала коррозии наблюдается в напечатанной части сплава АК12.

Таблица 1 – Параметры поляризационных кривых функционально-градиентного материала, напечатанного методом ЭЛАП:

Корродирующая область	Потенциал коррозии, мВ	Ток коррозии, А/см ²
Напечатанный сплав АК12	-545.0	$7.81 \cdot 10^{-8}$
Переходная область	-732.9	$1.95 \cdot 10^{-7}$
Подложка АМг5	-695.8	$5.97 \cdot 10^{-6}$

Изначально, в процессе коррозии, частицы Mg_2Si являются анодными по отношению к алюминиевой матрице, но в результате активного растворения магния и увеличения содержания кремния, потенциал частицы становится положительным, и она становится катодом, что приводит к анодному растворению алюминиевой матрицы на границе с частицей Mg_2Si . Поэтому именно в зоне сплавления область повреждений существенно увеличивается.

Методом ЭЛАП была напечатана стенка АК12 на подложке сплава АМг5. Измеренный химический состав по высоте функционально-градиентного материала позволяет предположить, что магний поступает из подложки хотя и в небольших концентрациях, но распространяется в напечатанном сплаве АК12, где образует мелкие частицы Mg_2Si внутри областей, занятых эвтектикой $\alpha-Al + Si$. Эти частицы увеличивают прочность на растяжение напечатанного сплава АК12 до 207 МПа по сравнению с 124 МПа литого эвтектического силумина, но они и первыми растворяются во время коррозионных испытаний и оставляют мелкие питтинги. Однако коррозионный потенциал этих слоев все еще достаточно высок (-545 мВ) по сравнению с потенциалом переходной зоны (-732 мВ) и подложки (-695 мВ). Смешение сплава АМг5 и АК12 не оказало какого-либо отрицательного влияния на прочность переходной области, в то время как коррозионная стойкость напечатанного сплава АК12 была достаточно высокой, чтобы защитить нижележащие слои.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерств науки и высшего образования РФ (номер проекта FWRW-2022-0004).

Список литературы

1. Osipovich K. et al. Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing: A Review // Metals. – 2023. – Т. 13, №. 2. – С. 279.
2. Kolubaev E. A. et al. Micro-, meso- and macrostructural design of bulk metallic and polycrystalline materials by wire-feed electron-beam additive manufacturing // Physical Mesomechanics. – 2022. – Т. 25, №. 6. – С. 479-491.
3. Aboulkhair N. T. et al. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting // Progress in materials science. – 2019. – Т. 106. – С. 100578.
4. Balokhonov R. et al. Two-Scale Computational Analysis of Deformation and Fracture in an Al-Si Composite Material Fabricated by Electron Beam Wire-Feed Additive Manufacturing // Metals. – 2023. – Т. 13. – №. 8. – С. 1465.
5. Utyaganova V. R. et al. Controlling the porosity using exponential decay heat input regimes during electron beam wire-feed additive manufacturing of Al-Mg alloy // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2020. – Т. 108. – С. 2823-2838.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКЭНЕРГИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ОБРАБОТКОЙ МЕТОДАМИ АДДИТИВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

ЯН ЮЙСИ, Б.С.ЗЕНИН

Томский политехнический университет

E-mail: yuxiyang14@gmail.com

Методы аддитивных производств (АП) могут значительно изменить современную обрабатывающую промышленность. Эта технология управляется компьютерным программированием и программным обеспечением. Простота вычислений и манипулирования данными является основным положительным моментом для развития АП. Увеличение количества исследований в области АП обусловлено необходимостью прототипирования на этапе разработки продукта. АП непосредственно участвует в процессе прототипирования, сокращая время и отходы материалов, используемых в процессе [1,2,5].

Целью данной работы является проведение сравнительного анализа условий формирования монослоя керамического и металлических порошков. методом аддитивной технологии с учетом технических параметров электронно-лучевого плавления (EBM) и селективного лазерного спекания (SLM). Необходимые для расчетов характеристики материалов приведены в таблице 1. ($k\lambda$ - коэффициент поглощения лазерного излучения)

Таблица 1 – Физические характеристики материалов

Материал	$T_{пл}, K$	$\rho, кг/м^3$	$c, Дж/кг*К$	$L, Дж/кг$	$k\lambda$
Al ₂ O ₃	2345	3990	770	139000	0.13
Титан	1941	4505	523	417000	0.45
Железо	1812	7874	450	247100	0.42
Никель	1728	8902	440	300051	0.33

Физическая модель

Упрощенные физические модели двух методов – SLM и EBM – очень мало отличаются, физическая модель в этом разделе показывает процесс аддитивного плавления высокоэнергетическим (ВЭ) лучом [3,4]. Как показано на рисунке 1 а, пятно ВЭ луча диаметром d движется со скоростью v по поверхности насыпного слоя порошка толщиной h , при этом передавая мощность W на объем порошка. Для того чтобы упростить расчет энергетических условий для формирования слоя материала, мы рассматриваем форму пятна электронного пучка как квадрат с длиной стороны, равной a , как представлено на рисунке 1 б.

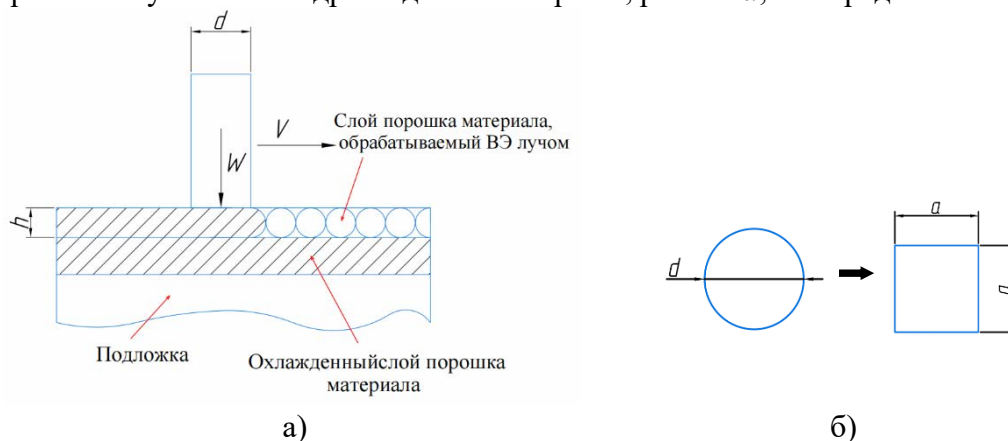


Рисунок 1 – Физическая модель процесса аддитивного плавления ВЭ лучом (а), форма пятна луча (б)

Математическая модель

В основе расчета лежит уравнение энергетического баланса: подведенное к слою порошка тепло Q , необходимое для его нагрева Q_1 и для расплавления Q_2 , обеспечивается энергией сканирующего луча $E = \Phi W t$, где t – время воздействия пятна луча на поверхность порошка.

$$Q = m c \Delta T + m L = E = \Phi W t \quad (1)$$

Для описания процесса плавления высокоэнергетическим лучом введем следующие технологические параметры обработки порошка – физические свойства материала порошка:

- W – мощность ВЭ луча; a – размер пятна ВЭ луча;
- ΔT – разность температур ($T_{пл} - T_{комн}$); da – ширина, попадающая под воздействие ВЭ луча;
- h – толщина слоя порошка; ρ – плотность порошка;
- ϑ – скорость движения ВЭ луча; c – теплоемкость порошка;
- d – диаметр пятна на мишени; L – скрытая теплота плавления.
- Φ – эффективный КПД нагрева;

С помощью основной формулы можно установить зависимость между технологическими параметрами процесса и скоростью ВЭ луча ϑ , при которой обеспечивается получение слоя расплавленного порошка материала:

$$\vartheta = \frac{\Phi * W}{\rho_0 * k_p * h * da * (c * \Delta T + L)}$$

Затем вставляем эту формулу в таблицу 2 с учетом особенностей EBM и SLM.

Таблица 2 – Математические модели и технологические параметры обработки порошка

EBM	SLM
U – ускоряющее напряжение; I – ток; η – эффективный КПД нагрева.	$k\lambda$ – коэффициент поглощения лазерного излучения материалом
$\vartheta = \frac{\eta * U * I}{\rho_0 * k_p * h * da * (c * \Delta T + L)}$	$\vartheta = \frac{k\lambda * W}{\rho_0 * k_p * h * da * (c * \Delta T + L)}$

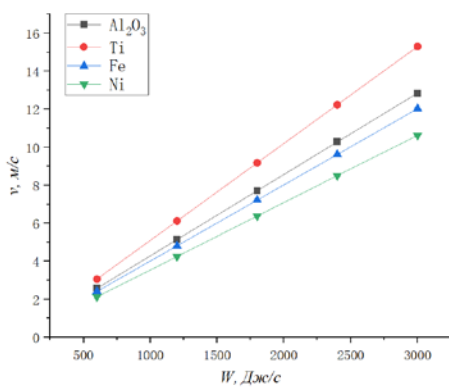
Расчеты и аналитика

Численный эксперимент проводится для условий, отвечающих установке промышленного электроннолучевого 3D принтера EBM200 и лазерного 3D-принтера SLM500, таблица 3.

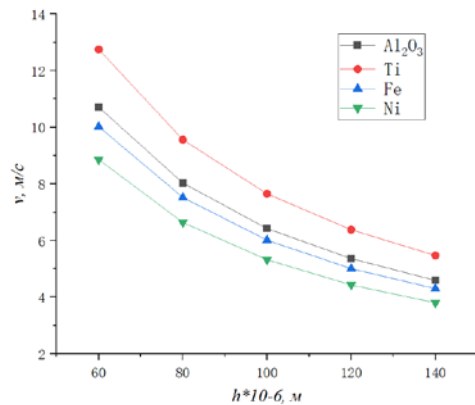
Таблица 3 – Характеристики установок EBM200 и SLM500 [5]

Тип установки	W , Вт	ϑ , м/с	d , м	U , кВ	I , мА
EBM200	3000	>1000	0.0005	60	0-50
SLM500	400+1000	>10	0.00015	-	-

Расчетные данные были получены при обработке порошка выбранных материалов двумя методами – электронно-лучевой плавки и селективного лазерного сплавления, рисунок 2.



а)



б)

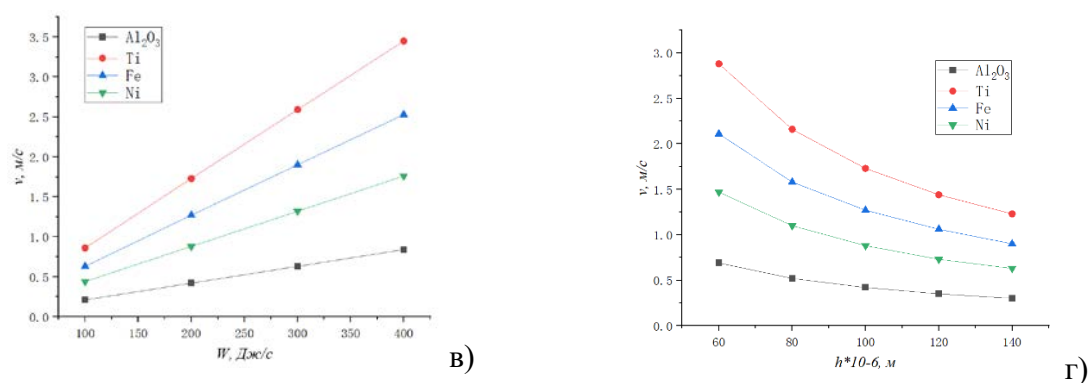


Рисунок 2 – Зависимость скорости движения электронного луча от мощности электронного луча (а), от толщины слоя порошок (б); зависимость скорости движения лазерного луча от мощности лазерного луча (в); от толщины слоя порошка (г)

По результатам расчетов можно сделать следующие выводы:

Сравнительный анализ условий получения изделий из металлических порошков и из керамики методом EBМ и SLM показывает, что необходимая скорость движения электронного луча для разных материалов одного порядка, в то время как скорость движения лазерного для керамического материала ниже, чем для металлических. Это объясняется более низким коэффициентом поглощения лазерного излучения керамикой.

Сравнительный анализ условий получения изделий из керамики методом EBМ и SLM показывает, что EBМ по сравнению с SLM имеет более высокую скорость сканирования луча благодаря высокой мощности излучателя. Кроме того, КПД лазерного луча меньше, чем КПД электронного из-за сильного отражения от металлической поверхности.

Список литературы

1. Kamal N.L.M., Bas Y. Materials and technologies in road pavements-an overview // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 42. – P. 2660–2667.
2. Agapovichev A.V., Khaimovich A.I. et al. Multiresponse Optimization of Selective Laser Melting Parameters for the Ni-Cr-Al-Ti-Based Superalloy Using Gray Relational Analysis // Materials. – 2023. – Vol. 16(5), 2088.
3. Gusarov A.V., Smurov I. Modeling the interaction of laser radiation with powder bed at selective laser melting // Physics Procedia. – 2010. – Vol. 5. – P. 381–394.
4. Yan W., Ge W., Smith J., Lin S., Kafka O.L., Lin F., Liu W.K. Multi-scale modeling of electron beam melting of functionally graded materials // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 115. – P. 403–412.
5. Зленко, М.А., Попович, А.А., Мутылина, И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. – СПб.: Издательство политехнического университета, 2013. – 212 с.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ SLM ПЕЧАТИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 03X17H14M3

В.А. ОБЧАРЕНКО, И.Л. СТРЕЛКОВА

Томский политехнический университет

E-mail: yag14@tpu.ru

Аддитивное производство привлекательно для многих отраслей промышленности, с увеличением разновидностей материалов, используемых для печати интерес к данной сфере, растет год от года, открывая новые задачи для исследователей. Печать металлом имеет стратегическое значение в современном промышленном и технологическом контексте. Изделия и компоненты из нержавеющей стали, полученных методами аддитивного производства, нашли практическое применение в авиационной, судостроительной, нефтегазовой, медицинской и др. ключевых отраслях производства [1-2]. Так, применение аддитивного производства в авиационной отрасли, открывает возможность оптимизации конструктивных элементов, позволяя снизить их вес до 25 % [3] с сохранением требуемых прочностных характеристик. Изготовление запасных частей на удаленных буровых установках в нефтегазовой отрасли.

Анализ существующих областей применения деталей из нержавеющей стали показывает, что условия их работы отличаются широким диапазоном температур, воздействием различных коррозионных сред. Поэтому особое внимание уделяется оценке влияния режимов производства на структуру и свойства материалов, формируемых в процессе послойного сплавления. В данной работе будут рассмотрены структурно-фазовые состояния и механические свойства образцов коррозионностойкой стали марки 03X17H14M3 полученных технологией SLM на 3D-принтере TruPrint 1000. Нарращивание образцов проводилось вдоль направления лазерного излучения (вдоль оси Z). Химический состав образцов представлен в таблице 1. Дополнительные термическая и механическая обработка не проводились. Полученные в результате печати структуры стали рассматриваются в данной работе как исходные. Анализ полученных структур проводился с помощью металлографического микроскопа Axio Observer производства Karl Zeis с увеличениями до 1000 крат. Испытания на растяжение были проведены при температуре 20°C на универсальной машине Instron 5882 с автоматической регистрацией значений деформирующей нагрузки и удлинения образца в соответствии с ГОСТ 1497-84.

Таблица 1 – Химический состав образцов

Маркировка	Массовая доля элементов, %										
	C	SI	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Co	V	Fe
03X17H14M3	0,03	0,6	0,6	17,9	2,24	11,5	0,02	0,03	0,02	<0,01	остальное

Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктура стали, сформировавшаяся в процессе печати при разных режимах представлена на рисунке 1. Результаты механических испытаний образцов приведены в таблице 2. Предел прочности образца (режим 1) имеет меньшее значение предела прочности $\sigma_b \sim 412$ МПа в результате не достаточной мощности лазера, что привело к возникновению высокой дефектности сформированной структуры в виде не сплавления порошка. Образцы, полученные по режимам 2 и 3, обладают относительно высоким пределом прочности $\sigma_b \sim (590-604)$ МПа, что можно объяснить сформированным структурным состоянием.

Таблица 2 – Результаты механических испытаний

№	Режим печати		Диаметр [мм]	Длина [мм]	Модуль Юнга [ГПа]	Предел текучести [МПа]	Предел прочности [МПа]	HV 0.1
	$V_{\text{скан}}$ мм/с	Мощность Вт						
1	900	60	4.10	42.00	66.9	353	412	283
2	900	120	4.10	42.00	101	528	604	299
3	700	120	4.10	42.00	102	534	593	389

Микроструктура образцов в плоскостях XZ и YZ одинаково имеет характерный чешуйчатый вид со столбчатым строением разного кристаллографического направления внутри. Дендритное строение структуры не наблюдается, что является следствием высокой скорости охлаждения стали, после лазерного воздействия. Также в структуре наблюдаются отдельные дефекты в виде не сплавления и пор. Больше всего их в образце, полученном по режиму 1, рисунок 1 (а, б), в остальных образцах их наличие не оказывает принципиального влияния на свойства.

Сформированная микроструктура существенно зависит от интенсивности термического воздействия и последующего охлаждения. Быстрое охлаждение стали из однофазной аустенитной области фиксирует структуру без выделения избыточных фаз. Однофазное закалочное состояние стали обеспечивает максимальную коррозионную стойкость стали, наилучшую пластичность, ковкость холодной деформацией. В образцах, полученных по режимам 2 и 3, рисунок 1 (в, г, д, е) сталь в результате медленного охлаждения, обусловленного высокой мощностью лазерного луча, при кристаллизации приобретает многофазную структуру аустенита и вторичных твердых фаз. Чем больше мощность луча лазера, тем ниже скорость охлаждения и длительней выдержка образцов при повышенных температурах. Что приводит к укрупнению избыточных фаз. Такая многофазная структура обладает повышенными механическими характеристиками, но низкой коррозионной стойкостью и меньшей пластичностью.

Выводы

Проведены исследования структуры и механических свойств коррозионностойкой стали 03X17N14M3, полученного с использованием технологии послойного лазерного плавления. Экспериментально определена зависимость структурно-фазовых состояний и механических свойств от режимов печати образцов. Мощность луча в 60 Вт является недостаточной, для получения бездефектного объема материала. При увеличении мощности до 120 Вт количество и размер объемных дефектов снижается до размеров, не оказывающих критического влияния на механические свойства образца. Однако выпадение вторичных фаз, отвечающих за прочностные свойства, могут оказывать отрицательное влияние на такие параметры, как коррозионная стойкость и пластичность, что требует проведения дальнейших экспериментальных исследований.

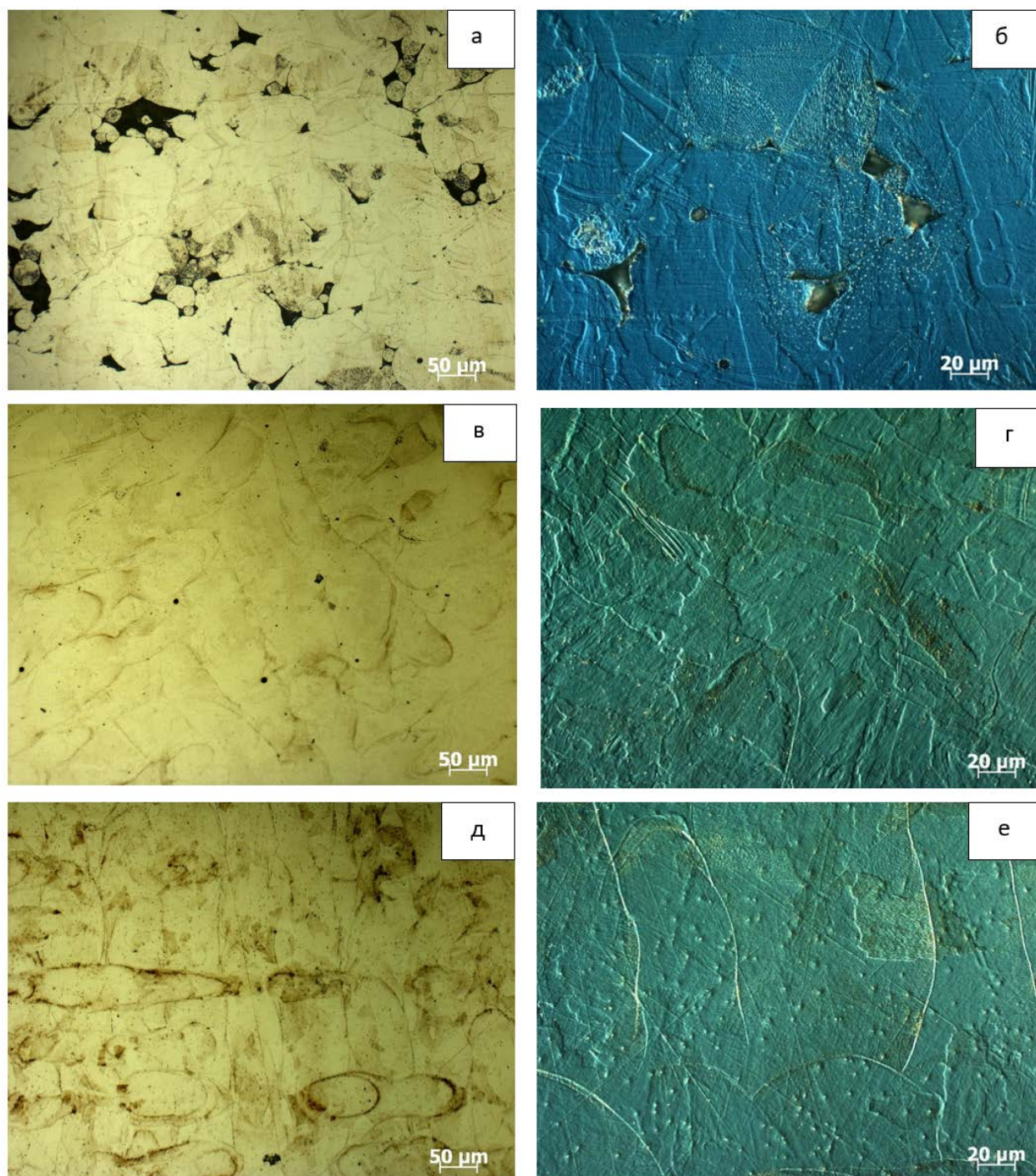


Рисунок 1 – Микроструктуры образцов в светлом поле и ДИК:
режим 1-а, б; режим 2 - в, г; режим 3 - д, е

Список литературы

1. Hassanin H., Elshaer A., Benhadj-Djilali R., Modica F., Fassi I. Surface finish improvement of additive manufactured metal parts // *Micro and Precision Manufacturing*. 2018. – P. 145–164.
2. Beiderbeck D., Deradjat D., Minshall T. The Impact of Additive Manufacturing Technologies on Industrial Spare Parts Strategies. 2018.– 57 p.
3. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*. 2016.– Vol.117.– P. 371–392.

Научное издание

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
КОНСТРУКЦИОННОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

Сборник научных трудов
Международной научно-технической молодёжной конференции

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка и дизайн обложки *И.Э. Васильева*

**Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета**



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ