

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

# **СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ**

СБОРНИК ТРУДОВ  
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
с элементами научной школы для молодежи

9 – 13 октября 2017 г

Томск 2017

УДК 620.22(063)  
ББК 30.3л.0  
С56

- С56 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ**  
сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 346 с.

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

Предлагаемые работы разделены по секциям, представляющим основные направления современного материаловедения и технологии получения материалов с повышенными характеристиками: проблемы прочности, пластичности и усталостной долговечности современных конструкционных материалов, функциональные материалы и покрытия, аддитивные технологии получения новых материалов, силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья.

Трендом современного материаловедения является разработка и применение принципиально новых подходов к созданию перспективных материалов в интересах развития новых производственных технологий, освоения космического пространства, в том числе дальнего космоса, электроники, атомной энергетики, нефтегазового комплекса, медицины, транспорта, а также для создания материалов работающих в экстремальных условиях Крайнего Севера.

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

УДК 620.22(063)  
ББК 30.3л.0

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

**ISBN 978-5-4387-0780-6**

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

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

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СКОЛЬЖЕНИЯ И НАГРУЗКИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ИЗНАШИВАНИЮ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА Алексенко В.О., Панин С.В., Корниенко Л.А., Буслович Д.Г., Иванова Л.Р.....	18
RESEARCH OF X60, X65, AND 3 MAIN GAS PIPELINE STEELS SUSCEPTIBILITY TO STRESS CORROSION CRACKING AND FATIGUE STRESS Akhmetov R.R., Krainov S.A., Nazarova M.N.....	20
УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД В ОЦК МЕТАЛЛАХ Ахметшин Л.Р., Данилов В.И., Иохим К.В.....	22
ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА BT1-0 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ Богданов А.А., Дерюгин Е.Е.....	24
ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ СКОЛЬЖЕНИЕ И МЕХАНИЗМЫ ВНИТРИЗЕРЕННОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ Борисюк Д.В., Панин В.Е.....	26
ИЗНОСОСТОЙКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, НАПОЛНЕННЫЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ФТОРОПЛАСТА Панин С.В., Валентюкевич Н.Н., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Буслович Д.Г., Иванова Л.Р.....	28
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИАМИДА Воронцов Н.В., Попов А.А., Марголин А.Л.....	30
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ РАСТЯЖЕНИЕМ Выродова А.В., Победенная З.В.....	32
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТВЁРДОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ СФОРМОВАННЫХ МЕТОДОМ Г. П. Го Фуцзай, Су Гуаньюй, Кондратюк А. А.....	34
СТРУКТУРА И УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВА BT23, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ Смирнова А.С., Горбунов А.В., Маликов А.Г., Панин В.Е., Почивалов Ю.И., Оришич А.М.....	36
МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ Грибов Д. С., Трусев П.В.....	38
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКАЛЕНИЯ $Al_2O_3-ZrB_2$ С ДОБАВЛЕНИЕМ 30% КАРБИДА КРЕМНИЯ Грикова А.А.....	40

АНАЛИЗ НАДЕЖНОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ГАЗОПРОВОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА МОНТАЖА Давыденко М.И., Ярославова Ю.Э., Назарова М.Н.....	42
ХАРАКТЕР УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА В ОБРАЗЦАХ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, В ТОМ ЧИСЛЕ И СО СВАРНЫМИ ШВАМИ Данилова Л.В., Данилов В.И.....	44
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РИМ-ИЗДЕЛИЙ Дегтярева Е.В.; Ваулина О.Ю.....	46
ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАРБОНИТРИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СТАЛИ 09Г2С Демченко С.Г., Гальченко Н.К.....	48
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОУДАРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ СОСТАВОВ ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) И ZrO <sub>2</sub> (MGO) Деркач Е.А., Буякова С.П., Кульков С.Н.....	50
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЕ КАК МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ В СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ Доржиев Д.В., Буянтуев С.Л., Хмелев А.Б., Стебенкова Ю.Ю.....	52
СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВА Zr-1Nb В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИИ Дубровская А.С., Грабовецкая Г.П.....	54
ЧИСЛЕННОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОСТРАНСТВЕННО-АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Аношкин А.Н., Писарев П.В., Ермаков Д.А.....	56
МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА СМЕСИ ПОРОШКОВ Al-ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ Зеленцов Д.Ю., Шадрин В.С.....	58
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ В УСТРОЙСТВАХ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ Зубарев Я.Ю., Назаренко А.В.....	60
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТРУБЫ ПАРОПРОВОДА Ивасенко А.Ю., Ваулина О.Ю.....	62
ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И КИНЕТИКИ ПОЛОС ЧЕРНОВА–ЛЮДЕРСА В НИКИЛИДЕ ТИТАНА Иохим К.В., Данилов В.И., Ахметшин Л.Р.....	64
ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ СПЛАВОВ Катасонов А.О., Дмитриев С.Ф., Маликов В.Н., Ишков А.В., Сагалаков А.М.....	66
ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВОГО СПЛАВА 1560 Красновейкин В.А., Скрипняк В.А., Козулин А.А., Ли Ю.В.....	68



МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ В МЕТАЛЛАХ Курмоярцева К.А., Трусов П.В., Котельникова Н.В. ....	70
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ В КАЧЕСТВЕ ОН-ЛАЙН-МОНИТОРИНГА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СТП-СОЕДИНЕНИЙ Левихина А.В. ....	72
СПАРК-ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$ , АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ Леонов А.А., Хасанов А.О., Данченко В.А., Хасанов О.Л. ....	74
ПРИМЕНИМОСТЬ ДВУХУРОВНЕВЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СЛОЖНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОЛИКРИСТАЛЛА Лоевец Д.А., Волегов П.С. ....	76
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ Мадаминов Н.З., Кондратюк А.А. ....	78
ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМОВ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ С УЧЕТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ Микрюков А.О., Волегов П.С. ....	80
МОДЕЛЬ ПОВЫШЕНИЯ СТАТИЧЕСКОЙ ГРУЗОПОДЪЕМНОСТИ УПОРНО-РАДИАЛЬНЫХ ПОДШИПНИКОВ НА ОСНОВЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКТОВАНИЯ Мухина Е.В., Королев А.В., Балаев А.Ф., Королев А.А., Яковишин А.С. ....	82
ЯВЛЕНИЕ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В ТРУБНЫХ СТАЛЯХ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА Назарова М.Н., Ценев А.Н. ....	84
ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА (ПЭЭК) С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ И ФТОРОПЛАСТОМ Нгуен Д. А., Панин С. В., Корниенко Л. А., Иванова Л. Р. ....	86
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Непомнящих Н.Н., Кондратюк А.А. ....	88
ОСТАТОЧНЫЕ МЕЗОНАПРЯЖЕНИЯ И ИХ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХУРОВНЕВОЙ МОДЕЛИ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ Овчинников Е.И., Волегов П.С. ....	90
МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ ВБЛИЗИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ Озерных В.С., Волегов П.С. ....	92
РЭМ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТИТАН-НИОБИЕВОГО СПЛАВА В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ	

Орлова Е.С., Белявская О.А., Ерошенко А.Ю.....	94
ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ КЛАССА СИММЕТРИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИ- КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МНОГОУРОВНЕВОМ МО- ДЕЛИРОВАНИИ	
Остапович К.В., Трусов П.В.....	96
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПРУ- ЖИНЕНИЕ ОБШИВОК ПОСЛЕ ОБТЯЖКИ	
Петров И.Н., Сурудин С.В., Ерисов Я.А.....	98
РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТНОГО ФЛАНЦА С ДЕФЕКТОМ В ВИДЕ РАССЛОЕНИЯ	
Писарев П.В., Аношкин А.Н., Зуйко В. Ю., Осокин В.М.....	100
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛО- КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Русяев А.Н.....	102
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРА- МИКИ КАРБИД ЦИРКОНИЯ / УГЛЕРОД (ZRC/C)	
Рыгин А.В., Мировой Ю.А., Бурлаченко А.Г., Буякова С.П., Кульков С.Н.....	103
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОУДАРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO <sub>2</sub>	
Сибира В.А., Деркач Е.А., Буякова С.П., Кульков С.Н.....	105
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НА ЕГО ПРЕДЕЛЬНЫЕ ДЕФОРМАЦИОН- НЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ ОПЕРАЦИЯХ ЛИСТОВОЙ ШТАМПОВКИ	
Сурудин С.В., Ерисов Я.А., Кузин А.О.....	107
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ АКТИВИРОВАН- НОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ	
Матренин С.В., Таюкин Р.В.....	109
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФИДСТОКОВ	
Турдубаева К.В., Кульков С.Н.....	111
ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16Т С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КОРЕЛЯЦИИ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРА- ЖЕНИЙ	
Фонденко А.А., Бурков М.В., Еремин А.В.....	113
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ 20Х13, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМИРОВАНИЯ	
Хань Лян, Ваулина О.Ю.....	114
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 09Г2С	
Хисаметдинов Н.А., Смирнова А.С., Почивалов Ю.И.....	115
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕ- ЛЕЙ ДЛЯ СВМПТЭ ОБРАБОТКОЙ В ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЕ	
Панин С.В., Корниенко Л.А., Хуан Цитао, Алексенко В.О., Иванова Л.Р.....	117

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ V-CR-ZR-ТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ Цверова А.С., Смирнов И.В., Гриняев К.В.....	119
МНОГОУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕУСТОЙЧИВОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ Чечулина Е.А., Попов Ф.С.....	121
СИНТЕЗ СЖИГАНИЯ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ Чудинова А.О., Ильин А.П.....	122
ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНА УПРАВЛЕНИЯ ИНДИКАЦИЕЙ НА БАЗЕ ОПТО-ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Чуднов Ю.Н., Гурьянов А.В., Шукалов А.В., Чуднова Н.Н.....	124
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПСЕВДОСПЛАВОВ Al-ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Шадрин В.С., Кульков С.Н.....	126
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ Шамиева А.Р., Иванов Ю.Ф.....	128
МНОГОУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ОПИСАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ Шарифуллина Э.Р., Швейкин А.И., Трусов П.В.....	130
ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ Шляров В.В., Анучина Е.А., Загуляев Д.В.....	132
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ Fe-C-Cr-Ni-W НА СТРУКТУРУ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ Шпаркович А.А., Ваулина О.Ю.....	134
ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОДШИПНИКОВ КАЧЕНИЯ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИ УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕЦ Яковишин А.С., Королев А.В., Балаев А.Ф.....	136
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ Яхин А.А., Кондратюк А. А.....	138

## СЕКЦИЯ 2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В TiNi НА НАСЫЩЕНИЕ ВОДОРОДОМ Абдульменова Е.В., Большунова А.Б., Ваулина О.Ю., Кульков С.Н.....	142
СРАНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ Бажанова В.С., Чебодаева В.В.....	144

МИКРОПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ Баранова Т.А., Чубенко А.К., Мамаев А.И., Белецкая Е.Ю., Долгова Ю.Н.....	146
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТАЛИ ПОВЕРХНОСТНО УПРОЧНЕННОЙ НАПЛАВКОЙ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ Бардин А.И., Лосинская А.А., Ложкина Е.А.....	148
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ Большунова А.Б., Ваулина О.Ю.....	150
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ Бушуева Е.Г., Немолочнов Д.А., Кузин Ф.А., Пасечник В.А.....	152
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $ZrO_2$ - $MgO$ С МНОГОУРОВНЕВОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ Буюков А.С., Кульков С.Н.....	153
УСЛОВИЕ «ПРИНЦИПА НЕЗАВИСИМОСТИ» ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ Васильева М.П.....	155
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЯ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ Войцик В.Ф., Зенин Б.С.....	156
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г.....	158
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ СИСТЕМЫ Fe-Cr Дай Шуай, Чжан Кань.....	160
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ЛОПАТКИ ГАЗОВОЙ ТУРБИНЫ ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ПОСЛЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ Давыдов Д.И., Казанцева Н.В., Виноградова Н.И., Ежов И.В.....	162
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА Ti-40 МАС. %Nb В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИИ Емельянов А.Н., Майрамбекова А., Глухов И.А.....	164
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГРАФОВОЙ МОДЕЛИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КОНСТРУКТОРСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ Гурьянов А.В., Шукалов А.В., Леоновец С.А., Жаринов И.О., Жаринов О.О.....	166
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО БЕМИТА НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ Жигальцова М.А., Чебодаева В.В.....	168

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ НАПЛАВКЕ САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ NI-CR-SI-В ПОРОШКА, ЛЕГИРОВАННОГО НИОБИЕМ В СОЧЕТАНИИ С БОРОМ И УГЛЕРОДОМ Зимоглядова Т.А., Пасичник В.А., Егорова А.С., Бушуева Е.Г.....	170
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННОГО БЕСПОРИСТОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ НАПЛАВКЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА СТАЛЬ Зимоглядова Т.А., Степанова Н.В., Эмурлаев К.И., Алферова Г.И.....	172
СИНТЕЗ Ta <sub>2</sub> N СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ ТАНТАЛА Ивахнюк С.В.....	174
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦИНКА И МЕДИ Казакбаева А.А., Комарова Е.Г.....	176
ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛАНТАНА И КРЕМНИЯ Казанцева Е.А., Комарова Е.Г.....	178
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ AL-SI-SN Караваев В.Е., Скоренцев А.Л., Русин Н.М., Коростелева. Е.Н.....	180
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ И ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ Крысина О.В., Шугуров В.В., Прокопенко Н.А.....	182
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПОДВЕРГНУТЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНОМУ И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ Кучумова И. Д.....	184
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА-ГЛИКОЛИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ Лапуть О.А., Васенина (Пухова) И.В., Курзина И.А.....	186
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ ИНДЕНТИРОВАНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ Ларицкий В.В., Матренин С.В.....	189
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ Ли Кунь, Матренин С.В.....	190
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ZrO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ЕЕ ОСНОВЕ Ли Чан, Дедова Е.С.....	192
СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ Лисица А.А., Матренин С.В.....	194

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИСХОДНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО Fe-Ti СПЛАВА Лу Сюань .....	196
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА СИЛУМИНОВЫХ СПЛАВАХ, ИСПОЛ- ЗУЮЩИХСЯ В КАМЕРАХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ ДВС Литвинов П.В., Борисов В.А., Сигаева С.С., Аношкина Е.А., Мухин В.А., Темерев В.Л., Шляпин Д.А., Иванов А.Л., Ведрученко В.Р.....	198
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CDSE/CDS Олешко В.И., Вильчинская С.С., Еремина Н.С., Проданов М.Ф., Ващенко В.В., Мадихан А.А.....	201
ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ СЦЕПЛЕНИЯ Малофеева П.А., Шаненкова Ю.Л., Шаненков И.И.....	203
ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СТАЛИ 17X18H9, ФОРМИРУЕМЫЕ ПРИ ПРОКАТКЕ Мельников Е.В., Астафурова Е.Г., Майер Г.Г., Москвина В.А.....	205
ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ФУНК- ЦИОНАЛЬНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕК- ТРОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА Меркулова Н.Ю.....	207
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ИОННО-АЗОТИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ Москвина В.А., Астафурова Е.Г., Рамазанов К.Н., Будилов В.В.....	208
МИКРОСТРУКТУРА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ СБОР- НЫХ МИШЕНЕЙ Огнева Т.С., Гирш А.В.....	210
ОПТОВОЛОКОННЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ Овсейчук О.О., Иванов В.И., Иванова Г.Д.....	212
АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СВЕРХТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИГИД- РОКСИБУТИРАТА ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАР- СТВЕННЫХ СРЕДСТВ Ольхов А.А., Косенко Р.Ю., Маркин В.С., Зыкова А.К., Пантюхов П.В., Карпова С.Г., Иорданский А.Л.....	214
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ СВЕТОПРОПУС- КАЮЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО ZrO <sub>2</sub> Пайгин В.Д., Двилис Э.С., Толкачёв О.С.....	215
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ БАДДЕЛЕИТА ПРИ НАНО- И МИКРОИНДЕНТИРОВАНИИ Тюрин А.И., Пирожкова Т.С.....	218

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТИТАН-НИОБИЕВЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА, ВЫВЕДЕННОГО В ЗАЩИТНУЮ АРГОНОВУЮ АТМОСФЕРУ Поляков И.А., Самойленко В.В., Голковский М.Г., Матц О.Э.....	220
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ TiC+PR H77X15C3P2 Полянская А.А., Прибытков Г.А., Коржова В.В.....	222
ДУГОВОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЯ AlTiN С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНОГО ФИЛЬТРА Прокопенко Н.А., Шугуров В.В.....	223
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ТОНКОГО БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНК-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ Просолов К.А., Бежавская О.А., Шаркеев Ю.П.....	226
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКА ТЕТРАКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ Просолов К.А., Бежавская О.А., Хасанов А.О., Шаркеев Ю.П.....	228
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Al-Si-Sn Рединский Н.А., Скоренцев А.Л., Русин Н.М.....	230
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Al-Ni, ПОЛУЧЕННЫХ ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ Рубцова О.А.....	232
ИОННО-ЭЛЕКТРОННО-ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ СИСТЕМЫ «ПОКРЫТИЕ (TiZrCu) \ ПОДЛОЖКА ((Al-(22-24)%Si) Рыгина М.Е., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Шуругов В.В.....	234
ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТИТАН-ТАНТАЛ-ЦИРКОНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА, ВЫВЕДЕННОГО В ВОЗДУШНУЮ АТМОСФЕРУ Самойленко В.В., Поляков И.А., Голковский М.Г., Матц О.Э.....	236
ДИОКСИД ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Санькова Н., Семейкина В.С., Селищев Д.С., Пархомчук Е.В.....	238
МЯГКАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ПРОПАНА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ a-C:H ПЛЕНОК НА ГЕРМАНИИ (Ge) Золкин А.С., Семерикова А.И.....	240
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В ГАЛОГЕНМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ Сухарева К.В., Михайлов И.А., Андриасян Ю.О., Попов А.А.....	242

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ФТОРМОДИФИКАЦИИ РЕЗИН Сухарева К.В., Михайлов И.А., Андриасян Ю.О., Попов А.А.....	244
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО «ПАРАФИНОВЫЙ ВОСК-ПОЛИПРОПИЛЕН» НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕН- НЫХ ИЗДЕЛИЙ Сосновская А. А., Воробьев А.О., Даренская Е. А.....	246
НАНОВОЛОКНИСТЫЕ НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА С БАКТЕ- РИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ Тюбаева П. М., Ольхов А. А., Карпова С.Г., Иорданский А.Л., Попов А.А.....	247
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ 50, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПО- РОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ Фотин И.А., Даренская Е.А.....	250
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РІМ-ИЗДЕЛИЙ Халафов Р.Д.....	251
ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИ- ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА Хаглеев А.Н., Буянтуев С.Л., Урханова Л.А., Могнонов Д.М., Аюрова О.Ж.....	253
ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В НАНОСУСПЕНЗИИ Хе В.К., Иванов В.И.....	256
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА Чан Туан Хоанг, Вайтулевич Е.А., Юрмазова Т.А.....	258
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ Чжан Нань, Матренин С.В.....	260
ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГО- СЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ Чжао Ифань, Зенин Б.С.....	262
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ ИЗ ФИДСТОКА САТАMOLD 420W Чэнь Цзяцзюнь.....	264
ВНЕВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ПОКРЫТИЙ С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ Перовская М.В., Шмаков В.В., Полетика И.М., Крылова Т.А.....	266
ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ Шмаков В.В., Перовская М.В., Полетика И.М., Крылова Т.А.....	268
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧУГУНОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ ПОСЛЕ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕГО ОТЖИГА Эмурлаев К.И., Степанова Н.В., Зимоглядова Т.А., Ряполова Ю.Ю.....	270



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭКЗО- ТЕРМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ПОРОШКОВ	
Ян Сяо, Зенин Б.С.....	272

### СЕКЦИЯ 3. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

ЭКСТРУДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУ- ЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ)	
Буслович Д.Г., Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Донцов Ю.В.....	276
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛА, ПОЛУ- ЧАЕМОГО МЕТОДОМ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
Дубиненко Г.Е.....	277
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	
Григорьева Е.А., Попов А.А., Ольхов А.А., Колесникова Н.Н.....	279
МОНОЛИТНЫЕ ОБРАЗЦЫ "СИЛИЦИД ТИТАНА – ТИТАН", ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ ПОРОШКА	
Криницын М.Г., Данковцев Г.О.....	281
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ "СИЛИЦИД ТИТАНА – ТИТАН" ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ	
Криницын М.Г., Данковцев Г.О.....	283
ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V (ELI), ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ, И ИХ СВЯЗЬ С ОСОБЕННОСТЯМИ ПОСТРОЕНИЯ И СТРУКТУРЫ	
Ежов И.В., Ильиных М.В., Казанцева Н.В., Фефелов А.С., Огнева М.С., Виноградова Н.И.....	285
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГРАФОВОЙ МОДЕЛИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КОНСТРУКТОР- СКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ	
Гурьянов А.В., Шукалов А.В., Леоновец С.А., Жаринов И.О., Жаринов О.О.....	287
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЛЕМ ОПТИМИЗАЦИИ МЕТО- ДОВ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ НАНОСТРУКТУР III-N МА- ТЕРИАЛОВ	
Жиленков А.А.....	289
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ SLS ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА Ti-Nb-Zr	
Здатченко В.Ю.....	290
THE DEVELOPMENT OF ADDITIVE TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION OF CERAMIC COMPONENTS AND PARTS OF A NEW TYPE BY MEANS OF SELECTIVE LASER MELTING	
Kolmakov S.V., Koitov S.A.....	292
ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО- ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ	
Криницын М.Г.....	293

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ SiC МЕТОДОМ ИСКРОПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ Скаков М.К., Мухамедова Н.М., Курбанбеков Ш.Р., Кожаметов Е.А.....	295
СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ Ti-Nb СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ СЛС-МЕТОДОМ Рубанов В.А., Криницин М.Г., Химич М.А.....	297
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПОДВЕРГНУТОГО ИМПУЛЬСНОМУ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ Тересов А.Д., Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Крысина О.В.....	299
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ НИЗКО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Товпинец А.О., Лейцин В.Н., Дмитриева М.А.....	301
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ 3Д-ПЕЧАТИ Торопков Н.Е., Петровская Т.С., Верещагин В.И, Антонкин Н.С.....	303
ОБОСНОВАНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СТАДИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Злобина И.В., Бекренев Н.В., Павлов С.П.....	305
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ FDM ИЗ ФИДСТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МІМ ТЕХНОЛОГИЯХ Базарбай Б.Б., Донцов Ю.В., Костиков К.С.....	307

#### **СЕКЦИЯ 4. СИЛИКАТНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ Бурыхина М.А., Потапова А.П., Вакалова Т.В.....	310
РАЗРАБОТКА СМЕШАННЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И С ДУНИТОВОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ Васильева А.А., Москвитина Л.В., Москвитин С.Г., Федорова Г.Д.....	312
ПРИМЕНЕНИЕ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОНИЦАЕМО ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ Дьяконова Е.В., Черепанова А.И., Камышная К.В., Хабас Т.А.....	314
ПЕНОСТЕКОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН Каймонов М. Р., Дорожкин К.В.....	316
ХИМИЧЕСКОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ БОКСИТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ОГНЕУПОРОВ Борисов В.А., Решетова А.А. Киселев А.Д., Адеева Л.Н., Вакалова Т.В., Арбузов А.Б., Крайденко Р.И.....	318
МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАКАССКИХ СЕРПЕНТИНИТОВ Киснер А.С., Пашенко Н.В., Вакалова Т.В.....	320

СИЛИКАТНАЯ КРАСКА, ПОЛУЧЕННАЯ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СТЕКЛОБОЯ Кобякова А.А., Лебедева Е.Ю.....	322
ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ SI-C ОТ ДАВЛЕНИЯ СРЕДЫ КАМЕРЫ-РЕАКТОРА Насырбаев А.Р., Погорелова С.О., Никитин Д.С.....	324
СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА ОБЪЕМНОГО ОКРАШИВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИЙ РАЗНОРОДНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ Нургалиева М.Т., Темиртас М.М., Вакалова Т.В.....	326
РАЗРАБОТКА СОСТАВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОСНАСТКИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕЧЕЙ Орехов А.С., Дитц А.А.....	328
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИБОРИДА ТИТАНА И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ЕГО ОСНОВЕ Погорелова С.О., Насырбаев А.Р., Никитин Д.С.....	330
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ Семке А.П., Казьмина О.В.....	332
СМЕШЕННЫЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ Старостин Н.М., Охлопкова А.В., Митина Н.А.....	334
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ Тырышкина Е.В., Шульженко А.С., Ревва И.Б., Дитц А.А.....	336
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ СТЕКЛОФАЗЫ НА СПЕКАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Тютюнькова Д.О., Пашков Д.А.....	338
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА $ZrO_2$ -КЕРАМИКУ Фелюфьянова А. В., Черкасова Н. Ю., Кузьмин Р. И., Воробьев Р. С.....	340
ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИД ГАЛЛИЯ Черепанова Д.Н., Ильин А.П.....	342
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ Черкасова Н. Ю., Кузьмин Р. И., Неупокоев Н.А., Калугина Я. Г.....	344



## **Секция 1**

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

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СКОЛЬЖЕНИЯ И НАГРУЗКИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ИЗНАШИВАНИЮ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*В.О. АЛЕКСЕНКО<sup>1,2</sup>, С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, Л.А. КОРНИЕНКО<sup>1</sup>, Д.Г. БУСЛОВИЧ<sup>2</sup>, Л.Р. ИВАНОВА<sup>1</sup>*

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

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

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

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладая приемлемыми характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износо- и химической стойкостью в агрессивных средах, используется для изготовления узлов трения в машиностроении и медицине. Уникальные свойства СВМПЭ определяют и условия эксплуатации изделий из СВМПЭ (низкие температуры, агрессивные среды и т.д.). В последнее время активно разрабатываются экструдированные, высокопрочные и твердосмазочные нано- и микрокомпозиты на основе сверхвысокомолекулярной матрицы СВМПЭ [1-4]. При этом мало исследованными остаются вопросы зависимости износостойкости указанных композитов в условиях сухого трения скольжения от скорости и величины нагрузки с целью определения ограничительных эксплуатационных интервалов [5].

В настоящей работе исследованы механические и триботехнические характеристики композитов на основе СВМПЭ с твердосмазочными наполнителями (политетрафторэтилен, стеарат кальция, дисульфид молибдена, коллоидный графит, нитрид бора) при сухом трении скольжения в условиях различных скоростей и нагрузок. На основе предыдущих исследований авторов выбрано оптимальное содержание твердосмазочных наполнителей в композиции в количестве 5 вес.% [2, 3].

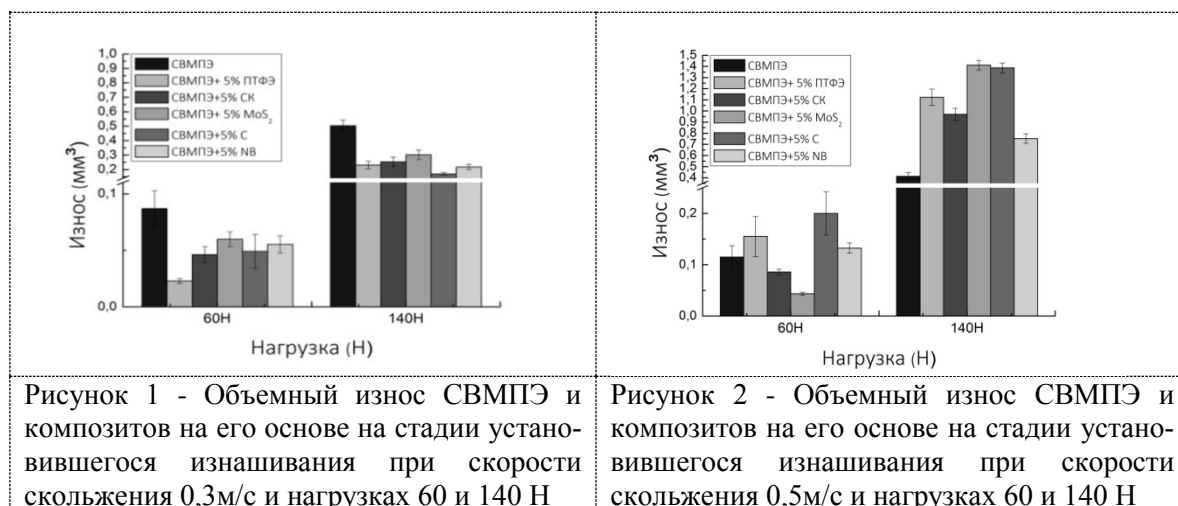
В работе использовали порошки СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн, порошки политетрафторэтилена (ПТФЭ) размером 14 мкм, дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$   $\varnothing$  1- 7 мкм), коллоидный графит (С  $\varnothing$  1-4 мкм), стеарат кальция (СК  $\varnothing$  1- 7 мкм), нитрид бора гексагональный (НБ) размером 10 мкм.

Объемные образцы композитов получали горячим прессованием на прессе МС-500 в пресс-форме, обогреваемой кольцевой разъемной печью с цифровым управлением, при давлении 10 МПа и температуре 200° С со скоростью последующего охлаждения 3-4°С/мин. Перемешивание порошков полимерного связующего СВМПЭ и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5\*4 с предварительным диспергированием взвеси компонентов в этиловом спирте в ультразвуковой ванне.

Износостойкость образцов в режиме сухого трения скольжения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на образец, закрепленный в держателе, 60 и 140 Н и скоростях скольжения 0,3 м/с и 0,5 м/с на машине трения СМТ-1 в соответствии с ASTM G77. Размер образцов составлял 15,75×6,35×10 мм<sup>3</sup>. Диаметр контртела, выполненного из стали ШХ15, равнялся 35 мм, шероховатость контртела 0,3 мкм.

Величину износа определяли путем измерения глубины дорожки трения с помощью контактного профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor).

На рисунке 1 приведена диаграмма величины объемного изнашивания всех исследованных композиций при умеренной скорости скольжения (0,3 м/с) и нагрузках 60 и 140 Н. Из рисунка следует, что при малых нагрузках 60 Н износостойкость композитов возрастает в 2-3,5 раз. Самым эффективным твердосмазочным наполнителем для СВМПЭ в этих условиях испытания является политетрафторэтилен.



При нагрузке 140 Н износостойкость как СВМПЭ, так и композитов на его основе снижается более, чем вдвое. При большой скорости скольжения (0,5 м/с) и умеренной нагрузке (60 Н) износ образцов СВМПЭ и композитов вдвое выше, чем при скорости 0,3 м/с (рисунок 2). При этом дисульфид молибдена в этих условиях испытания оказался наиболее эффективным наполнителем СВМПЭ и его можно использовать в качестве твердосмазочного наполнителя для изделий, работающих в узлах трения при умеренных нагрузках и высоких скоростях скольжения. Наконец, при высоких скорости скольжения и нагрузке (до 140 Н) наблюдается кратное возрастание износа СВМПЭ и всех композитов на его основе (в 5-10 раз).

При высокой скорости испытаний (0,5 м/с) и умеренной нагрузке 60Н только дисульфид молибдена оказывается пригодным наполнителем СВМПЭ в экстремальных условиях эксплуатации композита.

#### Список литературы

1. Brian J. Briscoe and Sujeet K. Sinha, (2008) Tribological applications of polymers and composites: Past, present and future prospects, Elsevier, p. 1–14.
2. Steven M. Kurtz, (2009) The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement, Academic press, 379 p.
3. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V., (2007) Carbon Nano-fibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications, Journal of Applied Polymer Science, 104, pp. 4173-4181.
4. Панин С.В., Корниенко Л.А., Нгуен Суан Т. и Иванова Л.Р. (2015) Антифрикционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного твердосмазочными частицами // Известия высших учебных заведений. Серия: физика, (58), № 6-2, с. 211-215.
5. S.V. Panin, L.A. Kornienko, V.O. Alexenko, L.R. Ivanova. (2016) Improvement of Weer Resistance of UHMWPE by Adding Solid Lubricating Fillers. Key Engineering Materials, vol.712, pp 155-160, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.712.155.

## RESEARCH OF X60, X65, AND 3 MAIN GAS PIPELINE STEELS SUSCEPTIBILITY TO STRESS CORROSION CRACKING AND FATIGUE STRESS

*R.R. AKHMETOV<sup>1</sup>, S.A. KRAINOV<sup>1</sup>, M.N. NAZAROVA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Saint Petersburg Mining University

E-mail: krainovsereja@mail.ru

The effect of temperature and hydrogen uptake on X60 and X65 main gas pipeline steels stress corrosion cracking and the effect of various dislocation structures on the development of fatigue failure of 3 steel are shown in this paper.

According to the data from slow strain rate test were plotted two bar charts which present an uplift in the susceptibility of metals to stress corrosion and hydrogen uptake increase as the temperature goes up (from + 25 ° C to + 50 ° C, whereas the susceptibility to stress corrosion upsurged from 0.85 to 0.87 for steel X65 and to 0.9 for steels X60). (Figure 1) The same trend works for hydrogen uptake (from + 25 ° C to + 50 ° C, the hydrogen uptake increased from 1 to 2 mol H/m s for steels X65 and from 1,2 to 3.5 mol H/m s for steels X60). (Figure 2) [1, 2, 3, 4]

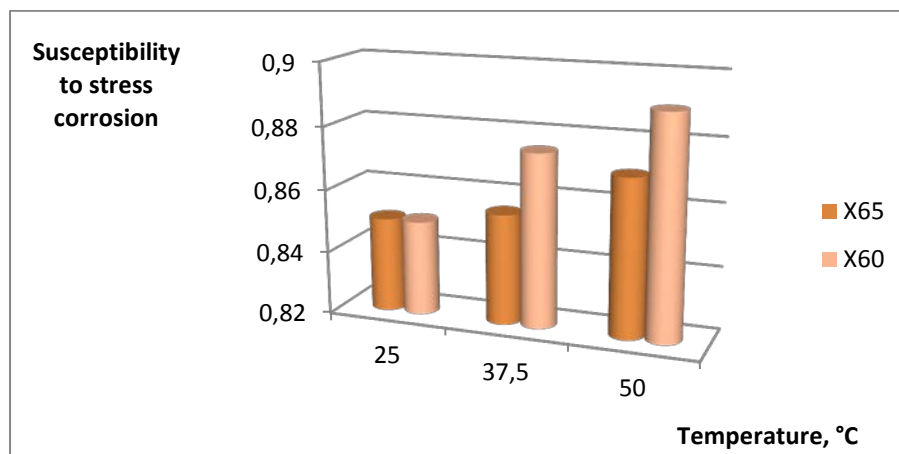


Figure 1 - Dependency graph of the susceptibility to stress corrosion from temperature

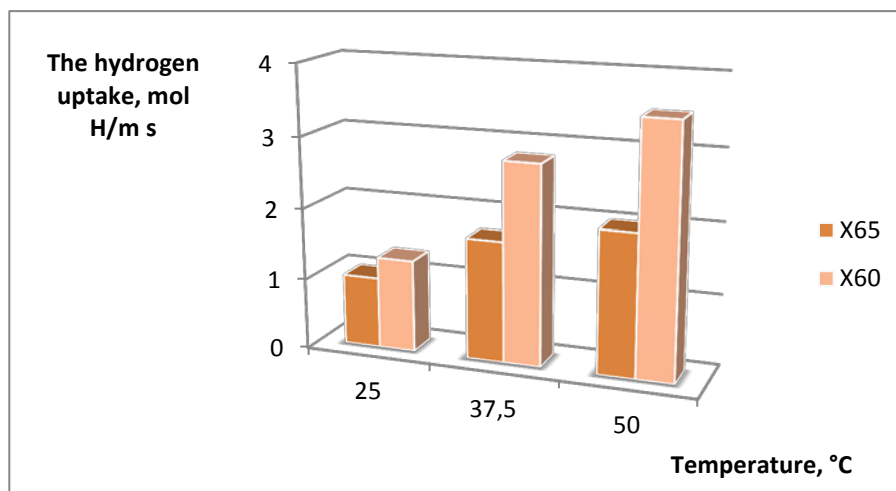


Figure 2 - Dependence diagram of the hydrogen uptake from temperature

In second research vee-configuration 3 steel samples were tested for fatigue stress under low-cycle deformation condition and continuous stress. The results show that steel with grain



boundaries had 1.3  $\mu\text{m}$  fatigue punch width, whereas steels with initial and cellular structure had 0.34 and 0.42  $\mu\text{m}$  respectively. (Figure 3) [5-10]

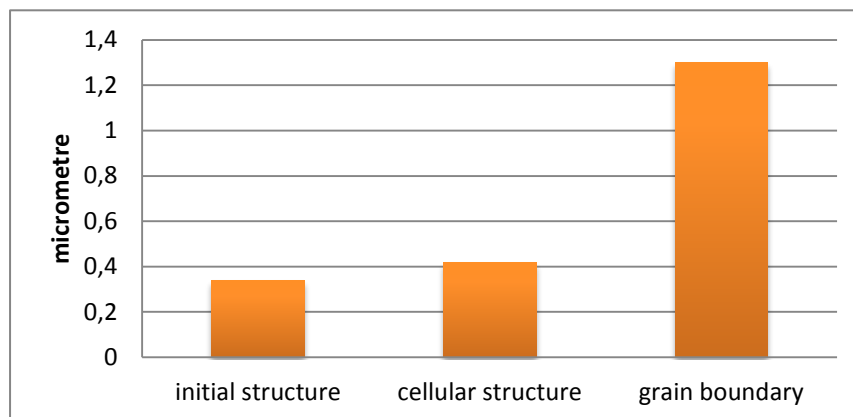


Figure 3 - Fatigue punches width

In the result of first investigation was experimentally shown the influence of dislocation structures inside the ferrite grains of 3 steel on the development of fracture processes. As a result of another experiment it was found a clear dependence of the occurrence of stress-corrosion on the X60 and X65 gas main pipeline steels on temperature and hydrogen uptake. The results of the comparison of the susceptibility of steel grades to stress corrosion under the influence of different temperatures show an increase in the susceptibility of metals to stress corrosion as the temperature rises and the same tendency works for hydrogen uptake.

#### References

1. Rybin V V Large plastic deformation and destruction of metals. Metallurgy, 1986. 224 p.
2. Poletaeva O Y, Nazarova M N, Dmitrieva M V Influence of the structure of steel st3 on its durability. Bulletin of Tambov University. 2000. № 2-3 pp 318-320.
3. Shammazov A M, Tsenev N K, Suhanov V D, Selskii B E The structure of grain Boundaries and the processes of failure in the ferrite-pearlitic steels // Intergranular and Interphase Boundaries in Materials / Ed. by P. Lejcek, V. Paidar. Trans Tech Publications, 1998. P. 665-668.
4. Chuchkalov M V 2015 Doctoral dissertation pp 97-99.
5. Contreras A, Salazar M, Albiter A, Galván R and Vega O 2011 Arc Welding Prof. Wladislav Sudnik (Ed.) pp 143-144.
6. CEPA. 1997. The CEPA Report on Circumferential Stress Corrosion Cracking. Submitted to the National Energy Board pp 4-10.
7. NACE TM 0177-2005 Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and SCC in H<sub>2</sub>S environment.
8. NEB. 1996. Stress Corrosion Cracking on Canadian Oil and Gas Pipelines. Report of the Inquiry p 16.
9. NACE TM 0198-2004 Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service.
10. Krist K, Leewis L 1998 Pipeline & Gas Journal Volume 225 pp 49-52.

## УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД В ОЦК МЕТАЛЛАХ

*Л.Р. АХМЕТШИН<sup>1</sup>, В.И. ДАНИЛОВ<sup>2,3</sup>, К.В. ИОХИМ<sup>1</sup>,*

<sup>1</sup> Томский государственный университет

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

<sup>3</sup> Томский политехнический университет

E-mail: [This\\_is\\_patrik@mail.ru](mailto:This_is_patrik@mail.ru)

Актуальная проблема упругопластического перехода является многогранной и включает в себя ряд аспектов. Не случайно в настоящее время для его изучения пытаются использовать новейшие цифровые методики, которые позволяют не только представить феноменологию явления, но и получить количественные характеристики [1]. Данный переход в ряде случаев происходит в несколько стадий. Так в малоуглеродистых сталях и других твердых растворах внедрения на базе ОЦК металлов он состоит из стадии микропластичности, зуба и площадки текучести, поэтому занимает значительный промежуток времени. Этот промежуток времени определяется кинетикой деформационных процессов, протекающих на указанных стадиях. В проведенных ранее экспериментах [2, 3] было установлено, что стадии микропластичности, а также восходящей и подающих ветвей зуба текучести соответствует процесс прорастания через поперечное сечение зародыша полосы Чернова – Людерса (ПЧЛ). Сформировавшаяся полоса, расширяется и переводит материал образца из упруго напряженного в пластически деформированное состояние. При этом в каждый момент времени деформационные процессы локализованы на подвижных границах (фронтах) ПЧЛ.

Настоящей целью работы является изучение процессов формирования и распространения ПЧЛ в объемных (соотношение ширины к толщине 1:1) образцах малоуглеродистой стали и в плоских образцах тантала технической чистоты.

Для механических испытаний были изготовлены образцы типа двойная лопатка. Рабочая часть образцов малоуглеродистой стали имела размеры 200×10×10 мм. Образцы тантала были плоскими с размерами рабочей области 40×6×1 мм как в [3]. Механические испытания на одноосное растяжение проводились на универсальной испытательной машине Walter+Bay AG LFM-125.

В качестве основного метода визуализации фронтов была выбрана цифровая статистическая спекл-фотография, которая позволяет регистрировать очаги локализации деформации «in situ» [1].

Деформационная кривая малоуглеродистой стали представлена на рисунке 1 а.

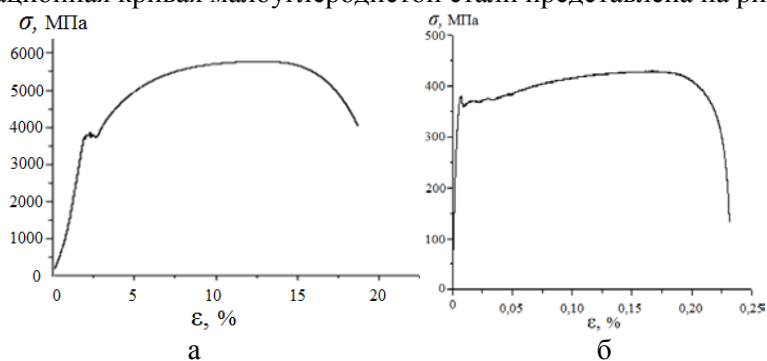


Рисунок 1 – Деформационные кривые: а – малоуглеродистая сталь, б – тантал

Установлено, что зарождение полосы Чернова–Людерса в малоуглеродистой стали происходит у одного из захватов нагружающего устройства. Полоса имеет один подвижный фронт, который, расширяясь, перемещается к противоположному краю образца (рисунок 2).

Подробно рассмотреть процесс формирования зародыша, как это сделано на плоских образцах [2], не удастся, так как видна только одна грань рабочей части. Можно только

предполагать, зародыш от одного из ребер прорастает в объем образца и после этого у него формируется подвижный фронт локализации.

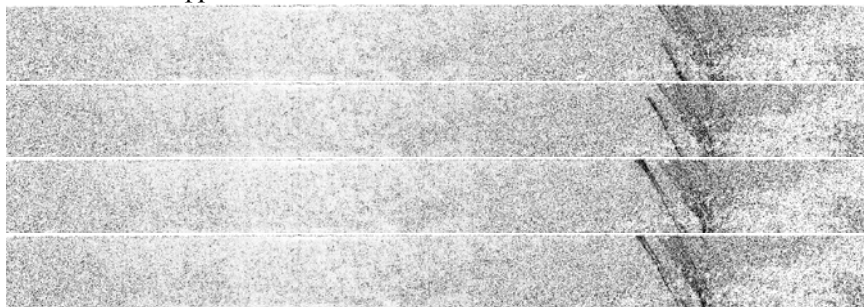


Рисунок 2 – Распространение полосы Чернова - Людерса в объемных образцах. Сверху вниз  
Последовательные положения фронта для моментов времени 51 с, 52 с, 53 с, 54 с.

Различие поведения ПЧЛ в объемных и плоских образцов состоит в том, что в объемных образцах фронт ПЧЛ всегда имеет сложное строение в виде нескольких близко расположенных узких зон локализации, которые синхронно движутся в одном направлении.

Кривая нагружения тантала отличается тем, что площадка текучести у нее не гладкая и имеет наклон (рисунок 1 б). Следовательно, распространение ПЧЛ сопровождается ростом напряжения.

Это обстоятельство приводит к меньшей степени локализации деформации на фронте, поэтому метод цифровой статистической спекл-фотографии не дал результатов. Авторы [1] отмечают, что зарегистрированная последовательность спекл-изображений может быть обработана известным методом цифровой корреляции изображений (DIC). Данный метод позволил выявить фронты ПЧЛ при деформировании тантала (рисунок 3).

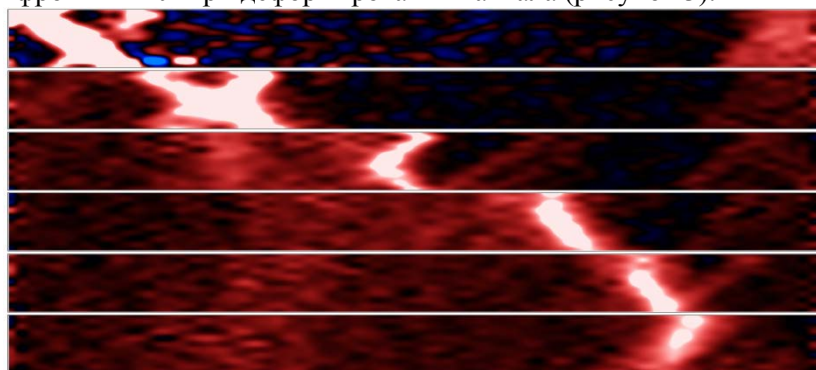


Рисунок 3 – Зарождение и движение ПЧЛ в тантале. Интервал между снимками 120 с.

Было установлено, что основные закономерности кинетики фронтов ПЧЛ в тантале и в сталях [2, 3] одинаковы. Фронты движутся равномерно и при встрече аннигилируют. Отличия, как указывалось выше, в низкой степени локализации деформации, а также в более сложной морфологии фронтов.

#### Список литературы

1. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses // Measur. Sci. Technol. 2010. Vol. 21. 054014.
2. В.В. Горбатенко, В.И. Данилов, Л.Б. Зуев Неустойчивость пластического течения: полосы Чернова-Людерса и эффект Портевена-Ле Шателье // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – № 3. – С. 372-377.
3. Danilov V.I., Orlova D.V., Gorbatenko V.V., Smirnov A.N., Ozhiganov Ye.A., Danilova L.V. The nucleation, formation and propagation of Chernov-Luders bands in welds having structure and phase inhomogeneity // AIP Conf. Proc. 2016. Vol. 1783. 020035.

## ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ВТ1-0 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А.А. БОГДАНОВ<sup>1</sup>, Е.Е. ДЕРЮГИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [aab65@tpu.ru](mailto:aab65@tpu.ru)

Надежность металлоизделий наряду с конструктивными факторами в значительной мере определяется структурой и свойствами используемых материалов, зависящих от температурных условий эксплуатации (южные, средние и северные широты). Поэтому исследование механических характеристик металлов в области различных эксплуатационных температур является весьма актуальным. Целью работы является исследование температурной зависимости характеристик трещиностойкости технического титана ВТ1-0 по оригинальной методике расчета, разработанной в Институте прочности и материаловедения СО РАН в лаборатории физической мезомеханики и неразрушающих методов контроля.

Материалом исследования был выбран технический титан ВТ1-0 в исходном крупнокристаллическом (КК) состоянии (размер зерна 20 мкм). Использовались малоразмерные образцы с шевронным надрезом. Испытания образцов проводились методом расклинивания на разрывной машине типа Instron со скоростью движения клина  $v = 2,0$  мкм/с. В качестве характеристики трещиностойкости материала рассчитывали удельную энергию разрушения  $G$  согласно уравнению [1]

$$G = \frac{3E\lambda_c^2 b^3}{4(l_0 + \Delta l)^4}$$

На рисунке 1 представлена схема расклинивания образца с шевронным надрезом. Для перехода от нагрузки  $F$  на клин к силе  $P$ , изгибающей консоль, используется формула

$$P = \frac{F \cdot \cos \gamma}{2(\sin(\beta / 2) + \mu \cdot \cos(\beta / 2))},$$

где  $F$  – нагрузка на клин,  $\mu$  и  $\gamma$  – соответственно коэффициент трения и угол между клином и консолью,  $\beta$  – угол раствора клина (рисунок 1).

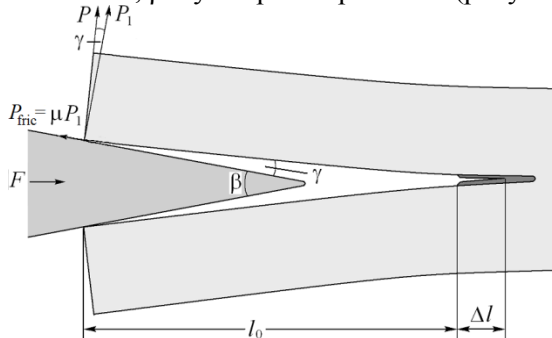


Рисунок 1 - Схема расклинивания

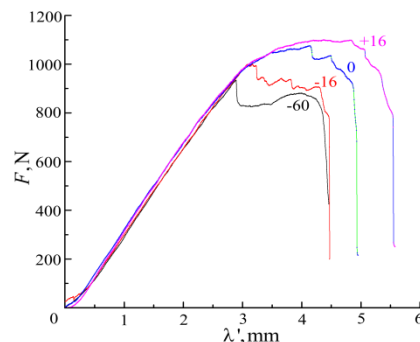


Рисунок 2 - Диаграммы нагружения при различных температурах

Переход от удельной энергии разрушения к коэффициенту интенсивности напряжений  $K_I$  осуществляется согласно зависимости

$$K_I = [EG / (1 - \nu^2)]^{1/2} \quad (1)$$

На рисунке 2 изображены диаграммы нагружения титана ВТ1-0 при различных температурах. Качественный вид кривых сильно зависит от температуры. Анализ показал, что с понижением температуры уменьшается критическая нагрузка, при которой зарождается трещина на конце шеврона, и уменьшается напряжение стабильного распространения трещины. При положительных температурах трещина возникает еще до достижения макси-

мального напряжения. При этом распространение трещины требует роста внешней нагрузки. По мере понижения температуры наступает момент, когда зарождение трещины происходит на пике внешней силы. Далее наблюдается падение напряжения и наступает стадия стабильного распространения трещины практически при постоянной внешней нагрузке.

На рисунке 3 приведена температурная зависимость коэффициента интенсивности напряжений, рассчитанного согласно уравнению (1) на стадии стабильного распространения трещины. Видно, что с понижением температуры трещиностойкость титана уменьшается.

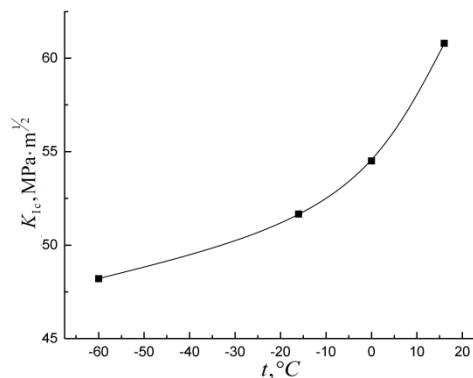


Рисунок 3 - Зависимость  $K_{Ic}$  от температуры

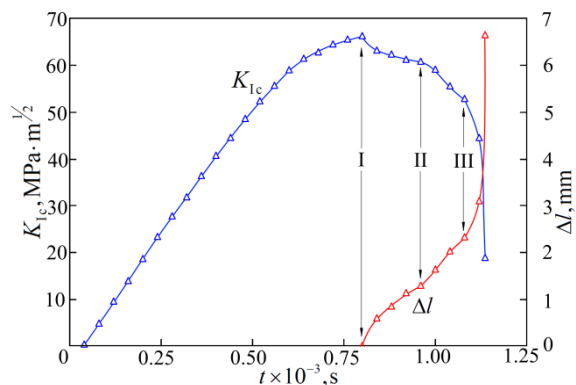


Рисунок 4 - Зависимости  $K_{Ic}$  и  $\Delta l$  от времени нагружения

На рисунке 4 изображены временные зависимости коэффициента интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  и прироста трещины  $\Delta l$  при температуре  $T = 16^\circ\text{C}$ . На кривой  $K_{Ic}$  выделено 3 точки: первая соответствует моменту зарождения трещины, после которого идет стабильное распространение трещины; вторая точка характеризует конец стабильного распространения трещины; третья точка указывает на момент выхода трещины за пределы шевронного надреза, т.е. началу спонтанного разрушения образца. Резкое изменение скорости распространения в точке II связано с ускоренным развитием пластической деформации [2].

В ходе эксперимента аналитически рассчитывали упругое смещение  $\lambda_e$  точек приложения нагрузки (рис. 1) согласно формулам [1]

$$\lambda_e = \frac{4P}{Ea} \cdot \left( \frac{l_0 + \Delta l}{b} \right)^3 \cdot k^{-1},$$

$$k = 2 \frac{\Delta l}{a} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} + \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} \left( 1 - 2 \frac{\Delta l}{a} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \right) \left( 4 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} + 2 \frac{\Delta l}{l_0} \right) \left( 2 + \frac{a}{l_0} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \right)^{-2}.$$

Экспериментально измеренное смещение  $\lambda$  обусловлено вкладами, как упругой деформации, так и пластической деформации. К моменту разрушения вклад пластической деформации опережает вклад упругой деформации. Относительная величина  $\lambda_p/\lambda_e$  может служить в качестве дополнительной характеристики трещиностойкости материала.

#### Список литературы

1. Deryugin Ye.Ye., Panin V.E. and Suvorov B.I. Determination of Fracture Toughness for Small-Sized Specimens with Ultrafine Grain Structure // AIP Conference Proceedings November 2014. <https://www.researchgate.net/publication/289644961>.
2. Дерюгин Е.Е., Суворов Б.И., Деревягина Л.С. Трещиностойкость материалов с ультрамелкозернистой структурой // Письма о материалах. – 2013. – Т.3. – № 2. – С.106-109.



# ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ СКОЛЬЖЕНИЕ И МЕХАНИЗМЫ ВНИТРИЗЕРЕННОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ

*Д.В. БОРИСЮК<sup>1</sup>, В.Е. ПАНИН<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет

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

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

Известно, что зернограничное скольжение (ЗГС) поликристаллических материалов играет важную роль в условиях их ползучести. Однако единого мнения о его природе при низкотемпературной ползучести в литературе не существует. Во многих работах, посвященных исследованию ползучести поликристаллов, развивается концепция, что ЗГС является следствием неоднородности внутризеренного дислокационного скольжения [1-3]. Существует другое мнение, что зернограничное скольжение при низкотемпературной ползучести является ведущим процессом, который аккомодируется механизмами внутризеренной деформации [4-6]. При этом границы зерен выступают над поверхностью образца, что дает возможность исследовать их структуру.

В настоящей работе исследованы процессы на границах зерен поликристаллического высокочистого алюминия в условиях низкотемпературной ползучести, когда сильно выражено зернограничное скольжение. Скорость низкотемпературной ползучести изменяли в широком диапазоне путем изменения внешнего приложенного напряжения, что существенно влияло на развитие ЗГС.

В качестве материала исследования использовали поликристаллический алюминий высокой чистоты (99,999 ат.%). Он характеризуется высокой сдвиговой устойчивостью кристаллической решетки вследствие высоких значений модуля сдвига ( $G = 270$  ГПа) и энергии дефекта упаковки ( $\gamma = 250$  мДж/м<sup>2</sup>). Плоские образцы в виде двойной лопатки с размером рабочей части  $1,2 \times 8 \times 37$  мм изготавливали из листового проката с последующим отжигом в течение 0,5 ч при 513К. Средний размер зерен поликристаллов составлял  $d=400$  мкм. Полированную поверхность образцов для структурных исследований получали электролитической полировкой.

Испытания на ползучесть проводили в специально созданной термостатированной установке при  $T=323\text{K} = 0,35T_{\text{пл}}$  в условиях одноосного нагружения. Величину приложенного напряжения изменяли в пределах 11-13 МПа. Удлинение образцов измеряли индикаторами часового типа с точностью  $\pm 1$  мкм. Структуру на разных стадиях ползучести изучали методами оптической (Axiovert 25CA), интерференционной (New View 6200), просвечивающей (JEOL 2100) и сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200 3D).

Кривые ползучести при  $\sigma = 13$  МПа и  $\sigma = 18$  МПа имеют стандартный трехстадийный вид. При разрушении после третьей стадии ползучести величина полной пластической деформации составила 32,4% и 40,5% соответственно. При  $\sigma = 11$  МПа третья стадия ползучести не достигнута, но механизмы ЗГС на установившейся стадии подробно исследованы.

На поверхности всех образцов хорошо выявляется ЗГС. Под действием низкого напряжения ( $\sigma = 11$  МПа) приграничная деформация в зернах, которые испытывают ЗГС, оказывается очень однородной и сильно локализованной. На основной поверхности зерен следы пластической деформации выражены слабо. Результаты, полученные на образцах под напряжением  $\sigma = 11$  МПа, свидетельствуют, что при низких напряжениях трансляционно-ротационные моды деформации в основном связаны с границами зерен и приграничными зонами локализованного пластического течения. При увеличении напряжения до  $\sigma = 13$  МПа максимальная высота ступенек ЗГС уменьшается и на поверхности зерен в зоне ЗГС развиваются линии аккомодационного скольжения. На протяжении первой половины стадии установившейся ползучести происходит только образование дислокационной ячеи-

стой субструктуры. На завершении данной стадии развивается субмикронная фрагментация зерен и образуются полосы сдвига. Развитие данных механизмов обуславливает переход к третьей стадии ползучести, которая быстро завершается разрушением. Характер пластической деформации поверхностного слоя при ЗГС в условиях ползучести под напряжением  $\sigma = 18$  МПа резко меняется. Экструзия материала при ЗГС осуществляется послойным смещением, при этом высота ступенек не превышает 3 мкм. Деформация охватывает весь объем зерна. Следует отметить сильную деградацию материала в зоне ЗГС. Происходит слоистая фрагментация приграничной зоны. Это свидетельствует о сильной неравновесности материала в зоне ЗГС на третьей стадии ползучести. Как следствие, пластическая деформация в приграничной зоне развивается некристаллографически, что резко увеличивает скорость ползучести на ее третьей стадии.

Зернограничное скольжение при низкотемпературной ползучести поликристаллов высокочистого алюминия А999 на всех стадиях ползучести является первичным процессом, который аккомодируется ротационными модами внутризеренного пластического течения. При малых скоростях ползучести под действием низких приложенных напряжений  $\sigma = 11$  МПа аккомодационная приграничная деформация осуществляется дислокационными механизмами микромасштабного уровня. Увеличение приложенного напряжения до 13 МПа увеличивает скорость ползучести. На поверхности деформируемых образцов развиваются линии одиночного скольжения, которые обуславливают послойную пластическую деформацию экструдированного при ЗГС материала, развивается фрагментация приграничных зон. Вклад дислокаций в пластическое течение резко уменьшается. Послойная пластическая деформация, фрагментация экструдированного материала при ЗГС резко возрастают при высоком приложенном напряжении  $\sigma = 18$  МПа. В приграничных зонах развиваются некристаллографическое скольжение и фрагментация материала, деградирует структура материала в зоне ЗГС. Самосогласование данных механизмов вызывает резкое увеличение скорости ползучести на третьей стадии и приводит к разрушению образцов.

#### Список литературы

1. Matsunaga T., Kameyama T., Sato E. Grain boundary sliding induced by lattice dislocation activity during ambient temperature creep in h.c.p. metals // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2009. V. 3. Article 012014.
2. Matsunaga T., Kameyama T., Ueda S., Sato E. Grain boundary sliding during ambient-temperature creep in hexagonal close-packed metals // Phil. Mag. 2010. V. 90. N 30. P. 4041–4054.
3. Wang Z., Zhao Y., Kohlstedt D.L. Dislocation creep accommodated by grain boundary sliding in dunite // J. Earth Sci. 2010. Iss. 5. P. 541–554.
4. Gifkins R.C. Grain-boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity // Met. Trans. 1976. V. 7A. Iss. 8. P. 1225–1232.
5. Panin V.E., Egorushkin V.E. and Elsuкова T.F. Physical Mesomechanics of Grain Boundary Sliding in a Deformable Polycrystal // Phys. Mesomech. – 2013. – V. 16. – No 1. – P. 1–8.
6. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Сурикова Н.С., Попкова Ю.Ф., Борисюк Д.В. Роль поворотных мод деформации в процессах разрушения поликристаллов высокочистого алюминия при низкотемпературной ползучести // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – № 12. – С. 2–9.

## ИЗНОСОСТОЙКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, НАПОЛНЕННЫЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ФТОРОПЛАСТА

С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, Н.Н. ВАЛЕНТЮКЕВИЧ<sup>2</sup>, Л.А. КОРНИЕНКО<sup>1</sup>, В.О. АЛЕКСЕНКО<sup>1,2</sup>, Д.Г.  
БУСЛОВИЧ<sup>2</sup>, Л.Р. ИВАНОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г. Томск

<sup>2</sup> НИИ Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

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

Применение сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) весьма обширно за счет высоких механических и трибологических свойств, химической стойкости в агрессивных средах, легкого веса, самосмазывающего эффекта и др. Быстрое развитие современной науки и техники диктует высокие требования к материалам, в частности к износостойкости антифрикционных материалов в различных условиях эксплуатации. Здесь основной задачей применения композитов на основе полимеров является снижение коэффициента трения и износа при сохранении достаточно высоких физико-механических показателей материала, обеспечивающих работоспособность материала в тех или иных условиях эксплуатации: низкие температуры, агрессивные среды и т.д.

Снижение износа полимера за счет твердосмазочного наполнителя один из путей расширения номенклатуры антифрикционных материалов для трибоузлов в машиностроении и медицине. Ранее проведенные авторами исследования показали влияние твердосмазочного наполнителя политетрафторэтилена (ПТФЭ) на триботехнические характеристики СВМПЭ [1,3]. Поэтому в настоящей работе исследуется износостойкость композиций СВМПЭ с политетрафторэтиленом мелкодисперсной фракции «Флуралит» при различных скоростях скольжения (0,3 и 0,5 м/с) и нагрузках (60 и 140 Н).

В настоящей работе использован порошок СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5÷15 мкм, порошок политетрафторэтилена Ф-4ПН<sub>20</sub> размером 14 мкм, порошок ПТФЭ марки «Флуралит» размером <3 мкм.

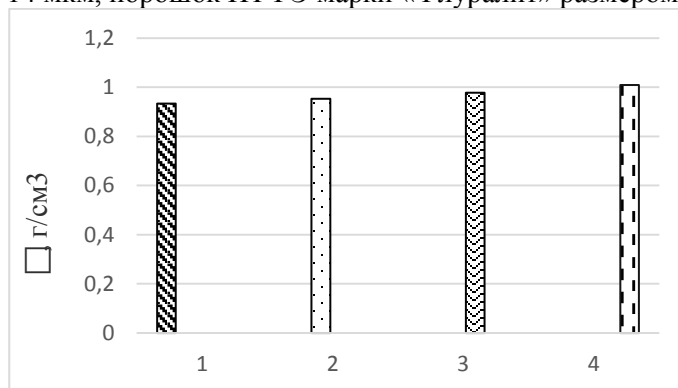


Рисунок 1 – Диаграмма плотности СВМПЭ (1) и композитов на его основе:  
«СВМПЭ+5 мас.% «Флуралит» (2); «СВМПЭ+10 мас.% «Флуралит» (3);  
«СВМПЭ+20 мас.% «Флуралит» (4)

Из рисунка 1 видно, что плотность композитов на основе СВМПЭ возрастает с увеличением процентного содержания наполнителя.

Испытания на износостойкость проводили на машине трения СМТ-1 по схеме «вал-колодка» при различных конфигурациях нагрузок и скорости скольжения (60 Н×0,3 м/с, 60 Н×0,5 м/с, 140 Н×0,3 м/с, 140 Н×0,5 м/с). Образцы использовались размером В×Ш×Д=10×6,35×16 мм. Диаметр контртела составлял 35 мм. Для исследования поверхностей испытанных образцов использовали оптический профилометр Zygo New View 6200. Механические характеристики были исследованы на электромеханической машине «Instron-5582». Структура исследована с помощью растрового электронного микроскопа.



Таблица 1 –Значение износа и температуры при скорости 0,3 м/с

Износ	СВМПЭ, мм <sup>3</sup>	СВМПЭ+5 мас.% Флуралит, мм <sup>3</sup>	СВМПЭ+5 мас.% ПТФЭ, мм <sup>3</sup>
60Н	0,087	0,051	0,023
140Н	0,503	0,301	0,231
Температура			
60Н	26,5	26,3	27,0
140Н	37,6	33,6	38,2

Из таблицы 1 видно, что при испытании на низкой и высокой нагрузках при скорости 0,3 м/с меньший износ показывает образец с добавлением 5 мас.% ПТФЭ. Полученные данные износа соотносятся со значениями температуры при испытании образцов.

Таблица 2 –Значение износа и температуры при скорости 0,5 м/с

Износ	СВМПЭ, мм <sup>3</sup>	СВМПЭ+5 мас.% Флуралит, мм <sup>3</sup>	СВМПЭ+5 мас.% ПТФЭ, мм <sup>3</sup>
60Н	0,115	0,048	0,155
140Н	0,413	0,812	1,123
Температура			
60Н	33	31,7	33,2
140Н	47,2	58,7	57,1

Данные таблицы 2 показывают, что при нагрузке 60 Н и скорости 0,5 м/с наилучший результат демонстрирует образец с 5 мас.% «Флуралита», относительно истого СВМПЭ более, чем вдвое. Однако при испытании на нагрузке 140Н и скорости 0,5 м/с образец с 5 мас.% «Флуралита» показывает уменьшение износа по сравнению с 5 мас.% ПТФЭ, но при этом уступает чистому СВМПЭ.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что при умеренных скоростях и нагрузке (0,3 м/с и 60 Н) более эффективным оказывается фторопласт с размером порошка 14 мкм при наполнении СВМПЭ 5 вес.%. Износостойкость СВМПЭ возрастает более, чем вдвое. При высокой скорости скольжения (0,5 м/с) более эффективным оказывается дисперсионный фторопласт марки «Флуралит». Эти особенности поведения порошкового фторопласта различных фракций в формировании пленки переноса на контртеле, определяющей износ композиций, связана с агломерацией дисперсионного порошка «Флуралит» [1].

#### Список литературы

1. Панин С.В., Корниенко Л.А, Т. Нгуен Суан и др. Износостойкость композитов на гибридной матрице СВМПЭ-ПТФЭ: механические и триботехнические свойства матрицы//Трение и износ. -2015(36), с.244-251.
2. Бузник В.М., Тришин М.В., Вопилов Ю.Е. и др. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки «Флуралит»//Перспективные материалы.- 2010, №1.
3. Гоголева О.В., Охлопкова А.А., Петрова П.Н. Износостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для эксплуатации в экстремальных условиях // Материаловедение. – 2011. – № 9. – С.10–13.

## ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИАМИДА

*Н.В. ВОРОНЦОВ<sup>1,2</sup>, А.А. ПОПОВ<sup>1,2</sup>, А.Л. МАРГОЛИН<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова,  
Стремянный переулок 36, 117997, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,  
ул. Косыгина, 41 19991 Москва, Россия  
nikolayvorontsov1993@gmail.com

Данная работа посвящена изучению хемилюминесценции и реакционной способности композитов на основе изотактического полипропилена (ПП), который является вторым по объёму производства полимером в мире, и полиамида 6/66 (ПА). Создание новых полимерных материалов с повышенной реакционной способностью, которая может способствовать повышению разлагаемости в естественных условиях под действием фотоокисления и других факторов окружающей среды, является перспективным направлением научно-исследовательских работ, направленных на снижение загрязнения окружающей среды полимерными отходами. Особенно эффективно задача решается с помощью создания смесей полимеров [1].

Объектами исследования являлись композиты на основе изотактического ПП (марка 01030 Каплен (ТУ 2211-015-00203521) ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ») с 5, 10, 20, 30, 40, 50 мас.% ПА (марка 6/66-4, ООО «Анид», г. Екатеринбург). Компаундирование полимеров осуществлялось на смесителе типа Брабендер (ИХФ РАН) при  $190 \pm 2^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона с последующим прессованием плёнок толщиной 100-130 мкм. Фотоокисление проводили под действием УФ лампы ОКУФ-5М с длиной волны 254 нм. После кратковременного облучения плёнок на воздухе при комнатной температуре измеряли интенсивность хемилюминесценции на приборе СНК-7. Интенсивность хемилюминесценции, которую измеряли сразу после выключения света, характеризовала скорость фотоокисления в момент выключения света. Из зависимости затухания интенсивности хемилюминесценции от времени в темноте после облучения определяли константу скорости гибели пероксильных радикалов в исследуемых композитах.

Было изучено, как влияет состав смесей ПП-ПА на скорость фотоокисления композитов и константу скорости линейной гибели пероксильных макрорадикалов.

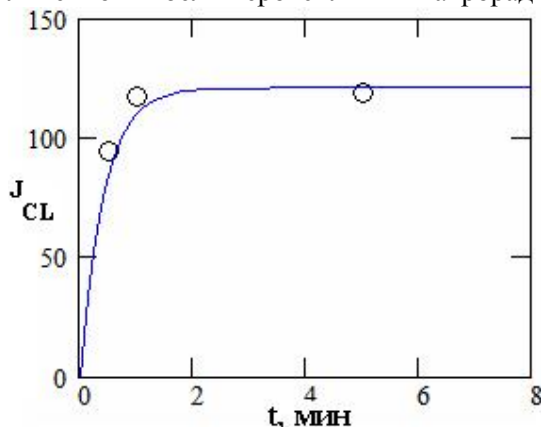


Рисунок 1 - Зависимость интенсивности ХЛ в ПА от времени облучении УФ светом

Согласно общепринятой схеме фотоокисления полимеров первой стадией процесса является фотоиницирование, которым образуются радикалы. В реакции с кислородом они превращаются в пероксильные радикалы, которые ведут цепь окисления с образованием продуктов окисления. Конечной стадией является гибель радикалов, которая сопровождается

ся хемилюминесценции. Таким образом интенсивность хемилюминесценции пропорциональна концентрации радикалов и может служить мерой скорости фотоокисления. На рисунке 1 приведена зависимость ХЛ от времени УФ облучения для ПА. Видно, что интенсивность ХЛ быстро достигает стационарного уровня, соответствующего стационарной концентрации радикалов при фотоокислении.

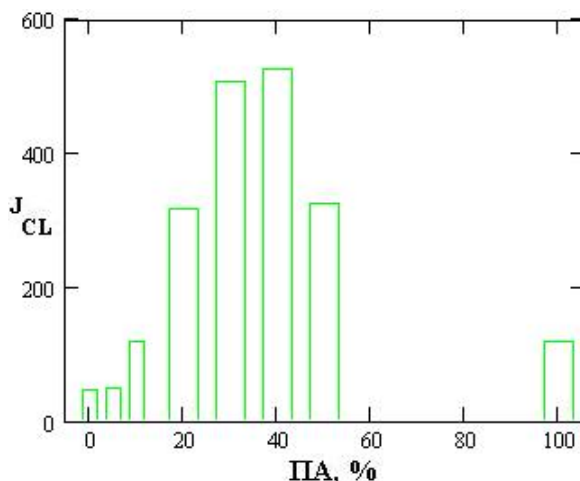


Рисунок 2 - Влияние содержания ПА на скорость фотоокисления ХЛ композитов под действием УФ облучения

На рисунке 2 приведены скорости фотоокисления ХЛ композитов, измеренные по интенсивности ХЛ, в зависимости от содержания ПА в композитах. Видно, что добавки ПА значительно увеличивают скорость фотоокисления композитов. В присутствии ПА скорость фотоокисления смесей значительно превышает скорости фотоокисления отдельно взятых компонентов, ПП и ПА. Таким образом, кинетика фотоокисления смесей отличается от аддитивной, которую следует ожидать в отсутствие химического и физического взаимодействия компонентов смеси. Наивысшее отклонение достигается при 40% содержании ПА в смеси ПП-ПА.

Показано, что обнаруженная зависимость скорости фотоокисления от состава смеси связана с тем, что с увеличением содержания ПА уменьшается константа скорости гибели радикалов, которая достигает наименьшего значения при 40% ПА. Константа скорости гибели радикалов является мерой молекулярной подвижности, поэтому её уменьшение указывает на снижение подвижности молекул в композитах.

Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными для композитов на основе смесей полипропилена с полиэтиленом (ПЭ) [2].

#### Список литературы:

1. Krištofič M., Ujhelyiová A. Compatibilisation of PP/PA Blends // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. – 2012. - Vol. 20. - No. 4. - (93)
2. Mastalygina E. E., Shatalov O. V., Kolesnikova N. N., Popova A. A., and Krivandin A. V. Modification of Isotactic Polypropylene by Additives of Low Density Polyethylene and Powdered Cellulose // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. - Vol. 7. - No. 1 - p. 58–65.

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ РАСТЯЖЕНИЕМ

*А.В. ВЫРОДОВА, З.В. ПОБЕДЕННАЯ*

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Сибирский физико-технический институт

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

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с ГЦК решеткой (ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка) – это новый класс материалов, в котором за счет смешивания пяти и более элементов в равных атомных пропорциях достигается значительный эффект деформационного упрочнения в широком температурном интервале от 300 до 77 К, физическая природа которого до конца остается еще не выясненной [1]. В настоящей работе представлены исследования стадийности  $\sigma(\epsilon)$ -кривых течения, коэффициента деформационного упрочнения  $\Theta = d\sigma/d\epsilon$  и пластичности в зависимости от температуры испытания на монокристаллах ВЭС FeNiCoCrAl<sub>0.3</sub>, ориентированных вдоль [011] направления, при деформации растяжением. Величина энергии дефекта упаковки ВЭС FeNiCoCrAl<sub>0.3</sub> равна 0.05 Дж/м<sup>2</sup> [2]. При данной величине энергии дефекта упаковки механизмом деформации, определяющим деформационное упрочнение, должно быть скольжение.

Монокристаллы ГЦК ВЭС FeNiCoCrAl<sub>0.3</sub> были получены методом Бриджмена. Химический состав монокристаллов после роста и закалки определяли рентгенофлуоресцентным методом: Co = 23.36 %, Cr = 23.29 %, Fe = 23.80 %, Ni = 21.88 %, Al = 7.67 % (ат. %). Энтропия смешения полученных монокристаллов ВЭС, определенная по соотношению:

$$\Delta S^{cm} = R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $c_i$  – атомное содержание  $i$ -ого компонента в сплаве,  $N$  – число элементов, равна 13 Дж/моль×К. Таким образом, согласно [3], монокристаллы данного сплава можно отнести к классу ВЭС. Механические испытания в интервале температур от 77 до 573 К проводили на испытательной машине Instron 5969.

На рисунке 1 приведены кривые течения  $\sigma(\epsilon)$  для [011]-монокристаллов ВЭС FeNiCoCrAl<sub>0.3</sub> в интервале температур от 77 К до 573 К. На кривых течения при всех температурах испытания деформация  $\epsilon$  развивается в две стадии с различными значениями коэффициента деформационного упрочнения  $\Theta = d\sigma/d\epsilon$ . При  $T = 423$ -573 К на  $\sigma(\epsilon)$  кривых

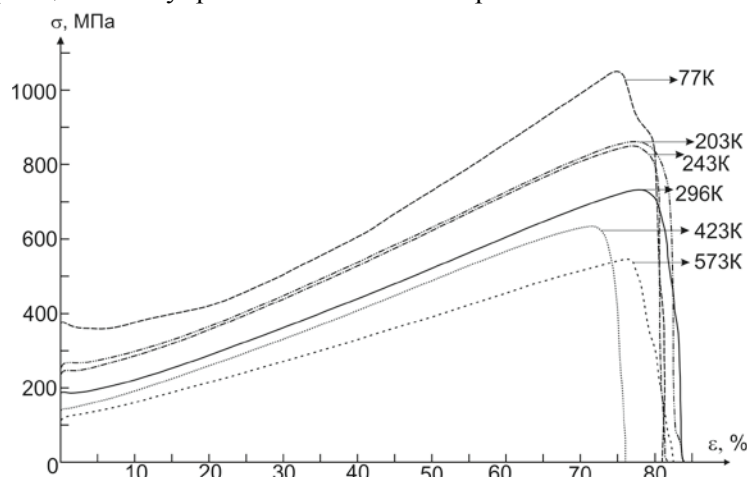


Рисунок 1 – Кривые течения [011]-монокристаллов высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrAl<sub>0.3</sub> при растяжении

Таблица 1 – Механические свойства высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrAl<sub>0.3</sub> при растяжении в зависимости от температуры испытания

Механические свойства	Температура испытания					
	77 К	203 К	243 К	296 К	423 К	573 К
$\Theta_{II} = d\sigma/d\varepsilon$ , МПа	1153	904	898	794	752	600
пластичность $\varepsilon$ , %	82	84	82	84	76	83

наблюдается стадия легкого скольжения до 7.5 % с малым  $\Theta_I$ , а затем при  $\varepsilon > 7.5$  % происходит переход к стадии линейного упрочнения с высоким  $\Theta_{II}$  (таблица 1). С понижением температуры испытания при  $T \leq 296$  К стадия легкого скольжения вырождается и деформация с начала развивается полосой Людерса-Чернова с равным нулю коэффициентом деформационного упрочнения  $\Theta_I$ . Протяженность этой стадии с понижением температуры испытания возрастает. На поверхности образца, деформированного до конца полосы Людерса-Чернова, при всех исследованных температурах испытания наблюдается одна система скольжения. При завершении деформации полосой Людерса-Чернова происходит переход ко второй линейной стадии с высоким  $\Theta_{II}$ . Из таблицы 1 видно, что с понижением температуры испытания  $\Theta_{II}$  возрастает и максимальное его значение имеет место при температуре жидкого азота.

Металлографические исследования поверхности образцов, деформированных до 15-20 %, обнаруживают две системы скольжения, взаимодействие которых приводит к росту  $\Theta_{II}$ . При этом одна система скольжения оказывается ярко выраженной, по сравнению с другой, что свидетельствует о локализации деформации преимущественно в одной системе. Методом электронной микроскопии установлено, что в исследуемом интервале температур деформационное упрочнение определяется скольжением, которое развивается в начале в одной системе, а затем в двух [4].

С понижением температуры испытания до 77 К, как видно из рисунка 1, наблюдается рост напряжений на пределе текучести  $\sigma_{0.1}$  в 3.3 раза и напряжений для разрушения  $\sigma_{раз}$  – в 2 раза относительно температуры испытания 573 К. При этом пластичность практически не зависит от температуры испытания и составляет 80-85 %. Физическая причина высокой пластичности связана с локализацией деформации преимущественно в одной системе, которая подавляет условия для образования шейки и приводит к значительному росту напряжений для разрушения.

Авторы выражают благодарность своим руководителям гл.н.с. И.В. Киреевой и проф. Ю.И. Чумлякову за помощь в эксперименте и в обсуждении полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-19-10193.

#### Список литературы

1. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., et.al. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science – 2014. – V. 61. – P. 1-93.
2. Yasuda H.Y., Shigeno K., Nagase T. Dynamic strain aging of Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy single crystals // Scripta Mater. – 2015. – V. 108. P. 80-83.
3. Фирсов С.А. и др. Влияние пластической деформации на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. –2013. – Т. 18, вып. 14. – С. 178-181.
4. Киреева И.В., Чумляков Ю.И., Победенная З.В. и др. Скольжение и двойникование в [149]-монокристаллах высокоэнтропийного сплава // Известия ВУЗов. Физика. – 2016. – Т. 59, вып. 8. – С. 106-113.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТВЁРДОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ СФОРМОВАННЫХ МЕТОДОМ Г. П.

*ГО ФУЦЗАЙ, СУ ГУАНЬЮЙ, А. А. КОНДРАТЮК*

Томский политехнический университет

Институт физики высоких технологий

E-mail: [fuczay1@tpu.ru](mailto:fuczay1@tpu.ru)

**Введение.** Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является превосходным полимером, который обладает высокой молекулярной массой (более  $1 \cdot 10^6$  г/моль), высокой износостойкостью, ударной вязкостью и низким коэффициентом трения [1].

Однако, в чистом виде СВМПЭ не всегда удовлетворяет реальные условия эксплуатации. В настоящее время повышение механических свойств СВМПЭ путем модифицирования с наполнителями является актуальной темой исследований.

**В ходе выполнения работы были изготовлены модельные заготовки** на основе СВМПЭ методом горячего прессования.

Процесс горячего прессования состоит из двух стадий:

1) Подпрессовка (таблетирование). Таблетирование СВМПЭ обычно проводится при удельном давлении 1000 – 2800 кг в течение 3-4 сек., без нагревания. В этом случае объем прессуемого порошка уменьшается примерно в 2-3 раза.

2) Прессование таблеток в пресс-форме при нагревании под давлением. Температуру поднимают до 160 – 180 °С при удельном давлении 2800 кг. Следует выдержка под давлением равным удвоенному первичному (5600 кг). Затем охлаждение со снятыми крышками 60 минут [2].

Для испытания на твёрдость были выбраны образцы с неорганическими наполнителями в количествах медью 3,7 и 13% (вес.), диоксидом циркония 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25% (вес.).

Общий вид исследованных образцов приведен на рисунках 1 и 2.

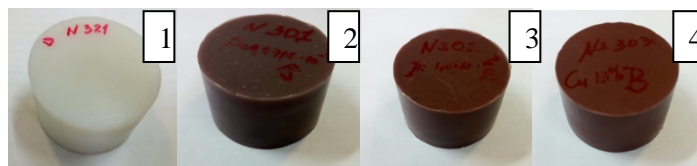


Рисунок 1 –Общий вид модельных заготовок с различным содержанием меди (1-СВМПЭ чистый; 2-СВМПЭ+3%Cu; 3-СВМПЭ+7%Cu; 4-СВМПЭ+13%Cu)

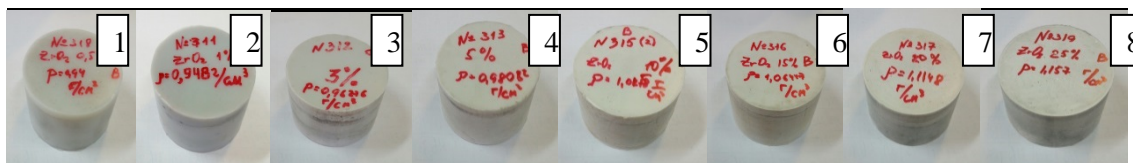


Рисунок 2 –Общий вид модельных заготовок с различным содержанием диоксида циркония  $ZrO_2$  (1-СВМПЭ+0,5% $ZrO_2$ ; 2-СВМПЭ+1% $ZrO_2$ ; 3-СВМПЭ+3% $ZrO_2$ ; 4-СВМПЭ+5% $ZrO_2$ ; 5-СВМПЭ+10% $ZrO_2$ ; 6-СВМПЭ+15% $ZrO_2$ ; 7-СВМПЭ+20% $ZrO_2$ ; 8-СВМПЭ+25% $ZrO_2$ )

Измерения **поверхностной твердости** модельных заготовок проводились твердомером «ТКМ-359» (рисунок 3). Экспериментальные данные измерений твердости композитов представлены на рисунках 4 и 5.



Рисунок 3 – Твердомер «ТКМ-359»

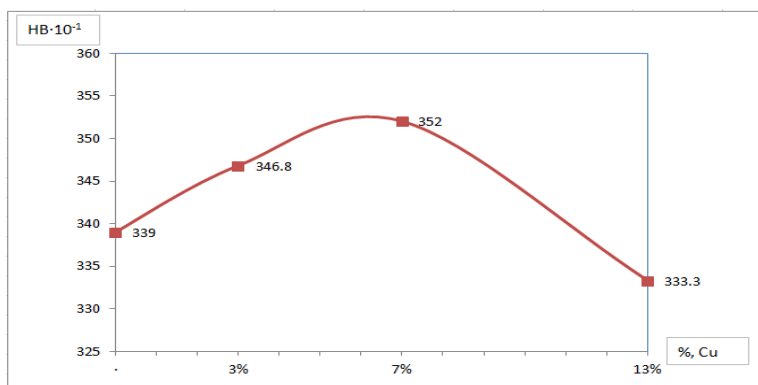


Рисунок 4 – Твердости модельных заготовок с различным содержанием Cu

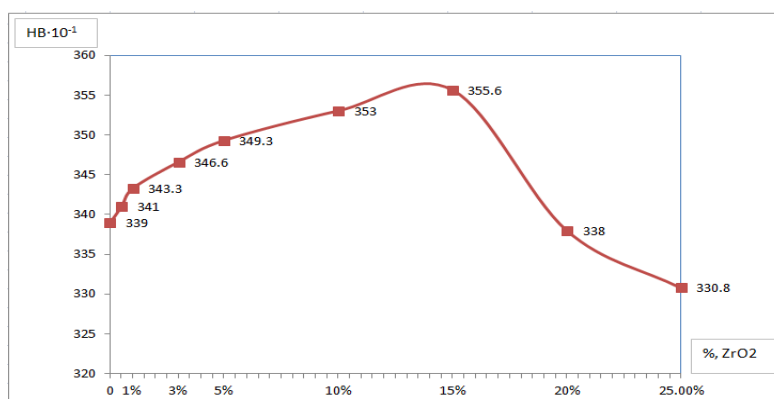


Рисунок 5 – Твердости модельных заготовок с различным содержанием ZrO<sub>2</sub>

**Вывод.** Из полученных результатов следует, что величина твердости не только пропорциональна количеству добавляемых частиц. На графиках показано то, что наибольшие значения поверхностной твердости соответствуют композитов имеющих в качестве наполнителя 7%Cu(35,2HV) и 15%ZrO<sub>2</sub>(35,5HV). Дальнейшее увеличение содержания наполнителей приводит к уменьшению значения твердости.

#### Список литературы

1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности/И. Н. Андреева, Е. В. Веселовская, Е. И. Наливайко и др. – Л.: Химия, 1982. – 80 с.
2. А.А. Кондратюк, А.А. Клопотов, А.Н. Муленков, А.И. Зиганшин, Е.А. Васендина. // Изв. Вузов. Физика. – 2012. – № 5/2. – С. 151-155.

## СТРУКТУРА И УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВА ВТ23, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ

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

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
2/4, просп. Академический, г. Томск, 634055, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
30, пр. Ленина, г. Томск, 634050, Россия

<sup>3</sup>Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
4/1, ул. Институтская, г. Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: [nasO@mail2000.ru](mailto:nasO@mail2000.ru)

На сегодняшний день существует проблема получения прочных сварных соединений титановых сплавов: образование большого количества пор в сварном шве и выделение нежелательных фаз при сварке титановых сплавов [1]. Актуальной задачей является исследование структуры сварных соединений, подбор оптимальной обработки, а также определение условий трещинообразования [2].

Целью работы является исследование особенностей механических, структурных изменений в титановых сплавах по зонам сварных соединений (шов, зон термического влияния), полученных при использовании лазерной сварки и влияние формирующейся структуры на уровень прочности и трещиностойкости этих соединений.

В исследовании сварного соединения высокопрочного титанового сплава ВТ23, полученных с помощью лазерной сварки, были применены новые способы обработки поверхностных слоев [3]. После лазерной сварки, сварные соединения дорабатывали комбинированной ультразвуковой механической ковкой (УЗМК) в двух режимах обработки (Обработка 1 и Обработка 2). Для исследования использовались двухсторонние лопатки толщиной 2 мм из титанового сплава ВТ23 с рабочей частью 2x10x50 мм.

С помощью лазерной сварки с использованием CO<sub>2</sub> лазера, разработанного в лаборатории лазерных технологий ИТПМ СО РАН (скорость сварки V<sub>св</sub> ~ 54 м/ч), были получены сварные соединения. Комплекс оборудования для ультразвуковой механическойковки применялся для обработки поверхности сварных соединений, который включает в себя: генератор ИЛ4, осуществляющий выработку тока частотой 25 кГц мощностью 630Вт и рабочий инструмент, преобразующий электрические колебания в механические.

Структура сварных соединений сплава ВТ23 после лазерной сварки существенно отличается от  $\alpha+\beta$  структуры основного материала. Зерна в основном материале имеют форму сплюснутых пластин сильно вытянутых в направлении проката. Неравновесная крупнозернистая структура на основе  $\alpha$  – фазы в сварном шве формируется после лазерной сварки с размером зерна до ~ 600x280 мкм, ширина сварного шва составляет ~ 1,6-2 мм. После применения Обработки 2 формоизменение кристалла реализуется посредством деформационного двойникования. На раннем этапе пластической деформации у  $\alpha$ -Ti возникают двойники деформации и, после модифицирования поверхностных слоев при помощи ультразвуковой механическойковки, в сварном шве возникают двойники деформации размером ~80x300 мкм.

Возникновение неоднородного распределения V, Cr и Mo в сварном соединении резко увеличивает прочность, но в то же время хрупкость  $\beta$ -фазы. После применения Обработки 1 микротвердость в зоне сварного соединения повышается с ~3400 МПа до ~3800 МПа. После применения Обработки 2 микротвердость в сварном шве опускается до уровня основного материала и составляет ~3400 МПа.

Механические исследования характеристик сварных соединений сплава ВТ23 были выполнены путем растяжения. Механические испытания на растяжение показали, что прочность сварных соединений после лазерной сварки выше прочности основного материала и



разрушение образцов всегда проходит по основному материалу и не зависит от режима обработки.

Исследование тонкого поверхностного слоя, методом электронной микроскопии, показало, что в  $\alpha+\beta$  титановом сплаве BT23 типично наличие пластинчатой структуры с размером зерен  $\sim 1,5-4$  мкм. После лазерной сварки структура в сварном шве разнотермическая, вблизи зоны сплавления мелкозернистая глобулярная структура размером  $\sim 1-3$  мкм, а в центре сварного шва BT23, после Обработки 2, внутри крупных зерен идет измельчение структуры с формированием большого количества дислокаций и  $\alpha+\beta$  пластин титана размером  $\sim 0,3-1$  мкм.

Излом сварного соединения после лазерной сварки и малоцикловых усталостных испытаний в исходном состоянии характеризует собой квазискл с тремя характерными зонами разрушения: фокус излома, зона медленного распространения разрушения и зона лавинного разрушения. На поверхности разрушения образцов наблюдаются: усталостные бороздки с террасами и ступеньками сдвига; храповый узор; вторичные трещины на фоне усталостных бороздок; волокнисто-полосчатый рельеф излома, образованный путем зарождения, роста и слияния продольных микропустот в процессе быстрого разрушения.

После проведенных малоцикловых усталостных испытаний, эффективность использования комбинированной обработки в сочетании с УЗМК поверхностных слоев, показывает повышение усталостных характеристик сварных соединений. После применения Обработки 2 сварные соединения, полученные с помощью лазерной сваркой, позволяют поднять усталостную долговечность образцов в 3 раза.

#### Список литературы

1. Пугачева Н. Б., Антенорова Н. П., Сенаева Е. И. / Исследование свойств и структур лазерных сварных соединений сплава Al–Mg–Li / Физика металлов и металловедение. – 2015. - Т. 116. – № 12. – С. 1319–1329
2. Панин В.Е., Каблов Е.Н., Почивалов Ю.И., Колобнев В.В. Влияние наноструктурирования поверхностного слоя алюминий – литиевого сплава 1424 на механизмы деформации, технологические характеристики и усталостную долговечность. Повышение пластичности и технологических характеристик // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т. 15. – № 6. – С. 107– 111.
3. Аношкин Н.Ф., А.Ф.Белов. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. – М.:Металлургия, 1980г. - 464с.

## МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

*Д. С. ГРИБОВ, П. В. ТРУСОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

614990, Пермь, просп. Комсомольский, 29, ПНИПУ, каф. ММСП

E-mail: gribowdmritii@yandex.ru

В настоящее время активно разрабатываются многоуровневые модели для описания пластического деформирования моно- и поликристаллических материалов, учитывающие их реальное строение – зёрненную структуру, дислокации и дислокационные субструктуры различных типов и другие дефекты. Увеличение интереса к таким моделям связано с трудностью описания процессов сложного пластического деформирования с применением макрофеноменологических подходов и моделей, а также с ростом вычислительных возможностей и, как следствие этого, возможностью введения большого числа внутренних переменных и эволюционных уравнений для данных характеристик [1-3].

Многоуровневые модели позволяют описать пластическое деформирование кристаллитов с позиций основных мод, наблюдаемых в экспериментах – скольжения дислокаций, двойникования и др. Прямое описание дефектной структуры также позволяет описывать эволюцию критических напряжений и может быть использовано для анализа процессов сложного либо знакопеременного нагружения. Например, с применением данных моделей может быть описан известный эффект Баушингера, заключающийся в падении критических напряжений при реверсивном нагружении – путём описания скольжения поджатых на барьерах дислокаций при нагружении в направлении “от барьера”. Явление дополнительного упрочнения (существенное повышение предела текучести, наиболее заметное в материалах с низкой энергией дефекта упаковки) при сложном циклическом нагружении связано с образованием большого числа барьеров на расщепленных дислокациях и общим увеличением плотностей дислокаций в материале. Феноменологическое описание данных процессов крайне сложно, и обычно сводится к введению непрозрачных в физическом смысле функций от градиента вектора скорости. В части работ вводятся тензорные характеристики, описывающие структуру низших масштабных уровней, таких как тензор плотности дислокаций.

В работе используется прямая трёхуровневая модель, точкой интегрирования макроуровня является элемент мезоуровня 1, состоящий, в свою очередь, из элементов мезоуровня 2. Основной модой пластического деформирования является скольжение краевых дислокаций, применяется аддитивное разложение градиента скорости на упругую и пластическую составляющие. С использованием метода конечных элементов (МКЭ) производится расчёт скоростей деформаций в каждом узле, на мезоуровне 1 определяются упругие деформации и напряжения, на мезоуровне 2 описывается эволюция плотностей дефектов по системам скольжения (СС) и определяются скорости сдвигов. Масштабы мезоуровня 1 и мезоуровня 2 совпадают, и представляют собой часть кристалла, являющегося представительным объёмом кристаллита (в данном объеме полагается однородность всех внутренних переменных).

На мезоуровне 1 определяется отклик (напряжения) кристаллита по передаваемому с макроуровня градиенту скорости и определяемым на мезоуровне 2 скоростям сдвигов на СС (по плотностям дислокаций и скоростям их движения). По известной ориентации решетки на мезоуровне 1 вычисляются касательные напряжения на СС для передачи их на мезоуровень 2.

Мезоуровень 2 служит для описания эволюции дефектной структуры кристаллита. Внутренними переменными мезоуровня 2 являются плотности дислокаций по СС и плотности барьеров скольжению (образуемые реакциями на расщепленных дислокациях). Плотности дислокаций разделяются по двум признакам: мобильные и иммобильные (к их числу относятся только поджатые в направлении “к барьеру” дислокации), и по направлению

нормали к плоскости залегания дислокации (положительные и отрицательные дислокации). Эволюционные уравнения для плотностей мобильных дислокаций по СС описывают: зарождение дислокаций путём работы источников Франка-Рида и др., аннигиляцию дислокаций разных знаков на одной СС, запирающие дислокации на барьерах, обход барьеров по термоактивируемым механизмам и механизму разрушения барьеров при достижении критических напряжений на барьере. Барьеры описываются как преграды, образованные на расщепленных дислокациях (барьеры Ломера-Коттрелла и Хирта); образование барьеров происходит при множественном скольжении, разрушение происходит рекомбинацией при превышении критических напряжений на барьере. Критические напряжения на СС (необходимые для выполнения критерия Шмида) определяются текущим состоянием плотностей дефектов по СС. Средние скорости движения дислокаций определяются действующими напряжениями и плотностями дефектов. Скорости сдвигов определяются с использованием уравнения Орована в скоростной форме.

Общая система уравнений моделей мезоуровней 1 и 2 встраивается в модель макроуровня для описания отклика материала при пластическом деформировании и при описании изменения дефектных структур для дальнейшего сравнения с экспериментальными данными и идентификации параметров модели. Преимуществом данной модели является прямое описание источников пластического деформирования кристаллических материалов и следующая из этого универсальность модели.

Проведен цикл численных экспериментов по определению изменения плотности дислокаций, изменения критических напряжений на различных системах скольжения от интенсивности деформаций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть государственного задания ПНИПУ, проект №9.7434.2017/8.9) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-01-00379).*

#### **Список литературы**

1. H. Gao, Y. Huang, W.D. Nix, J.W. Hutchinson. Mechanism based strain gradient plasticity – I. Theory// Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1999. – № 47. pp 1239-1263.
2. I.J. Beyerlein, C.N. Tome A dislocation-based constitutive law for pure Zr including temperature effects// International Journal of Plasticity. – 2008. – № 24. – pp 867 – 895.
3. П.В. Трусков, А.И. Швейкин, Е.С. Нечаева, П.С. Волегов. Многоуровневые модели неупругого деформирования материалов и их применение для описания эволюции внутренней структуры. Физическая мезомеханика. – 2012. – № 15. с. 33 – 56.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКАЛЕНИЯ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrB}_2$ С ДОБАВЛЕНИЕМ 30% КАРБИДА КРЕМНИЯ

А.А. ГРИКОВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

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

На сегодняшний день композиты  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  широко используются в различных отраслях промышленности [1]. Однако, композиты  $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  уже не удовлетворяют современным требованиям машиностроения. Актуальными на сегодняшний день направлением работ в области развития композиционных материалов, является создание керамических композиционных материалов нового класса обладающих высокой твердостью, химической инертностью способных выдерживать длительное воздействие агрессивных сред, высокого давления, с повышенной стойкостью к хрупкому разрушению и трещиностойкостью при температуре эксплуатации более 1600 градусов. Существует ряд работ, показывающих улучшение свойств керамических композитов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  за счет добавления в них более тугоплавких и высокомодульных соединений типа WC, TiC,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , и SiC волокон [2, 3].

Наибольший интерес вызывает  $\text{ZrB}_2$ , который является членом семейства материалов, известных как ультра-высокотемпературная керамика, а так же имеет уникальное сочетание высокой твердости, химической стабильности, высокой электропроводности и теплопроводности. Композиционные материалы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--ZrB}_2$  еще мало изучены, что говорит о перспективах в исследовании. В связи с этим, целью исследования является получить трехкомпонентный композит на основе оксида алюминия и добавок в него диоксида циркония и диборида циркония, и исследовать его структуру и физико-механические свойства. В данной работе были использованы нано порошки оксида алюминия со средним размером частиц 4,7 мкм, гранулированный нанопорошок диоксида циркония с размером гранул 50 мкм, и размером частиц 30нм, и порошок диборида циркония со средним размером частиц 2,5 мкм. Получение однородной порошковой композиции достигалось следующим образом: создавали водные суспензии отдельных компонентов, смешивали их друг с другом с помощью магнитной мешалки, с последующей обработкой суспензии ультразвуком. Осаждение полученной композиции производили путем флокуляции частиц из раствора за счет повышения уровня pH, с последующей вакуумной сушкой. В результате были получены композиционные смеси оксида алюминия с добавлением диборида циркония до 30%, а так же трех компонентные смеси, в которые добавили 10% диоксида циркония. Керамические композиты получены методом горячего прессования в среде аргона. Прессование проходило при температурах спекания 1400, 1500, 1600 градусов, давление прессования 50 МПа. Скорость нагрева варьировалась от 300 до 150 °/с, время выдержки изменялось от 5 до 20 минут.

Исследование структурно-фазового состояния, механических характеристик полученных композитов в зависимости от содержания в них дисперсных включений тугоплавких соединений проводили методами рентгеноструктурного анализа, фазового анализа, оптической, растровой и комплексом испытаний на твердость, трещиностойкость. Установлено, что при горячем прессовании керамических композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrB}_2\text{--ZrO}_2$  происходит окисление диборида циркония с последующим испарением через газовую фазу. Следовательно, необходимо уделить внимание рабочей атмосфере и способам ограничения активного взаимодействия диборида циркония с кислородом находящемся в оксиде алюминия, одним из способов может быть добавление карбида кремния, который образует защитный слой на поверхности материала[4]. В результате, методом горячего прессования в среде азота, при температуре спекания 1800°C и выдержке 5 минут, удалось получить композиты системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrB}_2(\text{SiC } 30\%)$  с ультрамелкозернистой структурой и минимальной пористо-

стью. Рентгенофазовый анализ показал, что в результате горячего прессования композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrB}_2(\text{SiC})$ , их исходный фазовый состав сохраняется.

Растровая электронная микроскопия свидетельствует о равномерном распределении компонентов в матрице из оксида алюминия (рисунок 1). Видно, что все структурные составляющие распределены равномерно по всему объему матрицы из оксида алюминия. Микроанализ изображений отпечатков алмазной пирамиды Викерса (рисунок 1 а) и трещин выходящих из вершин отпечатков (рисунок 1б), показал, что при движении трещины через зерна матрицы наблюдается транскристаллитный путь, когда трещина натывается на зерна диборида циркония, то возможны два варианта движения трещины, в первом случае если зерно  $\text{ZrB}_2$  меньше 3 мкм, то трещине энергетически выгодно пройти по границе зерна, в обратном случае, трещина движется сквозь зерно.

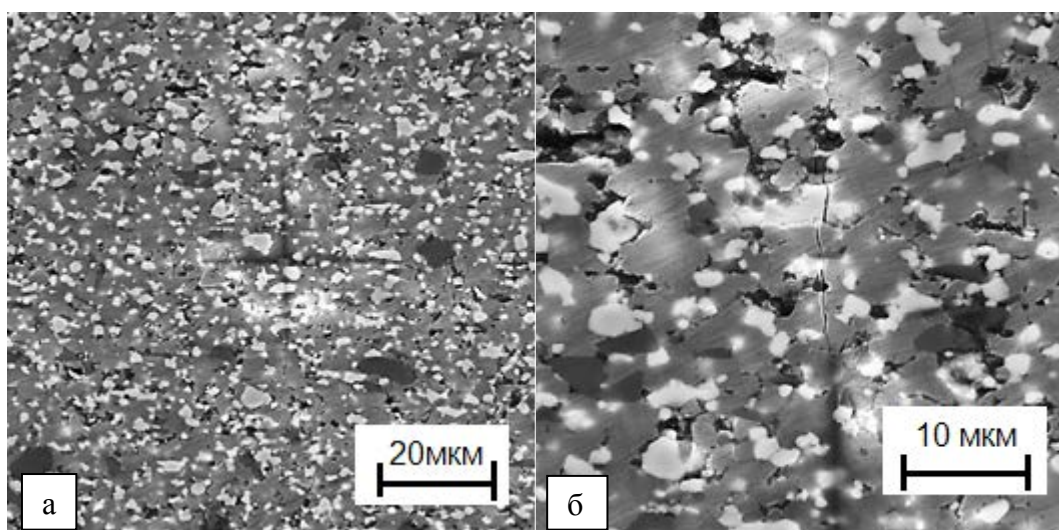


Рисунок 1 - Типичные изображения структуры композита  $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\text{ZrB}_2(\text{SiC})$  шлиф – отпечаток пирамиды Викерса (а), характер движения трещины из угла отпечатка (б)

Показано, что твердость и вязкость линейно возрастают с увеличением температуры горячего прессования. Оптимальное сочетание механических свойств показал состав  $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\text{ZrB}_2(\text{SiC})$  его твердость и вязкость разрушения составили 19.1 ГПа и 5,5 МПа\*м<sup>1/2</sup> соответственно. Анализ механизмов упрочнения показал, что происходит значительное ветвление трещины по границам зерен  $\text{ZrB}_2(\text{SiC})$  и как следствие уменьшение ее энергии, что приводит к торможению трещины и повышению вязкости разрушения композита в целом.

#### Список литературы

1. Sato T, Shiratori A, Shimada M. Sintering and fracture behavior of composites based on alumina–zirconia(yttria)–nonoxides. *J de Physique* 1986;47:733–7.
2. Dibyendu Chakravarty, G. Sundararajan Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark plasma sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--TiCN}$  nanocomposites // *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 2597–2607.
3. Dong Q, Tang Q, Li W.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC--ZrO}_2$  nanocomposite fabricated by combustion synthesis followed by hot pressing. *Mater Sci Eng* 2008;A475:68–75.
4. Fahrenholtz, William G. [Thermodynamic analysis of  \$\text{ZrB}\_2\text{--SiC}\$  oxidation: formation of a SiC-depleted region](#) // *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [1] 143–148 (2007).

## АНАЛИЗ НАДЕЖНОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ГАЗОПРОВОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА МОНТАЖА

М.И. ДАВЫДЕНКО, Ю.Э. ЯРОСЛАВОВА, М.Н. НАЗАРОВА

Санкт-Петербургский горный университет

E-mail: Mishelloooh@yandex.ru

Сварка встык характеризуется необходимостью использования дополнительных источников нагрева, действие которых временно, значительно увеличивающей вероятность образования трещин разгрузки и усадки, кроме того, усадочных раковин, образующихся при резком охлаждении (проведение сварки при низких, отрицательных температурах). [1] Перегрев свариваемых деталей значительно увеличивает напряжения в околошовной зоне, что приводит к снижению сроков эксплуатации данного шва и необходимости проведения мероприятий по ликвидации дефектов.

Сварка с помощью соединительных деталей с закладными нагревателями. Некачественная циклевка может привести к нарушению контакта и образованию пор, которые под влиянием давления газа будут подвержены разрастанию, создавая утечку. Недостаточное обезжиривание приведет к попаданию в состав сварного шва инородных частиц, а, следовательно, к нарушению сплошности сварного шва [2].

Итак, на основании вышеизложенного материала, можно сделать вывод о необходимости включения качества сварки в основной критерий оценки состояния полиэтиленовых труб.

Из доклада А.Н.Шевченко (ООО «Газпром межрегионгаз») по анализу утечек газа в сварных швах на полиэтиленовых газопроводах сформулированы следующие положения [3]:

1. Вероятность возникновения аварий на трубах со сварными швами, полученными с помощью закладных нагревателей больше, чем в сварных швах, полученных сваркой встык;
2. Характер почвы и грунтов оказывает существенное влияние на возникновение дефектов в подземных трубопроводах и значительно влияет на аварийность трубопроводов;
3. Использование труб в агрессивных средах, с повышенной активностью геологических процессов и сейсмичностью может привести к нарушению непрерывности процессов газоснабжения, возникновению загазованности и последующему взрыву.

Общий процент выявленных утечек в стыках с нагретым инструментом составил 2,08%, а для сварных швов с закладными нагревателями – 3,24 % (превышение в 1,6 раз).

Коэффициент качества сварного соединения полиэтиленовых газопроводов диаметром от 63 до 280 мм с SDR=11 определяется произведением всех коэффициентов надежности по результатам каждого испытания для швов каждого вида.

Испытания на осевое растяжение считаются положительными при количестве образцов, разрушение которых носит пластический характер (N), равному 80% от общего числа образцов, однако, при полном отсутствии образцов, разрушение которых носит хрупкий характер (m). Чем больше количество разрушений, отнесенных хрупкому разрушению, тем меньше надежность сварного шва. Коэффициент надежности шва по результатам испытания на осевое растяжение:

$$k_{\text{раст}} = N^{1-m} \quad (1)$$

Оптимальным значением коэффициента надежности  $k_{\text{раст}} = 0,8$  [4].

Общая формула для вычисления коэффициента надежности шва по результатам ультразвукового контроля (УЗК) будет иметь вид:

$$k_{\text{УЗК}} = Sh/def \quad (2)$$

где  $Sh$  – количество подверженных УЗК сварных швов;  $def$  – количество обнаруженных в сварных швах дефектов. Согласно [5] среднее число допустимых одиночных дефектов в сварных швах не больше шести на пяти образцах. Оптимальное значение  $k_{УЗК} = 5/6 = 0,83$ .

Надежность по результатам пневматических испытаний определяется величиной обратной превышению фактического перепада давления ( $\Delta P_{факт}$ ) над допустимым ( $\Delta P_{доп}$ ). Чем больше эта величина, тем надежнее шов (с учетом количества обнаруженных утечек –  $m$ ). Коэффициент надежности по результатам пневматических испытаний:

$$k_{пнев} = (\Delta P_{доп} / \Delta P_{факт})^{\frac{1}{1+m}}, \quad (3)$$

Оптимальное значение коэффициента  $k_{пнев} = 1$ . Тогда оптимальное значение коэффициента качества для сварного шва, полученного сваркой встык (по формуле 1):

$$K_{встык} = k_{раст} \cdot k_{УЗК} \cdot k_{пнев} = 0,8 \cdot 0,83 \cdot 1 = 0,664$$

Для швов, полученный с помощью закладных нагревателей (нагревательный элемент ТР 125), результат испытания на сплющивание считается положительным, если отношение длины шва, не подвергнутой отрыву, к общей начальной длине шва, не превышает 40 % [4]. Формула для  $k_{спл}$  имеет вид:

$$k_{спл} = \left( \sum_i^M \frac{l_i^{отр}}{L_i} \right) / M \quad (4)$$

где  $l_i^{отр}$  – длина  $i$ -ого сварного шва, не подвергнутой отрыву;  $L_i$  – общая длина  $i$ -ого сварного шва, где наблюдался отрыв;  $M$  – количество образцов с отрывом. Тогда  $k_{спл} \leq 0,4$ .

Результат испытания на отрыв считается положительным, если не менее 80 % образцов имеют пластичный или частично пластичный характер разрушения (хрупкое разрушение недопустимо), коэффициент надежности по результатам испытания на отрыв:

$$k_{отр} = N^{1-n}, \quad (5)$$

где  $N$  – количество сварных швов (в д. ед.), разрушение которых носит полностью или частично пластичный характер,  $n$  – число образцов, чье разрушение носит хрупкий характер. Оптимальное значение  $k_{отр} = 0,8$  [4, 6].

Оптимальное значение коэффициента качества сварных швов, полученных с помощью закладных нагревателей:

$$K_{ЗН} = k_{спл} \cdot k_{отр} \cdot k_{пнев} = 1 \cdot 0,8 \cdot 1 = 0,8$$

Таким образом, для определения качества используемого сварного шва, по результатам проведенных испытаний необходимо определить величину коэффициента качества для соответствующего вида и сравнить его с оптимальным. Если полученное значение больше либо равно оптимального, то сварной шов можно считать качественным.

#### Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 12176-1–2011 Сварка нагретым инструментом встык.
2. ГОСТ Р ИСО 12176-2–2011 Сварка с закладными нагревателями.
3. Доклад А.Н. Шевченко О проработке проблемных вопросов контроля качества сварных соединений полиэтиленовых труб в рамках деятельности рабочей группы НТС.
4. СП 42-105-99 Контроль качества сварных соединений полиэтиленовых газопроводов.
5. СТО Газпром 2-2.4-083-2006.
6. СП 42-103-2003 Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб и реконструкция изношенных газопроводов.



## ХАРАКТЕР УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА В ОБРАЗЦАХ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, В ТОМ ЧИСЛЕ И СО СВАРНЫМИ ШВАМИ

*Л.В. ДАНИЛОВА<sup>1,2</sup>, В.И. ДАНИЛОВ<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup> Томский государственный университет

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

<sup>3</sup> Томский политехнический университет

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

Металлы лежат в основе человеческой цивилизации: они используются во многих, если не во всех, сферах жизни. Ценятся металлы в основном за то, что могут выдерживать ту или иную нагрузку в течение долгого времени. Наиболее распространенными из металлов являются стали и чугуны, в том числе малоуглеродистые качественные или экономно легированные конструкционные стали, применяющиеся для изготовления большого числа металлоконструкций. Скрепляют элементы этих конструкций зачастую при содействии сварных соединений. Для того что бы верно диагностировать состояние такого оборудования необходимо знать поведение металла во время упругопластического перехода. В конструкционных сталях этот переход зачастую состоит из стадии микропластичности, стадии зуба и площадки текучести, которые в свою очередь соответствуют процессу прорастания через поперечное сечение зародыша полосы Чернова – Людерса (ПЧЛ), а так же её дальнейшему распространению по образцу [1], после чего материал переходит из упруго напряженного в пластически деформированное состояние. Таким образом, исследования процессов движения фронтов ПЧЛ, т.е. поведения металла во время упругопластического перехода, позволяют определить рамки допустимых напряжений и деформации для конструкций из данного материала.

Согласно более ранним исследованиям, в однородных образцах малоуглеродистой стали процесс зарождения ПЧЛ стохастический. Однако, испытания на одноосное растяжение плоских образцов, приводящиеся на машине Walter+Bai AG LFM-125 (Швейцария), показывают, что чаще всего происходит зарождение двух ПЧЛ вблизи обоих захватов нагружающего устройства [2, 3]. Каждый зародыш имеет два подвижных фронта. Один из фронтов обеих полос уходит к захватам и останавливается. Два оставшихся движутся навстречу друг другу с постоянной скоростью. Если один из них останавливается, то скорость второго возрастает в два раза. Для любого момента времени и для любого числа фронтов поддерживается такое соотношение между их скоростями, чтобы скорость расширения пластически деформированной части объекта оставалась постоянной.

Наличие в образце сварного шва оказывает существенное влияние на процесс зарождения ПЧЛ. Оно может определять место зарождения. Например, зарождение ПЧЛ в обезуглероженном металле шва, когда напряжения в зонах термического влияния выше, чем в основном металле [4], становится наиболее вероятным. Вначале в зоне наплавленного металла образуется большое количество мелких деформационных очагов, которые в течение 3 - 8 секунд образуют зародыш ПЧЛ, занимающий все пространство шва, но при этом не имеющий четко выраженных фронтов. Подвижные фронты ПЧЛ окончательно оформляются в зонах термического влияния шва. Дальнейшее распространение фронтов ПЧЛ происходит подобно их распространению в образцах без сварного шва [2, 3].

Если внутренние напряжения в зонах термического влияния ниже, чем в основном металле [4], то реализуется и другой сценарий упругопластического перехода в образце со сварным швом. В этом случае зарождение ПЧЛ происходит вне зоны наплавленного металла, обычно вблизи одного из захватов испытательной машины. Так же как и в образцах без сварного шва один из фронтов зародыша быстро достигает края рабочей области и останавливается, а скорость второго в этот момент скачком увеличивается в два раза. Дальнейшее распространение оставшегося фронта ПЧЛ ничем не отличается от распространения в образцах без сварного шва, до момента достижения им зоны термического влияния сварного соединения. На границе сварного шва фронт останавливается, становясь источником новой



ПЧЛ, прорастающей в наплавленный металл. Причем зарождение этой новой полосы происходит в два раза быстрее, чем при обычных условиях в однородном образце [2]. Затем распространение ПЧЛ происходит исключительно в наплавленном металле, фронт за его пределами остается неподвижным. После того, как наплавленный металл окажется продеформирован, фронт в зоне термического влияния приходит в движение, продолжая своё распространение в основном металле.

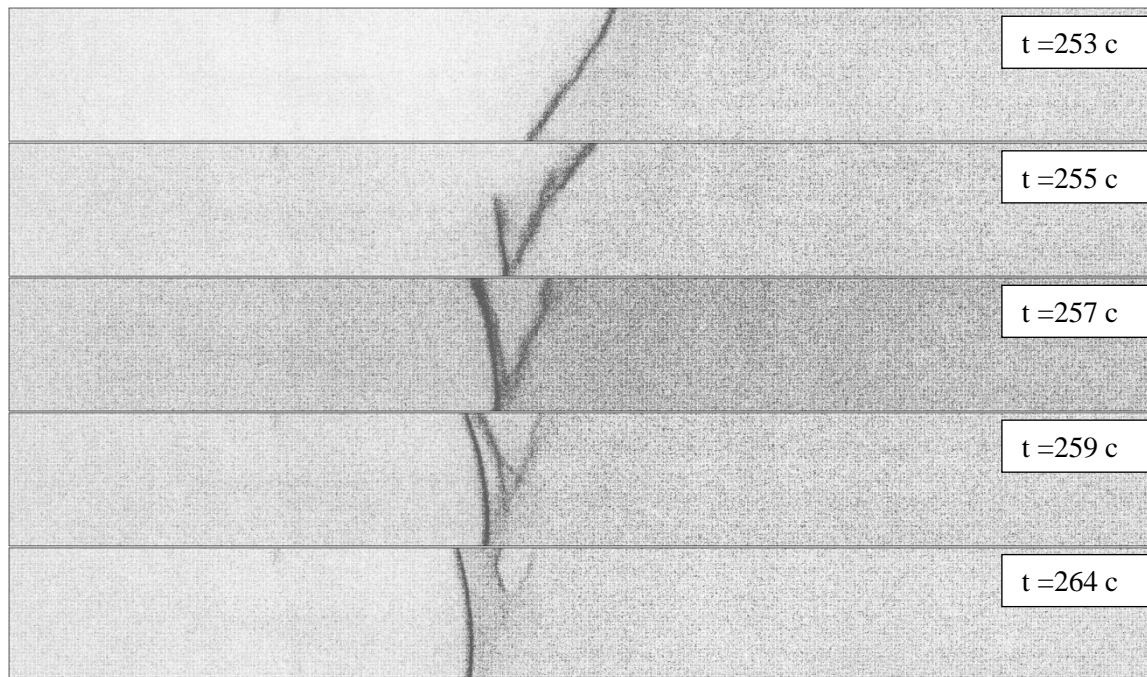


Рисунок 1 - Поведение полос Чернова-Людерса в зонах сварного соединения

Из вышесказанного следует, что зарождение ПЧЛ происходит, как правило, в области с сильной структурно-фазовой неоднородностью. Причем, даже если деформация началась за её пределами при достижении подобной области, к примеру, зоны термического влияния, она немедленно переключится на неё. При этом скорости распространения фронтов ПЧЛ в основном металле и внутри наплавленного металла шва могут значительно отличаться.

#### Список литературы

1. J. Pelleg. Mechanical properties of materials. Springer. Heidelberg, New York, London. 2013.
2. Горбатенко В.В., Данилов В.И., Зуев Л.Б. Неустойчивость пластического течения: Полосы Чернова–Людерса и эффект Портевена – Ле Шателье // Журнал технической физики, 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 372-377.
3. Danilov V.I., Gorbatenko V.V., Zuev L.B. On the kinetics of mobile Chernov–Luders band fronts // AIP Conf. Proc., 2016. Vol. 1783, 020034.
4. Смирнов А.Н., Козлов Э.В., Ожиганов Е.А., Абабков Н.В., Князьков В.Л. Влияние степени деформации сварных соединений углеродистых сталей на структурно-фазовое состояние и поля внутренних напряжений // Сварка и диагностика. 2016. №3. С. 25-28.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РИМ-ИЗДЕЛИЙ

*Е.В.ДЕГТЯРЕВА; О.Ю.ВАУЛИНА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

Актуальность РИМ-технологий обусловлена возможностью получения сложных изделий, не требующих дополнительной механической обработки. Однако, на сегодняшний день все РИМ-изделия имеют остаточную пористость. Чаще всего от пористости страдает твердость изделия. Поэтому для повышения прочностных характеристик изделия из порошковых сталей часто подвергают термической обработке – закалке с последующим отпуском. Целью работы: исследование влияния режимов отпуска на структуру и свойства РИМ-изделий.

**Материалы и методы исследования.** Исследовали три партии образцов, изготовленных методом инъекционного формования из стали 420 (0,2%С и 13% Cr), русским аналогом данной стали является сталь 20Х13. Образцы были подвергнуты различным термическим обработкам. Образцы 1 партии (образец №1) – исходные образцы, без термической обработки (ТО), образцы 2 партии (образец №2) подвергались закалке при 1050 °С с выдержкой в течение 15 минут, охлаждением на воздухе и отпуску при 770 °С с выдержкой в 30 минут, охлаждением на воздухе. Отличие ТО для образцов 3 партии (образец №3) является температура отпуска – 300°С. Металлографические исследования и определение пористости проводили с помощью оптического микроскопа Лабо-Мет. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3.

Пористость образцов измерялась автоматически в программе SIAMS на микроскопе Лабо-Мет. На рисунке 1 мы видим микроструктуры образцов до травления.

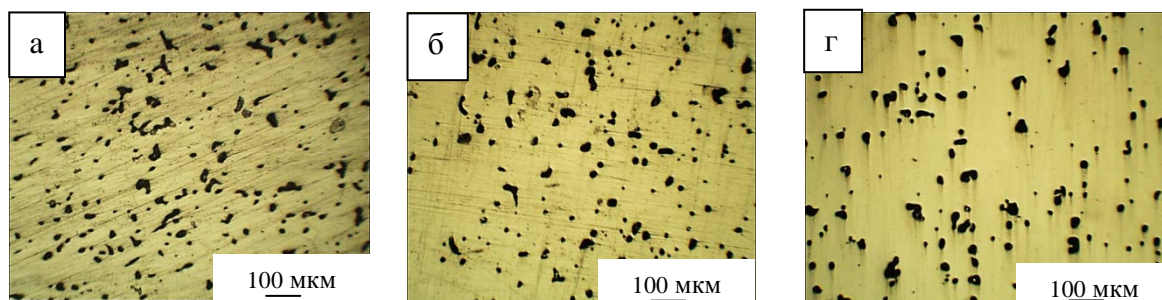


Рисунок 1 – Пористость образцов: а) образец №1, б) образец №2, в) образец №3

По фотографиям можно сказать, что поры имеют различные размеры и формы, присутствуют поры как сферические, так и неправильной формы. Распределение пор по сечению достаточно равномерное. Наибольшее количество пор имеет внешний диаметр в диапазоне от 10 до 25 мкм для всех образцов.

Для металлографического анализа поверхность образцов была протравлена «царской водкой», рисунок 2. Микроструктура исходного, без ТО, образца: ферритные зерна не равноосны, неправильной формы с неровными краями. В сравнении с исходным образцом структура после проведения термической обработки сильно изменилась. Но структуры, полученные для образцов №2 и №3 идентичны. У них одинаковая закалка, но разный отпуск (температура 770°С для образца №2 и 300°С для образца №3). Явной зеренной структуры не наблюдается. На рисунках можно различить две области – светлую матрицу и пластины более темного цвета.

Закалку проводили при температуре 1050°С на воздухе. Для стали 420 это соответствует аустенитно-ферритной области. Следовательно, закалка при данных режимах получается неполной. И в структуре получили низкий бейнит и феррит.

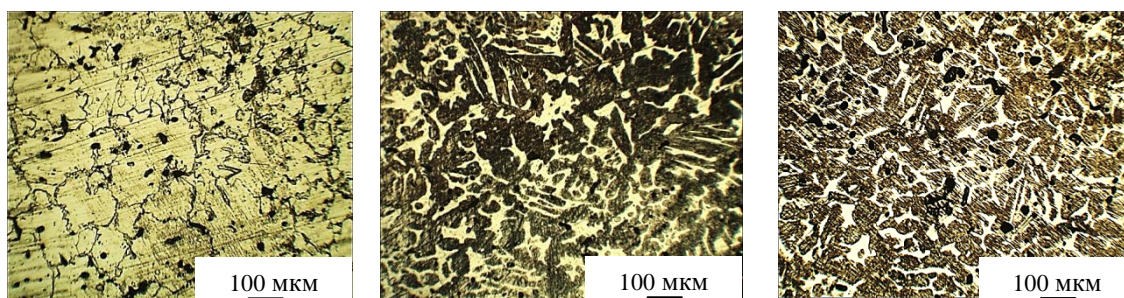


Рисунок 2 – Микроструктура образцов: а) образец №1, б) образец №2, в) образец №3

В сравнении с литой сталью для порошковых сталей все критические точки повышаются. Поэтому проведенный отпуск при температурах 300 и 770<sup>0</sup>С для литой стали являются средним и высоким соответственно. Для порошковой же стали они будут низким (300<sup>0</sup>С) и средним (770<sup>0</sup>С).

На рисунке 3 представлена совмещённая рентгенограмма образцов для трёх образцов. Можно видеть, что пики совмещены и не имеют значительных уширений, следовательно мартенситного превращения не произошло. Были построены экстраполяционные графики и найдены параметры решеток для всех образцов:  $a_1=2,8720 \text{ \AA}$  (без ТО),  $a_2=2,8727 \text{ \AA}$  (отпуск 770<sup>0</sup>С),  $a_3 = 2,8719 \text{ \AA}$  (отпуск 300<sup>0</sup>С).

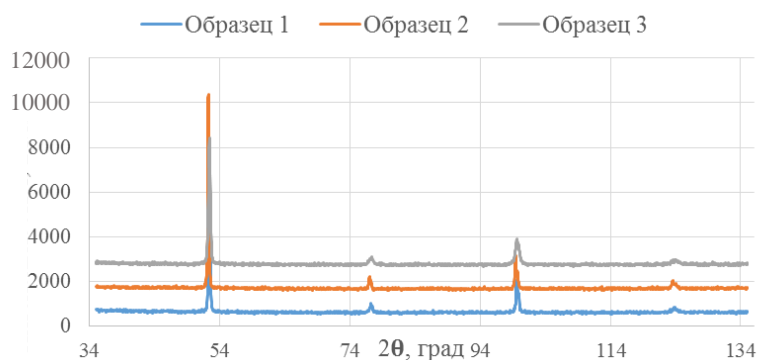


Рисунок 3 - Совмещённая рентгенограмма образцов

Микротвёрдость образцов была измерена на микротвердомере ПМТ-3. Для каждого образца было проведено по пять измерений и посчитано среднее значение. Несмотря на пористость, твёрдость термически необработанного образца очень близка к твёрдости литой стали. Микротвёрдость после закалки и среднего отпуска (образец №3) возрастает в 2 раза. После высокого отпуска, образец №2, твердость возрастает, но на меньшее количество единиц (таблица 1).

Таблица 1 - Микротвердость исследуемых образцов

Образец	ТО	Микротвердость, МПа
1	без ТО	1220±110
2	Закалка + отпуск 770 <sup>0</sup> С	1893±70
3	Закалка + отпуск 300 <sup>0</sup> С	2235±413

**Заключение.** Температура отпуска не значительно влияет на пористость; после ТО по сравнению с исходной структура изменилась – из ферритной стала бейнитно-ферритной; температура отпуска влияет на микротвёрдость (чем выше температура отпуска, тем меньше твёрдость).

## ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАРБОНИТРИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СТАЛИ 09Г2С

*С.Г. ДЕМЧЕНКО<sup>1</sup>, Н.К. ГАЛЬЧЕНКО<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

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

Из обзора литературных данных следует, что в производстве для сварки наиболее востребованным способом является ручная электродуговая сварка покрытыми электродами. Применение в качестве присадочного материала в составе покрытий сварочных электродов композиционных порошков на основе карбонитрида титана предполагает получение сварных швов с повышенным уровнем прочностных характеристик.

**Цель работы:** Исследование закономерностей формирования структуры и свойств металла сварных швов, полученных ручной дуговой сваркой электродами ОЗС-12, содержащих нанодисперсные частицы карбонитрида титана.

### **Объекты и методы исследования.**

В настоящей работе были проведены сравнительные исследования структуры, твердости и ударной вязкости сварных соединений из листовой стали 09Г2С, полученных ручной дуговой сваркой стандартным сварочным электродом марки ОЗС-12 и экспериментальным электродом, выполненным на базе шихты ОЗС-12 с нанодисперсным присадками из композиционного порошка с нанодисперсными частицами карбонитрида титана.

Для модификации структуры сварных швов в работе использовали композиционные порошки, рассчитанные на состав  $(\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}-\text{Fe})$ . Порошки  $(\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}-\text{Fe})$  при соотношении компонентов 1/1 были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в проточном реакторе. Частицы СВС-композиата  $(\text{TiC}_x\text{N}_y - \text{Fe})$  после измельчения в вибромельнице в среде аргона имели размер 1 -3 мкм. Размер частиц карбонитрида титана в железной матрице составлял 80-120 нм.

Электроды экспериментальных составов были изготовлены из стержней диаметром 3 мм из стали СВ-08 по ГОСТ-2246-60 с двухслойными покрытиями, полученными на основе шихты ОЗС-12. В качестве присадочного материала использовали композиционный порошок  $(\text{Fe} - \text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5})$  из расчета получения в электродном покрытии 0,25 масс.%  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ . Дополнительно в состав обмазки электродов вводили 3 масс.%Ni и 0,6 масс.%Mo (коэффициент массы покрытий - 1,0). Сварка листовых проб производилась ручным дуговым способом с помощью сварочного источника ФЭБ-315 «МАГМА. Режимы сварки: ток наплавки - постоянный обратной полярности; величина тока – 130 - 170 А.

Для сварных конструкций, работающих в условиях низких температур, одной из определяющих характеристик сварных швов является ударная вязкость, которая является одним из параметров, характеризующих способность сопротивлению хрупкому разрушению.

### **Заключение**

1. Показано, что V-образная разделка кромок свариваемых пластин из стали 09Г2С (по сравнению с X-образной разделкой) является оптимальной, что подтверждается бездефектной структурой сварных швов, сформированной в процессе сварки, и более стабильными результатами ударной вязкости, полученными при испытаниях в диапазоне температур от 20 до -70 °С.
2. Экспериментально определена оптимальная концентрация карбонитридов титана (0,25масс.%), вводимых в состав экспериментальных сварочных электродов. По сравнению с электродами, содержащими 1,00 и 0.5 масс.%  $\text{TiCN}$ , данный состав электродов обеспечил наименьший разброс значений ударной вязкости металла сварного шва и более высокие показатели ударной вязкости до температуры испытаний при  $T = -40$  °С.

3. Показано, что введение в сварочную ванну 0,25 масс.% карбонитрида титана в покрытие электрода ОЗС-12 привело к уменьшению среднего размера зерна в структуре сварного шва с 13 мкм до 8,5 мкм и повышению ударной вязкости при температуре  $-70^{\circ}\text{C}$  с 17,3 до 22,6 (Дж/см<sup>2</sup>).
4. Комплексное легирование никелем (3 масс.%), молибденом (0,6 масс.%) и карбонитридами титана (0,25 масс.%) оказалось наиболее эффективным с точки зрения повышения дисперсности структурных составляющих и микротвердости сварных швов.

#### Список литературы

1. Задиранов, А. Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов / А. Н. Задиранов, А. М. Кац. - М.: Издательство Российский университет дружбы народов, 2007. - 228с.
2. Трошков, А. С. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / А. С. Трошков // Ползуновский Альманах - 2009. - №2. - С. 72-75
3. Зорин, И. В. Исследование структуры и свойств наплавленного алюминид никеля Ni<sub>3</sub>Al, легированного нанодисперсными карбидами вольфрама / И. В. Зорин, Г. Н. Соколов, В. И. Лысак // ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. -2012. - №2. - С. 21-27
4. Петров, Г. Л. Теория сварочных процессов / Г. Л. Петров, А. С. Тумарев. М.: Высшая школа, 1967. - 252 с
5. Паршин С.Г. MIG – сварка стали с применением наноструктурированных электродных материалов // Сварочное производство. 2011. №10. С.27-31.
6. Паршин С.Г. Повышение производительности WIG – сварки сталей и алюминиевых сплавов при введении ультрадисперсных частиц активирующих флюсов // Сварочное производство. 2012. №3. С.7-11.
7. V. Makarov and S. B. Sapozhkov Use of complex nanopowder (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, Ni, Ti, W) in production of electrodes for manual arc welding // World Applied Sciences Journal 22 (Special Issue on Techniques and Technologies). 2013. P. 87-90.
8. S. V. Makarov and S. B. Sapozhkov Production of electrodes for manual arc welding using nanodisperse materials // World Applied Sciences Journal. 2014. 29 (6). P. 720-723.
9. Makarov S.V., Gnedash E.V., Ostanin V.V Comparative characteristics of standard welding electrodes and welding electrodes with the addition of nanopowders // Life Science Journal. 2014. Volume 11. P. 414-417
10. Линник А.А., Коберник Н.В. Легирование металла шва порошковыми присадками на основе карбида вольфрама при сварке под флюсом // Всероссийская научно-техническая конференция студентов Студенческая научная весна 2013: Машиностроительные технологии.
11. Трошков А.С., Соколов Г.Н., Сычева С.С., Лысак В.И. Структура и свойства низкоуглеродистого металла, наплавленного под керамическим флюсом, содержащим композиционные микрогранулы Ni-нанодисперсный WC // Известия волгоградского государственного технического университета. 2012. №6. С.187-190.
12. Коберник Н.В., Михеев Р.С., Панкратов А.С., Линник А.А. Модифицирование наплавленного металла наноразмерными частицами карбида вольфрама с целью повышения эксплуатационных свойств сварных соединений // Инженерный вестник. 2013. №4. С. 9-12.



## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОУДАРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ СОСТАВОВ $ZrO_2(Y_2O_3)$ И $ZrO_2(MgO)$

*Е.А. ДЕРКАЧ<sup>1,2</sup>, С.П. БУЯКОВА<sup>1,2,3</sup>, С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2,3</sup>*

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

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского Отделения Российской Академии Наук

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

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

**Введение.** Современные темпы развития аэрокосмического машиностроения задают требования к разработке и внедрению новых функциональных материалов, направленных на эффективную работоспособность как в условиях резкой смены температуры, так и при постоянных термических условиях. Особое внимание привлекает циркониевая керамика за счет своих уникальных свойств, таких как аномально низкая теплопроводность  $\lambda=1,7-2,0$  Вт/(м·К) [1] и высокая температура плавления  $t_{пл}=2715^\circ\text{C}$  [1]. В частности, наибольший интерес представляют твердые растворы  $ZrO_2$  с оксидами  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ . Исследования стойкости циркониевых керамик к термическим воздействиям начаты довольно давно [2 – 7], однако до сих пор не определено влияние структурно-фазового состояния на устойчивость к термоударным нагрузкам. В связи с этим целью работы являлось изучение влияния состава циркониевой керамики на структурно-фазовое состояние при термоударных воздействиях.

**Материалы и методики.** Объектами исследования служили образцы керамики составов  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$ . Термоударные нагрузки осуществлялись охлаждением керамики в воду от температуры  $1000^\circ\text{C}$  до  $20^\circ\text{C}$ . Анализ микроструктуры керамик осуществлялся посредством оптической и электронной микроскопии. Исследования фазового состава производились по рентгеновским дифрактограммам в интервале углов дифракции  $25 - 100^\circ$ , полученным при фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$  излучении. По уширению рентгеновских рефлексов проводился расчет размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) [8].

**Результаты и обсуждения.** Данные рентгеноструктурного анализа показали наличие двух высокотемпературных фаз в керамике  $ZrO_2(MgO)$ : тетрагональной  $t\text{-}ZrO_2$  и кубической  $c\text{-}ZrO_2$ . Фазовый состав керамики  $ZrO_2(Y_2O_3)$  представлен только тетрагональной модификацией  $t\text{-}ZrO_2$  диоксида циркония. Установили, что после термических воздействий фазовый состав керамики  $ZrO_2(Y_2O_3)$  сохранялся неизменным вне зависимости от количества испытаний. Рентгенограммы показали наличие пиков только тетрагональной сингонии  $t\text{-}ZrO_2$ . В образцах  $ZrO_2(MgO)$  наблюдалась иная картина: уже после первых нагружений происходило сокращение объема высокотемпературных фаз ( $t\text{-}ZrO_2$  и  $c\text{-}ZrO_2$ ), при этом наблюдалось возрастание доли моноклинной модификации  $m\text{-}ZrO_2$ . Одной из причин такого явления может являться расстабилизация твердого раствора  $ZrO_2\text{-}MgO$ , сопровождающаяся выходом ионов магния  $Mg^{2+}$  в процессе термоударных нагружений.

На основе данных рентгенограмм рассчитаны величины областей когерентного рассеяния для исследуемых керамик и установили, что значения ОКР для образцов  $ZrO_2(Y_2O_3)$  оставались неизменными как до, так и после термических воздействий и составили около 65 нм вне зависимости от числа термонагружений. В керамике  $ZrO_2(MgO)$  наблюдалось уменьшение значений ОКР в процессе термоударных нагружений: величины ОКР до термических испытаний составляли около 45 нм, а уже после нескольких циклов значения составили 25 нм. Такие изменения можно объяснить наличием значительных сжимающих напряжений, возникающих при увеличении объема элементарной ячейки при фазовом переходе из высокотемпературной  $c\text{-}ZrO_2$  модификации в низкотемпературную  $m\text{-}ZrO_2$ .

Взаимодействие растягивающих и сжимающих напряжений, возникающих в процессе нагревания и резкого охлаждения, приводило к формированию блочной фрагментарной структуры у всех исследуемых керамик, однако у каждого состава данный эффект про-

являлся по-разному. На поверхности образцов состава  $ZrO_2(Y_2O_3)$  начиная с третьего термического воздействия происходило формирование блочной структуры, причем с каждым последующим циклом термических испытаний наблюдалась дальнейшая фрагментация уже сформированных блоков, и на девятый цикл средний размер блоков составлял 268 мкм. Формирование фрагментарной структуры в образцах  $ZrO_2(MgO)$  начиналось с первого термического нагружения, однако дальнейшего измельчения блоков не наблюдалось, при этом средний размер фрагментов составил 268 мкм. Несмотря на формирование фрагментарной структуры, все исследуемые образцы сохранили свою целостность в макрообъёме.

**Заключение.** Полученные в ходе исследований результаты свидетельствуют о том, что тип твёрдого раствора в керамике на основе  $ZrO_2$  оказывает существенное влияние на структурно-фазовое состояние. Керамика, стабилизированная твёрдым раствором  $Y_2O_3$ , сохраняла свой фазовый состав, при этом значения ОКР сохранялись неизменными и составили порядка 60 нм, в отличие от твёрдого раствора  $MgO$ , который приводил к расстабилизации состава, и, как следствие, сокращению доли высокотемпературных фаз и ростом объёма низкотемпературной моноклинной сингонии, что приводило к снижению величины областей когерентного рассеяния с 45 до 25 нм. У всех исследуемых керамик наблюдалось формирование фрагментарной структуры, но с определенными различиями: в составе  $ZrO_2(Y_2O_3)$  формирование блоков началось только с третьего цикла термических воздействий и происходило по границе зерна и с каждым последующим циклом наблюдалось образование внутри новых блоков, в то время как в составе  $ZrO_2(MgO)$  кристаллиты дробились за счет фазовых превращений, и образование блоков начиналось и заканчивалось уже после первого термического воздействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № RFMEFI60714X0056).*

#### Список литературы

1. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; под. ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Физические величины. Справочник – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
2. Fargas G., Casellas D., Llanes L., Anglada M. Thermal shock resistance of yttria-stabilized zirconia with Palmqvist indentation cracks // Journal of the European Ceramic Society – 2003. V 23. – P. 107–114.
3. Pia G., Casnedi L., Sanna U. Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions // Ceramics International – 2016. V 42. – P. 5802–5809.
4. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
5. Промахов В.В., Буякова С.П., Кульков С.Н. Структурные и фазовые превращения в керамике на основе  $ZrO_2$  при термических воздействиях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т.8, №4. – С. 11–16.
6. Promakhov V., Buyakova S., Illavszky V., Kulkov S., Gomze L. Thermal expansion of oxide systems on the basis of  $ZrO_2$  // Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2014. – № 3. – P. 81–83.
7. Дятлова Е.М., Баранцева С.Е., Какошко Е.С., Кононович В.М. Особенности синтеза керамики с малым ТКЛР // Стекло и керамика. 2005. №8.С. 10 – 13.
8. Кульков С.Н., Буякова С.П. Современные методы анализа в материаловедении: учебное пособие – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 84 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЕ КАК МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ В СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Д.В. ДОРЖИЕВ<sup>1</sup>, С.Л. БУЯНТУЕВ<sup>1</sup>, А.Б. ХМЕЛЕВ<sup>1</sup>, Ю.Ю. СТЕБЕНКОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Бурятский Государственный Университет, <sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

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

Плазменная модульная технология, по сравнению с традиционными технологиями, использует энергию электродуговой плазмы, что позволяет производить комплексную переработку углей и угольных кеков, рисунок 1. Нагрев кеков производится в потоке высококонцентрированной низкотемпературной плазмы с формированием вращающейся электрической дуги. Таким образом, в поперечном сечении реактора получают полный профиль температур от 2800 до 3500 °С.

В реакторе происходят процессы газификации и активирования угольного кека, а также образуется мелкодисперсная сажа, содержащая углеродные наноматериалы, в газе путем испарения графита в электродуговой плазме и путем закалки в воде высокодисперсных частиц углерода в скруббере электромагнитного плазменного реактора. При изменении энергопотребления от 20 до 40 кВт\*ч выход фуллеренсодержащей сажи варьировался от 50 до 100 г/ч при постоянном расходе угольного кека 20 кг/ч.

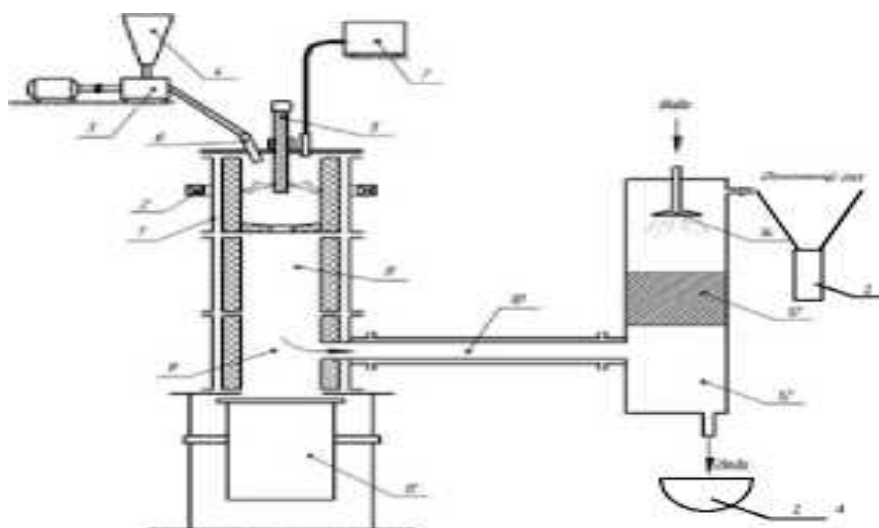


Рисунок 1 - Установка комплексной переработки углей:

1 - реактор; 2 - магнитная катушка; 3 - дозатор; 4 - бункер сырья; 5 - катод; 6 - эжектор; 7 - парогенератор; 8 - камера муфеля; 9 - камера разделения; 10 - труба вывода газа; 11 - сборник; 12 - скруббер; 13 - фильтр; 14 - сборник УНМ скруббера; 15 – циклон

У цемента, затворенного водой с УНМ, полученной в электроразрядной установке, при различной концентрации в меньшей степени происходит удлинение сроков схватывания (начало схватывания – до 3%, конец схватывания – до 10%). Подвижность цемента и его сохраняемость во времени также возрастают.

Частицы добавки, полученной в плазменной установке, воздействуют на цементную систему при малых дозировках в сравнении с добавкой, полученной в электроразрядной установке, что связано, на наш взгляд, с большей активностью частиц из-за различия фазового состава и структуры.

Введение УНМ, полученных как в плазменной, так и в электроразрядной установке, приводит к изменению прочности цемента (рис. 2). Кроме того, для модификации цемента



использовался экстракт из суспензии. Экстракция проводилась для определения наличия фуллеренов в суспензии из угольного кека. Для различных видов добавок эффект увеличения прочности варьируется в зависимости от их количества.

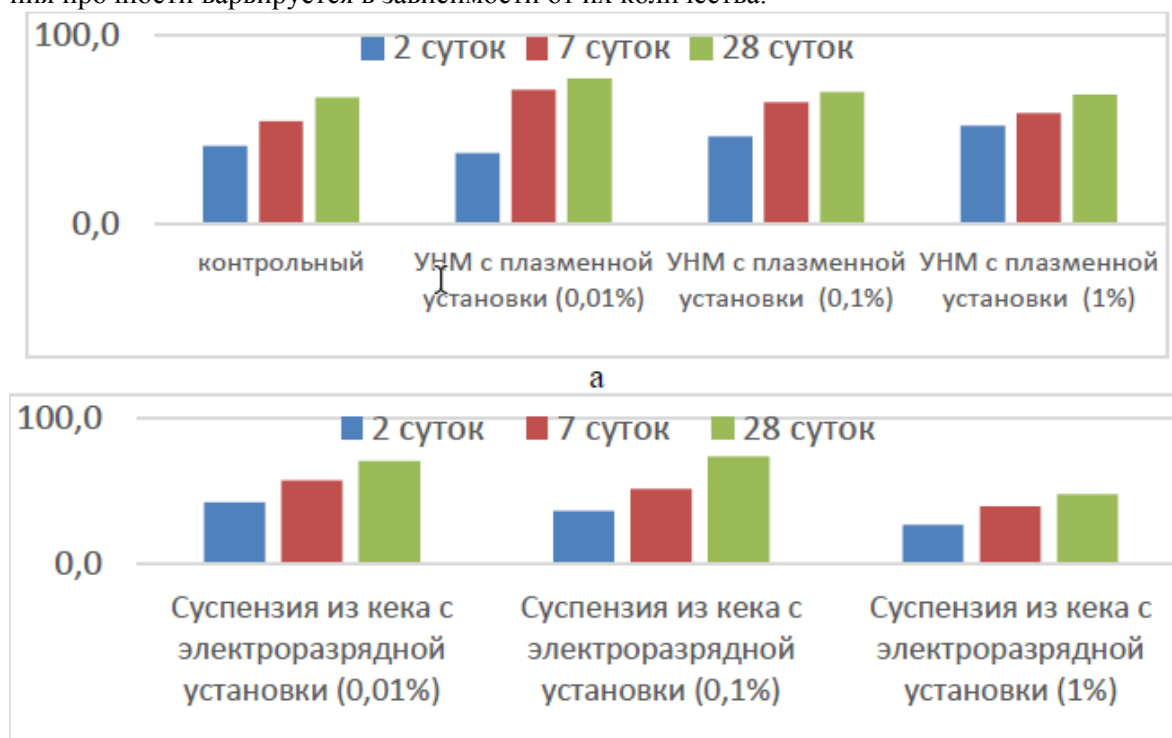


Рисунок 2- Физико-механические характеристики: а) ПЦ с УНМ, полученные в плазменной установке; б) ПЦ с УНМ, полученные в электроразрядной установке

Таким образом, результаты физико-механических испытаний цемента с экстракцией суспензии из угольного кека с электроразрядной установки показали значительное увеличение прочности (на 37% от контрольного образца), однако процесс ее получения является трудоемким и затратным.

При использовании УНМ, полученных в плазменной установке, эффект увеличения прочности и изменения структуры цементного камня проявляется при малых дозировках добавки, чем при использовании УНМ, полученных в электроразрядной установке, что будет в меньшей степени влиять на изменение стоимости конечного продукта.

#### Список литературы

1. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной обработки угля // Вестник ВСГУТУ. – 2013. – С. 21–25.
2. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения водоугольных суспензий электроразрядными способами // Вестник ВСГУТУ. – 2014. – С. 72–75.
3. Буянтуев С.Л., Урханова Л.А., Хмелев А.Б., Лхасаранов С.А., Кондратенко А.С. Переработка золошлаковых отходов электродуговой плазмой для получения композиционных строительных материалов // Вестник ВСГУТУ. – №4. – 2016. – С. 19–26.
4. Буянтуев С.Л., Урханова Л.А., Хмелев А.Б., Лхасаранов С.А., Кондратенко А.С., Волокитин О.Г. К вопросу об использовании углеродных наноматериалов, полученных плазмохимическим методом, в качестве модифицирующих добавок в композиты // Вестник ВСГУТУ. – №6. – 2016. – С. 19–26.

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

*А.С. ДУБРОВСКАЯ<sup>1</sup>, Г.П. ГРАБОВЕЦКАЯ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

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

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

Однако сформированное методами ИПД ультрамелкозернистое состояние в металлических материалах характеризуется наличием высоких плотностей решеточных и зерно-границных дислокаций, упругих искажений решетки и дальнodelствующих полей напряжений и вследствие этого является неравновесным. Это обуславливает большой интерес к исследованиям, направленным на разработку способов стабилизации ультрамелкозернистого состояния. Одним из перспективных способов повышения стабильности ультрамелкозернистого состояния и механических свойств металлических материалов является формирование в них внутренней структуры, сочетающей несколько структурных элементов (или фаз) разной дисперсности (композита [3]). Такая ультрамелкозернистая структура, как показано в [4] может быть сформирована методами ИПД в гетерофазных сплавах. В этой связи актуальными являются исследования закономерностей развития в сплавах с ультрамелкозернистой гетерофазной структурой процесса рекристаллизации. Целью данной работы является экспериментальное исследование термостабильности ультрамелкозернистой структуры сплава Zr-1Nb.

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

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

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

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

### **Результаты и их обсуждение**

Типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплава Zr-1Nb в ультрамелкозернистом состоянии представлено на рисунке 1 (а). На электронограммах такой структуры (рисунок 1, а), снятых с площади 1,4 мкм<sup>2</sup>, наблюдаются дифракционные кольца, образованные рефlekсами от отдельных кристаллитов. При этом почти все рефlekсы имеют азимутальное размытие. Такой вид электронограмм является типичным для ультрамелкозернистых металлических материалов, полученных методом ИПД, и свидетельствует о значительном количестве элементов в единице объема, наличии большеугловых разориентировок между ними и присутствии упругих напряжений в отдельных элементах

[1, 2]. Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры исследуемого сплава Zr-1Nb, определенный по темнопольному изображению составляет  $0,3 \pm 0,1$  мкм. Объемная доля частиц вторичных фаз в ультрамелкозернистой структуре не превышает  $\sim 0,5$  об. %.

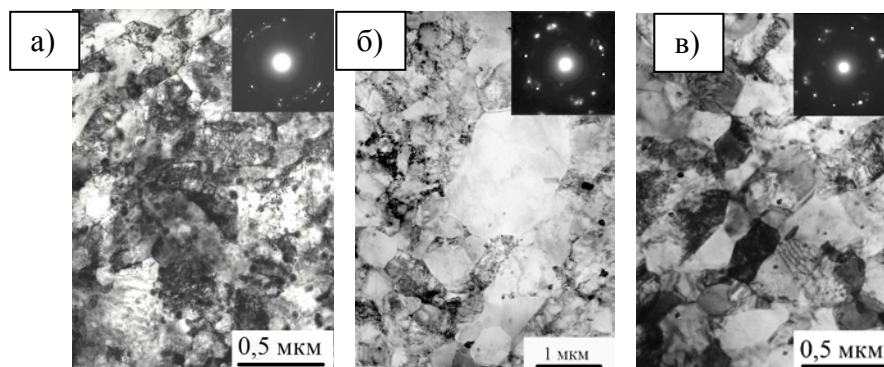


Рисунок 1 - Электронно-микроскопическое изображение и картины микродифракции структуры ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb а) состоянии после ИПД; б) после отжига при температуре 723 К, 1 час; в) после отжига при температуре 673 К, 12 часов

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры сплава Zr-1Nb после часовых отжигов интервале температур 573-873 К проведенные в работе показали, что ультрамелкозернистая структура сплава стабильна до температуры 723 К (рисунок 2, кривая 1). Однако в процессе часового отжига при температурах 573 и 673 К наблюдается отпуск дефектной ультрамелкозернистой структуры: в объеме зерен уменьшается плотность дислокаций, а у границ зерен появляется полосчатый контраст. Более длительные (до 12 часов) отжиги при температуре 673 К также не приводят к росту элементов ультрамелкозернистой структуры (рисунок 1, б). Отпуск дефектной ультрамелкозернистой структуры незначительно влияет на микротвердость (рисунок 2, кривая 2), что свидетельствует о стабильности механических свойств сплава после указанных отжигов.

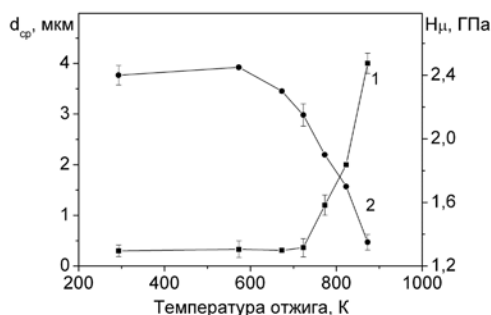


Рисунок 2. - Зависимость среднего размера элементов структуры сплава Zr-1Nb (кривая 1) и величины микротвердости (кривая 2) от температуры отжига.

После часового отжига при температуре 723 К в структуре сплава появляются отдельные рекристаллизованные зерна с размерами 1-2 мкм (рис. 1, в). Плотность таких зерен мала, поэтому средний размер зерен в сплаве, определенный по темнопольному изображению, увеличивается незначительно. Однако величина микротвердости заметно уменьшается, а разброс ее значений возрастает. После отжига при температуре 773 К, 1 час рост зерен наблюдается во всем объеме сплава. При этом средний размер зерен не превышает 1,2 мкм.

Отжиг при температуре 873 К, 1 час приводит к полной рекристаллизации структуры и росту зерен до 3–4 мкм. рекристаллизация и рост зерен во всем объеме приводит к снижению величины микротвердости до уровня, соответствующего исходному, до ИПД, состоянию сплава (рис. 2, кривая 2).

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

#### **Список литературы**

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

### **ЧИСЛЕННОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОСТРАНСТВЕННО-АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*А.Н. АНОШКИН, П.В. ПИСАРЕВ, Д.А. ЕРМАКОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Россия, г. Пермь, Комсомольский пр., 29  
E-mail: den032895@yandex.ru

В настоящее время все больше внимания уделяется пространственно-армированным композиционным материалам (ПАКМ). Данные материалы отличаются от традиционных слоистых ламинатов тем, что в них реализовано армирование в третьем направлении. В слоистых композиционных материалах слои соединяются между собой с помощью связующего. В ПАКМ создаются дополнительные связи между слоями за счет введения армирования в направлениях, отличных от плоскости армирования слоев. Использование такого способа изготовления повышает возможности композиционных материалов в сопротивлении на сдвиг и отрыву.

При проектировании конструкций из ПАКМ, возникает необходимость в разработке методик прогнозирования физико-механических свойств рассматриваемых материалов. Существующие на сегодняшний день экспериментальные методики позволяют с достаточной точностью определить только шесть упругих технических постоянных: модули упругости  $E_1$ ,  $E_2$ , коэффициент Пуассона  $\mu_{12}$ , модуль сдвига в плоскости  $G_{12}$  и межслойные модули сдвига  $G_{13}$  и  $G_{23}$  [1]. В связи с этим, разработка методики численного прогнозирования

упругих характеристик пространственно-армированных композиционных материалов, является актуальной задачей.

Для проведения вычислительных экспериментов были построены геометрические модели представительного объема, учитывающие схему плетения структуры, объемной доли связующего и армирующих нитей, а так же геометрической формой армирующих нитей ПАКМ. На рисунке 1 представлен общий вид геометрической модели построенной в специализированном программном комплексе TEXGEN.

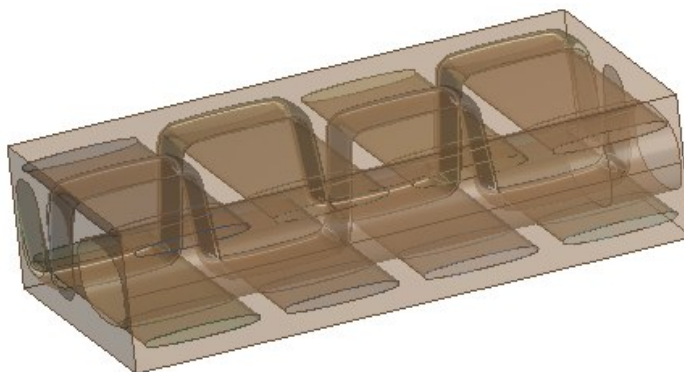


Рисунок 1 – Общий вид геометрической модели представительного объема пространственно-армированного композиционного материала

Численное решение данной задачи осуществлялось методом конечных элементов (МКЭ) в пакете ANSYS Workbench с использованием высокопроизводительного вычислительного комплекса. Для выбранного представительного объема решались краевые задачи теории упругости неоднородного анизотропного тела для шести вариантах граничных условий, соответствующих одноосному деформированию вдоль каждой из трех осей декартовой системы координат и чистому сдвигу в трех координатных плоскостях. В результате решения задач были получены неоднородные поля напряжений и деформаций в представительном объеме (микроструктурные напряжения и деформации), неоднородность при этом была обусловлена трехмерной структурой материала. Усреднив полученные микроструктурные напряжения по исследуемому представительному объему материала, были получены макроскопические напряжения и деформации, из сопоставления которых и решения трех независимых систем линейных уравнений были найдены эффективные упругие характеристики ПАКМ.

Таким образом, разработана методика численного прогнозирования упругих характеристик пространственно-армированного композиционного материала на базе параметрической численной модели, учитывающей схему плетения структуры, объемной доли связующего и армирующих нитей, а так же геометрической формой армирующих нитей ПАКМ.

#### **Список литературы**

1. Победря Б.Е. Механика композиционных материалов / Б.Е. Победря. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 336 с.

## МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА СМЕСИ ПОРОШКОВ $\text{Al-ZrW}_2\text{O}_8$ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Д.Ю. ЗЕЛЕНЦОВ<sup>1</sup>, В.С. ШАДРИН<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

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

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

E-mail: phantomable747@yandex.ru

Введение частиц  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , обладающего изотропным отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) ( $\alpha = -9,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) [1], в алюминиевую матрицу позволит реализовать не только механизм дисперсного упрочнения, но и усилить упрочняющий эффект за счет формирования внутренних сжимающих напряжений, вызванных разностью КТР исходных компонентов.

Однако, так как вольфрамат циркония находится в метастабильном состоянии, и при нагревании происходит его разложение на составляющие оксиды  $\text{WO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  [2], механическая активация (МА) может существенно ускорить данный эффект и привести к фазовым изменениям.

Поэтому целью настоящей работы является исследование свойств порошковых смесей  $\text{Al-ZrW}_2\text{O}_8$  после интенсивной механической активации различной длительности.

Исходными компонентами порошковых смесей  $\text{Al-ZrW}_2\text{O}_8$  являются порошок технически чистого алюминия АСД-6 и порошок вольфрамата циркония, полученный гидро-термальным методом [3]. Механическая активация проводилась на планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 сек., 1 мин. и 5 мин. с частотой вращения 1820 об./мин.

Порошок алюминия представлен сферическими частицами, средний размер которых составляет 3 мкм. Частицы  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  имеют стержневидную форму и агломерированы. Поперечный размер частиц составляет до 0,6 мкм и длина до 20 мкм, что хорошо согласуется с [3,4].

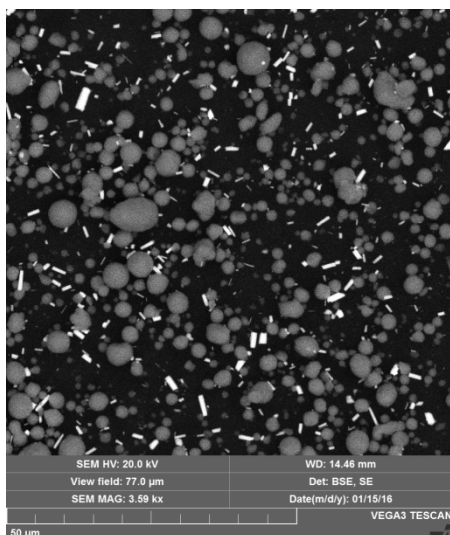


Рисунок 1 - Порошковая смесь после 1 минуты  
МА

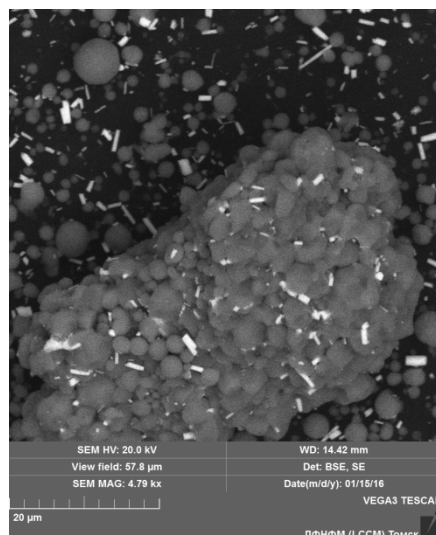


Рисунок 2 - Порошковая смесь после 5 минут  
МА

На рисунках 1 и 2 представлены изображения порошковых смесей после механической активации. После 1 минуты механической активации распределение частиц  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  в смеси с алюминием гомогенное, рисунок 1. Увеличение длительности механической активации до 5 минут приводит образованию агломератов, рисунок 2. Несмотря на это, после



агломерации порошка алюминия распределение частиц  $ZrW_2O_8$  остается равномерным. При этом длина стержневидных частиц уменьшается, а их поперечный размер не меняется.

Дифракционные картины, полученные после механической обработки смесей, показали, что исходный фазовый состав сохраняется, т.е. реакций между компонентами порошковой смеси не происходит, рисунок 3.

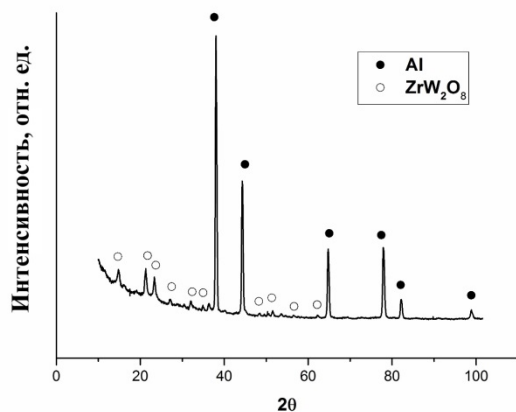


Рисунок 3 - Рентгенограмма порошковой смеси после 1 мин. МА

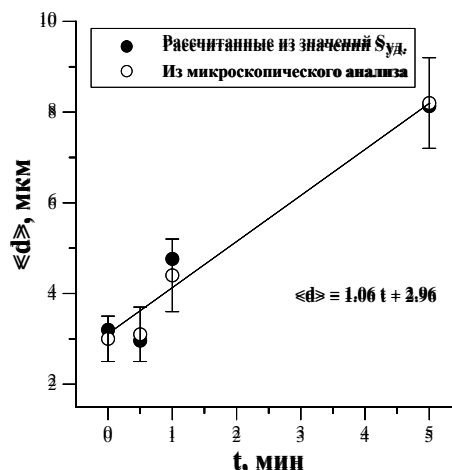


Рисунок 4 - Зависимость среднего размера частиц алюминия от времени МА

Исходное значение удельной поверхности составляло  $2.8 \text{ м}^2/\text{г}$ , после 5 минут МА значение  $S_{уд}$  уменьшилось до  $0.62 \text{ м}^2/\text{г}$ , что свидетельствует о значительной агломерации смеси. Анализ насыпной плотности порошковой смеси показал увеличение значений после 30 секунд МА, и при 5 минутах оно составило  $1,2 \text{ г}/\text{см}^3$ . Значения размеров частиц алюминия рассчитанные из значений  $S_{уд}$  совпадают со значениями, полученными из анализа изображений, рисунок 4.

Таким образом в работе показано, что при механической активации длительностью 1 минуту, достигается равномерное распределение частиц вольфрамата циркония в порошке алюминия, а дальнейшее увеличение продолжительности механической активации способствует агломерации частиц алюминия. Метастабильное состояние  $ZrW_2O_8$  сохраняется и не происходит его распада на составляющие оксиды  $ZrO_2$  и  $WO_3$ . Было определено, что увеличение продолжительности механической активации приводит к уменьшению значений удельной поверхности и повышению насыпной плотности. Размеры частиц алюминия, рассчитанные из значений удельной поверхности совпадают с размерами частиц, полученными из анализа РЭМ изображений, что свидетельствует о достоверности полученных значений.

#### Список литературы

1. Evans J. S. O. Negative thermal expansion materials. The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans., 1999, p. 3317 – 3326.
2. Wu G., Zhou C., Zhang Q., Pei R. Decomposition of  $ZrW_2O_8$  in Al matrix and the influence of heat treatment on  $ZrW_2O_8/\text{Al-Si}$  thermal expansion, Scripta Materialia, 2015, v 96, p. 29-32.
3. Dedova E.S., Shadrin V.S., Gubanov A.I., Kulkov S.N. The Preparation and Structural Features of Zirconium Tungstate Possessing Abnormal Thermal Properties, Inorganic Materials: Applied Research, 2014, v. 5, No. 5, p. 471–475.
4. Kulkov S.N., Dedova E.S., Pedraza F. Erdelyi J. The Influence of Temperature on the Properties of  $ZrW_2O_8$ , Epitoanyag - JSBCM, 2014, v.66, No. 2, p. 35-37.

# СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ В УСТРОЙСТВАХ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

*Я.Ю. ЗУБАРЕВ<sup>1</sup>, А.В. НАЗАРЕНКО<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики

<sup>2</sup>Лаборатория механики активных материалов, Южный научный центр РАН

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

В последние годы наблюдается стремительный рост мировой аэрокосмической индустрии, выдвинувшей жесткие требования к используемым высокопрочным функциональным материалам в плане стабилизации их параметров и расширения диапазона рабочих температур. Последнее связано с необходимостью контроля состояния теплонагруженных конструкций, прежде всего, двигательных установок, в которых реализуются температуры выше (1500÷2000)К. Одними из кандидатов на роль высокотемпературных материалов могут служить соединения и твердые растворы на основе пирониобата кальция, имеющего экстремально высокую температуру Кюри ( $T_K=2100\text{K}$ ).

В данной работе рассматриваются соединения со слоистой перовскитоподобной структурой бинарной системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0.25 \leq x \leq 1.00$ ). Образцы синтезированы методом твердофазной реакции и спечены по обычной керамической технологии. Изучение микроструктуры полученных керамик проводилось на сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700.

Как можно увидеть из рисунка 1, зеренный ландшафт характерен для слоистых соединений с игольчатым типом структуры. По мере увеличения  $x$  размеры зерен уменьшаются, а плотность их упаковки повышается, стимулируя упрочнение керамик.

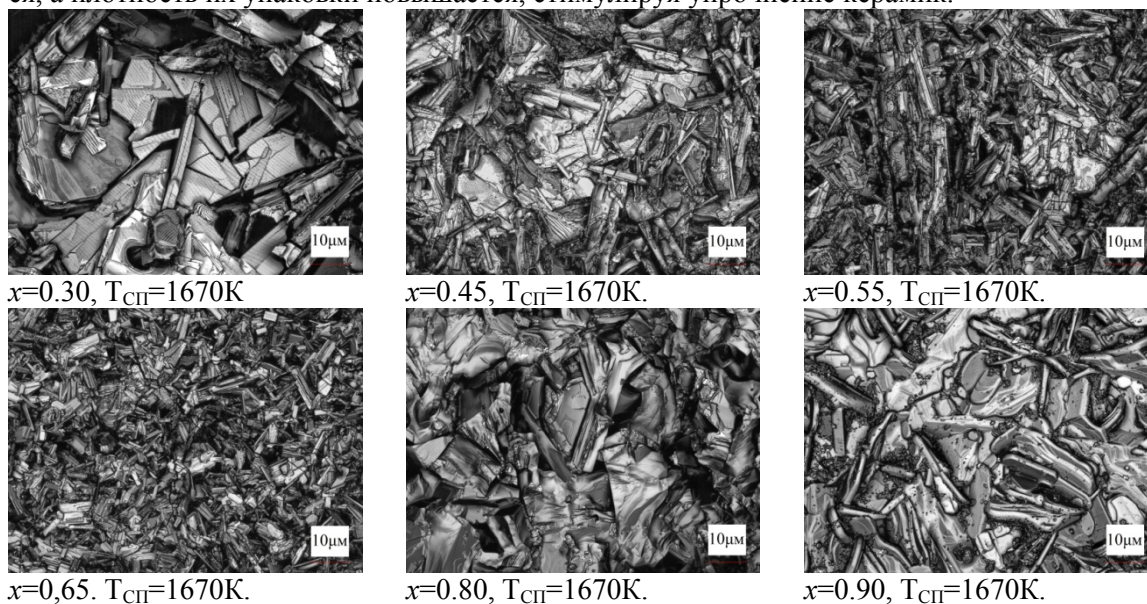


Рисунок 1 - Эволюция микроструктуры исследованных керамик в области слоистых перовскитоподобных структур (x3000)

Термочастотные исследования относительной диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , проведены с помощью прецизионного LRC-метра Agilent E4980A в интервалах температур (300-1000)К и частот 25Гц-1МГц. На рисунках 2-3 представлена эволюция зависимостей  $\varepsilon/\varepsilon_0(x, T, f)$  – частота переменного электрического поля). Анализ рисунков показал, что выделяется группа композиций с  $0.70 \leq x \leq 1.00$ , характеризующихся стабильным термочастотным поведением в достаточно широкой области температур и частот. Ограниченность технических возможностей эксперимента на данном этапе и повышенная электропроводность керамик при высоких температурах не позволили надежно установить их  $T_K$ . Однако, пред-



варительные рентгенографические исследования подтвердили существование низкосимметричных фаз выше 1500К, что дает основание считать исследованные среды перспективными для высокотемпературной техники.

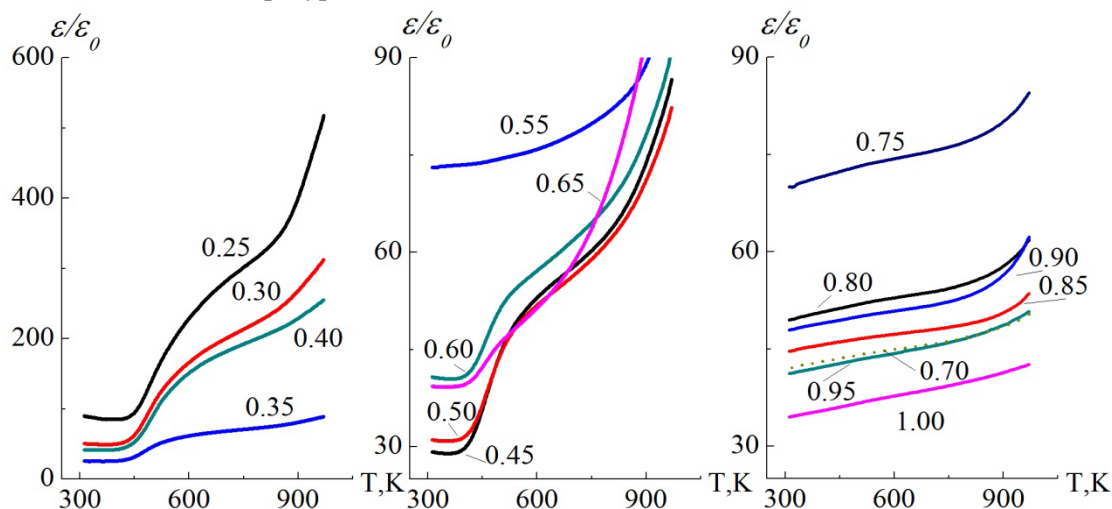


Рисунок 2 - Зависимости относительной диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 1МГц при разных концентрациях  $x$

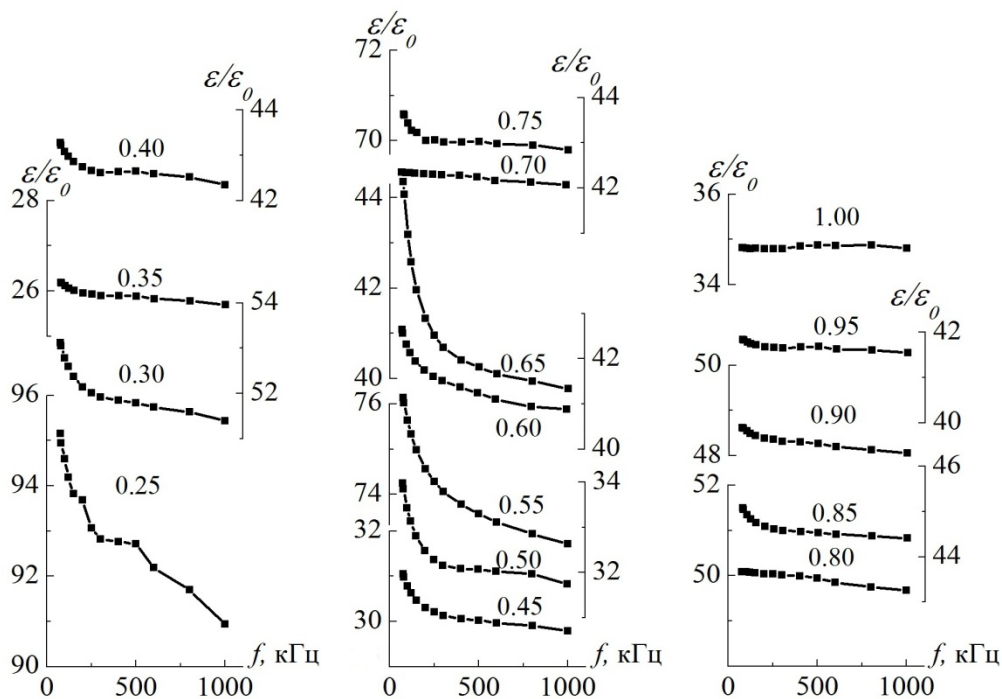


Рисунок 3 - Зависимости относительной диэлектрической проницаемости от частоты переменного электрического поля (комнатная температура) при разных концентрациях  $x$

Авторы выражают благодарность к.х.н. - Разумовской О.Н. - за изготовление образцов и д.ф.-м.н., проф. - Резниченко Л.А. - за научное руководство работой.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.6371.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования ЦКП НИИ физики ЮФУ.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТРУБЫ ПАРОПРОВОДА

*А.Ю. ИВАСЕНКО, О.Ю. ВАУЛИНА*

Томский политехнический университет

Институт физики высоких технологий

Е-mail: [anatoliyivasenko@mail.ru](mailto:anatoliyivasenko@mail.ru)

Паропровод – это трубопровод, с помощью которого транспортируется водяной пар. Для производства труб паропроводов используют сталь, соединяют участки с помощью сварки. Для снятия напряжения в трубах при температурных удлинениях применяют компенсаторы теплопроводов или естественную компенсацию, которая достигается с помощью изгибов труб. Для сокращения потерь теплоты транспортируемого пара, делают теплоизоляцию паропровода. В большинстве случаев, на промышленных объектах делают надземную прокладку паропровода, она требует меньше финансовых затрат, чем подземная и позволяет постоянно, визуально наблюдать за техническим состоянием паропровода [1].

На прямом участке разрыв трубы представляет собой сквозную трещину, расположенную под углом к образующей трубы (рисунок 1а). Протяженность трещины 75 мм. На компенсаторе поврежденный участок трубы в виде разветвленной трещины размерами 300х250 мм (рисунок 1б). При визуальном осмотре на наружной поверхности труб сохранилась антикоррозионная защитная грунтовка красно-коричневого цвета, коррозионное состояние металла удовлетворительное. Продукты коррозии металла практически отсутствуют.



а



б

Рисунок 1 – Разрушенные участки паропровода: а - прямой участок около неподвижной опоры; б - разрыв трубы на спинке компенсатора

После вырезки поврежденных участков труб была осмотрена внутренняя поверхность паропровода и измерена толщина стенки труб. На внутренней поверхности труб отложения темно-бурого цвета толщиной до 1 мм, коррозионных язв не выявлено. Толщина стенки труб соответствует проектной 4,5 мм. Коррозионное состояние металла трубы – удовлетворительное. Осмотрев наружные и внутренние стенки трубы можем сделать вывод, что коррозия не является причиной разрушения.

Был проведен рентгенофлуоресцентный анализ исследуемого образца стали. Анализ проводили с помощью переносного анализатора металлов Niton XL3t. Результаты анализа представлены в таблице 1. Измерение проводилось в двух разных точках исследуемого образца и сравнив полученные результаты с ГОСТом можно говорить, что мы имеем дело со сталью 20.

Так же был проведен металлографический анализ, с целью выявления структуры. На рисунке 2 представлена полученная структура, по ней мы можем видеть, что структура трубы паропровода не претерпела никаких изменений и не имеет дефектов.

Таблица 1 - Химический состав материала вырезки из трубы паропровода

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

Наименование материала	Содержание элементов, %			
	C	Si	Mn	Cr
№ 1	0,20	0,27	0,45	0,065
№ 2	0,21	0,29	0,48	0,110
Требование ГОСТ для стали 20	0,17-0,24	0,17-0,37	0,35-0,65	≤0,25

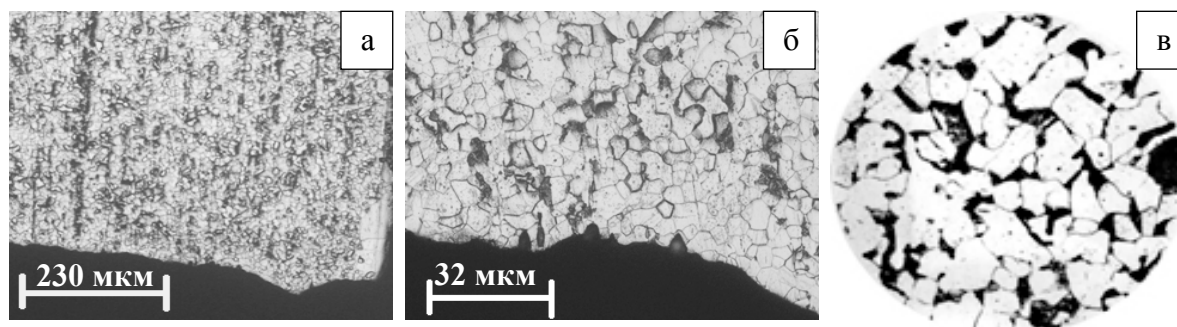


Рисунок 2 – Микроструктура стали 20: а) при небольшом увеличении, б) при большом увеличении, в) структура из атласа структур [2]

Структура паропровода соответствует стали 20, то есть мы имеем ферритно-перлитную структуру. В данной стали содержание углерода около 2%, следовательно, перлита (темных зерен) в получившейся структуре крайне мало, что мы и видим на данном изображении. Также видно, что по берегам трещины не было обнаружено никаких следов деформации – зерна имеют достаточно правильную форму, без искажений. Следовательно, предположение о деформации трубы вследствие развития пластической деформации можно исключить.

В работе было проведено измерение микротвердости – 2165 МПа, что соответствует табличным значениям твердости стали 20 (1010 - 2070 МПа в зависимости от обработки).

В заключении можно сказать, что причина разрушения является гидроудар, т.е. нарушение правила запуска паропровода со стороны персонала. Для исключения подобных аварий в будущем и на других производствах, нужно усилить контроль за соблюдением норм производственной деятельности и проведением инструктажа рабочего персонала.

#### **Список литературы**

1. Основные сведения о паропроводе: [Электронный ресурс]: URL: <http://engineeringsystems.ru/p/paroprovod.php> (обращение к материалу 12.10.2016)
2. Большаков В. И., Сухомлин Г. Д., Лаухин Д. В. Атлас структур металлов и сплавов. -Днепропетровск: ГВУЗ «ПГАСА», 2010. 174 с.: с ил.

## ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И КИНЕТИКИ ПОЛОС ЧЕРНОВА–ЛЮДЕРСА В НИКИЛИДЕ ТИТАНА

*К.В. ИОХИМ<sup>1</sup>, В.И. ДАНИЛОВ<sup>2,3</sup>, Л.Р. АХМЕТШИН<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Томский государственный университет

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

<sup>3</sup>Томский политехнический университет

E-mail: [super-girl\\_1996.20@mail.ru](mailto:super-girl_1996.20@mail.ru)

Известно, что в материалах с острым пределом текучести, где диаграмма нагружения содержит зуб и площадку текучести, упругопластический переход происходит путем формирования и распространения полос Чернова – Людерса [1]. Экспериментально исследованы кинетика и морфология подвижных фронтов этих полос в малоуглеродистой стали. Установлено, что в плоских образцах скорости фронтов зависят от скорости нагружения и числа активных полос. Показано, что фронт имеет сложное строение и не может рассматриваться как одномерная граница между деформированной и недеформированной частями объекта [2]. С другой стороны, особенность деформационной кривой типа зуба и площадки текучести может быть обусловлена не дислокационными процессами, а деформационным фазовым превращением. Вопрос, насколько установленные на малоуглеродистых сталях закономерности будут справедливы в этом случае, пока не имеет ответа, поэтому целью данной работы является исследование характера распространения фронтов локализованной деформации в плоских образцах материала с деформацией фазового превращения.

Исследования проводились на никелиде титана марки ТН – 1 состава 55,76 мас. % Ni + 44,24 мас. % Ti. Образцы типа двойная лопатка с размерами рабочей части 40×6×1 мм.

Подготовленные образцы отжигались в течение 1 часа в соляной ванне при 450<sup>0</sup>С и охлаждались в воде. После такой термической обработки никелид титана данного состава имел следующие характеристики:

- температура перехода из кубической В2 фазы в ромбоэдрическую R фазу  $T_R = +31^0\text{C}$ ,
- температура начала мартенситного перехода ромбоэдрической фазы R в моноклинную фазу В19'  $M_S = -13^0\text{C}$ .
- температура конца мартенситного перехода ромбоэдрической фазы R в моноклинную фазу В19'  $M_f = -54^0\text{C}$ .
- температура начала обратного превращения моноклинной фазы В19' в кубическую фазы В2  $A_S = +10^0\text{C}$ .
- температура конца обратного превращения моноклинной фазы В19' в кубическую фазы В2  $A_f = +24^0\text{C}$ .

Таким образом, при комнатной температуре образцы были в фазе R и могли претерпевать деформационный фазовый переход  $R \rightarrow \text{В19}'$ . Обратное превращение  $\text{В19}' \rightarrow \text{В2}$  при разгрузке без охлаждения не реализуется.

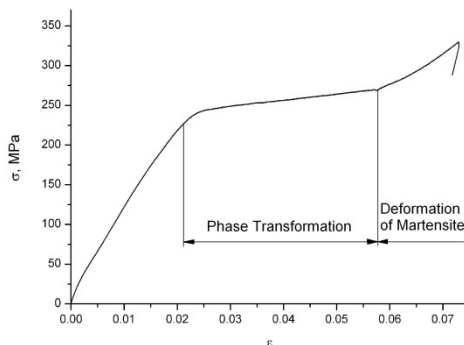


Рисунок 1 - Деформационная кривая образца NiTi

На кривых нагружения (рисунок 1) таких образцов никелида, полученных при испытаниях на одноосное нагружение на универсальной испытательной машине Walter+Bay

AG LFM-125 при комнатной температуре со скоростью 0.2 мм/мин., всегда наблюдается участок подобный площадке текучести в малоуглеродистой стали. Основное отличие в том, что на этом участке происходит заметное упрочнение. Так же, в отличие от диаграммы нагружения малоуглеродистой стали, здесь отсутствует зуб текучести.

Анализ локализации деформации методом цифровой статистической спекл-фотографии оказался невозможен, потому что степень локализации деформации на фронте фазового превращения не достаточна по сравнению со степенью локализацией на фронте полос Чернова – Людерса в малоуглеродистой стали. Поэтому была использована обработка методом цифровой корреляции изображений (DIC) [3], который хотя и уступает по пространственному разрешению, но позволяет выявить область со значительно меньшей степенью локализации. Таким образом, удалось установить, что деформационное фазовое превращение в поликристаллическом никелиде титана действительно реализуется путем движения макроскопических подвижных фронтов (рисунок 2). (Псевдоцвета на рисунках отражают величину деформации в соответствующих областях. Чем ярче цвет, тем больше локальное удлинение в данной области).

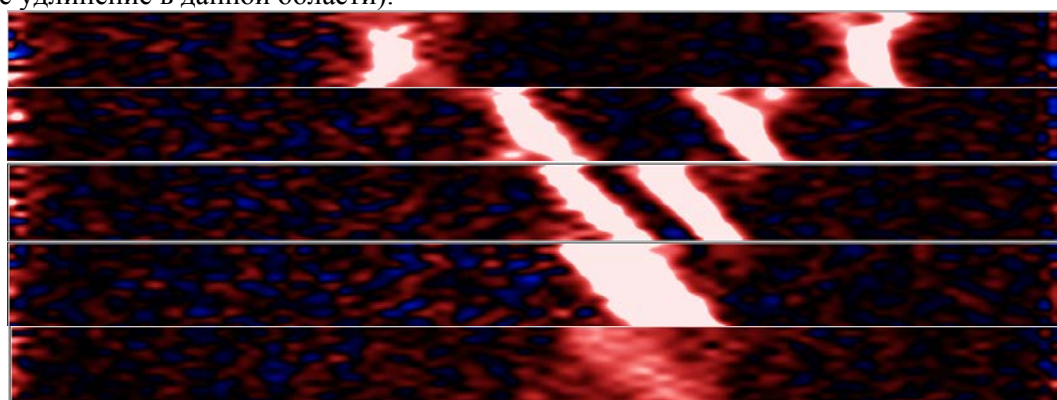


Рисунок 2 – Последовательные положения фронтов превращения. Сверху вниз для моментов времени 251 с, 355 с, 398 с, 413 с, 437 с.

Во всех исследованных случаях зарождалось две полосы превращения на противоположных концах рабочей части образца. Подвижные фронты полос двигались навстречу друг к другу и аннигилировали. Средняя скорость движения обоих фронтов была одинакова и составила  $V=0.044$  мм/с, что совпадает по порядку величин со скоростями фронтов полос Чернова - Людерса в малоуглеродистой стали.

Проведенные в данной работе исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. В никелиде титана деформационное фазовое превращение происходит подобно распространению полос Чернова – Людерса в сталях, только степень локализации деформации на фронтах значительно меньше.
2. Как и в плоских образцах сталей в никелиде титана зарождаются две области превращения вблизи захватов.
3. Поведение движущихся фронтов и их скорости полностью подобны аналогичным процессам в плоских образцах малоуглеродистых сталей.

#### Список литературы

1. Pelleg J. Mechanical properties of materials. Springer. Heidelberg, New York, London. 2013.
2. Danilov V.I., Gorbatenko V.V., Zuev L.B. On the kinetics of mobile Chernov–Luders band fronts // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1783, 020034.
3. Sutton M.A., Wolters W.J., Peters W.H., Ranson W.F., and McNeill S.R. Determination of displacements using an improved digital correlation method // Image and Vision Computing. 1983. Vol. 1(3), pp. 133–139.



## ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ СПЛАВОВ

*А.О. КАТАСОНОВ<sup>1</sup>, С.Ф. ДМИТРИЕВ<sup>1</sup>, В.Н. МАЛИКОВ<sup>1</sup>, А.В. ИШКОВ<sup>2</sup>, А.М. САГАЛАКОВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет

<sup>2</sup>Алтайский государственный аграрный университет

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

Вихретоковый метод – широко применяющийся метод неразрушающего контроля, основанный на анализе взаимодействия внешнего электромагнитного поля с электромагнитным полем вихревых токов.

Электротехническая сталь – это сталь, характеризующаяся ярко выраженными электромагнитными свойствами. Данный тип стали применяют для производства различных электротехнических изделий. К примеру, это электромагниты и элементы электродвигателей, генераторы и трансформаторы, дроссели, реле, стабилизаторы

С учетом областей применения данных сталей, контроль качества изделий, изготавливаемых из подобных материалов, является крайне актуальной задачей. Сложность вихретоковых методов контроля при исследовании данного материала заключается в значительном усилении магнитного поля самим образцом.

Для измерения эпюра напряжения вихретокового преобразователя (ВТП) на границе диэлектрик – проводящее ферромагнитное пространство использовалась установка на основе ВТП [1, 2] и цифрового преобразователя перемещения (ЦПП).

Эксперимент проводился с участием двух материалов, отложенных на расстоянии 1 см друг от друга. Сканирующие измерения начинались с электротехнической стали, через диэлектрик (бумагу) и заканчивались опять на стали. Схема сканирования и фотография образцов представлены на рисунке 1. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.

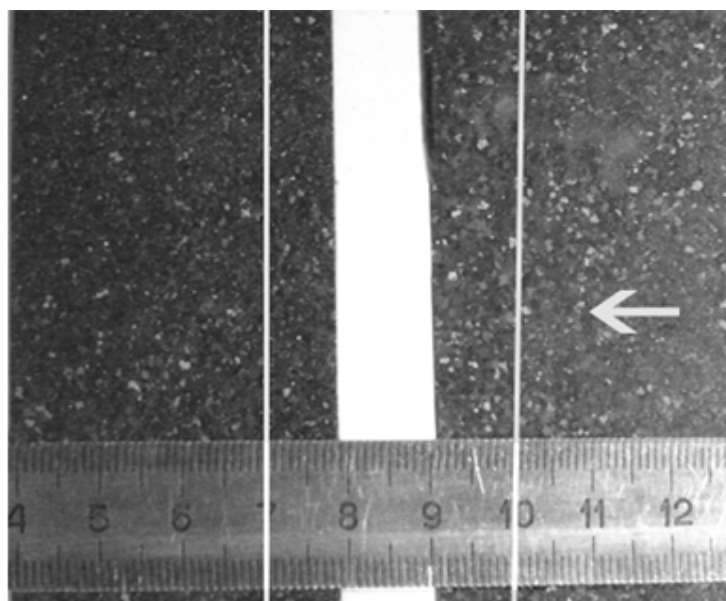


Рисунок 1 - Фотография образца с направлением движения сканирования

Для детального изучения падения вносимого напряжения на границе ферромагнетик - диэлектрик, была построена дискретная зависимость. Эксперимент предполагал локальное непрерывное сканирование объектов. Сканирование производилось над электротехнической сталью. Измерения начинались на расстоянии 10 мм от края первого образца до точки,

соответствующей расстоянию 10 мм от края второго образца. Таким образом можно было пронаблюдать границу разделов качественно привязанную к расстоянию до и после границы объекта исследования. График эпюра наглядно показывает какие эффекты происходят на границе раздела.

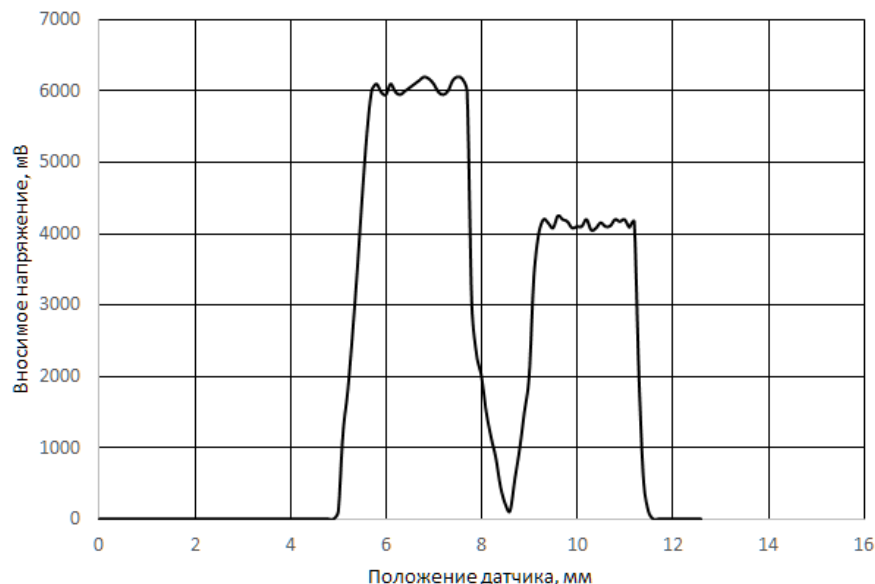


Рисунок 1 - График эпюра напряжения на границе электротехнической стали – диэлектрик

Разность высоты пиков зависит от проницаемости электротехнической стали. На графике видно, что в области диэлектрика вносимое напряжение резко падает до значения 2000 мВ, но к нулю стремиться плавно. В приближении видно, что на границе раздела отклик ферромагнетика не прекращается резко до нуля, а ниспадает по закону, похожему на экспоненциальный.

Такая зависимость объясняется остаточной ЭДС, находящейся в обмотках ВТП. Поле электротехнической стали генерирует магнитные линии, замыкающие поле датчика, образуя при этом замкнутую цепь. При этом изменяется коэффициент трансформации ВТП, который влияет на вносимое напряжение. Поэтому электромагнитное поле, препятствующее возникновению самоиндукции в сигнальной катушке, генерируемое вихревыми токами не будет сильно влиять на вносимое напряжение, чем и объясняется резкое снижение на границе. Но это снижение не доходит до нуля в силу влияния ферромагнетика на датчик. Это влияние объясняется собственным магнитным полем стали, которое замыкается на ВТП даже на относительно большом расстоянии, образуя замкнутую цепь. При этом значение вносимого напряжения значительно меньше напряжения, вносимого в обмотки преобразователя при размещении датчика непосредственно над сталью. Данное напряжение продолжает уменьшаться с увеличением расстояния между датчиком и объектом исследования. Убывание происходит по экспоненциальному закону экспоненты.

#### Список литературы

1. Дмитриев С.Ф., Ишков А.В., Маликов В.Н., Сагалаков А.М. Сверхминиатюрные токовихревые преобразователи для исследования переходов металл–диэлектрик // Приборы и техника эксперимента. – 2014. – Т. 57. – № 6. – С. 41–47.
2. Дмитриев С.Ф., Катасонов А.О., Маликов В.Н., Сагалаков А.М. Дефектоскопия сплавов методом вихревых токов // Дефектоскопия. – 2016. – №1. – С. 102-106

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВОГО СПЛАВА 1560

*В.А. КРАСНОВЕЙКИН<sup>1,2</sup>, В.А. СКРИПНЯК, А.А. КОЗУЛИН<sup>1</sup>, Ю.В. ЛИ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский государственный университет

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

E-mail: volodia74ms@yandex.ru

Повышенный интерес к ультрамелкозернистым (УМЗ) легким сплавам на основе алюминия обусловлен более высокими прочностными свойствами, твердостью, износостойкостью по сравнению с крупнокристаллическими аналогами [1, 2]. Значительное удешевление технологий получения УМЗ легких сплавов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) расширяет возможности их использования в качестве конструкционных материалов в автомобильной, авиационной и космической промышленности [3, 4]. При всем разнообразии методов, поиск эффективных технологий реализации ИПД в сплавах до сих пор является актуальной задачей [5].

В работе, на основе численного моделирования, предложен подход создания новых оптимальных схем прессования для реализации ИПД в цилиндрических алюминиевых заготовках. Исследованы процессы развития ИПД в конструкционном алюминиевом сплаве 1560, при обработке с использованием нового метода динамического прессования. Создана физико-математическая модель для описания больших пластических деформаций и развития повреждений при высоких скоростях в схеме динамического канального прессования образцов из легких сплавов в широком диапазоне скоростей деформации от 200 до 15000 с<sup>-1</sup> и диапазоне температур от 300 до 473 К. Решение выполнено методом сглаженных частиц (SPH). Для моделирования интенсивной пластической деформации использованы эволюционные уравнения [6, 7], учитывающие упругопластическое поведение с упрочнением, описывающие изменение средних размеров зерна в объеме материала, и изменение параметра поврежденности вследствие возникновения пор и микротрещин.

Константы определяющих уравнений для описания деформационного поведения крупнокристаллического и ультрамелкозернистого сплава 1560 получены из результатов экспериментальных работ, проведенных авторами [3, 4]. Ранее разработанная физико-математическая модель [6] апробирована на решении задач высокоскоростного деформирования образцов из легких сплавов при динамическом угловом прессовании (ДКУП), результаты численных исследований хорошо согласуются с результатами экспериментальных работ.

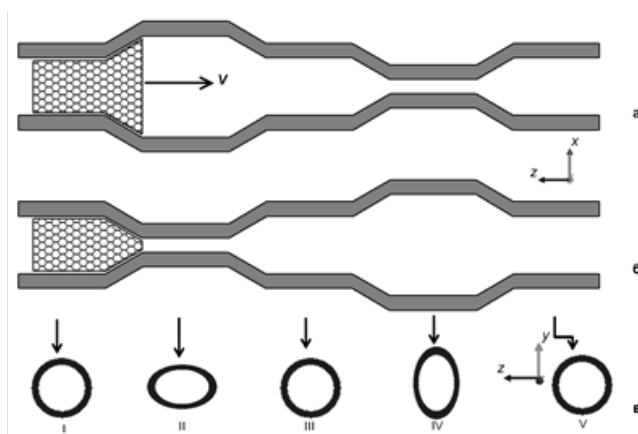


Рисунок 1 – Схема канала переменной формы с эллиптическими сечениями а, б – вид канала в двух ортогональных проекциях, в – сечения канала в разных проекциях



Описанная модель получила развитие в данной работе при разработке нового метода обработки материалов при динамическом прессовании через каналы переменной формы (КППФ), схема которых представлена на рисунке 1. Впервые исследованы закономерности деформационного упрочнения и повреждения алюминиевых сплавов при динамическом прессовании по новой схеме, использующей каналы эллиптического сечения с переменной ориентацией осей. Суть метода заключается в том, что цилиндрический образец разгоняется в начале первого канала до требуемой скорости за счет давления сжатых газов, и, проходя через сопряжения каналов, претерпевает большие пластические деформации. На основе анализа напряженно-деформированного состояния показано, что новая схема КППФ, с применением каналов эллиптического сечения обеспечивает интенсивную пластическую деформацию сплава и может быть применена для производства мелкозернистых и ультрамелкозернистых легких сплавов. Сопряжения каналов конструктивно выполнены таким образом, чтобы возникающие пластические деформации были равномерно распределены по образцу. За один проход через КППФ предполагается накопление пластической деформации не меньше чем при ДКУП, однако предложенная схема обработки является более мягкой, чем сопряжение каналов под углом.

Применение методики численного моделирования позволяет описывать закономерности развития интенсивной пластической деформации. Проведен анализ схем динамического прессования, когда образец движется с высокой скоростью и деформируется в местах сопряжения каналов за счет давления сжатых газов. Определены рациональные формы и параметры каналов в пресс-формах, а также режимы прессования, обеспечивающие получение однородной пластической деформации в объеме обрабатываемой заготовки.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-5914.2016.1.*

#### **Список литературы**

1. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. М.: Академкнига, 2007. 397 с.
2. Валиев Р.З., Рааб Г.И., Гундеров Д.В. и др. Развитие методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных материалов с уникальными механическими свойствами // Нанотехника. – 2006. – № 2. – С. 32–13.
3. Козулин А.А., Красновейкин В.А., Скрипняк В.В., Хандаев Б.В., Ли Ю.В. Механические свойства алюминий магниевых сплавов после интенсивной пластической деформации // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 888.
4. Скрипняк В.А., Скрипняк Н.В., Скрипняк В.В., Козулин А.А., Скрипняк Е.Г. Влияние зеренной структуры материалов на усталостную долговечность в малоцикловой области // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7-3. – С. 83–85.
5. Маркушев М.В. К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – №1. – С. 36–42.
6. Красновейкин В.А., Скрипняк В.А., Козулин А.А. Численное моделирование процессов интенсивной пластической деформации тел при динамическом канальном прессовании // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 9-3. – С. 67–71.
7. Vladimir K., Vladimir S., Alexander K., Olga S. Numerical simulation of severe plastic deformation of titanium specimens under dynamic channel pressing // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 107–112.

## **МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ В МЕТАЛЛАХ**

*К.А.КУРМОЯРЦЕВА, П.В. ТРУСОВ, Н.В. КОТЕЛЬНИКОВА*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь

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

Увеличение срока эксплуатации деталей и конструкций является одной из проблем, в течение многих десятилетий стоящих перед механиками и материаловедом. Ее решение требует создания и совершенствования надежных методов и моделей для прогнозирования поведения материала вплоть до момента разрушения. Одним из наиболее перспективных направлений представляется построение многоуровневых моделей, основанных на физических теориях упруговязкопластичности. В предлагаемой работе особое внимание уделено описанию поведения поликристаллических материалов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру (в частности – титана и его сплавов, широко применяемых в аэрокосмической промышленности).

Целью настоящего исследования является разработка математической модели для анализа поведения поликристаллических материалов, позволяющей описывать процессы накопления поврежденности в поликристаллических материалах как многостадийного и многоуровневого процесса накопления микро- и мезодефектов, в широком диапазоне скоростей нагружения, с учетом температурных воздействий. Рассматривается структура модели для описания разрушения поликристаллических материалов, без изначального выбора определенной моды разрушения. При этом в рассмотрение включены как диффузионные процессы, так и дислокационные процессы зарождения микропор и микротрещин и увеличение их количества и размеров (накопление повреждений) с дальнейшим слиянием микроповреждений с образованием макроскопической трещины и ее роста.

Использование в качестве основы физических теорий пластичности позволяет описывать эволюцию внутренней структуры материала с учетом накопления дефектов различной природы. Исследование разрушения деталей и конструкций в процессах их изготовления и эксплуатации невозможно без создания соответствующих моделей, которые бы в явном виде учитывали физические первопричины эволюции внутренней структуры материала и накопления поврежденности при больших деформациях.

Для описания физических механизмов процессов пластического деформирования и разрушения необходимо изучать поведение материала на более низких, чем макроуровень, масштабных уровнях. При этом на каждом масштабном уровне рассматриваются различные механизмы накопления поврежденности, полное описание деформирования и разрушения требует подхода, учитывающего многостадийность процесса и смену ведущего механизма.

В структуре разрабатываемой модели выделены макроуровень, мезоуровень–I и мезоуровень–II. Представительным объемом на макроуровне является поликристаллический агрегат, состоящий из большого (не менее 400) количества кристаллов (зерен, субзерен), каждый из которых рассматривается как представительный объем мезоуровня–I. На макроуровне деформирование материала описывается с помощью несимметричной индифферентной меры скорости деформации [1], которую можно разложить на упругую, пластическую и температурную составляющие. На мезоуровне–I описание осуществляется в терминах сдвигов по системам скольжения (СС) кристаллита, упрочнения СС. На мезоуровне–II рассматриваются кинетические соотношения для эволюции плотностей дефектов различной природы и размерности. При этом для адекватного описания процесса накопления повреждений детально анализируется взаимодействие дислокаций разных плоскостей скольжения.

В качестве основы модели мезоуровня–II использованы кинетические уравнения, описывающие изменение плотностей дислокаций на СС, и соотношения дислокационной теории разрушения. Основным механизмом неупругого деформирования является движение краевых дислокаций, которые при этом взаимодействуют между собой и с дефектами

кристаллической решетки различной размерности. Моделирование на основе кинетических уравнений для плотностей дислокаций является универсальным подходом к изучению поведения большого количества дислокаций и различных конкурирующих деформационных механизмов их взаимодействия. Данные модели позволяют получить зависимости плотности дислокаций от параметров воздействия и параметров внутренней структуры материала. Достоинством таких моделей является способность описать структуру, прочность и пластичность металлов и сплавов на микроструктурном уровне. Дислокационная модель, развитая для анализа эволюции микроструктуры и механизмов деформации, включает уравнения для плотностей мобильных и иммобильных дислокаций, плотности источников дислокаций и барьеров, а также – для описания процессов аннигиляции, образования барьеров и т.д. На основе такого подхода можно оценить влияние отдельных механизмов накопления повреждений и деформирования на экспериментально наблюдаемые особенности поведения материалов.

Дислокационная теория разрушения основана на идее определяющей роли пластической деформации и включает в себя силовые условия зарождения и распространения трещин. К данному направлению относятся широко известные дислокационные модели зарождения трещин Зинера, Стро, Коттрелла [2]. При этом можно выделить три основных направления данной теории: модели, базирующиеся на концепции нагромождения дислокаций в отдельных плоскостях скольжения перед препятствиями типа границ двойников, включений и т.д., модели, связывающие возникновение трещин в результате взаимодействия дислокаций, расположенных в пересекающихся СС, и безбарьерные модели.

Основной задачей настоящего этапа работы является физический анализ механизмов накопления повреждений в титановых сплавах и его математическое описание. При этом используется явное описание изменения внутренней структуры дефектов материала как в процессе изготовления, так и в процессе эксплуатации. Используется подход к построению конститутивных моделей, основанный на введении внутренних переменных. Данный класс моделей позволяет анализировать процессы деформирования на различных масштабных уровнях, учитывать эволюцию микроструктуры и накопление повреждений. Представлены результаты анализа существующих моделей дислокационных механизмов зарождения и докритического подрастания трещин. Среди основных механизмов можно выделить слияние экстраплоскостей нескольких дислокаций, ведущее к формированию полости, и механизмы, связанные с заторможенным сдвигом, при котором возникновение микротрещины обусловлены полями упругих напряжений в голове скопления; разрыв или частичное смещение стенки дислокаций. Рассматривается общая структура и математические соотношения конститутивной модели для описания неупругого деформирования, учитывающей накопление поврежденности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-19-01292).*

#### **Список литературы**

1. Трусов П.В., Нечаева Е.С., Швейкин А.И. Применение несимметричных мер напряженного и деформированного состояния при построении многоуровневых конститутивных моделей материалов // Физ. мезомех. – 2013. – Т. 16. – № 2. – С. 15–31
2. Иванова В.С., Гордиенко Л.К., Геминев В.Н. Роль дислокаций в упрочнении и разрушениях металлов. – М.: Наука, 1965. – 180 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ В КАЧЕСТВЕ ОНЛАЙН-МОНИТОРИНГА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СТП-СОЕДИНЕНИЙ

А.В. ЛЕВИХИНА

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: lev@ispms.ru

**Введение.** В настоящее время в авиакосмической, строительной, железнодорожной, судостроительной промышленности все большую популярность приобретает технология сварки трением с перемешиванием (СТП). Характерной особенностью данной технологии является соединение материалов без плавления в твердой фазе, что позволяет использовать данную технологию для соединения несвариваемых традиционными способами сварки или разнородных материалов [1]. Использование данной технологии в высокоответственных отраслях промышленности выдвигает повышенные требования к качеству сварных соединений. Одним из наиболее перспективных методов онлайн-мониторинга процесса формирования СТП-соединения является метод акустической эмиссии (АЭ). Данный метод основан на регистрации и анализе акустических волн, вызванных локальной динамической эволюцией внутренней структуры материала.

**Материалы и методы исследования.** В качестве свариваемого материала использовали сплава А2024 толщиной 5 мм. Для формирования дефектной структуры использовался режим сварки с отклонением от оптимальных параметров: частота вращения инструмента 750 об/мин, скорость инструмента 100 мм/мин, усилие прижима 1700 кгс. Запись сигналов АЭ проводилась с момента контакта инструмента со свариваемыми пластинами и велась в течение всего процесса сварки. Регистрация осуществлялась с помощью модуля регистрации ЭЯ-2. Запись сигналов АЭ производилась отдельными фреймами. Для обработки сигналов был применен метод оконного преобразования Фурье. В дальнейшем проводилось сопоставление рентгенографических снимков СТП-соединений и медианной частоты сигналов АЭ, записанных в процессе сварки.

**Результаты исследований.** Общепринятым подходом к анализу сигналов АЭ является использование данных об изменении медианной частоты. Медианная частота отражает интегральные изменения в спектре мощности сигнала и ее изменения обычно связаны с изменением процесса взаимодействия элементов исследуемой динамической системы.

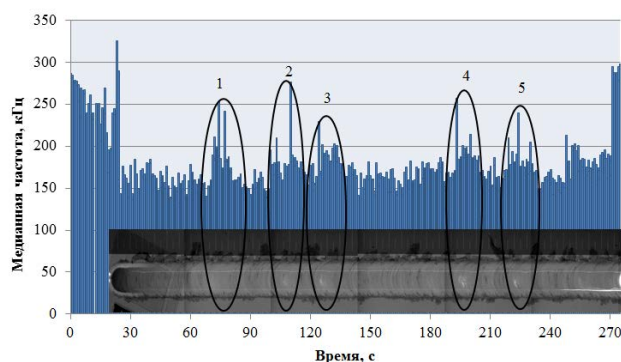


Рисунок 2 - Сопоставление графика зависимости медианной частоты АЭ с рентгенографическим снимком

Исследования показали, что медианная частота сигналов АЭ регистрируемых во время процесса СТП претерпевает стадии возрастания и уменьшения. На рисунке 2 представлен типичный график зависимости медианной частоты акустической эмиссии, записанной входе процесса сварки. Начальный этап сварки, когда происходит внедрение инструмента в стык между свариваемыми пластинами, характеризуется относительно высокими значениями медианной частоты 180 кГц...340 кГц, что объясняется фрикционным взаимо-

действием сварочного инструмента с неразогретым свариваемым металлом, что вызывает процессы адгезионного взаимодействия, резания и пластической деформации. По мере разогрева и внедрения инструмента медианная частота падает, что свидетельствует об увеличении объема свариваемого материала, вовлеченного в пластическое деформирование. Затем после внедрения инструмента и нагрева материала до пластического состояния происходит падение медианной частоты до 110 кГц...170 кГц. Как было показано в работах [2] падение медианной частоты связано с интенсивной пластической деформацией свариваемого материала в области взаимодействия с инструментом. Как видно из рисунка 3 такой диапазон сохраняется на участках формирования бездефектной структуры сварного соединения. При возникновении дефектов, изображенных на рентгенографических снимках в виде светлых пятен, наблюдается всплеск медианной частоты до 275 кГц (области 2-5, выделенные на рисунке 2). Стоит отметить, что формирование дефектов обусловлено отклонением параметров сварки от оптимального режима. В данном случае было занижено усилие прижима инструмента, что в свою очередь приводит к отсутствию надлежащего контакта между плечами инструмента и свариваемым материалом, и, как следствие, к недостаточному нагреву для пластификации материала со стороны поверхности и к образованию дефектов. Однако область 1 выделенная на рентгенографическом снимке не показала видимого дефекта, хотя медианная частота изменилась так же как при видимых дефектах.

Для изучения структуры сварных соединений в области всплеска медианной частоты были подготовлены макрошлифы образцов, вырезанных в областях 1, 3-5. В этих областях обнаружены дефекты, представляющие собой скопления несплошностей и заглаженных непроваров. В том числе, выявлен дефект необнаруженный на рентгенографическом снимке (рисунок 3а).



Рисунок 3 - Фотографии макрошлифов образцов в областях всплеска медианной частоты

**Заключение.** Исследования показали, что процесс образования дефектов в сварном соединении характеризуется устойчивыми, продолжительными и характерными сигналами АЭ, записанными в процессе сварки. Данные сигналов АЭ являются достаточными для идентификации и локализации дефектов в сварном соединении. Показано, что в области формирования несплошности происходит существенное увеличение медианной частоты, что связывается с ухудшением условий конвективного переноса свариваемого материала вокруг инструмента.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что метод АЭ может быть эффективно использован в качестве онлайн-мониторинга процесса СТП.

#### Список литературы

1. Mishra R.S., Mahoney M. Friction stir welding and processing // ASM International. - 2007.
2. Рубцов В.Е., Колубаев Е.А., Колубаев А.В., Попов В.Л. Использование акустической эмиссии для анализа процессов изнашивания при трении скольжения // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т39. - №4.

## СПАРК-ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*А.А.ЛЕОНОВ, А.О.ХАСАНОВ, В.А.ДАНЧЕНКО, О.Л.ХАСАНОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [laa91@tpu.ru](mailto:laa91@tpu.ru)

**Введение.** Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в качестве армирующего компонента в полимерах, металлах и керамике для улучшения их механических и функциональных свойств [1]. УНТ считаются идеальным кандидатом для армирования материалов благодаря небольшому размеру, низкой плотности, высокому соотношению сторон и выдающимся механическим, электрическим и магнитным свойствам. Потребность в композиционных материалах с высокими эксплуатационными характеристиками и улучшенными функциональными свойствами, всегда возрастает. Оксид алюминия наряду с другими керамиками, такими как диоксид циркония, нитрид кремния, карбид вольфрама и т.д., используется не только в качестве биомедицинского материала, но и для высокотемпературных применений в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Это связано с его высокой твердостью, хорошей износостойкостью, теплоизоляционными свойствами и отличной химической инертностью. Но главная проблема, связанная с оксидом алюминия, это низкая вязкость разрушения, которая иногда препятствует его применению в качестве конструкционного материала [2]. Сочетание алюмооксидной матрицы с УНТ способно значительно увеличивать прочностные характеристики керамоматричного композита. Углеродные нанотрубки располагаются по границам зерен оксида алюминия, вследствие чего замедляется рост зерен во время спекания, что приводит к улучшению вязкости разрушения, модуля Юнга и модуля сдвига. Целью данной работы является использование технологии спарк-плазменного спекания для получения керамоматричных композитов, армированных углеродными нанотрубками.

**Материалы и методы.** В данной работе в качестве исходного сырья использовали композиционный порошок, состоящий из  $\alpha$ -оксида алюминия (OCSiAl, Россия) и многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) в количестве 3 об.% (Applied Carbon Nano Technology, Корея). Средний размер частиц составлял 1,7 мкм, который определили методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-7101 (Shimadzu, Япония). Спарк-плазменное спекание исходного композиционного порошка проводили на установке Spark Plasma Sintering System SPS 515S (SPS Syntex, Япония) при температурах 1400, 1500 и 1600 °С. Прочие условия спекания были одинаковы – скорость нагрева 100 °С/мин, давление прессования 40 МПа и время выдержки 10 мин. Микроструктура композитов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM 7500FA (JEOL, Япония). Микротвердость  $H_V$  образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 4,9 Н по стандартным методикам. Плотность  $\rho$  полученных образцов определяли измерением линейных размеров, затем рассчитывали относительную плотность  $\rho_{\text{отн}}$ , %, таблица 1.

**Результаты и обсуждения.** Микроструктура композитов, полученных при различных температурах спекания, исследовалась на поперечных сколах образцов и представлена на рисунке 1. При  $T_{\text{спек}}=1400$  °С лишь начинается процесс спекания зёрен с образованием слабых межзеренных границ, по граням кристаллов располагаются УНТ, которые препятствуют росту зерен в процессе спекания (рис. 1, а).

Таблица 1 – Значения плотности и микротвёрдости исследуемых образцов, полученных при различных температурах спекания

$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	1400	1500	1600
$\rho_{\text{отн}}, \%$	89,80	97,84	98,60
$H_V, \text{ГПа}$	14,69	17,52	23,26



Образцы, полученные при 1500 и 1600 °С (рисунок 1, б и в), представляют собой плотно спеченные зерна корунда, вокруг которых распределены области, содержащие нанотрубки. Эти области невелики и равномерно распределены по всему объему материала. В процессе спекания практически отсутствует рост зерна, соответственно его конечный размер идентичен размеру зерна исходного порошка и составляет ~ 1-2 мкм. На сколах наблюдается транскристаллитное разрушение, что указывает о высокой прочности межзеренных границ. Таким образом, увеличение температуры спекания при прочих равных условиях, как видно по данным таблицы 1, приводит к существенному повышению плотности спеченных образцов. При относительно невысоком давлении 40 МПа и температуре 1600 °С величина плотности достигает 98,60 % от плотности монокристалла.

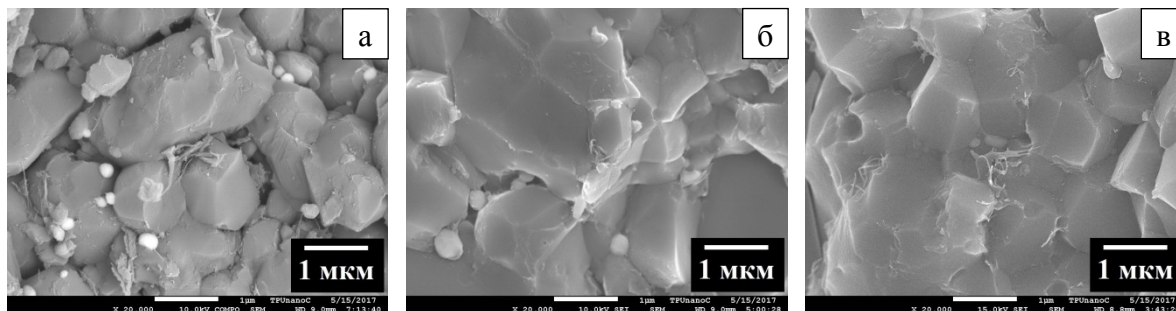


Рисунок 1 - СЭМ-изображения сколов керамоматричных композитов, спеченных при температурах: а – 1400; б – 1500; в – 1600 °С

Для спеченных образцов проводились исследования микротвердости, полученные значения представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что наивысшее значение получено для образца, спеченного при 1600 °С, и составляет 23,26 ГПа. Также стоит отметить, что при используемой нагрузке 4,9 Н на поверхностях образцов не образовалось никаких трещин, что свидетельствует об исключительно высокой трещиностойкости образцов.

Для сравнения, в работах [3, 4] композиты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержащие 3 и 2,4 об.% МСУНТ изготовленные спарк-плазменным спеканием имели значения микротвердости 18,40 и 18,50 ГПа, соответственно. Композит  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 2,5 об.% МСУНТ, полученный горячим прессованием [5] имел значение микротвердости 18,00 ГПа.

**Выводы.** В ходе исследования установлено, что с увеличением температуры спекания от 1400 до 1600 °С наблюдается повышение относительной плотности и микротвердости керамоматричных композитов, армированных МСУНТ.

#### Список литературы

1. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Composites Science and Technology*. – 2001. – V. 61. – P. 1899–1912.
2. Mukhopadhyay A., Basu B. Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review // *International Materials Reviews*. – 2007. – V. 52. – P. 257–288.
3. Kasperski A., Weibel A., Estournès C., et al. Multi-walled carbon nanotube- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites: Covalent or non-covalent functionalization for mechanical reinforcement // *Scripta Materialia*. – 2014. – V. 75. – P. 46–49.
4. Sikder P., Sarkar S., Biswas K.G., et al. Improved densification and mechanical properties of spark plasma sintered carbon nanotube reinforced alumina ceramics // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 170. – P. 99–107.
5. Hanzel O., Sedlacek J., Sajgalik P. New approach for distribution of carbon nanotubes in alumina matrix // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – V. 34. – P. 1845–1851.

## ПРИМЕНИМОСТЬ ДВУХУРОВНЕВЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СЛОЖНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОЛИКРИСТАЛЛА

*Д.А. ЛОЕВЕЦ, П.С. ВОЛЕГОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: Loevetsda@gmail.com

Описание поведения материалов при различных программах нагружения, в том числе – при нагружении по многозвенным траекториям и траекториям с изломами, является крайне важной задачей, как с точки зрения математического и физического описания соответствующих процессов, так и с точки зрения применения таких схем обработки на производстве, однако в связи с комплексностью и сложностью эта задача так и остается до конца не решенной. Сложность исследования обусловлена, в первую очередь, существенной неоднородностью процесса деформирования отдельных зерен в поликристаллическом теле, а также сопутствующими процессами упрочнения, разворотов (ротаций) кристаллических решеток, фрагментации и дробления зерен, формированием остаточных напряжений, накоплением микрповреждений и т.д. Таким образом, актуальной задачей представляется построение математических (и компьютерных) моделей, позволяющих корректно описывать процессы неупругого деформирования представительного объема поликристалла и эффекты, возникающие при интенсивных неупругих деформациях поликристаллов.

В рамках работы используется двухуровневая математическая модель (макро- и мезоуровни), описывающая неупругое деформирование поликристаллических тел [1]. В качестве модели мезоуровня принята упруговязкопластическая модель неупругого деформирования ГЦК-кристалла, при этом считается, что основной вклад в неупругое деформирование вносит скольжение дислокаций по системам скольжения; в качестве определяющего соотношения на каждом из масштабных уровней используется закон Гука в скоростной релаксационной форме. Напряжения на макроуровне в этом случае определяется осреднением напряжений в элементах мезоуровня – зернах. Подробная система уравнений, позволяющая описать поведение материала на мезо- и макроуровнях описана в работе [1].

Для сопоставления результатов численного моделирования и данных натурных экспериментов было использовано представление мер напряженного и деформированного состояния, предложенное в рамках теории упругопластических процессов А.А. Ильюшина [2]. Такое представление позволяет перейти от использования тензорных параметров напряженно-деформированного состояния к геометрически более прозрачному векторному представлению соответствующих величин.

В рамках работы проведена серия численных экспериментов, имитирующих неупругое деформирование представительного объема поликристаллов по сложным траекториям. Особое внимание уделено исследованию возможностей разработанной двухуровневой модели для описания эффекта запаздывания векторных свойств, который заключается в том, что при смене траектории деформирования представительного объема поликристалла вектор напряжений не совпадает с траекторией деформирования, а накладывается на нее с некоторым запаздыванием. Для оценки полученных результатов и проверки адекватности разработанной двухуровневой модели неупругого деформирования был проведен ряд численных экспериментов, имитирующих условия натурального эксперимента, результаты которого приведены в работе [3]. Для сравнения результатов выбрана схема деформирования по траектории в виде квадрата (в пространстве  $\Xi_1$ – $\Xi_4$ ).

Ниже представлены траектории нагружения представительного объема поликристалла в пространстве напряжений  $S^5$  (проекция на плоскость  $S_1$ – $S_4$ ) (рисунок 1) при деформировании по траектории «квадрат», а также зависимость угла наклона вектора напряжений к траектории деформирования (рисунок 2), позволяющие сравнить результаты моделирования с результатами численных и натурных экспериментов, приведенных в работе [3]. На рисунках 1 и 2 наблюдается достаточно высокая степень качественного совпадения результатов численного моделирования и натурального эксперимента (причем степень совпадения



даже выше, чем в теоретической модели, предложенной авторами [3]), что подтверждает адекватность применяемой модели.

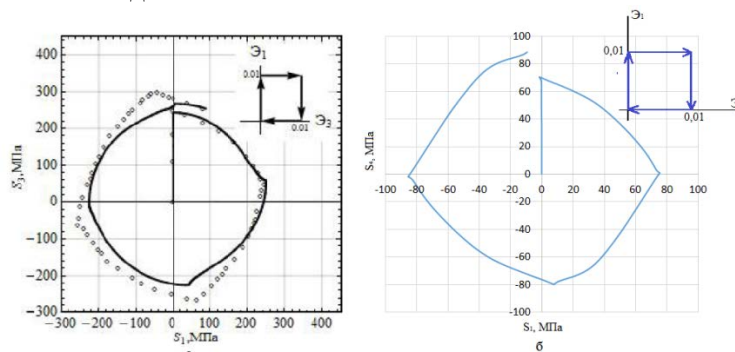


Рисунок 1 - Траектория нагружения представительного объема поликристалла в пространстве напряжений при нагружении по траектории деформирования в виде квадрата: а) сплошная линия – расчёт, точки – эксперимент [3]; б) расчёт с использованием двухуровневой модели неупругого деформирования

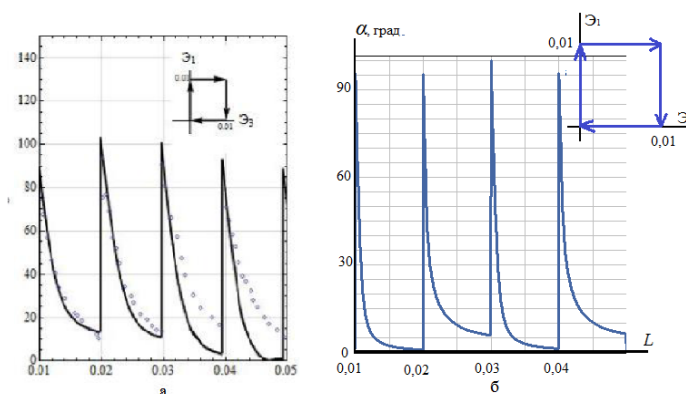


Рисунок 2 - Зависимость угла наклона вектора напряжений к касательной к траектории деформации от длины дуги накопленной деформации при нагружении по траектории деформации в виде квадрата: а) сплошная линия – расчёт, точки – эксперимент [3]; б) расчёт с использованием двухуровневой модели неупругого деформирования

Для количественного анализа необходимо подобрать параметры модельного материала таким образом, чтобы он совпадал с материалом, который подвергался деформированию в натурных экспериментах. Из анализа рисунков 1 и 2 можно сделать вывод о возможности использования двухуровневой модели неупругого деформирования поликристаллов для описания эффекта запаздывания векторных свойств материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №МК-1298.2017.1.*

### Список литературы

1. Трусов П.В., Волегов П.С., Кондратьев Н.С. Физические теории пластичности: учебное пособие. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2013. – 244 с.
2. Ильюшин А.А. Пластичность. Основы общей математической теории. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 273 с.
3. Темис Ю. М., Алхимов Д. А., Мартынова А. Д. Применение инвариантной теории пластического течения для моделирования процессов испытаний образцов при сложном упругопластическом деформировании // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2015. – Т. 14, № 3. – Ч. 1. – С. 24-36.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

*Н.З. МАДАМИНОВ, А.А. КОНДРАТЮК*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

**Введение.** Развитие науки и техники, появление новых промышленных отраслей повышают требования к конструкционным материалам. В настоящее время конструкционные материалы должны обладать такими свойствами, как твердость, прочность, пластичность, износостойкость, стойкость к коррозии, морозостойкость.

Среди многочисленных новых материалов сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является наиболее перспективным. СВМПЭ обладает высокой прочностью, жесткостью и ударной вязкостью, низким коэффициентом трения и т.д.

Широкому применению СВМПЭ препятствуют трудности его переработки. В основном, объемные изделия из СВМПЭ получают методом горячего прессования или экструдирования [1].

В данной работе были произведены оптимизирование технологического режима компрессионного горячего прессования (ГП) композитов на основе СВМПЭ с оксидным наполнителем в виде диоксида циркония и исследования влияния данного наполнителя на механические свойства СВМПЭ.

**Материалы и методика исследования.** В качестве объектов исследования были использованы порошки СВМПЭ, диоксида циркония  $ZrO_2$ , меди Cu с разными характеристиками (таблица 1).

Таблица 1 – Основные характеристики порошков

Характеристика	СВМПЭ	Диоксид циркония	Медь
Молекулярная масса (ММ), г/моль	$6,5 \cdot 10^6$	-	-
Размеры частиц, мкм	71-110	(20-30 нм) 20-50 (агломераты)	40-90
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,35	1,2-2,5	1,25-1,9

Из исходных порошков были подготовлены композиции разного состава и получены модельные заготовки высотой  $H=30$  мм, диаметром=60 мм, одновременно был разработан оптимальный режим получения композитов с помощью оригинальной установки, собранной на базе Р-20 [2].

Твердость полученных модельных заготовок измерили на твердомере «Instron-902».

Исследования механических свойств композитов проводили на универсальной испытательной машине «Instron-5582».

Вышеприведенные исследования проводились на стандартных образцах, в соответствии с ГОСТами. Результаты исследования обработаны с помощью MS Excel.

**Результаты исследования.** В ходе отработки режима ГП были получены оптимальные значения условий для получения изделий из СВМПЭ. В том числе время нагрева и выдержки, необходимое приложенное осевое усилие (5-10 МПа) для формования заготовок. Приведен график зависимости «температура–время» горячего формования композитов (рисунк 1).

При измерении твердости полученных модельных заготовок было определено, что максимальное значение твердости композитов соответствует содержанию диоксида циркония в количестве 15% (вес.). При дальнейшем увеличении содержания диоксида циркония в композициях наблюдается снижение твердости. Также было определено, что использование

в качестве наполнителя медного порошка линейно увеличивает твердость композитов в интервале до 13% (вес.) (рисунок 2).

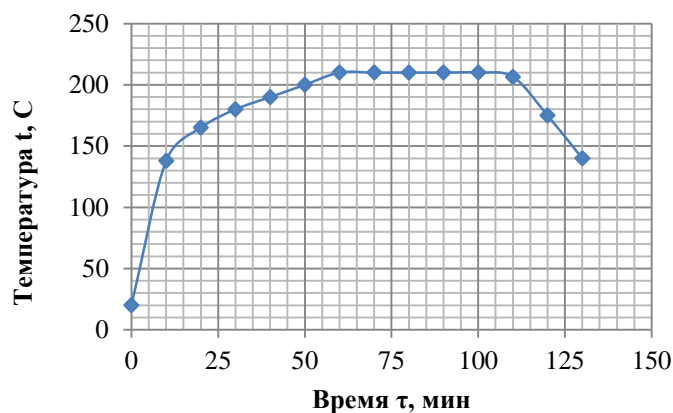


Рисунок 1 – Диаграмма оптимального технологического соотношения «температура-время» пресс-формы

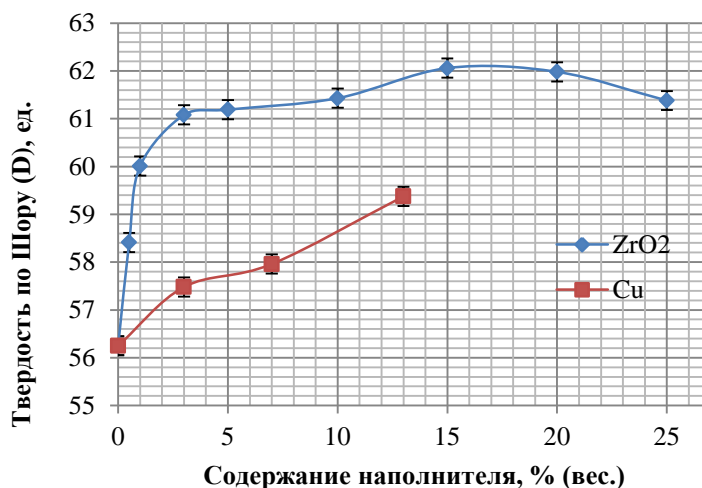


Рисунок 2 – Твердости по Шору (D)

**Закключение.** В ходе выполнения работы был разработан режим ГП (формование) композитов на основе СВМПЭ с оксидным наполнителем. Оптимальные значения параметров режима ГП - время смешивания  $\tau_{\text{смеш}}=120$  мин., температура выдержки под давлением  $t=210$  °C, время выдержки  $\tau_{\text{в}}=50$  мин.

По полученным значениям твердости (по Шору) обнаружено, что у композитов с диоксидом циркония значение твердости больше по сравнению с медью, хотя их абсолютные значения предела прочности сопоставимы.

#### Список литературы

1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности/ Под ред. И.Н. Андреевой, Е.В. Веселовской, Е.И. Наливайко и др.–Л.: Издательство Химия, 1982.–80с.
2. А.А. Кондратюк, А.А. Клопотов, А.Н. Муленков, А.И. Зиганшин, Е.А. Васендина. // Изв. Вузов. Физика. – 2012. – № 5/2. – С. 151-155.

## ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМОВ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ С УЧЕТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ

*А.О. МИКРЮКОВ, П.С. ВОЛЕГОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: anto-mikryuko@yandex.ru

При нагружении металлического изделия одним из ключевых факторов, влияющих на последующее поведение материала, выступает температура, определяющая лидирующий механизм неупругой деформации. В силу этого можно классифицировать неупругие деформации на низко-, средне- и высокотемпературные. Предложенная классификация связана в первую очередь с механизмами, которые характерны для конкретных диапазонов гомологических температур ( $T_r$ ). Так, для низкотемпературных деформаций (диапазоны температур  $T_r \leq 0,3$  для чистых металлов и  $T_r \leq 0,4$  – для сплавов) основными механизмами неупругой деформации являются термоактивируемые, такие как скольжение дислокаций и двойникование. Для среднетемпературных деформаций (в диапазоне температур  $0,4 \leq T_r \leq 0,5$ ) характерны атермические механизмы, к которым относятся внутризеренное скольжение или межзеренное проскальзывание. К высокотемпературным деформациям (диапазон температур  $T_r \geq 0,5$ ) относятся диффузионные механизмы, например, дислокационная ползучесть [1, 2].

В силу указанных выше причин, становится актуальной задача построения математических моделей интенсивных неупругих деформаций поликристаллов, которые позволяли бы учитывать и описывать механизмы неупругой деформации в зависимости от температуры в процессе нагружения. Целью работы является описание иерархии механизмов неупругой деформации поликристаллического материала в зависимости от скорости нагружения и температуры в рамках математической модели, с последующей численной реализацией и исследованием эволюции внутренней структуры материала при различных схемах деформирования, в том числе – соответствующим термомеханическим обработкам материала.

Для описания иерархии механизмов неупругого деформирования, которые активируются в зависимости от температурно-силового режима нагружения, в работе используется двухуровневая математическая модель неупругого деформирования, основанная на методологии физических теорий пластичности [3]. На макроуровне рассматривается представительный объем поликристаллического материала, состоящий из элементов мезоуровня – кристаллитов. Структура и соотношения модели на уровне представительного макрообъема подробно изложены, например, в [3].

Постановка модели на мезоуровне представляет собой систему уравнений, в качестве определяющего соотношения в которой выступает закон Гука в скоростной релаксационной форме (в общем случае – с учетом геометрической нелинейности, принципиально важной при описании процессов деформирования, сопровождающихся большими градиентами деформаций). Принимается гипотеза об аддитивности упругой и неупругой составляющих меры скорости деформации, в качестве таковой рассматривается транспонированный градиент относительной скорости перемещений.

В рамках модели мезоуровня принимается гипотеза об аддитивном разложении неупругой составляющей меры скорости деформации на скорости низкотемпературных  $\mathbf{d}_{ta}^{in}$  и высокотемпературных деформаций  $\mathbf{d}_{td}^{in}$ , которое представимо в виде:

$$\mathbf{d}^{in} = \mathbf{d}_{ta}^{in} + \mathbf{d}_{td}^{in}.$$

Для низкотемпературных неупругих деформаций предполагается, что основным механизмом выступает скольжение дислокаций по кристаллографическим системам скольжения, при этом скорость деформации определяются следующими соотношениями [1]:

$$\begin{cases} \mathbf{d}_{ta}^{in} = \sum_{k=1}^K \dot{\gamma}_{ta}^{(k)} \mathbf{n}^{(k)} \mathbf{b}^{(k)}, \\ \dot{\gamma}_{ta}^{(k)} = \dot{\gamma}_0 \exp \left( -\frac{b^3}{2\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{G|\tau_c^{(k)} - \tau^{(k)}|}}{k_B T} \right), k=1, \dots, K. \end{cases}$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $G$  – модуль сдвига;  $\tau^{(k)}$  – действующее сдвиговое напряжение;  $\tau_c^{(k)}$  – критическое напряжение сдвига;  $b$  – модуль вектора Бюргерса;  $\dot{\gamma}_{ta}^{(k)}$  – скорость сдвига по  $k$ -й системе скольжения;  $\dot{\gamma}_0$  – характерная скорость сдвига;  $K$  – количество систем скольжения для рассматриваемого типа кристаллической решетки.

Для высокотемпературных неупругих деформаций, основным механизмом которых предполагается диффузионная ползучесть, соответствующие соотношения принимают вид [2]:

$$\begin{cases} \mathbf{d}_{td}^{in} = \sum_{k=1}^K \dot{\gamma}_{td}^{(k)} \mathbf{n}^{(k)} \mathbf{b}^{(k)}, \\ \dot{\gamma}_{td}^{(k)} = A_{cr} \left( \frac{\tau^{(k)}}{E} \right)^2 \exp \left( -\frac{\Delta F \left( 1 - \left( \frac{\tau}{\tau_c} \right)^{(k)} \right)}{k_B T} \right), \end{cases}$$

где  $A_{cr}$  – коэффициент диффузионной ползучести;  $E$  – модуль упругости;  $\Delta F$  – свободная энергия активации ползучести.

Выполнена серия численных экспериментов по неупругому деформированию представительного объема ОЦК поликристалла при использовании различных схем деформирования, параметров материала и температуры, результатом которых являются зависимости интенсивности напряжений от интенсивности деформаций, а также прочие параметры, характеризующие напряженно-деформированное состояние представительного макрообъема. Получены также значения технического предела текучести материала при различной температуре, зависимости сопротивления деформации от интенсивности накопленной деформации, а также оценен вклад каждого из конкурирующих механизмов неупругой деформации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №МК-1298.2017.1.*

#### Список литературы

1. Voyiadjis G., Almasri A. A physically based constitutive model for fcc metals with applications to dynamic hardness // *Mechanics of Materials*. – 2008. – №40 (6). – pp. 549 – 563.
2. Freed A. Stress Versus Temperature Dependent Activation Energies in Creep / Freed A., Raj S., Walker K. // *J. Eng. Mater. Technol* – 1991. – 114(1). – pp. 46-50.
3. Трусов П.В., Волегов П.С., Кондратьев Н.С. Физические теории пластичности: учебное пособие. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2013. – 244 с.

## МОДЕЛЬ ПОВЫШЕНИЯ СТАТИЧЕСКОЙ ГРУЗОПОДЪЕМНОСТИ УПОРНО-РАДИАЛЬНЫХ ПОДШИПНИКОВ НА ОСНОВЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКТОВАНИЯ

*Е.В.МУХИНА, А.В.КОРОЛЕВ, А.Ф.БАЛАЕВ, А.А.КОРОЛЕВ, А.С.ЯКОВИШИН*

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

(СГТУ имени Гагарина Ю.А.)

E-mail: lento4ka.2013@mail.ru

Произведен анализ исследований в области совершенствования технологии комплектования упорно-радиальных подшипников качения. Показано, что упорные подшипники относятся к тихоходным подшипникам, для которых к наиболее важным эксплуатационным параметрам относится не циклическая прочность, как для упорно-радиальных подшипников, а статическая грузоподъемность. Особенно широкое применение упорные подшипники получили в качестве верхней опоры передней стойки автомобилей, которые работают не только при высоких нагрузках, но в условиях периодических ударов. Выявлены недостатки существующих технологий комплектования упорно-радиальных подшипников. Обоснована необходимость комплектования упорных подшипников, работающих под комбинированной нагрузкой, как упорно-радиальных подшипников с рациональным углом контакта тел и дорожек качения, обеспечивающих повышенную нагрузочную способность.

В качестве объекта исследований использовался подшипник 1118-2902840, применяемый в качестве верхней опоры передней подвески автомобилей семейства ВАЗ – Калина, Гранта, Приора и другие. Отличительной особенностью подшипника является то, что кожухи колец выполнены из полиамида, а металлические кольца изготовлены из малоразмерного проката, а именно из металлической ленты 70-2П-0,3х2 ГОСТ 21997-71, туго свернутой в рулон по форме профиля дорожки качения.

Для исследований влияния угла контакта в подшипнике на его статическую грузоподъемность было изготовлено в одинаковых условиях 5 групп подшипников по 5 подшипников в каждой группе с разным углом контакта:  $\beta = 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ . Последнее значение угла контакта выходит за пределы максимально допустимого, значение которого составляло  $\beta_{\max} = 78^\circ$ . Заданный угол контакта обеспечивался разницей диаметров дорожек качения верхнего и нижнего колец  $\Delta = D_n - D_v$ .

После операции шлифования на дорожки качения наносился тонкий слой сажи, после чего подшипники собирались с шестью шариками диаметром 5 мм, установленными в сепаратор. Под осевой нагрузкой 426 Н, соответствующей рабочей нагрузке на шарик, кольца вращали с притормаживанием сепаратора. После остановки вращения подшипника на этом же приспособлении, но при неподвижном подшипнике, в соответствии с рекомендациями ОАО САЗ «Подшипник верхней опоры стойки передней подвески 1118-2902840-00,01,02,03. Технические требования» при осевой нагрузке 304 Н производилось измерение момента сопротивления вращения подшипника. Измерение момента сопротивления вращению подшипника производится вручную моментомером DB6N4 ТОНН1СН1 производства Японии.

Затем подшипник устанавливался в специальное приспособление, обеспечивающее приложение внешней сосредоточенной нагрузки под углом 7,5 градусов. При этом следили за тем, чтобы 2 шарика находились в направлении действия радиальной составляющей внешней нагрузки. Начальная статическая нагрузка составляла 4000 Н. После выдержки с такой нагрузкой в течении 10 секунд подшипник разбирался и, если на поверхности дорожек качения отсутствовала пластическая деформация от шариков, то подшипник снова собирался и осуществлялось воздействие на подшипник с увеличенной нагрузкой на 100 Н. За критическую нагрузку принималась нагрузка, предшествующая той, при которой на дорожках качения остаются пластические вмятины от шариков. После окончания испытания

на критическую нагрузку у каждой пары колец замерялся диаметр окружности контакта и по формуле рассчитывался фактический угол контакта.

Приведены результаты и выполнен анализ экспериментальных исследований, определены рациональные условия комплектования подшипника 1118-2902840.

На рисунке 1 показан основной результат экспериментальных исследований. На рисунке 3 представлены зависимости критической силы, при которой на поверхности дорожек качения появляются пластические следы от шариков, от угла контакта в подшипнике. Линиями с точками показаны границы поля рассеивания, а сплошной линией – теоретические значения.

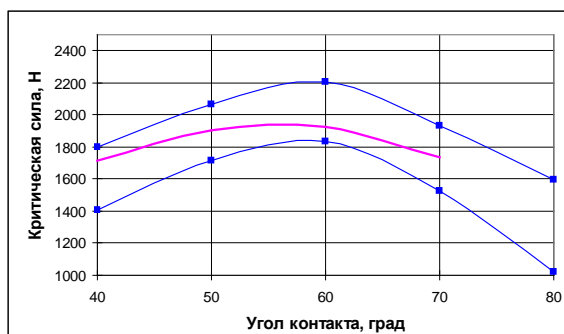


Рисунок 1 – Зависимость критической нагрузки от угла контакта в подшипнике

Как видно, максимум значений критической силы соответствует углу контакта  $60^\circ$ , что согласуется с теоретическими значениями. Объясняется такая зависимость тем, что при угле, близком к  $60^\circ$  внешняя нагрузка при заданном соотношении осевой и радиальной составляющей  $R/A = 0,13$  обеспечивает минимальную нагрузку на шарики. С уменьшением угла контакта возрастает роль осевой составляющей и нагрузка на шарики возрастает. С увеличением угла контакта возрастает влияние радиальной нагрузки, что также приводит к возрастанию нагрузки на шарики. При угле контакта более  $70^\circ$  критическая нагрузка заметно снижается. Это объясняется тем, что, как показано в теоретической части работы, при угле контакта более критического  $\beta > \beta_{\max}$  (с условиях эксперимента  $\beta_{\max} = 77^\circ$ ) кольца подшипника теряют устойчивость, их оси смещаются, уменьшается число контактирующих шариков, повышается нагрузка на шарики.

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования подтверждают положения, сформулированные в теоретической части работы.

Помимо представленных результатов выполнены исследования влияния таких важных факторов, как соотношения радиусов кривизны, разность диаметров дорожек качения колец, волнистости дорожек качения на момент сопротивления вращению подшипника и статическую грузоподъемность. Выполнены сравнительное исследование статической грузоподъемности подшипника с рациональным углом контакта и серийного подшипника, у которого угол контакта равен 90 градусов. Показано, что подшипник с рациональным углом контакта обеспечивает в 1,5-2 раза выше статическую грузоподъемность, чем серийный подшипник.

#### Список литературы

1. Мухина Е.В. Математическая модель стохастического способа комплектования шариковых подшипников //Механическое оборудование металлургических заводов, изд-во МГТУ им. Г.И. Носова.-2015.-№1(4).-С.35-42.



## **ЯВЛЕНИЕ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В ТРУБНЫХ СТАЛЯХ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА**

*М.Н. НАЗАРОВА, ЦЕНЕВ А.Н.*  
СПГУ г. Санкт-петербург

Процессы коррозии, обусловленные термодинамической нестабильностью металлов, во многом определяют срок службы трубных сталей. Поэтому вопросы повышения коррозионной стойкости (снижения скорости окисления) металлов представляются весьма важными.

В современной промышленной практике вопросы коррозионной защиты трубных сталей от воздействия внешней среды решаются как путём применения различных изоляционных покрытий, ингибиторов коррозии и электрохимической защиты, так и созданием, в зависимости от условий эксплуатации, специальных коррозионностойких сталей и сплавов. Не вдаваясь подробно в явления, связанные с влиянием легирующих добавок на развитие процессов коррозии, укажем только, что введение в сталь более 12 % Cr и 9 % Ni делает её коррозионностойкой в атмосфере и во многих других агрессивных средах. Графитизирующиеся стали типа ЭИ293 после перевода пластинчатого перлита в зернистый, с некоторым количеством мелких округлых (точечных) графитовых включений, также заметно повышают свою коррозионную стойкость. В этой связи в настоящей работе было сделано предположение, что путём растворения перлита и образования точечных углеродных выделений в низкоуглеродистых сталях феррито-перлитного класса типа Ст 3, Ст 20 можно существенно повысить их коррозионную стойкость.

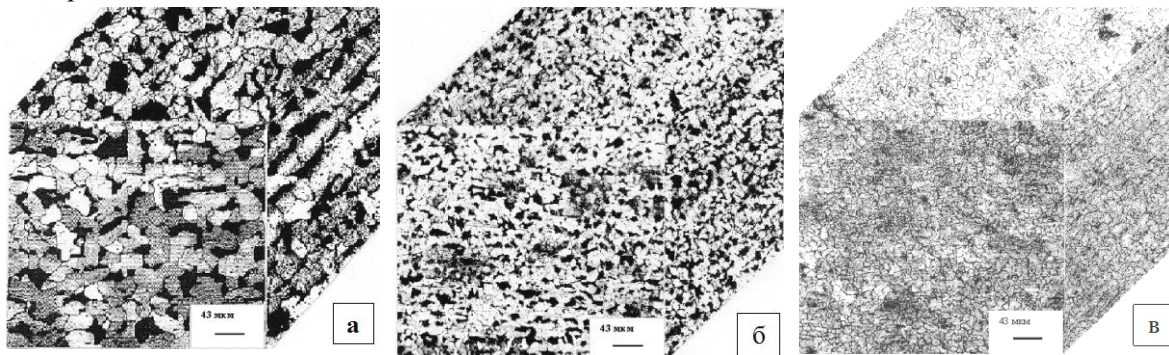
В качестве материала для исследования была выбрана широко распространённая и легко корродирующая сталь Ст 3 (Fe-0,17%C-0,5 % Mn-0,2% Si - 0,03%P - 0,04 % S). Исходя из анализа фазового и химического состава стали Ст3, было предложено два режима термообработки: отжиг в течение 1 часа при температуре 8000C; отжиг в течение 1 часа при температуре 10500C.

После каждого отжига образцы охлаждали до температуры 3000C, а затем - закаливали в воду. Структуру стали изучали методами металлографического анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Металлографический анализ проводили на микроскопе «Метам» - РВ21. Электронно-микроскопические исследования тонких фольг проводили на электронном микроскопе JEM-2000EX. Фольги готовили методом струйной электрополировки в электролите: 90 частей этилового спирта+ 10 частей HNO<sub>3</sub>.

Коррозионное поведение образцов стали с различной структурой изучали методом электрохимической поляризации [1]. Этот метод позволяет сравнительно точно и быстро, не проводя длительных гравиметрических испытаний, предсказать развитие процессов коррозии в реальных условиях эксплуатации. Анодные и катодные поляризационные кривые снимались в потенциостатическом режиме в 3% водном растворе NaCl при комнатной температуре. Торможение одной или обеих реакций коррозионного процесса (анодной или катодной) вызывает увеличение поляризации соответствующей реакции, а, следовательно, увеличение наклона поляризационной кривой. Экстраполяция тафелевских (линейных) участков поляризационных кривых до значений соответствующих стационарных потенциалов даёт токи коррозии металлов в среде. Полученные таким образом данные позволяют определить скорость коррозии.

На рис. 1 представлена микроструктура стали Ст 3 в исходном состоянии и после различных режимов термообработки. Видно (см. рис.1,а), что структура стали в исходном

состоянии состоит из зерен феррита и перлита. Средний размер зерен феррита составил около 20 мкм. Кроме того, в исходном состоянии четко отмечается металлографическая текстура, представляющая собой строчечную вытянутость зерен феррита и перлита вдоль оси проката.



Скорость общей коррозии:  
1,98 мм/год

Скорость общей коррозии:  
1,57 мм/год

Скорость общей коррозии:  
0,80 мм/год

Рисунок 1 - Микроструктура стали Ст 3: а- исходная структура; б- после отжига при  $T=8000^{\circ}\text{C}$ ; в- после отжига при  $T=10500^{\circ}\text{C}$ .

Термообработка стали Ст 3 существенно изменяет её структуру. Так, отжиг при температуре  $8000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа и последующая закалка в воду с температуры  $3000^{\circ}\text{C}$  приводят к заметному (более, чем в 2 раза) измельчению зерен феррита и перлита (см. рис.1, б). При этом исчезает и металлографическая текстура. Как показали металлографические исследования при отжиге  $1050^{\circ}\text{C}$  происходит растворение перлита (см. рис. 1, в). Действительно, электронномикроскопическими исследованиями подтверждается, что общее количество перлита практически отсутствует. Оставляющие перлита пластины цементита растворены. Однако в стали обнаружены выделения правильной огранки размером около 20 нм (см. рис. 1, в). Можно полагать, что при охлаждении стали с температуры  $1050^{\circ}\text{C}$  пересыщенный в твердом растворе углерод образует соединения типа фуллеренов  $\text{C}_{60}$ . Хорошо известно, что образование шаровидного углерода в чугунах оказывает положительное влияние, как на механические свойства, так и на коррозионные. Можно полагать, что в этом случае будут повышаться коррозионные свойства стали.

#### Список литературы

1. ГОСТ 9.602-2005 Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.
2. ГОСТ Р 51164-98 Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии.
3. Сверхмелкозернистые материалы и перспективы их использования в горном деле и трубопроводном транспорте. Шаммазов А.М., Ценев Н.К., Акчуринов Х.И., Назарова М.Н., Исмаков Р.А., Лебедич С.П., Суханов В.Д., Чудинов Б.А., Криштал М.М. Горный вестник Уфа, 2000. С. 33-36.

## ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА (ПЭЭК) С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ И ФТОРОПЛАСТОМ

*Д. А. НГУЕН<sup>1</sup>, С. В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, Л. А. КОРНИЕНКО<sup>2</sup>, Л. Р. ИВАНОВА<sup>2</sup>*

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

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

E-mail: [nda.ttndvn@gmail.com](mailto:nda.ttndvn@gmail.com)

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является инженерным конструкционным пластиком, который отличается высокой термической стойкостью, высокой прочностью, что обеспечивает возможность его широкого применения в автомобильной и авиационно-космической технике [1]. Однако ненаполненный ПЭЭК обладает недостаточной износостойкостью и высоким коэффициентом трения (0,3-0,4), что ограничивает его применение в узлах трения машин и механизмов.

В [2, 3] обсуждены возможности улучшения износостойкости ПЭЭК добавлением в него различных наполнителей: керамические частицы, углеродные частицы, стеклянные и углеродные волокна, твердые смазочные частицы и т.д. Кроме того, была показана эффективность улучшения износостойкости и механических свойств композитов на основе ПЭЭК за счет использования наноразмерных наполнителей. Обладая высокой текучестью, композиты на основе ПЭЭК являются перспективными в аддитивных технологиях получения сложных изделий для машиностроения и медицины.

С целью применения наполнителя в роли твердой смазки исследованы механические и триботехнические характеристики композитов на основе ПЭЭК с углеродными нанотрубками (нановолокнами) и фторопластом в условиях сухого трения скольжения. Проведен сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок и нановолокон в формировании триботехнических характеристик полимерных композитов на основе термопластичной матрицы.

В работе использовали порошок ПЭЭК фирмы Victrex, углеродные нановолокна (УНВ) «Таунит» ( $\varnothing=60$  нм) и углеродные нанотрубки Tuball ( $\varnothing=10$  нм), фторопласт Ф-4ПН-20 фирмы Галополимер (размер частиц 6-20 мкм). Композиты на основе ПЭЭК получали методом горячего прессования при давлении 14 МПа и температуре 400 °С со скоростью последующего охлаждения 5 °С/мин.

Перемешивание порошков полимерных связующих СВМПЭ, ПЭЭК и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5\*4 с предварительным диспергированием взвеси компонентов в этиловом спирте в ультразвуковой ванне.

Износостойкость образцов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузках на образец, закрепленный в держателе, 30Н и скорости скольжения 0,3 м/с на машине трения СМТ-1 в соответствии с ASTM G77. Размер образцов равнялся 16,0×6,35×10,0 мм<sup>3</sup>. Диаметр контртела, выполненного из стали ШХ15, составлял 35 мм. Степень кристалличности оценивали на совмещенном анализаторе SDT Q600. ИК-спектры получали на спектрометре NIKOLET 5700. Структурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50

Исследования надмолекулярной структуры ПЭЭК и нанокомпозиций на его основе показали, что, в образце чистого ПЭЭК формируется слоистая фрагментарная надмолекулярная структура с кристалличностью 38,5%, размеры фрагментов которой меняются при наполнении матрицы нановолокнами и нанотрубками (рис.1, а-в)

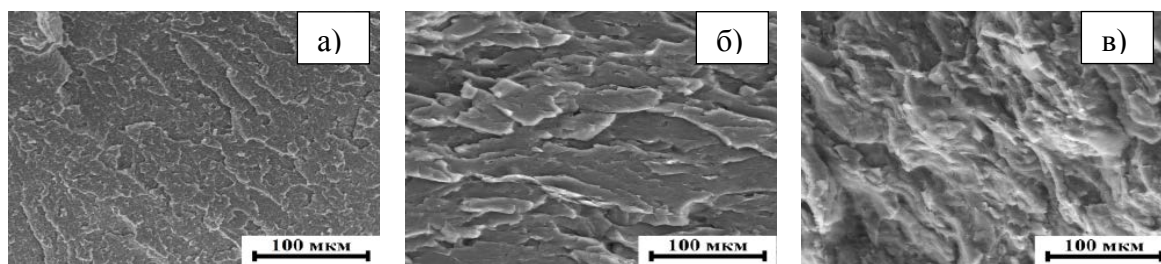


Рисунок 1 – Надмолекулярная структура: а) чистого ПЭЭК; б) ПЭЭК+1%УНТ; в) ПЭЭК+ 1% УНВ

Рисунок 2.а иллюстрирует данные трибоиспытаний композитов на основе ПЭЭК с углеродными нанотрубками и нановолокнами с содержанием 0,5 и 1 вес.%. Из рисунка 2а следует, что введение нанонаполнителя в указанных количествах позволяет снизить объемный износ ПЭЭК примерно в 2 раза. При этом следует указать, что двукратное увеличение износостойкости нанокompозитов на основе ПЭЭК в условиях сухого трения скольжения наблюдается при умеренной скорости скольжения (0,3 м/с) и нагрузке 30Н. Температура поверхностей изнашивания у них также примерно одинакова и составляет 30 °С.

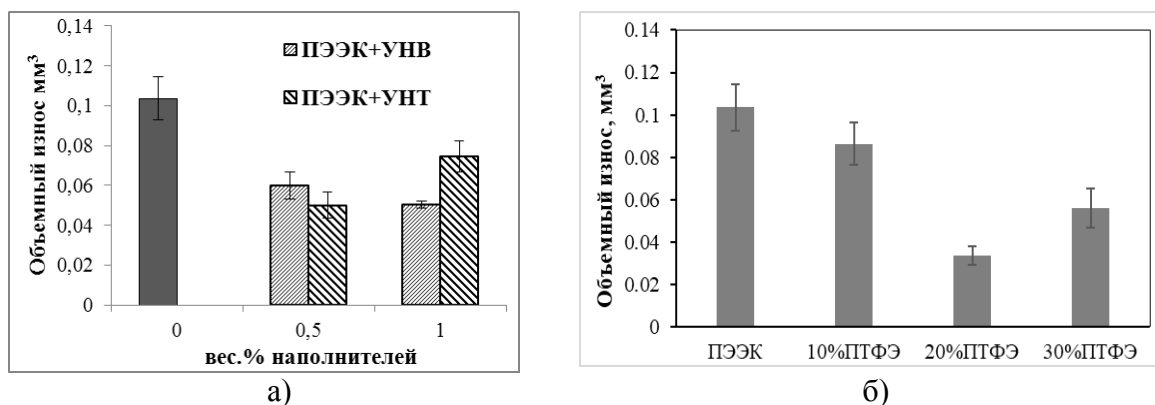


Рисунок 2 – Объемный износ ПЭЭК и композитов на его основе: а) ПЭЭК с углеродными нанотрубками (нановолокнами); б) ПЭЭК с фторопластом.

На рисунке 3 приведены результаты исследований на изнашивание ПЭЭК и композиций на основе ПЭЭК, наполненного фторопластом. Из рисунка 3 следует, что износостойкость ПЭЭК возрастает при наполнении его фторопластом. При этом лучшая износостойкость (в 3 раза выше, чем чистый ПЭЭК) наблюдается в образце ПЭЭК+ 20 вес. %ПТФЭ.

#### Список литературы

1. A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez-Fatou. High-performance nanocomposites based on polyetherketones// Prog. Mater. Sci., 57 (2012), pp. 1106–1190
2. M. Kuo, C. Tsai, J. Huang, M. Chen. PEEK composites reinforced by nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates// Mater. Chem. Phys., 90 (2005), pp. 185–195
3. H.B. Qiao, Q. Guo, A.G. Tian, G.L. Pan, L.B. Xu. A study on friction and wear characteristics of nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PEEK composites under the dry sliding condition// Tribol. Int., 40 (2007), pp. 105–110.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Н.Н. НЕПОМНЯЩИХ, А.А. КОНДРАТЮК*

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

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

Идея использования термопластичных полимеров в роли матричного материала для создания композитов является наиболее перспективным путём получения композиционных материалов нового поколения, работающих в тяжёлых эксплуатационных условиях. К числу перспективных материалов в роли термопластичных матриц относят полипропилен и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Благодаря своим специфическим свойствам из этого ряда выделяется СВМПЭ, используемых в тех областях промышленности, где большинство термопластов не выдерживают жестких условий эксплуатации.

Но с развитием общества и технического прогресса повышаются требования к полимерным материалам. Всё больше появляются такие области применения, где чистый СВМПЭ уже не может использоваться в своём первоначальном состоянии.

С целью удовлетворения растущих потребностей промышленности, получило распространение создания композитов с СВМПЭ в роли матричного материала, с различным количеством и типом наполнителей, для получения особых эксплуатационных свойств. К примеру, введением дисперсных наполнителей в относительно малых количествах можно добиться повышения прочностных характеристик композита и в некоторых случаях способствовать появлению у него специфических свойств [1].

Целью данной работы является изучение изменения износа полимерных композитов на основе СВМПЭ в зависимости от их состава в условиях сухого абразивного трения.

Исходными материалами для данной работы являлись порошок СВМПЭ, используемый в качестве матричного материала и порошок диоксида циркония  $ZrO_2$  в роли дисперсного наполнителя. Были подготовлены порошковые композиции состава СВМПЭ с введением диоксида циркония в количестве 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20 и 25 % (весовых). Композиты были изготовлены методом компрессионного горячего формования на установке, базирующаяся на прессе Р-20 [2].

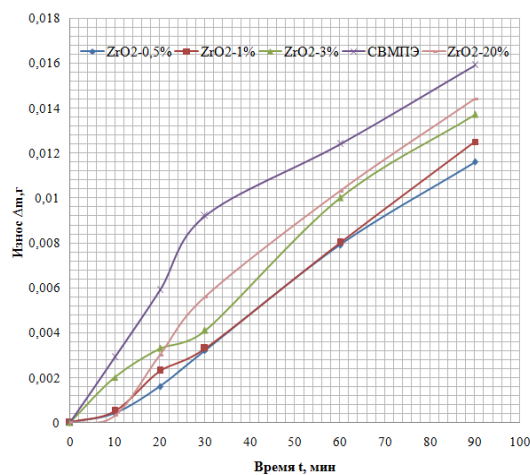


Рисунок 1 - Результаты исследования образцов снижающих износ композитов в сравнении с образцом чистого СВМПЭ

Испытания на износостойкость проводились методом абразивного износа о незакрепленные частицы (в качестве абразива использовали мелкодисперсный (40–125 мкм) порошок  $Al_2O_3$ ) в условиях сухого трения о стальную поверхность, на установке испытания износостойкости «ИИП-1». Основным методом расчета величины износа были приняты измерения потери массы  $\Delta m = m_0 - m_1$ . Общее время испытания составляло 90 минут.



Из полученных зависимостей приведённых на рисунках 1 и 2 мы видим, что введение небольшого количества диоксида циркония в качестве наполнителя снижает износ композита по сравнению с результатами матричного материала. Как мы видим дальнейшее увеличение содержания диоксида циркония приводит к увеличению конечного показателя износа композитов и превышает износ чистого СВМПЭ.

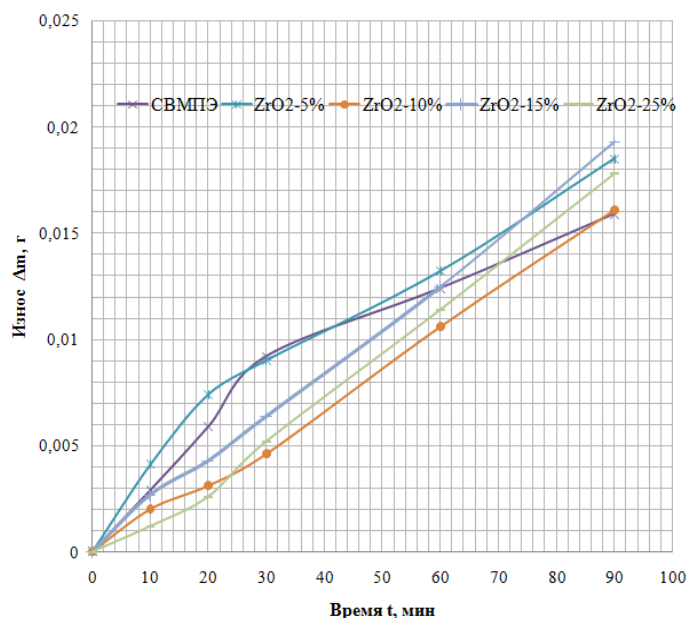


Рисунок 2 - Результаты исследования образцов увеличивающих износ композитов в сравнении с образцом чистого СВМПЭ

Для определения характера изменения поверхности трения были проведены оптические исследования поверхности образцов после испытаний.

После изучения топографии поверхности износа композитов можно высказать предположение о равномерном, послойном характере износа, исключаям появление на поверхности наплывов и бороздок.

Введением диоксида циркония до 3% можно добиться снижения износа композитов в сравнении со значением износа для чистого СВМПЭ примерно в 1.5 раза, с дальнейшим увеличением содержания наполнителя у исследуемых образцов, происходит увеличение показателя износа на аналогичную величину.

#### Список литературы

1. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. Пос. /В. К. Крыжановский – СПб., Изд-во «Профессия», 2003. – 240 с.
2. Vitske R.E., Kondratyuk A.A., Nesterenko V.P. Influence of Filling Agent Quantity on Characteristics of Polymeric Composites // Key Engineering Materials. – 2016 – Vol. 685. –p. 548–552

# ОСТАТОЧНЫЕ МЕЗОНАПРЯЖЕНИЯ И ИХ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХУРОВНЕВОЙ МОДЕЛИ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

*Е.И.ОВЧИННИКОВ, П.С.ВОЛЕГОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: efm620@gmail.com

Исследование остаточных напряжений, возникающих в процессах термомеханической обработки поликристаллических материалов, является непростой задачей, поскольку такое исследование сопряжено с необходимостью изучения внутренней структуры материала [1]. Существует большое количество экспериментальных методов исследования остаточных напряжений, однако подавляющее большинство из них обладают существенными недостатками (например, высокой трудоемкостью, стоимостью, необходимостью полного или частичного разрушения образца и др.), а также не позволяют решать задачу наведения заданных, заранее известных, остаточных напряжений, поэтому использование таких методов для создания т.н. «функциональных материалов» является невозможным. Альтернативой проведению натурных экспериментов является построение математических моделей неупругого деформирования металлов, позволяющих, в том числе, исследовать остаточные напряжения. Необходимость описания внутренней структуры в математических моделях обусловлена спецификой задачи, а именно, необходимостью описания остаточных напряжений, которые возникают в отдельных структурных элементах – кристаллитах.

В работе исследуется возможность изучения остаточных напряжений в рамках двухуровневой статистической модели неупругого деформирования поликристаллического агрегата, построенной на базе физических теорий пластичности [2]. Особое внимание уделяется определению влияния дополнительных механизмов деформирования, таких как развороты (ротации) кристаллических решеток и упрочнение, на образование остаточных напряжений, а также зависимости возникающих остаточных напряжений от используемой статистической гипотезы связи масштабных уровней.

В работе рассматриваются две статистические гипотезы, позволяющие передавать воздействие с макро- на мезоуровень двухуровневой математической модели. Первой из рассмотренных гипотез является гипотеза Фойгта:

$$\zeta = \mathbf{Z}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{Z}$  – мера скорости деформаций на макроуровне,  $\zeta$  – мера скорости деформаций на мезоуровне.

Вторая рассмотренная гипотеза – гипотеза Крёнера:

$$\langle \mathbf{s} \rangle - \mathbf{s}^{(i)} = m^{(i)} (\mathbf{e}^{(i)in} - \langle \mathbf{e}^{in} \rangle), \quad (2)$$

где  $\mathbf{s}^{(i)}, \mathbf{e}^{(i)in}$  – девиаторы мер напряжений и неупругих деформаций  $i$ -ого зерна,  $\langle \mathbf{s} \rangle, \langle \mathbf{e}^{in} \rangle$  – осредненные с мезоуровня значения девиаторов мер напряжений и неупругих деформаций,  $m^{(i)}$  – константа материала для  $i$ -ого зерна.

Первая часть численных экспериментов посвящена определению влияния механизмов упрочнения и ротаций кристаллических решеток на образование остаточных напряжений. Для этого были проведены численные эксперименты, имитирующие одноосное растяжение и последующую упругую разгрузку представительного объема поликристалла, содержащего 1000 зерен, обладающего характеристиками, соответствующими параметрам чистой меди, без учета механизмов упрочнения и ротаций, а также с учетом этих механизмов. Подробное описание подмоделей ротаций и упрочнения приведено, например, в работах [3–4]. Полученные распределения относительной доли кристаллитов по средней величине параметра Надаи-Лоде приведены на рис. 1, а.



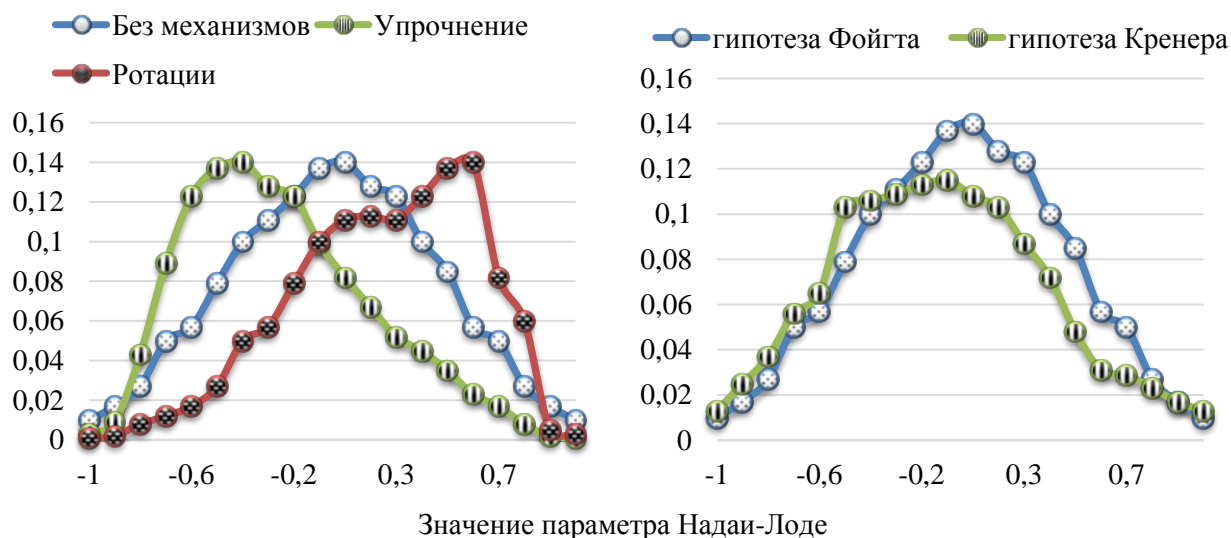


Рисунок 1 – Распределения относительной доли кристаллитов по значению параметра Надаи-Лоде: а – в случае учета различных механизмов деформирования, б – в случае использования различных гипотез

Анализируя результаты, представленные на рис. 1 а., можно заметить, что в случае, если механизмы ротаций и упрочнения не рассматриваются, после разгрузки большая часть зерен находится в напряженном состоянии сдвига (среднее значение распределения близко к 0), что можно объяснить тем, что единственный рассматриваемый механизм деформаций в этом случае – сдвиговой (скольжение краевых дислокаций). При учете механизма ротаций распределение смещается ближе к значению 1, что говорит о том, что напряженное состояние зерен стремится к одноосному напряженному состоянию как к наиболее энергетически выгодному. При учете механизма упрочнения распределение смещается в сторону значения -1, то есть предпочтительным типом напряженного состояния в этом случае является плоское напряженное состояние (ПНС).

На рис. 1, б продемонстрированы аналогичные результаты для эксперимента с использованием различных статистических гипотез. Из анализа рис. 1. б можно сделать вывод о том, что остаточные напряжения, исследуемые в рамках используемой модели, не являются прямым следствием применения гипотезы Фойгта, так как возникают и при использовании гипотезы Кренера, а значит дальнейшее описание остаточных напряжений в рамках двухуровневой модели неупругого деформирования является корректным.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №МК-1298.2017.1.*

#### Список литературы

1. Николаев Г. А., Куркин С. А., Винокуров В. А. Сварные конструкции. Прочность сварных соединений и деформации конструкций. – М.: Высшая школа, 1982. – 272 с.
2. Трусов П.В., Волегов П.С., Кондратьев Н.С. Физические теории пластичности: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 244 с.
3. Тельканов М.А., Волегов П.С. Описание ротаций кристаллических решеток и фрагментации зерен при интенсивных неупругих деформациях поликристаллов// Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1338-1341.
4. Озерных В.С., Волегов П.С. Описание механизмов упрочнения при неупругом деформировании поликристаллов// Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1203-1206.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ ВБЛИЗИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

*В.С. ОЗЕРНЫХ, П.С. ВОЛЕГОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: ozernykh@yandex.ru

При интенсивных неупругих деформациях поликристаллических материалов важно учитывать эволюцию внутренней структуры материала. Внутренние поля напряжений, затормаживающие или ускоряющие движение дислокаций, способствуют развитию процессов упрочнения, разупрочнения и накопления поврежденности, наблюдаемых на уровне мезоскопической структуры материала. Особое значение при этом имеют эволюционирующие в процессе деформирования поля напряжений, возникающие вблизи границ зерен в результате формирования сложных дефектных структур в приграничной области.

Под упрочнением на макроуровне (уровне образца или конструкции) обычно понимают увеличение предела текучести материала. Физические причины, приводящие к упрочнению, весьма разнообразны: упрочнение связывают с взаимодействием дислокаций между собой и со скоплениями дислокаций [1]. Существенное влияние на величину предела текучести оказывает наличие границ зерен в поликристалле [2, 3], поскольку границы зерен являются мощным препятствием для движения дислокаций, а, следовательно, и причиной увеличения критических напряжений сдвига дислокаций. В связи с этим, возникает необходимость физически корректного описания различных эффектов, связанных с взаимодействием дислокаций друг с другом, а также с границами зерен [4].

Для описания процессов, приводящих к разрушению материала, удобно ввести понятие «поврежденность». Под поврежденностью понимается некоторая (скалярная или тензорная) мера, характеризующая количество специальных дефектов (типа микротрещин или микропор) в рассматриваемом материале в данный момент деформирования. Изменение меры поврежденности в процессе деформирования происходит непрерывно или скачкообразно. По достижению этой мерой некоторого критического значения можно предсказать момент разрушения материала. По типу механизмов и локализации дефектов поврежденность можно разделить на внутризеренную и межзеренную. В рамках работы рассматривается механизм межзеренного накопления поврежденности, для которого характерно образование и развитие дефектов вблизи границ зерен.

При переходе решеточной дислокации из одного зерна в другое сквозь границу, в границе остается т.н. дислокация ориентационного несоответствия (ДОН). ДОНы создают поля напряжений, препятствующие (или способствующие) дальнейшему движению дислокаций в данной системе скольжения [5]. Увеличение напряжений, необходимых для движения дислокации в направлении границы зерна, приводит к возникновению явления зернограничного упрочнения.

В работе показано, что появление поля внутренних напряжений ДОН может привести к блокировке системы скольжения в направлении «к границе», что в свою очередь, приводит к формированию скоплений дислокаций одного знака вблизи границы. При определенных условиях может произойти слияние головных дислокаций скопления и формирование микротрещины. Предложен способ учета внутренних напряжений через введение «обратных» напряжений в соотношении для скоростей сдвигов дислокаций по системам скольжения. Рассчитаны критические значения эффективных напряжений, достижение которых может привести к появлению микротрещин вблизи границы, получены эволюционные уравнения для плотности такого рода дефектов. Кроме того, явным образом учитывается средний размер зерна в материале; получено, что материал с более мелким зерном обладает повышенными прочностными характеристиками.

Показано, что поврежденность материала (как мера плотности микроповреждений) в процессе деформирования может как увеличиваться, так и уменьшаться. В ходе работы получено, что блокировка системы скольжения в некоторых случаях приводит к активизации

новых, т.н. вторичных систем скольжения, вследствие чего дислокации «обходят» барьер, образованный на системе скольжения, благодаря чему поврежденность материала снижается.

Проведены численные эксперименты по деформированию ОЦК поликристалла, состоящего из 1000 зерен, упругопластические характеристики которого соответствуют стали 45.

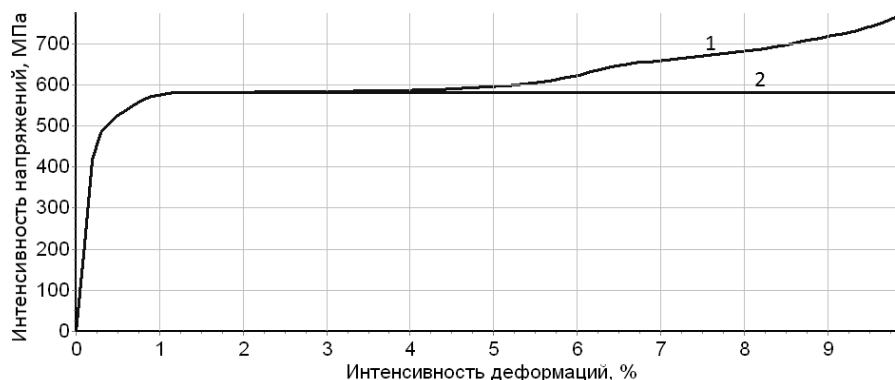


Рисунок 1 – Диаграммы интенсивность напряжения – интенсивность деформации без упрочнения (кривая 2) и с упрочнением (кривая 1)

Анализируя кривые, представленные на рисунке 1, можно заметить, что после достижения интенсивности деформаций порядка 4% необходимо прикладывать все большие усилия для продолжения деформирования (рисунок 1, кривая 1), если моделирование проводится с учетом зернограницного упрочнения. При этом видно, что при интенсивности деформаций в 6,5% происходит активизация механизма дополнительного упрочнения за счет внутренних полей напряжений, вызванных формированием ДОНов.

Таким образом, в работе получено и оценено поле внутренних напряжений, создаваемое ДОНами на подходящие дислокации из зерна к границе. Получено, что такое поле внутренних напряжений может как тормозить, так и разгонять решеточные дислокации, в зависимости от направления движения последних. Изучено влияние полей напряжений, создаваемых ДОН, на процессы накопления поврежденности материала. Исследованы процессы деформирования поликристаллов, приводящие к эволюции плотности микроповреждений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-19-01292.*

#### **Список литературы**

1. Трусов П.В., Волегов П.С., Нечаева Е.С. Многоуровневые физические модели пластичности: теория, алгоритмы, приложения// Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – № 4-4. – С. 1808-1810.
2. Trusov P.V., Shveykin A.I., Nechaeva E.S., Volegov P.S. Multilevel models of inelastic deformation of materials and their application for description of internal structure evolution// Physical Mesomechanics. – 2012. – Т. 15, № 3-4. – С. 155-175.
3. Shen Y.F., Lu L., Lu Q.H., Jin Z.H., Lu K. Tensile properties of copper with nano-scale twins// Scripta Materialia. – 2005. – № 52. – С.989–994.
4. Озерных В.С., Волегов П.С. Описание механизмов упрочнения при неупругом деформировании поликристаллов// Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – Т.21, №3. – С. 1203-1206.
5. Кондратьев Н.С., Трусов П.В. Описание упрочнения систем дислокационного скольжения за счет границ кристаллитов в поликристаллическом агрегате// Вестник ПНИПУ. Механика. – 2012. – № 3. – С. 78-97.

## РЭМ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТИТАН-НИОБИЕВОГО СПЛАВА В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

*Е.С. ОРЛОВА<sup>1</sup>, О.А. БЕЛЯВСКАЯ<sup>2</sup>, А.Ю. ЕРОШЕНКО<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: Orles24@mail.ru

К материалам, используемым в имплантологии в качестве костных имплантатов (ортопедических, челюстно-лицевых, дентальных), предъявляются высокие требования. Они должны быть совместимы с костной тканью по биомеханическим и биохимическим свойствам. Ведется поиск биоинертных металлов и сплавов для создания костных имплантатов с высокими эксплуатационными свойствами. С целью повышения прочностных характеристик биоинертных металлов/сплавов с 70-х годов прошлого столетия для создания в объеме материала ультрамелкозернистого состояния (УМЗ) активно применяется наноструктурирование методами интенсивной пластической деформации. Существенное отличие физико-механических свойств наноструктурированных металлов/сплавов от обычных поликристаллических (КК) металлов/сплавов связано с особенностями получаемой структуры. В связи с этим исследованию механизмов разрушения наноструктурированных сплавов уделяется значительное внимание. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом - тонко сфокусированным (диаметром до 5-10 нм) пучком электронов. Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или разворачивается в совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности. Основная область применения РЭМа — анализ рельефа поверхности, в особенности изломов (фрактография). Преимущества РЭМ по сравнению с другими микроскопами здесь наиболее заметны. В связи с тем, что изображение обычно формируется с помощью вторичных электронов, зона выхода которых ограничена малой областью вокруг места падения зонда, достигается высокая разрешающая способность. Это позволяет исследовать мельчайшие детали рельефа поверхности. РЭМ обеспечивает также большую резкость в сочетании с наглядностью изображения, что дает возможность исследовать объекты с сильно развитой поверхностью.

Подготовка образцов для исследования с помощью РЭМ не вызывает трудностей. Основное требование к образцу - соответствие его размеров размерам камеры для образцов в приборе. Необходимо также, чтобы поверхность, предназначенная для исследования, была чистой. Очистку образцов от загрязнений осуществляют с помощью различных растворителей в ультразвуковой камере в сочетании с осторожной механической очисткой.

Работа посвящена исследованию поверхностей разрушения образцов, деформированных при растяжении с постоянной скоростью деформации  $0,01 \text{ с}^{-1}$ , биоинертного сплава Ti -45 мас. % Nb в различных структурных состояниях, полученных отжигами УМЗ образцов этого сплава при различных температурах, рисунок 1. Исследование выполнено на микроскопе SEM 515 Philips с приставкой для энергодисперсионного анализа в ТРЦКП ТГУ, г. Томск.

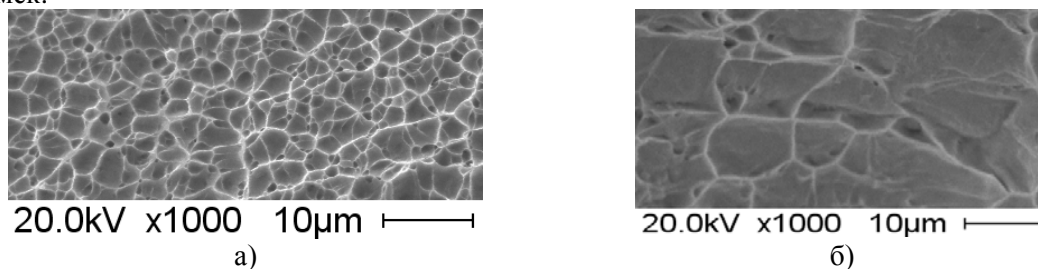


Рисунок 1 - Микрорельеф поверхности изломов титан-ниобиевого сплава образцов: а) в УМЗ состоянии; б) отожжённых при 800°C

Установлены структурные характеристики поверхностей изломов образцов сплава Ti -45 мас. % Nb в различных структурных состояниях в сопоставлении с данными, полученными ранее для сплавов титана и циркония [1]. Энергодисперсионным анализом исследованы образцы из одной группы структурного состояния, отличающиеся низкими прочностными характеристиками. Элементный микроанализ обнаружил включения, инородные по своему составу основному составу сплава, рисунок 2.

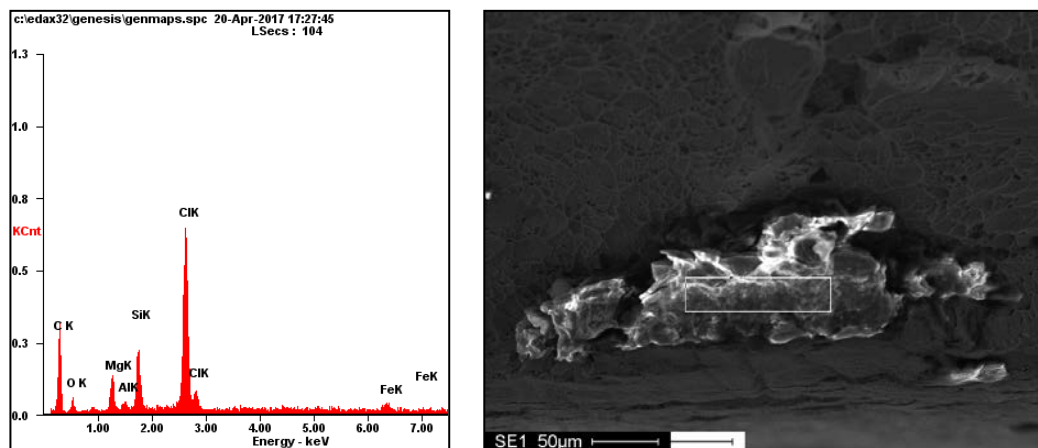


Рисунок 2 - Результаты элементного микроанализа (слева) и область, подвергнутая элементному микроанализу (выделено белым квадратом) микроструктуры образца

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, проект Президиума РАН программа 35.*

Авторы благодарят Шаркеева Ю.П., Скрипняка В.А., Вавилова В.П. за организацию выполнения совместных исследований и обсуждение результатов работы.

#### **Список литературы**

1. Шаркеев Ю.П., Вавилов В.П., Скрипняк В.А., Белявская О.А., Козулин А.А., Чулков А.О., Сороколетов А.Ю., Скрипняк В.В. Исследование процесса деформирования и разрушения биоинертных сплавов на основе титана и циркония в различных структурных состояниях методом инфракрасной термографии и фрактографии //Тезисы докладов Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (21 – 25 сентября 2015 г., Томск) С.582-583

# ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ КЛАССА СИММЕТРИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МНОГОУРОВНЕВОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

*К.В. ОСТАПОВИЧ, П.В. ТРУСОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

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

Физико-механические свойства материалов определяются их микроструктурой, управление которой в ходе различных технологических процессов позволяет проектировать детали и конструкции с уникальными эксплуатационными особенностями. При интенсивном неупругом деформировании поликристаллических металлов и сплавов существенное влияние на эволюцию внутренней структуры оказывают механизмы, вызывающие ротацию зерен. Появление существенной неоднородности распределения ориентаций кристаллических решеток (возникновение кристаллографической текстуры) в таких материалах может приводить к значительной анизотропии их макроскопических характеристик. При этом установление тех или иных свойств инвариантности определяющих соотношений получаемых в результате материалов относительно ортогональных преобразований системы координат играет весьма важную роль в различных технических приложениях.

Пусть рассматривается анизотропный материал, упругое деформирование которого описывается обобщенным законом Гука:

$$\sigma = \Pi : \varepsilon,$$

где  $\sigma$  и  $\varepsilon$  – тензоры (2-го ранга) напряжений Коши и малых деформаций соответственно,  $\Pi$  – тензор (4-го ранга) упругих констант. В зависимости от того, какой конкретно группой симметрии обладает тензор  $\Pi$ , исследуемый материал может быть отнесен к тому или иному классу упругой симметрии [1]. Определенный интерес представляет задача симметричной идентификации [2, 3], состоящая в формировании иерархии указанных классов, каждому из которых тензор  $\Pi$  соответствует с известным уровнем погрешности. Существование аппроксимации тензора упругих констант из заданного класса симметрии, дающей приемлемо малое значение некоторой нормы невязки в законе Гука при всех возможных  $\varepsilon$ , целесообразно считать практическим критерием принадлежности материала по упругим свойствам этому классу. В таком случае задача симметричной идентификации может быть сведена к минимизации верхней оценки данной невязки на допустимых множествах тензоров рассматриваемых классов [3].

С применением двухуровневой конститутивной модели упруговязкопластичности [4] было проведено численное исследование изменения симметрии упругих свойств представительного объема поликристаллической меди при неупругом деформировании. Рассматривалась единичная реализация поликристаллического агрегата, содержащего 1000 кристаллитов со случайным равномерным начальным распределением ориентаций. Анализировались двухзвенные траектории кинематического нагружения типа «простой сдвиг – простой сдвиг» с постоянными градиентами скоростей деформации следующего вида (в базисе  $\{I_i\}$  лабораторной системы координат):

$$\nabla \mathbf{v}_I = 5 \times 10^{-4} (I_1 I_1 - I_2 I_2 + I_1 I_2 - I_2 I_1)$$

$$\nabla \mathbf{v}_{II} = 5 \times 10^{-4} (I_1 I_1 - \cos^2 \theta I_2 I_2 - \sin^2 \theta I_3 I_3 \cos \theta (I_1 I_2 - I_2 I_1) + \sin \theta (I_1 I_3 - I_3 I_1) - \cos \theta \sin \theta (I_2 I_3 + I_3 I_2))$$

Значения параметра  $\theta$  варьировались в диапазоне от  $0^\circ$  до  $180^\circ$ . Каждый из этапов деформирования завершался упругой разгрузкой до нулевых макроскопических напряжений. Длительности активных нагружений:  $T_{I,II} = 2000$  с. Реализуемый по приведенной схеме процесс соответствует двум последовательным этапам равноканального углового прессования с прямым углом соединения каналов и предварительным продольным поворотом заготовки на угол  $\theta$  перед вторым проходом.

На рис. 1 приведены прямые полюсные фигуры (ППФ) для поликристаллического агрегата в различных конфигурациях. В рассматриваемых случаях деформирования наблюдается возникновение значительной неоднородности распределения ориентаций кристаллитов.

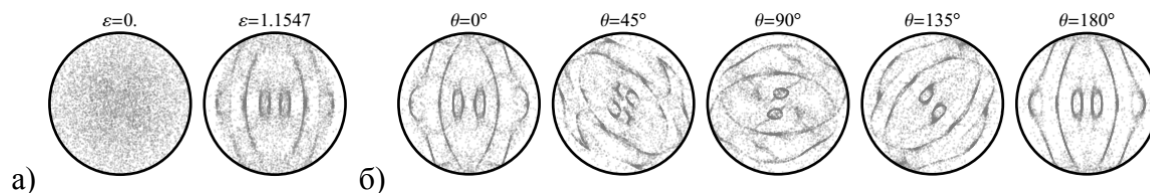


Рисунок 1 – ППФ для направлений  $\langle 111 \rangle$  (проецирование вдоль  $I_3$ ):

а) начальная и конечная ППФ этапа I; б) конечные ППФ этапа II

График, изображенный на рис. 2-а, описывает изменение *относительной оценки несоответствия (ООН)* [3] для макроскопических упругих свойств агрегата в классе изотропии при неупругом деформировании, реализуемом на этапе I. На рис. 2-б представлены кривые зависимости данной величины от параметра  $\theta$  для различных состояний завершенности этапа II. В точке  $\theta = 90^\circ$  полученные зависимости имеют выраженный минимум, причем в его окрестности, в отличие от предыдущего этапа, изменения ООН оказываются немонотонными.

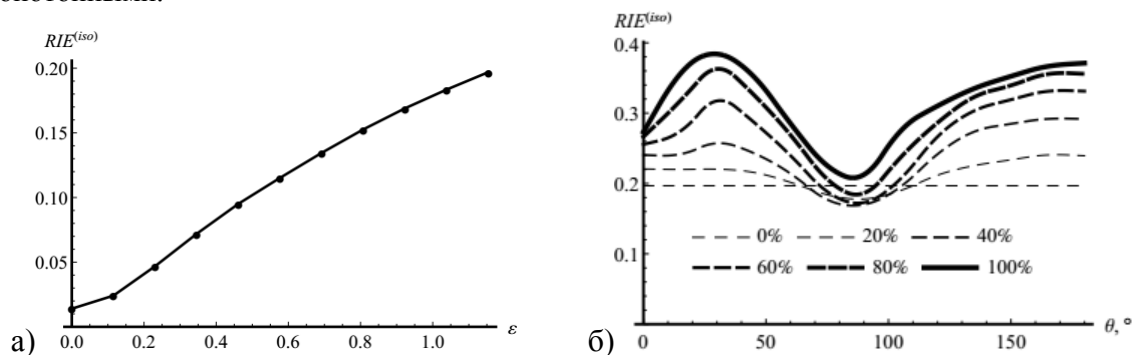


Рисунок 2 – Изменение ООН в классе изотропии:

а) в ходе этапа I; б) в зависимости от значений  $\theta$  для различных состояний этапа II

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-41-590694-р\_а, № 17-01-00379-а).

### Список литературы

1. Bóna A., Bucataru I., Slawinski M.A. Material symmetries of elasticity tensors // Q. J. Mech. Appl. Math.. – 2004. – № 57. – P. 583-598
2. Остапович К.В., Трусов П.В. Об анизотропии упругих материалов: идентификация симметричных свойств // Механика композиционных материалов и конструкций – 2016. – Т. 22. – № 1. – С. 69-84
3. Остапович К.В., Трусов П.В. Об идентификации симметрии упругих свойств поликристаллических материалов // Неравновесные процессы в сплошных средах: мат. междунар. симп.. – 2017. – Т. 2. – С. 122-124
4. Швейкин А.И., Трусов П.В. Сопоставление сформулированных в терминах актуальной и разгруженной конфигураций геометрически нелинейных упруговязкопластических определяющих соотношений для кристаллитов // Физ. мезомех.. – 2016. – № 5. – С.48-57



## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПРУЖИНЕНИЕ ОБШИВОК ПОСЛЕ ОБТЯЖКИ

*И.Н. ПЕТРОВ, С.В. СУРУДИН, Я.А. ЕРИСОВ*

Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева  
E-mail: [ilpetrof110895@yandex.ru](mailto:ilpetrof110895@yandex.ru)

Освоение новых процессов формообразования обтяжкой высокотехнологичных обшивок летательных аппаратов из алюминиевых сплавов требует надежных знаний о их механических свойствах, а также их анизотропии. Кроме того, необходимы сведения о влиянии реологических свойств деформируемых материалов на напряженно-деформированное состояние очага деформации, определяющее характер развития деформации в этих процессах и формирующее качество готового изделия. Имеются работы последних лет, посвященные решению частных технологических задач по совершенствованию процессов формообразования обтяжкой, в которых вопрос о влиянии анизотропии механических свойств затрагивается слабо, либо не затрагивается совсем [1-3].

При этом один из важнейших параметров процесса обтяжки, пружинение готовой обшивки является следствием не только кинематических параметров формообразования, но и неконтролируемых факторов, таких как, неодинаковое внешнее трение, неодинаковое реологическое поведение деформируемого материала, задаваемое анизотропией свойств листовых полуфабрикатов.

В связи с этим для изучения влияния анизотропии свойств на пружинение в данной работе проведено компьютерное моделирование процесса обтяжки в программном комплексе RAM-STAMP 2G.

Моделируемая схема обтяжки осуществляется в следующей последовательности. Заготовка предварительно растягивается и обертывается вокруг обтяжного пуансона, а затем подвергается дополнительному растяжению с целью вывода всех ее элементов за предел текучести.

Для оценки влияния анизотропии свойств на пружинение применялось центральное композиционное планирование, которое включает полный и дробный факторный эксперименты и некоторое число дополнительных опытов, зависящее от числа факторов. В качестве переменных факторов модели использовались механические свойства материала: предел прочности  $\sigma_B$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , равномерное относительное удлинение  $\delta_p$ , коэффициенты поперечной деформации  $\mu_{ij}$ . В качестве отклика использовалось значение перемещения кромок, центрального сечения обшивки (рис 1).

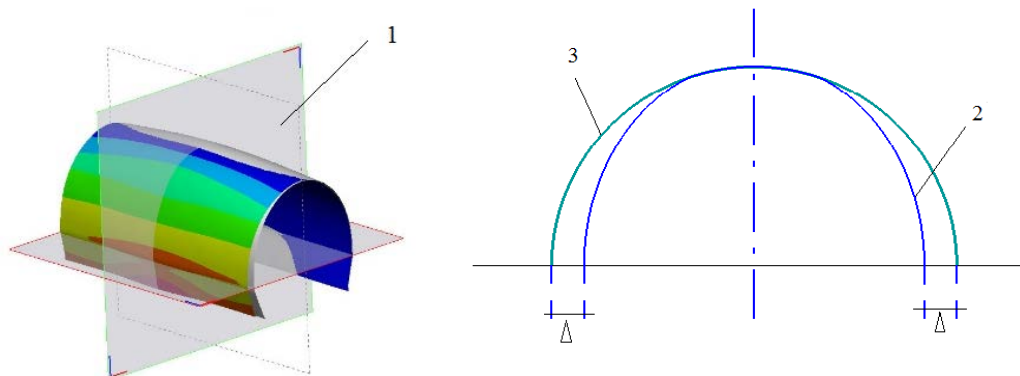


Рисунок 1 – Схема определения величины пружинения:  
1 – центральное сечение, 2- обшивка до пружинения, 3 – обшивка после пружинения

Анализируя полученные зависимости можно отметить, что механические свойства влияют на значение пружинения не значительно в отличии от показателей анизотропии. Наименьшее пружинение будет в том случае, если деформирующее усилие приложено вдоль направления максимального показателя анизотропии ( $\mu_1$  и  $\mu_{21} > 0,5$ ), а показатель анизотропии в поперечном направлении обтяжки близок к 0,5 ( $\mu_{12} \approx 0,5$ ).

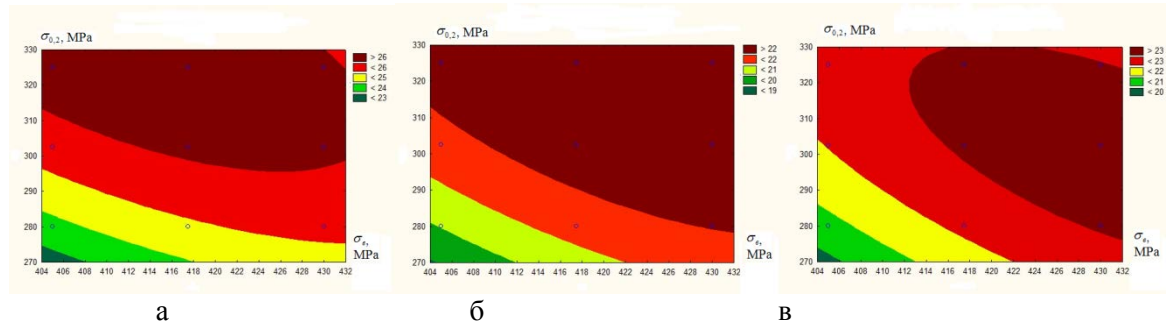


Рисунок 2 - Распределения величины пружинения в зависимости от механических свойств при постоянных показателях анизотропии ( $\mu_{ij} = 0,5$ ): а -  $\delta_p = 14\%$ ; б -  $\delta_p = 16\%$ ; в -  $\delta_p = 18\%$ .

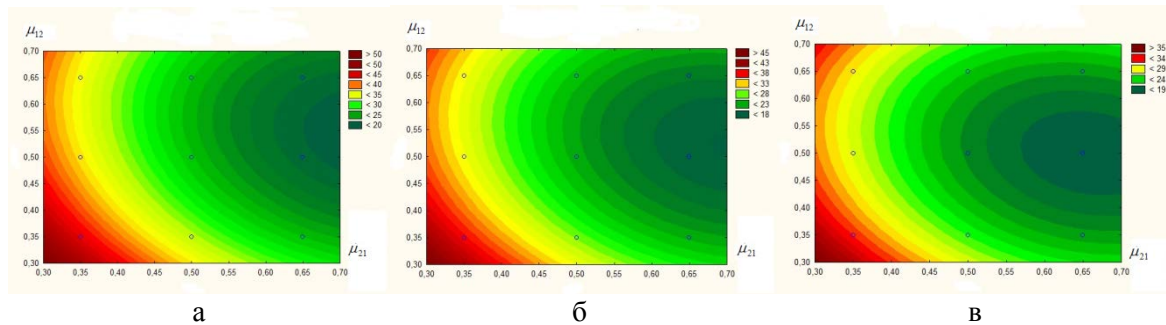


Рисунок 3 –Распределения величины пружинения в зависимости от уровня показателей анизотропии при постоянных механических свойствах ( $\sigma_B = 417,5$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 302,5$  МПа,  $\delta_p = 16\%$ ): а -  $\mu_{21} = 0,35$ ; б -  $\mu_1 = 0,5$ ; в -  $\mu_{12} = 0,65$

Используя известные методы поиска глобального минимума [5], была определена оптимальная анизотропия механических свойств, обеспечивающая минимальное пружинение  $\Delta = 14,53$  мм для данной схемы обтяжки обшивок из алюминий-литиевого сплава 1441:  $\delta_p = 18\%$ ,  $\mu_{21} = \mu_1 = 0,65$ ,  $\mu_{12} = 0,47$  ( $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$  не являются статистически значимыми факторами и не оправдывают влияния на величину пружинения).

#### Список литературы

1. Seo, Y.-H. Study on relationship between design parameters and formability in flexible stretch forming process / Y.-H. Seo, B.-S. Kang, J. Kim. // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing. – 2012 – 13(10). – pp. 1797–1804.
2. Liu, W. Numerical simulation of multi-point stretch forming and controlling on accuracy of formed workpiece / Y.-Y. Yang, M.-Z. Li // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2010. – 50 (1–4). – pp. 61–66.
3. Малащенко, А.Ю. Конечно-элементное моделирование процесса изготовления гибридных листовых деталей / А.Ю. Малащенко // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – №4. – С. 40–43.
4. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989. – 432 с.

## **РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТНОГО ФЛАНЦА С ДЕФЕКТОМ В ВИДЕ РАССЛОЕНИЯ**

*А.Н. АНОШКИН, П.В. ПИСАРЕВ, В. Ю. ЗУЙКО, В.М. ОСОКИН*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Россия, г. Пермь, Комсомольский пр., 29

E-mail: pisarev85@live.ru

Успешная реализация потенциальных возможностей композиционных материалов при создании композитных деталей во многом зависит от правильного проектирования и выбора схемы армирования. Схема армирования и выкладки композитных узлов выбирается на основе прочностных расчетов в соответствии с нормами прочности и жесткости с учетом особенностей технологии изготовления. Для расчета фланцевых композитных узлов деталей авиадвигателей необходимо использовать математические модели, учитывающие неоднородность конструкции и анизотропию свойств материалов слоев, наличие технологических дефектов. Следует отметить, что в узлах фланцевых соединений возникает сложное напряженное состояние, высокие прочностные характеристики композиционного материала в направлении армирования реализуются не полностью, разрушение композитных фланцев начинается по механизму расслоения с потерей жесткости и изгибом конструкции [1].

Вместе с тем значения, полученные расчётным путём, требуют экспериментального подтверждения. Проведение экспериментальных исследований для подобных конструкций является отдельной и достаточно сложной задачей. Так, если для испытаний стандартных образцов материалов существуют общепринятые стандарты (ГОСТ, ASTM и т.п.), то для конструкций необходимо создание методик, которые должны учитывать все особенности механического поведения исследуемого объекта и обеспечивать возможность их реализации в эксперименте. Кроме того, необходимо получить и подтверждение физико-механических свойств композиционного материала, реализованных в конструкции [2]. Следует отметить, что композиционный материал и конструкция создаются в одном технологическом процессе, при этом свойства материала, полученные на стандартных образцах, могут отличаться от свойств в составе конструкции, кроме того при изготовлении могут возникать технологические дефекты, в том числе, расслоений [3]. В связи с этим разработка методики расчетно-экспериментального исследования НДС и оценки прочности фланца с дефектом в виде расслоения является актуальной задачей.

Объектом настоящих исследований является текстильный углепластиковый сегмент фланца кожуха авиационного двигателя с дефектом в виде расслоения. В настоящей работе представлены результаты расчетно-экспериментального исследования прочности композитного фланца с дефектом в виде расслоения.

На первом этапе исследования проводилась отработка методики, проведения механических испытаний. Для этого были рассмотрены различные габариты исследуемого объекта, схемы закрепления, а так же разработаны специализированные оснастки. Механические испытания исследуемых образцов проводились при комнатной температуре +22°C и с постоянной скоростью нагружения 5 мм/мин. В процессе испытаний регистрировалось усилие нагружения и перемещение захватов испытательной машины. Всего было испытано 5 образцов без дефектов и 5 с дефектом в виде расслоения. Для всех образцов получена диаграмма деформирования в осях «усилие-перемещение». Испытания исследуемых сегментов-фланца проводились для оценки его прочности и жесткости, а также для косвенной оценки механических свойств композиционного материала, при наличии дефекта в виде расслоения. Для всех образцов определен механизм потери несущей способности изделия, выявлены места локализации и ориентировочные размеры межслоевых трещин, возникающих при различных уровнях нагрузки. Для всех образцов трещины обнаружены в верхней угловой зоне сегмента внутренней поверхности в районе 5-7 слоя. Анализ полученных ре-

зультатов для образцов с дефектов выявил, что для образцы разрушается по типу расслоения в угловой зоне, без разрыва волокон слоев с сохранением несущей способности от максимальной нагрузки на уровне 86.11 %, для образцов без дефектов данное значение составило в районе 65 %.

На втором этапе работы проводилось численное моделирование испытаний образцов-сегментов с целью уточнения свойств материалов и прогнозирования прочности конструкции с дефектом в виде расслоения. Рассматривалась пространственная задача расчета напряженно-деформированного состояния образца-сегмента фланца. Для расчета НДС фланца использовалась трехмерная модель, построенная с помощью CAD-систем Simens NX и FiberSIM. Дефект в виде расслоения задавался в центральной части перегиба слоев между 10 и 11 слоем, выполненный в форме окружности с радиусом 5 мм и толщиной 0,02 мм. Для разработанной модели сформулирована краевая задача теории упругости для неоднородного анизотропного тела с дефектами. Решение данной задачи осуществлялось методом конечных элементов в программном комплексе ANSYS Workbench с использованием высокопроизводительного вычислительного комплекса. По результатам численного моделирования механических испытаний образцов фланцев получены поля напряжений и деформаций в слоях и проведена оценка прочности конструкции по критерию максимальных напряжений для напряжений в слоях. Анализ полей напряжений показал, что при испытании образцов фланцев наиболее опасными, определяющими начало разрушения конструкции, являются нормальные растягивающие межслойные напряжения. Расчеты по разработанной модели показали, что разрушение конструкции произойдет при нагрузке 15,54 кН. Сравнение с результатами испытаний показал, что расчетное значение критической нагрузки начала расслоения на 10,41 % больше наблюдаемой в эксперименте.

Таким образом, математическое моделирование с использованием структурной феноменологической модели позволил определить жесткость конструкции, критическую нагрузку и область возникновения расслоений, фиксируемых в процессе проведения лабораторных испытаний. Получаемое отличие расчетных и экспериментальных данных может быть вызвано как ориентировочным значением предела прочности слоистого композита для межслойного отрыва, использованного при оценках запаса прочности конструкции, так и разбросом характеристик материалов, наблюдаемых в лабораторных испытаниях.

*Исследование выполнено в Пермском национальном исследовательском политехническом университете при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-00259).*

#### **Список литературы**

1. Аношкин А.Н., Ташкинов А.А., Грицевич А.М. Прогнозирование несущей способности композитных фланцев корпусных деталей авиадвигателей // Механика композитных материалов. – 1997. – Т.33, № 3. – С. 255-262. doi: 10.1007/s00158-010-0617-4
2. Numerical study of composite bulkhead partition strength with in-situ X-ray monitoring/A N Anoshkin, V Yu Zuiko, V M Osokin and P V Pisarev//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 156, Number 1 P. 354-362.
3. Моделирование технологических дефектов и оценка их влияния на статическую прочность композитных фланцев / Аношкин А.Н., Зуйко В.Ю., Осокин В.М., Третьяков А.А., Писарев П.В.// Вестник ПНИПУ. Механика. – 2017. – № 1. – С. 5–21.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. РУСЯЕВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, Россия

Научный руководитель - д.ф.-м.н., академик Панин В.Е.

E-mail: russyaev@mail.ru

В настоящее время широко используются металлокерамические соединения, характеризующиеся высокими значениями твердости, коррозионной стойкостью, температурной стабильностью структурных, физических и механических свойств. Керметы в виде защитных покрытий могут быть получены газотермическим, плазменным или детонационным методами напыления смеси порошков керамики и металла с последующим спеканием напыленного слоя. Также используется способ электронно-лучевого испарения керамики и металла, смешивания их паров и образования на подложке металлокерамического материала. Большие перспективы в плане получения керметов открывают методы электронно-лучевого испарения, позволяющие наносить слоистые металлокерамические композиты с контролируемой микроструктурой и фазовым составом.

В данной работе исследована возможность получения керамических и металлокерамических покрытий путем электронно-лучевого испарения порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  непосредственно на подложки из поликора ВК100 и технического титана ВТ1-0, а также на промежуточный слой Al. Путем варьирования параметров испарения (плотности мощности электронного пучка, времени испарения, температуры подложки и др.) получали однослойные и многослойные керамические покрытия, характеризующиеся различной толщиной и пористостью. Электронно-пучковую обработку выполняли на установке 6Е400.

Методами электронной сканирующей микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы морфология поверхности, структура и фазовый состав керамических покрытий, полученных при различных режимах электронно-лучевой обработки. Адгезионную прочность, а также трещиностойкость полученных покрытий оценивали методом скретч-тестирования.

Показано, что варьирование температуры подложки путем ее нагрева электронным лучом различной мощности и длительности воздействия позволяет эффективно управлять микроструктурой и адгезионной прочностью покрытий на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Методом электронной сканирующей микроскопии исследованы механизмы разрушения полученных керамических покрытий в процессе испытаний на термоудар (нагрев до температуры  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 минуты и последующее охлаждение в воду), термоциклирование (нагрев и охлаждение на воздухе), а также при длительном отжиге при различных температурах. Показана принципиальная возможность повышения термической стабильности однослойных и многослойных покрытий  $\text{ZrO}_2$ , нанесенных на подложку ВТ1-0, путем испарения промежуточного слоя Al, предотвращающего интенсивное окисление титана при повышенных температурах.



## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ КАРБИД ЦИРКОНИЯ / УГЛЕРОД (ZrC/C)

А.В. РЫГИН<sup>1,3</sup>, Ю.А. МИРОВОЙ<sup>1,3</sup>, А.Г. БУРЛАЧЕНКО<sup>2,3</sup>, С.П. БУЯКОВА<sup>1,2,3</sup>, С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет

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

<sup>3</sup>Институт Физики прочности и Материаловедения СО РАН

E-mail: alexandr.rygin@gmail.com

**Введение.** Детали машин и механизмов, работающие в экстремальных условиях трения при повышенных либо пониженных температурах, нуждаются в современном подходе к решению проблемы продления срока службы трибонагруженных элементов. Традиционные смазочные материалы, изготавливаемые из органических веществ, в условиях низких температур теряют вязкие свойства, а при высоких температурах склонны к диссоциации. Металлы из которых изготавливают данные детали при отрицательных температурах склонны к хладноломкости, а при высоких испытывают вязкую деформацию под нагрузкой.

Решением поставленных задач может явиться создание самосмазывающихся композиционных керамических материалов с добавлением твердофазного агента. Углеродные материалы различных аллотропных модификаций позволяют получать материалы с повышенным ресурсом износостойкости [1]. Карбиды металлов переходных IV и V групп обладают высокими механическими характеристиками, температура плавления превышает 3000 °С [2]. В качестве объекта исследования выбран композиционный материал на основе карбида циркония ZrC с добавлением технического углерода С марки «П-234».

**Материалы и методики.** Морфология порошков С и ZrC, используемых при получении данных композиционных материалов, представлена на рисунке 1. Средний размер исходного порошка ZrC составил 3,5 мкм при величине стандартного отклонения 1,7 мкм. Механическая обработка порошковых смесей (объемная доля углерода составила 0, 1, 3, 5, 10 и 15 об.%) в планетарной мельнице с частотой вращения ~1300 об/мин приводит к снижению среднего размера частиц ZrC до 1,6 с величиной стандартного отклонения 1,1 мкм. Результаты рентгеноструктурного анализа ранее были представлены в работе [3].

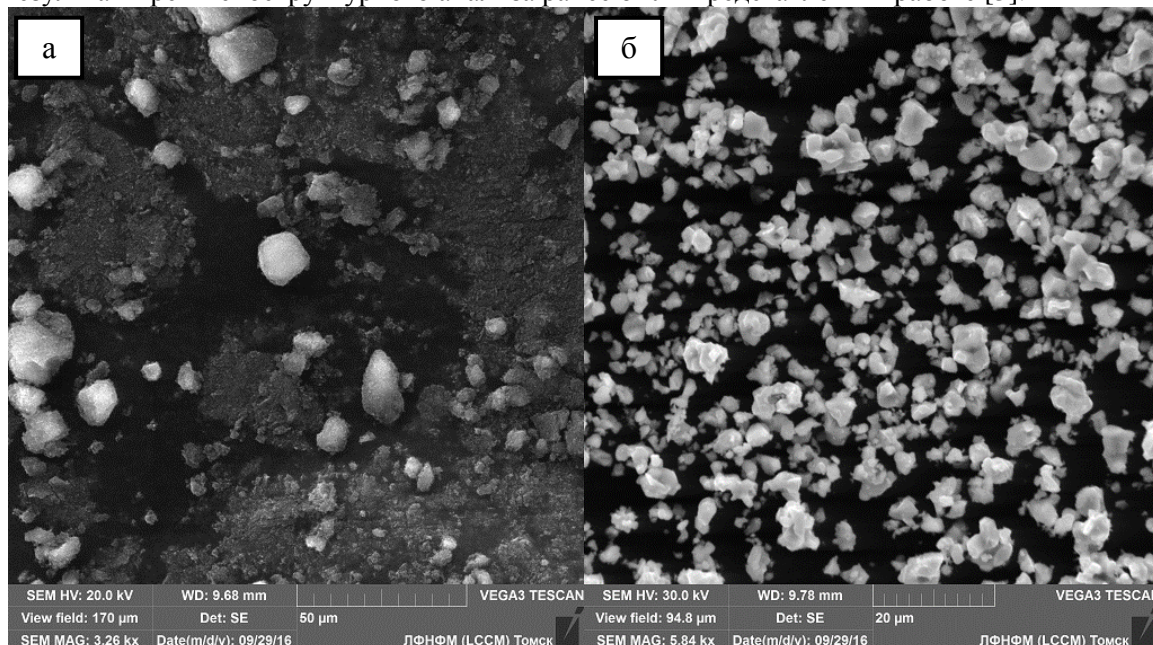


Рисунок 1 – РЭМ изображения исходных порошков: а – технический углерод марки «П-234»; б – карбид циркония

Композиты получены методом горячего прессования по схеме одностороннего нагружения в графитовой пресс форме. Температура спекания составила  $\sim 1800$  °С, давление прессования равнялось 22,6 МПа. Синтез проведен в защитной атмосфере аргона.

**Результаты и обсуждения.** При увеличении объемной доли С в составе композита с 0 до 15 об.%, относительная плотность полученных композиционных материалов I-0-ZrC/C линейно уменьшилась с 0,84 до 0,78, соответственно. Для образцов I-I-ZrC/C, полученных из порошковых смесей прошедших механическую обработку, относительная плотность увеличивается с 0,83 до 0,86 в диапазоне 0-3 об.% доли С, затем снижается до 0,83 при 15 об.% добавки С. Изменение относительной плотности достигается за счет увеличения порового пространства в объеме керамики. Рисунок 2 демонстрирует поверхность структуры композитов I-0-ZrC/C, которая схожа с морфологией образцов I-I-ZrC/C, объемная доля С составляет 1 и 15 об.%.

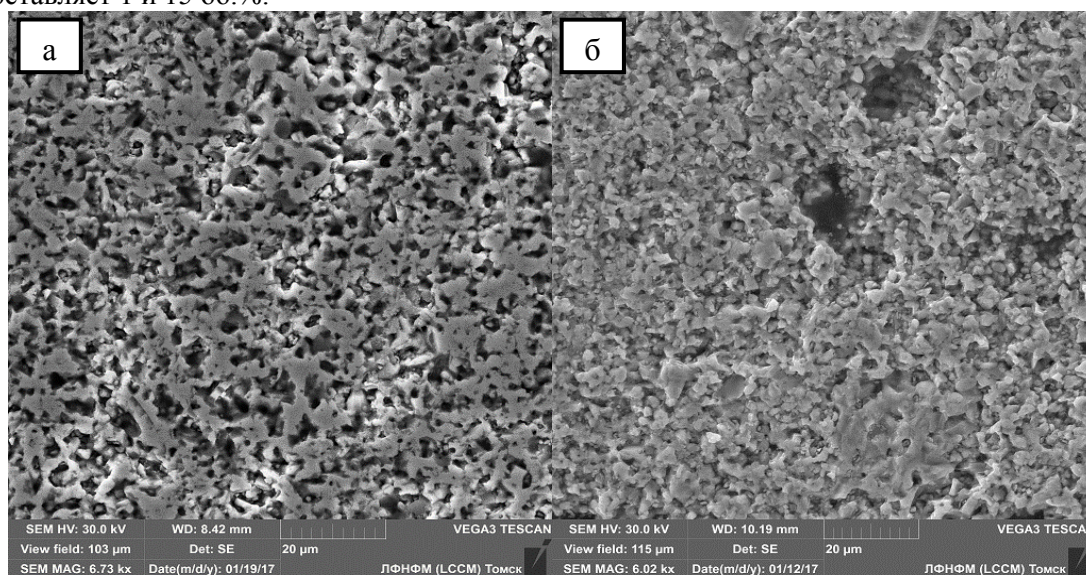


Рисунок 1 – РЭМ изображения поверхностной структуры композитов I-ZrC/C:

а – объемная доля С 1 об.%; б – объемная доля С 15 об.%

Величина твердости композитов I-0-ZrC/C и I-I-ZrC/C согласуется с изменением относительной плотности: для I-0-ZrC/C наблюдается линейное снижение твердости с 10,9 до 4,5 ГПа при увлечении доли С с 0 до 15 об.%; для I-I-ZrC/C наблюдается увеличение твердости с 7,7 до 9,5 ГПа в диапазоне с 0 до 3 об.% С и снижение до 2,8 ГПа при 15 об.%. Предел прочности при диаметральной сжатии с увеличением содержания углерода 1-15 об.% снижается с 233 и 305 МПа до 56 и 6 для образцов I-0-ZrC/C и I-I-ZrC/C, соответственно.

#### Список литературы

1. Su Y., Zhang Y., Song J. & Hu, L. Tribological behavior and lubrication mechanism of self-lubricating ceramic/metal composites: The effect of matrix type on the friction and wear properties // *Wear*. – 2017. – Vol. 372-373. – P. 130-138.
2. Yung D, Maaten B, Antonov M, Hussainova I. Oxidation of spark plasma sintered ZrC-Mo and ZrC-TiC composites // *Int J Refract Met Hard Mater*. – 2017. – Vol. 66. – P. 244-251.
3. Рыгин А.В., Мировой Ю.А. Получение композиционной системы карбид циркония – углерод (ZrC–C) методом горячего прессования // *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIV Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Томск, 25–28 апреля 2017 г. / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во – ТПУ, 2017. – с.303-305.*



## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОУДАРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ .

*В.А. СИБИРА, Е.А. ДЕРКАЧ, С.П. БУЯКОВА, С.Н. КУЛЬКОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: [darling-93@mail.ru](mailto:darling-93@mail.ru)

**Введение.** Высокотехнологические термостойкие керамические материалы широко применяются в аэрокосмическом машиностроении. Одними из перспективных термостойких материалов являются керамики на основе  $ZrO_2$  обладающие уникальным сочетанием таких свойств как: высокая температура плавления  $t_{пл}=2715^{\circ}C$  и низкая теплопроводность  $\lambda=1.7-2.0$  Вт/(м·К), а также стойкость к воздействию агрессивных сред. Современный уровень знания об устойчивости циркониевой керамики к термическим воздействиям, в том числе и знакопеременным ударным нагружениям [1–3], не позволяет дать однозначный ответ о влиянии структурно-фазового состояния на стойкость к термоударным нагружениям. Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния термоударных воздействий на структурно-фазовое состояние керамики на основе  $ZrO_2$ .

**Материалы и методики.** В качестве объектов исследования использовались образцы керамики состава  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в форме цилиндров, полученные компактированием исходного порошка в стальной пресс-форме методом одноосного прессования с последующим спеканием при максимальной температуре  $1500^{\circ}C$  с изотермической выдержкой 1 час. Термоударные нагружения осуществлялись погружением образцов в емкость с водой и обдувом в потоке воздухе в 2 атмосферы. Структурно-фазовые исследования проводились до и после термоударных нагружений. Анализ фазового состава осуществлялся методом рентгеновской дифракции, микроструктурный анализ проводился методом оптической микроскопии.

**Результаты и обсуждение.** Анализ фазового состава исследуемых образцов показал что, термоударные нагружения не оказывали влияния на фазовый состав керамики  $ZrO_2(Y_2O_3)$ : на всех рентгенограммах наблюдались характерные пики только тетрагональной модификации  $t-ZrO_2$  диоксида циркония. Термоударные нагружения не приводили к изменению величины областей когерентного рассеяния (ОКР), микродисторсии и параметров кристаллической решетки, при этом величина ОКР составила около 65 нм, микродисторсия – 0,0009, а параметры решетки – 0,510 и 0,518 нм ( $a$  и  $c$  соответственно), что объясняется отсутствием фазовых превращений. На рисунке 1 представлены снимки поверхностей исследуемых образцов. Микроструктурный анализ керамических образцов состава  $ZrO_2(Y_2O_3)$  показал, что термоударные нагружения приводили к формированию поверхностных термических трещин, причем охлаждаемая среда оказывала различное воздействие

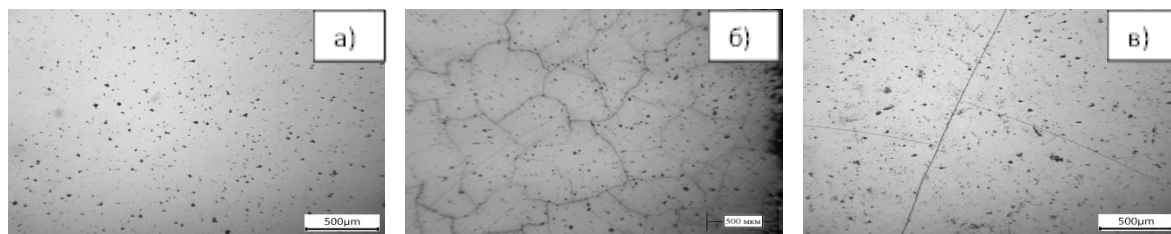


Рисунок 1 – Снимки поверхностей керамических образцов а) в исходном состоянии и после 6 циклов охлаждения б) в воду в) на воздухе на микроструктуру образцов. Так, термоударные воздействия приводили к формированию блочной структуры на поверхностях образцов, охлаждаемых в воду (рисунок 1, б).

В процессе стремительного охлаждения на поверхности образцов возникали термические трещины за счет сжимающих напряжений. Увеличение числа циклов термоударных нагружений приводило к формированию новых и развитию и ранее сформированных трещин, которые пересекались между собой, образуя тем самым фрагментарную структуру. Хорошо различимая блочная структура появились к 3 циклу термоударов, при этом увеличение числа циклов приводило к уменьшению среднего размера блоков (рисунок 2).

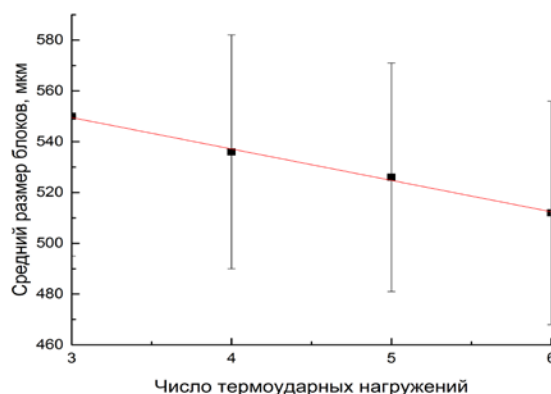


Рисунок 2 – Зависимость средних размеров блоков от числа термоударных нагружений

На поверхности образцов, охлаждаемых на воздухе, формирования блочной структуры не наблюдалось, как в случае с образцами, охлаждаемыми в воду, обнаружено всего несколько длинных трещин, которые с последующими циклами термоударных нагружений увеличивались незначительно. Такой результат можно объяснить тем, что водная охлаждаемая среда оказалась более агрессивной, поскольку охлаждение происходило значительно быстрее, чем на воздухе, поэтому и деградация поверхности происходит значительно быстрее.

**Заключение.** Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что термоударные нагружения не приводили к изменению фазового состава, сохранялась тетрагональная  $t\text{-ZrO}_2$  модификация диоксида циркония. Для керамики состава  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  значения ОКР, микронапряжений и параметров решетки оставались неизменными. На поверхности образцов, охлаждаемых в воду, наблюдалось формирование блочной структуры к 3 циклу. Последующие термоударные нагружения приводили к уменьшению среднего размера блоков с 550 до 512 мкм к 6 циклу. На поверхности образцов, охлаждаемых на воздухе, формирования фрагментарной структуры не наблюдалось.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № RFMEFI60714X0056).*

#### Список литературы

1. Fargas G., Casellas D., Llanes L., Anglada M. Thermal shock resistance of yttria-stabilized zirconia with Palmqvist indentation cracks // Journal of the European Ceramic Society – 2003. V 23. – P. 107–114.
2. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
3. Pia G., Casnedi L., Sanna U. Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions // Ceramics International – 2016. V 42. – P. 5802–5809.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НА ЕГО ПРЕДЕЛЬНЫЕ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ ОПЕРАЦИЯХ ЛИСТОВОЙ ШТАМПОВКИ

СУРУДИН С.В.<sup>1</sup>, ЕРИСОВ Я.А.<sup>1</sup>, КУЗИН А.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет

имени академика С.П. Королева

E-mail: [alexandrkuzin88@gmail.com](mailto:alexandrkuzin88@gmail.com)

Как известно, такие широко распространенные в производстве аэрокосмической техники полуфабрикаты как листы, ленты, профили, трубы и т.д. обладают явно выраженной анизотропией свойств. Игнорирование в технологических расчетах анизотропии свойств не только снижает потенциальные деформационные возможности заготовок, но и приводит к целому ряду других нежелательных явлений: повышенному расходу металла, ограничению предельно допустимой деформации, искажению формы, размеров и снижению эксплуатационных параметров продукции [1-4]. С другой стороны, рациональная анизотропия является серьезным фактором интенсификации процессов формообразования материалов и повышения эксплуатационных характеристик изделий в определенных направлениях [5-6].

Оптимальную анизотропию свойств для конкретного процесса можно определить методами компьютерного моделирования, современный уровень развития которых позволяет значительную часть работ по оценке и анализу напряженно-деформированного состояния перенести в область численного эксперимента; получить большой объем информации; провести всестороннее исследование не только процессов формообразования, но и характера поведения материала в этих процессах в зависимости от его структурного состояния; рассмотреть и сопоставить большее количество альтернативных вариантов [7].

Учесть кристаллографическую ориентацию структуры и сформулировать требования к ней позволяет разработанный в [8-9] критерий пластичности, особенностью которого является то, что в него в явном виде входят параметры кристаллографической ориентации структуры и константы кристаллической решетки. На основе данного критерия была разработана модель материала, что позволило проводить анализ процессов пластического деформирования с учетом кристаллографической ориентации структуры заготовок.

Используя данную модель материала, изучено влияние кристаллографической ориентации структуры материала на его предельные деформационные возможности в различных операциях листовой штамповки (формовка, вытяжка, гибка, отбортовка).

Размеры и геометрия моделей соответствуют стандартным испытаниям на выдавливание лунки по методу Эриксона, (ГОСТ 10510-80), отбортовку (ISO 16630), фестонистость (EN 1669) и изгиб с переменным радиусом по методу Гюта [10]. Во всех случаях толщина заготовки соответствует 1 мм. Конечно-элементные модели выполнены с использованием 4-х узловых оболочных конечных элементов с 5 точками интегрирования по толщине. С целью сокращения количества элементов моделировалась  $1/4$  объема, для гибки  $1/2$ . Между инструментом и заготовкой задавались контактные пары, трение на которых подчиняется закону Кулона (коэффициент трения принят равным 0,12). Деформирующий инструмент принимался абсолютно жестким.

С целью оценки влияния кристаллографии структуры на штампуемость моделировался анизотропный материал, текстура которого представлена только одной идеальной кристаллографической ориентировкой. Рассмотрены наиболее характерные для листового проката ориентировки [11] деформационного типа: медь  $\{112\}\langle 111 \rangle$ , латунь  $\{110\}\langle 112 \rangle$ , S  $\{123\}\langle 634 \rangle$ , куб на ребре  $\{100\}\langle 011 \rangle$ ; и рекристаллизационного типа: куб  $\{100\}\langle 001 \rangle$  и Госс  $\{110\}\langle 001 \rangle$ .

В данной работе приведены параметры процессов формовки, отбортовки, вытяжки и гибки в момент начала разрушения ( $\psi=0,9$ ). Из представленных данных видно, что максимальные деформационные возможности материала (максимальная глубина лунки, коэффициент отбортовки, глубина стаканчика, радиус гiba) обеспечивает идеальная кристаллографическая ориентировка  $\{100\}<011>$ ; минимальную -  $\{110\}<001>$ . При этом некоторые компоненты текстуры обеспечивают лучшую штампуемость по сравнению с изотропным случаем ( $\{100\}<011>$ ), а некоторые худшую ( $\{100\}<001>$ ,  $\{110\}<001>$ ) или близкую к изотропии ( $\{112\}<111>$ ,  $\{110\}<112>$ ,  $\{123\}<634>$ ).

Таким образом, при разработке термомеханических режимов производства листов из алюминиевых сплавов, в том числе алюминий-литиевых, необходимо назначать согласованные режимы прокатки и промежуточной термической обработки (отжига), т.к. только сочетание различных идеальных кристаллографических ориентировок деформационного и рекристаллизационного типов может обеспечить повышение деформационных возможностей в технологических процессах обработки металлов давлением. При этом для каждого конкретного процесса формообразования состав компонент текстуры будет индивидуальным.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-48-630828 p\_a.*

#### **Список литературы**

1. Engler O., Hirsch J. Texture control by thermomechanical processing of AA6xxx Al-Mg-Si sheet alloys for automotive applications - a review // *Materials Science and Engineering A*. 2002. Vol. 336. P. 249-262.
2. Banabic D., Bunge H. J., Pohlandt K., Tekkaya A.E. Formability of metallic materials: plastic anisotropy, formability testing, forming limits. Berlin: Springer. 2000. 334 p.
3. Tóth L.S., Hirsch J., Van Houtte P. On the role of texture development in the forming limits of sheet metals // *International Journal of Mechanical Sciences*. 1996. Vol. 38. P. 1117-1126.
4. Barlat F. Crystallographic texture, anisotropic yield surfaces and forming limits of sheet metals // *Materials Science and Engineering*. 1987. Vol. 91(C).P. 55-72.
5. Venkateswara Rao K.T., Bucci R.J., Jata K.V., Ritchie R.O. A comparison of fatigue-crack propagation behavior in sheet and plate aluminum-lithium alloys // *Materials Science and Engineering*. 1991. Vol. A141. P. 39-48.
6. Banabic D., Barlat F., Cazacu O., Kuwabara T. Advances in anisotropy and formability // *International Journal of Material Forming*. 2010. Vol. 3.P.165-189.
7. Raabe D., Roters F., Barlat F., Chen L.Q. Continuum Scale Simulation of Engineering Materials. Berlin: WILEY. 2004. 885 p.
8. Erisov, Y.A., Grechnikov, F.V., Surudin, S.V. Yield function of the orthotropic material considering the crystallographic texture // *Structural Engineering and Mechanics*, 58 (4). 2016. P. 677-687.
9. Grechnikov, F.V., Erisov, Y.A. Virtual material model with the given crystallographic orientation of the structure // *Key Engineering Materials*. 684. 2016. P. 134-142.
10. Аверкиев, А.Ю. Методы оценки штампуемости листового металла [Текст] // А.Ю. Аверкиев. – М.: Машиностроение, 1985. – 176 с.
11. Choi, S.H., Cho, J.H., Barlat, F., Chung, K., Kwon, J.W. and Oh, K.H. Prediction of yield surfaces of textured sheet metals // *Metallurgical and materials transactions*. 30 (A). 1999. P. 377-386.

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ  
АКТИВИРОВАННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И  
НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ**

*С.В. МАТРЕНИН, Р.В. ТАЮКИН*

Томский политехнический университет

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

Среди современных конструкционных и функциональных материалов керамика приобретает очень важную роль вследствие своих уникальных физико-механических и химических свойств[1]. Однако, относительно простая технология одноосного прессования с последующим спеканием, как правило, не позволяет получать керамику с высоким уровнем механических свойств. Поэтому проблема активирования процессов консолидирования керамики имеет важное практическое значение[2].

Целью данной работы являлась разработка методов активирования спекания керамики на основе оксидов и нитридов алюминия и циркония путем механической обработки порошков в планетарной мельнице, применения технологии искрового плазменного спекания и горячего прессования и добавления в шихту субмикронных порошков MgO и TiO<sub>2</sub>.

**Объекты и методики исследований.** Использовали промышленные нанокристаллические оксидные порошки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные методом плазмохимического синтеза марки УДПО ВТУ 4-25-90. Оксидные порошки, полученные ПХС, имеют характерную форму полых сфер, состоящих из нанокристаллитов и аморфизированной межкристаллитной фазы [5]. Размер сфер варьируется в пределах 100-1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу – 50-100 нм.

В качестве активирующих добавок использовали субмикронные промышленные порошки MgO и TiO<sub>2</sub>. Порошок MgO добавляли к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с целью торможения рекристаллизации корунда при его спекании и сохранения мелкозернистой структуры спеченной керамики. TiO<sub>2</sub> применяли для снижения температуры спекания корундовой керамики.

**Результаты эксперимента.** В таблице 1 приведены значения плотности образцов, спрессованных под давлением 300 МПа. Следует отметить, что все образцы имели правильную цилиндрическую форму, расслоя и осыпания кромок не наблюдалось.

Таблица 1 – Плотность прессовок

№	Состав, мас. %	$\rho_{\text{пр}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{т}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Theta_{\text{пр}}$ , %
1	99,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO	2,13	3,97	53,65
2	98,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO – 1% TiO <sub>2</sub>	2,18	3,97	54,91
3	97,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO – 2% TiO <sub>2</sub>	2,19	3,97	55,16
4	95,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO – 4% TiO <sub>2</sub>	2,24	3,97	56,42

В таблице 2 показаны значения плотности спеченных образцов.

Таблица 2 – Плотность спеченных образцов

№	Состав, мас. %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{т}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Theta$ , %
1	99,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO	3,60	3,97	90,68
2	98,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO – 1% TiO <sub>2</sub>	3,66	3,97	92,07
3	97,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO – 2% TiO <sub>2</sub>	3,57	3,97	89,92
4	95,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,4% MgO – 4% TiO <sub>2</sub>	3,67	3,97	92,44

Видно, что наибольшую плотность после спекания имел образец №4 состава 95,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,4% MgO – 4% TiO<sub>2</sub>. Это объясняется образованием твёрдого раствора вычитания

TiO<sub>2</sub> в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, решётка которого имеет повышенную диффузионную способность и активирует процесс спекания. Добавление SiO<sub>2</sub> в корундовую керамику в количестве более 10% ухудшает спекаемость керамики. Образцы керамической системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследованных составов также имели невысокий уровень относительной плотности после спекания.

На диаграммах (рисунок 2) приведены физико-механические характеристики спеченных образцов, определенных по методике наноиндентирования.

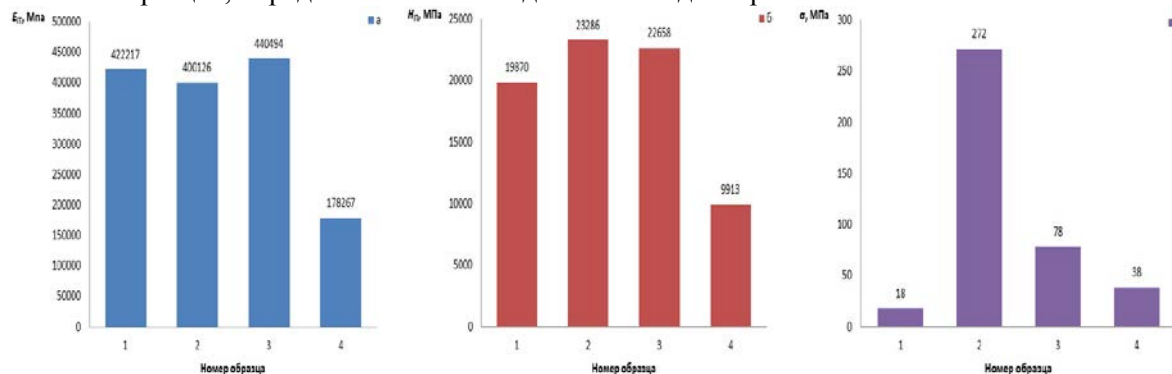


Рисунок 2 – Модуль нормальной упругости (а), нанотвердость (б) и прочность (в) спеченной керамики

### Выводы

Установлено положительное влияние добавление MgO и TiO<sub>2</sub> в количестве не более 1 мас. % на спекаемость и физико-механические характеристики корундовой керамики.

Добавление 5 % по массе SiO<sub>2</sub> к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реализует механизм жидкофазного спекания керамики, что приводит к повышению ее плотности и прочности до 480 МПа (табличное значение прочности при изгибе высокоплотной корундовой керамики не превышает 400 МПа).

Введение в порошки корунда добавок субмикронного порошка TiO<sub>2</sub> приводит при последующем спекании к образованию твёрдого раствора вычитания TiO<sub>2</sub> в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, решётка которого имеет повышенную диффузионную способность и активирует процесс спекания.

Из исследованных составов керамической системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наиболее высоким уровнем физико-механических свойств имела композиция заэвтектического состава 16,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 76% ZrO<sub>2</sub> – 7,4% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В данной композиции одновременно реализованы два механизма упрочнения: трансформационное упрочнение за счет *t-m* – перехода в ZrO<sub>2</sub> (переход тетрагональной модификации в моноклинную) и дисперсное упрочнение высоко-модульными частицами α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Список литературы

1. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1988. 448 с.
2. Hunold K., Kempten. Hot isostatic pressing of high temperature ceramics // Interceram. 1985. V.39, No2. P.38, 40-43
3. Лукин Е.С., Макаров Н.А. и др. Прочная и особопрочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. С. 32–34.
4. Смирнов А.И. Конструкционная керамика // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Порошковая металлургия. – 1990. – С. 64–106.
5. Schubert H. // Diss. Dokt. Naturwiss., fak. chem. Univ. Stuttgart. 1987. S.138.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФИДСТОКОВ

*К.В.ТУРДУБАЕВА<sup>1</sup>, С.Н.КУЛЬКОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

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

Металлические порошки находят широкое применение во многих современных технологиях, в том числе используются в качестве наполнителей для получения разного рода композитов. При этом в последнее время в ряде случаев порошки металлов предварительно подвергаются механической активации. Улучшая совместимость порошкообразного наполнителя с матрицей, механическая активация может существенно изменять его физико-химические свойства, что может приводить к изменению свойств композита. В то же время влияние механической активации на физико-химические (и, в частности, на теплофизические) свойства металлических порошков изучено совершенно недостаточно. Данная работа посвящена исследованию структуры порошков на основе железа после механической активации для получения фидстоков. При создании металлополимерных композиций для изготовления деталей по МІМ технологии, состав смеси порошок–связующее (фидсток), используемых в металлическом инжекционном формовании (МІМ) играет решающую роль в изготовлении бездефектных деталей. Порошок–связующее отделения в требуемом фидсток несет ответственность за дефекты, такие как пустоты, трещины, или искажения в спеченная часть, поэтому требует тщательного смешивания компонентов, т.е. механической активации. Металлический порошок должен быть равномерно смешан, обладать однородностью, равными размерами частиц. Т.к. из интересующих сплавов, это сплавы на основе железа, титана и углерода, которые получают только сплавлением, но чтобы получить деталь методом формования следует подготовить металлический порошок методом МА.

В качестве объекта исследования были подготовлены смеси порошков на основе Fe, Ti=5% и C=0,1,5,10%: m-0-0, m-1-0, m-5-0, m-10-0; первая цифра означает содержание углерода в образце, а вторая указывает на время механической активации.

Механическая активация проводилась на планетарной мельнице АГО-2 в течение 1 мин, 5 мин, 10 мин и 20 мин с частотой вращения 1820 об./мин. Морфология порошков исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN Vega3. Размер частиц определяли с помощью ПО JmicroVision. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре с монохроматическим CoK $\alpha$  излучением. Рентгенограммы снимались по точкам с шагом сканирования 0.05 и набором числа импульсов, обеспечивающим статистическую точность не хуже 0.5%.

На рисунке 1 представлено РЭМ изображение образцов после 20 минут механической активации, которое было получено на РЭМ Tescan Vega3. Можно заметить Fe представлено сферическими частицами, и также Ti и C имеют неправильную форму и развитую поверхность частиц. РЭМ изображения, полученные после механической обработки смесей, показали, что исходный фазовый состав сохраняется, т.е. реакций между компонентами порошковой смеси не происходит, рисунок 1.

Измеренные значения параметра решетки железа составили  $a=2,86138 \text{ \AA}$  (до МА) и  $a=2,85895 \text{ \AA}$  (после 20 минут МА), соответственно. Сравнение значений параметров показало, что в процессе механической активации наблюдается уменьшение параметров решетки Fe на 0.085%. Такие изменения могут быть обусловлены наличием сжимающих микроискажений, действующие в частицах, после МА.

Анализ уширения пиков соответствующих железу по методу «Вильямса – Холла» позволил определить значения областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений решетки ( $\epsilon$ ). Построение Вильямса-Холла приведено на рисунке 3.



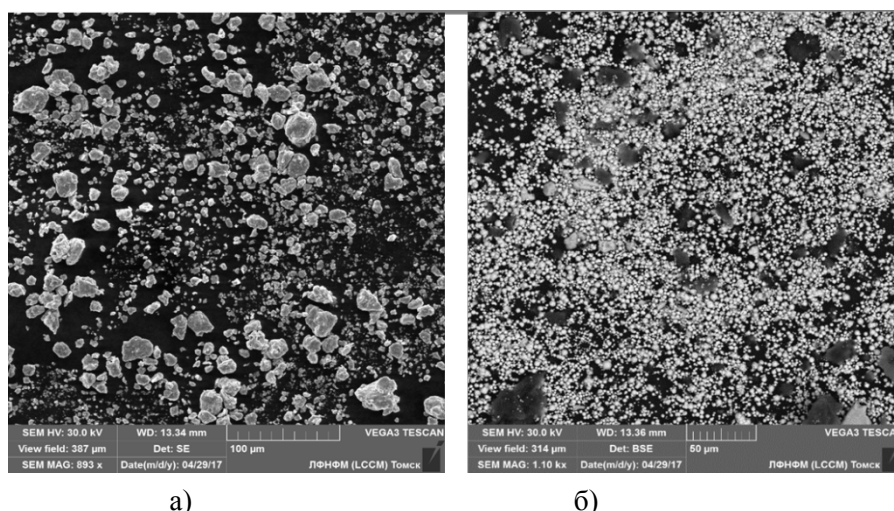


Рисунок 1 – Порошковая смесь после механической активации, образцы а) m-0-20 б) m-10-20

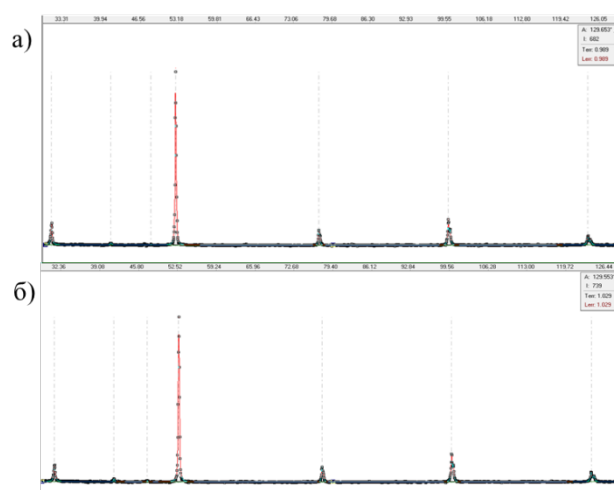


Рисунок 2 - Рентгенограмма порошковой смеси а) до и б) после 20 мин. механической активации

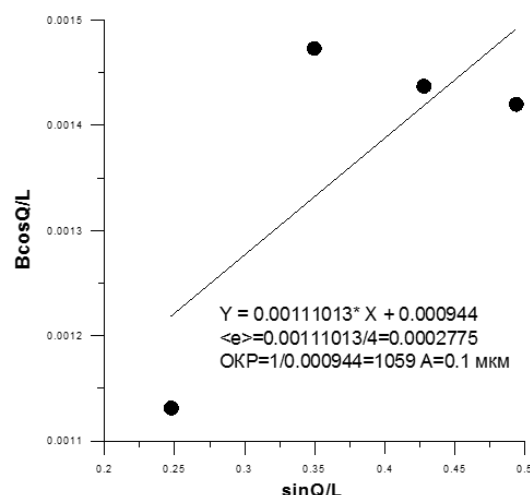


Рисунок 3 – Построение Вильямса – Холла для железа после 20 мин. механической активации

Таким образом, в работе показано, что при механической активации длительностью 1, 5, 10, 20 минут, достигается равномерное распределение частиц железа, титана и углерода, а дальнейшее увеличение продолжительности механической активации способствует агломерации частиц порошка. Введение углерода способствует увеличению дисперсности частиц и на релаксацию микронапряжений. При МА 20 минут образца m-0-20 ( $C=0\%$ ) размеры частиц увеличиваются до  $Fe\langle d \rangle = 3.75$  мкм с  $SD=1.4$  мкм;  $Ti\langle d \rangle = 16.2$  мкм  $SD=4.5$ . Но после 20 минут МА у образца m-10-20 ( $C=10\%$ ) средний размер Fe составил 1,52 мкм с  $SD=0.94$  мкм, средний размер у Ti = 6,5 мкм с  $SD=2,23$  мкм и  $C=13.2$  мкм с  $SD=5,98$  мкм. Зависимость микроискажений кристаллической решетки ( $\epsilon$ ) и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) немонотонная. Это изменение может быть обусловлено агломерацией-диагломерацией и разрушением частиц, вследствие механического наклепа и их охрупчиванием при МА. Порошковая смесь с содержанием углерода  $C=10\%$  до МА-  $\epsilon = 27,75$ , при 1 мин МА-  $\epsilon = 51,3$ , 5 минут -  $\epsilon = 117,7$  10 минут -  $\epsilon = 152,6$ , 20 минут -  $\epsilon = 1,8$ .

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16Т С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КОРЕЛЯЦИИ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

А.А. ФОНДЕНКО<sup>1</sup>, М.В. БУРКОВ<sup>1,2</sup>, А.В. ЕРЕМИН<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [yager75@live.com](mailto:yager75@live.com)

Корреляция цифровых изображений – оптический метод, используемый в техниках отслеживания и идентификации изображения для точных плоских и объемных измерений изменений на изображении. Метод применяется для измерения полей деформации [1] и может быть использован как подход альтернативный механическому датчику раскрытия для расчета параметров трещиностойкости материала [2].

Для проведения испытания на определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении, был выбран материал Д16Т. С помощью программы Vic-2D Correlated Solutions (программа обработки изображений и расчета полей деформации) были построены поля деформации, рисунок 1.

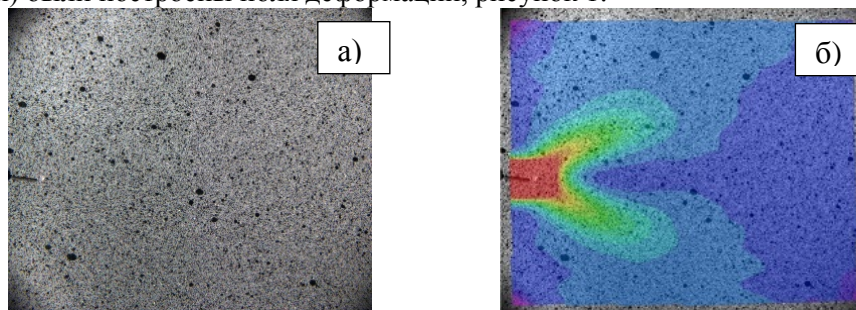


Рисунок 1 – Изображения поверхности образца и рассчитанного поля деформации  
а) поверхность образца; б) поле деформаций перед разрушением

Изображение образца получили с помощью камеры Basler piA2400 5Мрх при масштабе 1пиксель=0,01мм. Испытание на статическое растяжение проводилось на сервогидравлической испытательной машине BiSS Nano 15kN. Процедура испытаний была задана в автоматическом режиме в виде 3-х последовательных блоков, таблица 1.

Таблица 1 – Параметры циклов

Цикл	Параметры
Первый	Возрастание нагрузки от 0 до 4 кН. Регистрация изображений с частотой $f=0,5$ кадров/с.
Второй	Возрастание нагрузки от 4 до 5 кН. Регистрация изображений с частотой $f=1$ кадр/с.
Третий	Возрастание нагрузки от 5 кН до разрушения. Регистрация изображений с частотой $f=3$ кадра/с.

При помощи метода корреляции цифровых изображений были получены поля деформаций на поверхности образца и их эволюция в процессе статического нагружения.

Дальнейшее получение результатов с использованием метода корреляции цифровых изображений даст возможность оценить поведение материала и его сопротивление росту трещины непосредственно в вершине трещины.

### Список литературы

1. Корреляция цифровых изображений. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: свободный. [http://ru.wikipedia.org/wiki/Корреляция\\_цифровых\\_изображений](http://ru.wikipedia.org/wiki/Корреляция_цифровых_изображений)
2. An approach to calculate the  $J$ -integral by digital image correlation displacement field measurement [Электронный ресурс]. – Режим доступа: свободный. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1460-2695.2012.01685.x/abstract>

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ 20X13, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМИРОВАНИЯ

ХАНЬ ЛЯН, О.Ю. ВАУЛИНА

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

E-mail: 676610469@qq.com

Инжекционное формование это высокотехнологичный процесс формования сложных изделий. К мелкодисперсным порошковым смесям добавляют полимерную связку и лют под давлением.

**Материал исследования.** В работе исследовали порошковую сталь, изготовленную из промышленного порошка 30X13 с добавлением железа и хрома. Далее к порошковой смеси добавляют 3,% от общей массы связующее (парафин с воском) для улучшения пластичности и способности к формованию. Масса хорошо перемешивается и гранулируется, получается фидсток. Фидсток помещают в инжекционную машину и формуют образцы. Формованный образец помещают в муфельную печь, где проводят выжигание связки в запылке при температуре 500°C в течение 1 часа, чтобы снизить окисление поверхности и для адсорбции расплавленного связующего. Получается так называемая «зеленная деталь». После выжигания связки проводят спекание «зеленой детали» при температуре 1380°C в течение 1 часа.

Поверхность образцов стали 20X13 исследовали на оптическом микроскопе Лабо-Мет-И, рисунок 1.

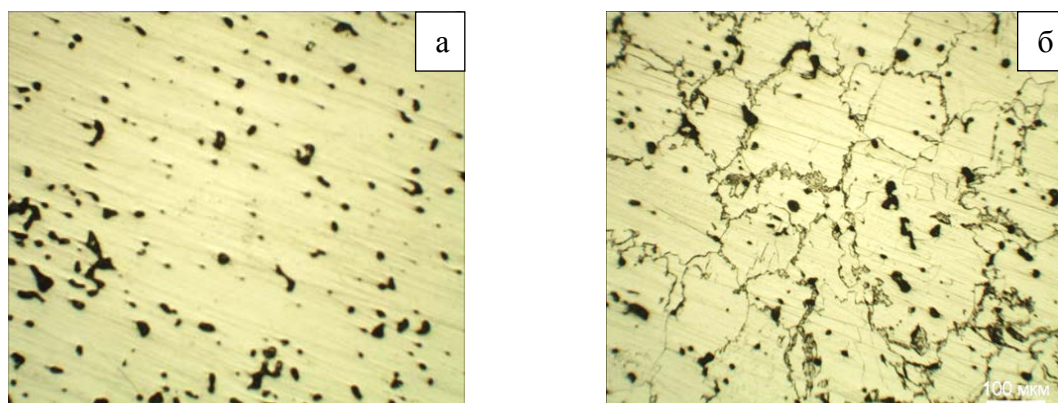


Рисунок 1 – Микроструктура порошковой стали 20X13: а) нетравленная поверхность, б) после травления

**Результаты исследования.** Как видно из изображений нетравленных полированных поверхностей, рисунок 1а, образец имеют остаточную пористость после спекания. Хорошо видно, что на поверхности достаточно много пор. Есть места, где поры сгруппировались в группы. По сечению поры распределены достаточно равномерно. Поры имеют форму близкую к сферической и разные размеры от нескольких до десятков микрон. Средний размер пор составляет 35 мкм. Средняя пористость – 7%.

Для исследования структуры поверхность шлифа травили «царской водкой» (смесь азотной HNO<sub>3</sub> и соляной HCl кислот), рисунок 1б. Средний размер зерна составил 105 мкм.

Из рисунка 1б видно, что структура спеченного образца довольно однородная. Зерна достаточно крупные, не равностные. Металлографическим методом была определена ферритная структура. Рентгеноструктурным анализом (рисунок 2) подтвердили ферритную структуру. Найден параметр решетки образца: феррит–0,285нм.

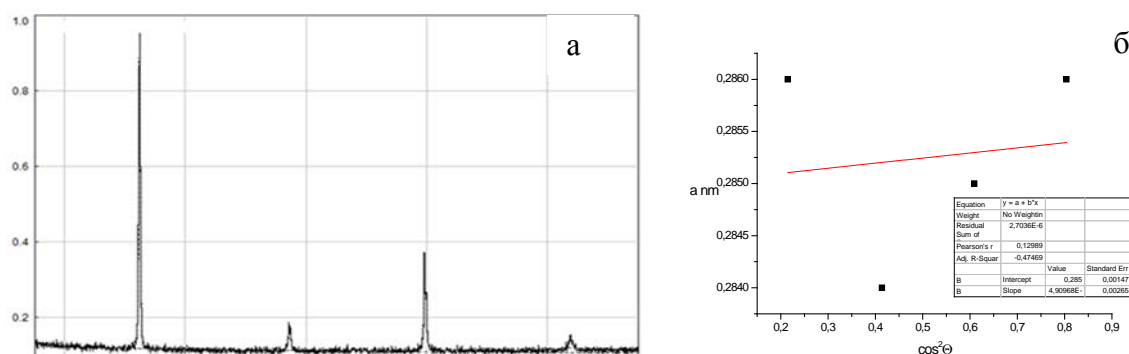


Рисунок 2 – а) Рентгенограмма образца 20X13, б) экстраполяционный график для определения параметра решетки  $\alpha$ -Fe

Микротвердость определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3.. Нагрузка для измерения микротвердости выбрали 100 грамм. Средняя микротвердость образца 20X13, полученной методом инъекционного формования составила  $104 \pm 1,8$  кг/мм<sup>2</sup>, что соизмеримо с твердостью нержавеющей литой стали. При переводе в твердость по Бринеллю соответствует это значение соответствует 105 НВ. Твердость литой стали 20X13 составляет 126 - 197 НВ. Небольшое снижение твердости связано, скорее всего, с пористостью. При термической обработке твердость порошковой стали можно повысить до необходимого уровня.

#### Список литературы

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. Учебник для студ. вузов / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др. ; под ред. Б. С. Митина. Москва : Металлургия, 1987 г.-791с.
2. Metallography of powder metallurgy materials Lawley A., Murphy T.F. Materials Characterization. 2003 г. Т. 51. № 5. с. 315-327

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 09Г2С

Н.А.ХИСАМЕТДИНОВ<sup>1</sup>, А.С.СМИРНОВА<sup>1,2</sup>, Ю.И.ПОЧИВАЛОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail:chicharito\_96@mail.ru

Электропластическая деформация металлов и сплавов является одним из высокоэффективных способов обработки металлических материалов и в настоящее время широко применяется при прокате листового материала [1]. Стимулирование пластической деформации короткими импульсами электрического тока позволяет увеличить степень проката листового материала с одной стороны. С другой, приложение электрического тока изменяет скорость и характер протекания фазовых превращений.

В настоящей работе исследовали влияние электропластической деформации при прокатке на структуру и механические свойства низколегированной стали 09Г2С. Сталь 09Г2С широко используется для производства свариваемых строительных конструкций и изготовления труб класса прочности К56 для магистральных нефтепроводов [2].



Образцы для исследований получали прокаткой до 1 мм заготовки толщиной 10 мм на лабораторном прокатном стане в обычных условиях и при подводе к заготовке импульсов тока.

Структуру стали исследовали методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. Механические свойства определяли методом растяжения образцов в виде двойной лопатки с размерами рабочей части 50x8x1 мм на универсальной испытательной машине “Instron-5582”.

Металлографические исследования показали, что после проката наблюдается измельчение структуры стали 09Г2С: уменьшается размер зерна и размеры перлитных пластин. В условиях электропластической деформации в исследуемой стали протекает частичная рекристаллизация и формируется мелкокристаллическая структура, рисунок 1.

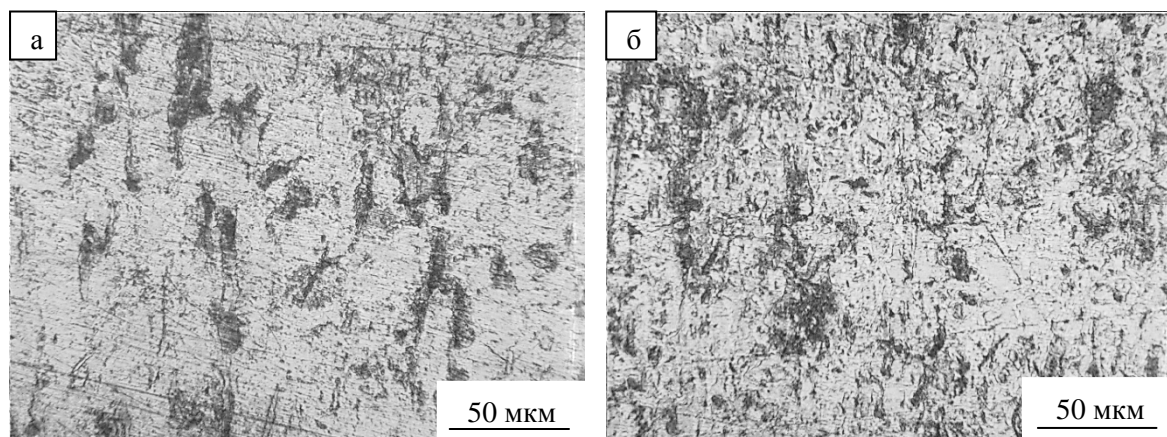


Рисунок 1 – Оптические фотографии поверхности образца стали 09Г2С:  
а - прокат; б – прокат с ЭПД.

Механические испытания показали увеличение прочности и предела упругости стали 09Г2С при небольшом уменьшении ее пластичности при прокате с применением электрического тока, рисунок 2.

Проведены фратографические исследования разрушенных образцов, рисунок 3.

На основании полученных данных обсуждаются механизмы повышения механических характеристик исследуемой стали 09Г2С при прокате в режиме электропластической деформации.

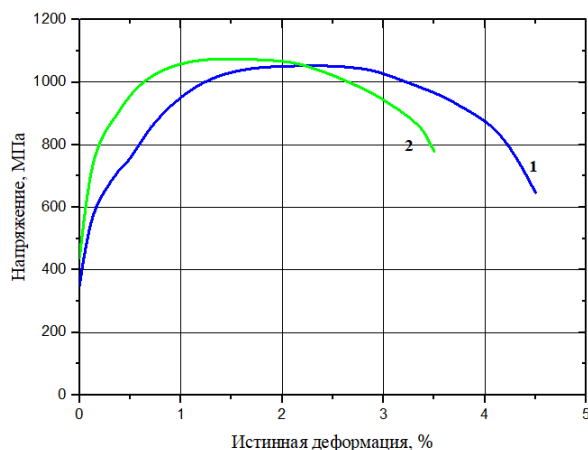


Рисунок 2 – Диаграммы растяжения стали 09Г2С после прокатки:  
1 – прокат; 2 – прокат с ЭПД.

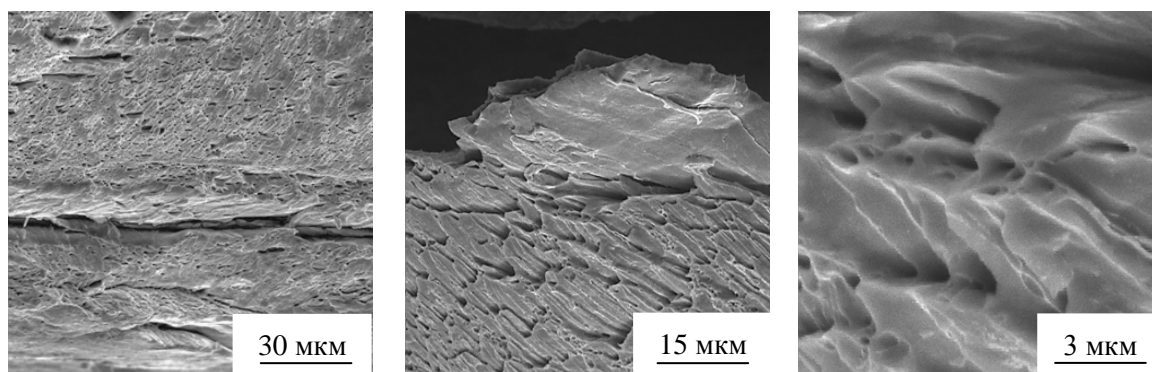


Рисунок 3 – Фрактограммы поверхности разрушения образцов стали 09Г2С после прокатки и испытания на растяжение: а) прокат; б), в) прокат с ЭПД.

#### Список литературы

1. Спицын В. И., Троицкий О. А. Электропластическая деформация металлов. - М.: Наука, 1985. - 160 с.
2. Матросов Ю.И., Литвиненко Д.А., Голованенко С.А. Сталь для магистральных газопроводов. - М.: Металлургия, 1989.- 288 с

#### ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СВМПЭ ОБРАБОТКОЙ В ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЕ

*С.В. ПАНИН<sup>1,2+</sup>, Л.А. КОРНИЕНКО<sup>1</sup>, ХУАН ЦИТАО<sup>2</sup>, В.О. АЛЕКСЕНКО<sup>1,2</sup>, Л.Р. ИВАНОВА<sup>1</sup>*

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

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

E-mail: [svp@ispms.tsc.ru](mailto:svp@ispms.tsc.ru)

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает повышенными значениями ряда физико-механических и функциональных свойств, в частности высоким сопротивлением изнашиванию, низким коэффициентом трения, химической стойкостью и др. СВМПЭ широко применяется в машиностроении и медицине. Однако ненаполненный СВМПЭ испытывает значительный износ при длительной эксплуатации и обладает низкими показателями предела текучести и предела прочности. Поиск путей повышения механических свойств и износостойкости композитов на основе СВМПЭ является актуальной научно-технической задачей.

Существуют различные подходы к формированию композитов на основе СВМПЭ с повышенными относительно ненаполненного полимера свойствами. Однако ввиду химической инертности полиэтилена при наполнении его различными добавками (прежде всего, минеральные наполнители) химических связей на межфазных границах не образуется, что проявляется в крайне низкой адгезии наполнителей к СВМПЭ, и как следствие, снижению механических характеристик, прежде всего модуля упругости и величины удлинения до разрушения.

Анализ результатов механических испытаний СВМПЭ, наполненного аэросилом (аморфный, пирогенный диоксид кремния с размером частиц от 5 до 40 нм) после органофункционализации [1], выявил, что наряду с повышением модуля упругости

наблюдается восьмикратное снижение трещиностойкости. Показано, что функционализация аэросила позволяет, как повысить механические свойства, так и увеличить сопротивление изнашиванию при сухом трении скольжения за счет повышения межфазной связи.

В этом контексте очевиден интерес к применению микроразмерных наполнителей, которые могут быть функционализированы с применением компатибилизаторов (промоутеров адгезии).

В работе в качестве наполнителей СВМПЭ использовали микроволокна волластонита и микропорошок метагидроксида алюминия  $AlO(OH)$ . Для модифицирования поверхности наполнителей использовали реагент «Пента-1006» (ООО "ПЕНТА-91»), а именно композит на основе поли[окси(диметилсилилена)] [2]. Функционализацию наполнителей осуществляли их обработкой в водно-этанольных ( $pH = 4,5 \dots 5,5$ ) растворах модификатора «Пента-1006» при комнатной температуре при непрерывном перемешивании в течение 5 мин. Содержание реагента «Пента-1006» составляло 1 % от массы наполнителя. Затем суспензию высушивали в тепловом шкафу при температуре 120 °С. Образцы полимерных композитов были изготовлены методом горячего прессования при температуре 200 °С и давлении 10 МПа.

Исследованы структуры, механические характеристики и износостойкость композитов на основе СВМПЭ при сухом трении скольжения в условиях различных скоростей и нагрузок. При испытании в режиме сухого трения скольжения скорость вращения контртела составляла 0,3 м/с и 0,5 м/с; нагрузка на образец равнялась 60 и 140 Н.

Показано, что по сравнению с композиционным материалом, армированным исходным (необработанным) волластонитом, модуль Юнга после функционализации возрастает на 23 %. При умеренной нагрузке на образец (60 Н) величина износа снижается в 2 раза. В случае наполнения СВМПЭ функционализированным метагидроксидом алюминия механические свойства повышаются в среднем на 10 %, а износ уменьшается как при умеренной, так и при большой скорости скольжения (60 Н и 140 Н).

Таким образом, использование функционализированных порошковых и волокнистых наполнителей позволило повысить межфазную адгезию в композитах и, как следствие, увеличить механические и триботехнические характеристики. Обсуждаются механизмы повышения межфазной адгезии на основе теории взаимной диффузии [3].

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках плана фундаментальных научных исследований государственных академий наук 2013-2020 гг, а также проекта РФФИ 16-48-700192\_р\_а «Научные основы создания многоуровневых твердосмазочных, экструдруемых, антифрикционных композитов на базе перспективных термопластичных полимеров для медицины и машиностроения».

### Список литературы

1. Андериха В.Н., Шаповалов В.А., Краснов А.П., Плескачевский Ю.М. О влиянии органофилизации аэросила на трибологические свойства малонаполненных композитов СВМПЭ// Трение и износ. – 2008 (29), № 4, 421-427.
2. [http://itwpenta.ru/area/proizvodstvo\\_himicheskoy\\_produkcii1/pererabotka\\_termoplastov\\_p\\_oliiolefinov\\_i\\_pvh/modifikator\\_penta-1006](http://itwpenta.ru/area/proizvodstvo_himicheskoy_produkcii1/pererabotka_termoplastov_p_oliiolefinov_i_pvh/modifikator_penta-1006).
3. Plueddemann, E.P. Silane Coupling Agents, 2nd Ed., Plenum Press: New York and London, 1991.



**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ V-CR-ZR-TA В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ  
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

*А.С. ЦВЕРОВА<sup>1</sup>, И.В. СМЕРНОВ<sup>1,2</sup>, К.В. ГРИНЯЕВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

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

E-mail: tsverova@mail.ru

Малоактивируемые ванадиевые сплавы обладают уникальным комплексом физико-механических свойств, в виду чего рассматриваются в качестве перспективных конструкционных материалов для новых поколений ядерных и термоядерных энергетических установок [1 – 5]. Среди особых требований, предъявляемых к материалам такого класса, можно выделить обеспечение длительной высокотемпературной прочности (жаропрочности) при сохранении необходимого уровня низкотемпературной пластичности (технологичности) [2, 4]. На сегодняшний день наиболее широко исследованы ванадиевые сплавы системы V–Ti–Cr, также активно разрабатываются новые ванадиевые сплавы различных систем (V–W–Ti, V–Ti, V–W–Y, V–Y, V–Y–Ti–Mo, V–Y–W–C, V–Y–W–Mo–TiC, V–Cr–W–Zr и др.)

В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния режимов термомеханической обработки на особенности структурно-фазового состояния и уровень механических свойств малоактивируемого ванадиевого сплава системы V–Cr–Zr–Ta.

В работе использован сплав ванадия V–6.80 % Cr–6.10 % Ta–0.79 % Zr–0.031 % C–0.052 % O–0.009 % N (вес. %) (далее V–Cr–Zr–Ta). Образцы сплава подвергали термомеханической обработке (ТМО) по режимам I и II [6]. После ТМО по указанным режимам был проведен стабилизирующий одночасовой отжиг при 1100 °С. Проведены исследования поверхностного рельефа, особенностей разрушения, EBSD-анализ с использованием растрового электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D с приставкой Pegasus. Исследования с применением методов просвечивающей электронной микроскопии проведены на электронном микроскопе Philips CM 30 TWIN при ускоряющем напряжении 300 кВ. Механические испытания образцов проведены на установке типа Поляни при температурах 20 °С и 800 °С.

В результате комплексной структурной аттестации методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что в изучаемом сплаве V–Cr–Zr–Ta после ТМО по режимам I и II наблюдается формирование качественно подобных структурных состояний. Зеренная структура представлена мелкокристаллической фракцией размерами от 3 до 15 мкм и отдельными крупными зернами размерами 30 и более мкм. Скалярная плотность дислокаций внутри зерен после обеих обработок не превышает значений порядка  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Гетерофазная структура изучаемого сплава после обработок по режимам ТМО I и ТМО II характеризуются тремя основными фракциями частиц вторых фаз: крупные (1 – 2 мкм), средние (50 – 400 нм) и наноразмерные (2 – 10 нм). Обнаружено, что данные частицы преимущественно представлены оксикарбонитридами на основе циркония.

В результате проведения механических испытаний было установлено, что значения кратковременной прочности ( $\sigma_{0.1}$ ) изучаемого сплава после ТМО II выше по сравнению с ТМО I при температуре испытания ( $T_{\text{исп.}}$ ) 20 °С на 17.5 %, а при  $T_{\text{исп.}} = 800 \text{ °С}$  на 13 % (таблица 1). Важно заметить, что данный сплав после обеих обработок характеризуется высокой (до 30 %) пластичностью как при  $T_{\text{исп.}} = 20 \text{ °С}$ , так и при  $T_{\text{исп.}} = 800 \text{ °С}$ .

Установлено, что режим ТМО изучаемого сплава не оказывает влияния на вид фрактограмм, преимущественно представленных ячеистым характером разрушения. При этом наблюдается измельчение структурных элементов рельефа при увеличении температуры растяжения от 20 °С до 800 °С.

Таблица 1. Влияние режима обработки на механические свойства сплава системы V–Cr–Ta–Zr

Режимы обработки	$T_{\text{исп.}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{исп.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$\sigma_{0.1}$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0.1}$ , МПа	$\delta$ , %
ТМО I	258 – 268	20 – 28	156 – 164	21 – 32
ТМО II	305 – 315	27 – 29	144 – 185	24 – 31

Температура стабилизации структурно-фазового состояния сплава системы V–Cr–Ta–Zr на 100 °С выше, по сравнению со сплавом системы V–4Ti–4Cr [7], и составляет 1100 °С, что свидетельствует о более высокой термической стабильности сплава системы V–Cr–Ta–Zr. Отличительной особенностью нового сплава является его высокая пластичность как при 20 °С, так и при 800 °С, что свидетельствует о его технологичности в широком температурном интервале.

В результате сравнительного исследования установлено, что применение термомеханической обработки по модифицированному режиму обеспечивает повышение уровня кратковременной прочности сплава системы V–Cr–Zr–Ta на 17.5 % при 20 °С и на 13 % при 800 °С. Более высокая термическая стабильность структурно-фазового состояния нового сплава, по сравнению со сплавом системы V–Ti–Cr, обеспечивает достижение практически тех же значений прочности после термической стабилизации при 1100 °С. Показано, что вне зависимости от режимов обработки сплав системы V–Cr–Ta–Zr характеризуется высокой (до 30 %) пластичностью как при 20 °С, так и при 800 °С, что свидетельствует о его высокой технологичности в широком температурном интервале.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013 – 2020 годы. Исследование проведено с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования Национального Исследовательского ТГУ.*

#### Список литературы

1. Chen J. M., Chernov V. M., Kurtz R. J., Muroga T. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Vol. 417. – P. 289-294.
2. Muroga T., Chen J. M., Chernov V. M., [et al.] Present status of vanadium alloys for fusion applications // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 455. – P. 263-268.
3. Tavassoli A.-A.F. Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors – a review // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – №302. – PP.73-88
4. Kurtz R. J., Abe K., Chernov V. M., [et al.] Recent progress on development of vanadium alloys for fusion // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329-333. – P. 47-55.
5. Chen J. M., Muroga T., Qiu S. Y. [et al.] The development of advanced vanadium alloys for fusion applications // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329-333. – P. 401-405.
6. Tyumentsev A. N., Korotaev A. D., Pinzhin Yu. P., [et al.] Effect of the modes of thermomechanical treatment on the formation of the multiphase and grain structure of V–4Ti–4Cr alloys // Journal of Nuclear Materials – 2004. – Vol. 329-333. – P. 429-433.
7. Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Grinyaev K.V. [et al.] The effect of thermomechanical treatment regimes on microstructure and mechanical properties of V–Me(Cr, W)–Zr–C alloys // Physics of Atomic Nuclei. – 2015. – V. 78. – № 10. – P. 1092-1099.

## МНОГОУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕУСТОЙЧИВОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

*Е.А. ЧЕЧУЛИНА, Ф.С. ПОПОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
614990, Пермь, просп. Комсомольский, 29, ПНИПУ, каф. ММСР

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

Известно, что неустойчивость пластического течения (эффект Портевена – Ле Шателье (ПЛШ)) проявляется для широкого класса материалов в определенных температурно-скоростных диапазонах деформирования в виде скачков на диаграммах нагружения. Актуальность проблемы подтверждается неуклонным ростом количества работ [1,2], посвященных выявлению общих закономерностей и характера распределения неоднородной пластической деформации на мезо- и макромасштабах, поскольку эффект ПЛШ оказывает негативное влияние на качество готовых деталей, получаемых методами обработки давлением.

Лидирующим механизмом, ответственным за проявление эффекта ПЛШ, полагается динамическое деформационное старение (ДДС), обусловленное взаимодействием между дислокациями, временно остановившимися на препятствиях (дислокациях леса или других дефектах), и диффундирующими атомами примеси, которые дополнительно закрепляют дислокации. При численном исследовании процессов деформации важную роль играет корректное описание свойств материала деформируемого образца в широком диапазоне величин пластических деформаций, скоростей деформаций и температур.

Для комплексного описания деформирования поликристаллических материалов при термомеханическом нагружении предлагается использование многоуровневых моделей, основанных на введении внутренних переменных и физических теориях пластичности [3], позволяющих явно описывать эволюцию внутренней структуры и различные физические механизмы деформирования.

В работе предлагается трехуровневая (макроуровень, мезоуровень I и мезоуровень II) конститутивная упруговязкопластическая математическая модель, для описания поведения особенностей деформирования поликристаллических материалов в температурно-скоростных диапазонах, в которых существенное влияние на поведение материалов оказывают диффузионные процессы, в частности, имеет место эффект Портевена – Ле Шателье.

Основная задача разбивается на три связанных между собой подзадачи: задачу определения напряженно-деформированного состояния (НДС), задачу теплопроводности, задачу диффузии, которые реализуются с использованием дислокационной подмодели.

Подмодель для анализа дислокационной субструктуры включает описание диффузии примесей к дислокациям и взаимодействие их с последними, образование нано- и субмикроскопических вторичных включений из примесных атомов или их соединений. Подход к описанию дислокационной структуры основан на введении однородных плотностей дислокаций на каждой системе скольжения и получении эволюционных уравнений, описывающих механизмы их зарождения и взаимодействия.

Для учета наиболее важных термически активируемых механизмов деформирования в работе вводятся соответствующие кинетические уравнения. Текущее состояние микроструктуры отслеживается через плотности дислокаций, которые служат внутренними переменными мезоуровня II. При описании эволюции плотности дислокаций учитываются конкурентные процессы генерации и аннигиляции дислокаций различного вида, образование дислокационных барьеров, мобилизация и иммобилизация дислокаций. Плотность дислокаций на каждой системе скольжения кристаллита полагается однородной и изменяющейся с течением времени.

Для элементов мезоуровня II представлены формулировки дифференциальных эволюционных уравнений для плотностей дислокаций, которые описывают упругие взаимо-

действия между дислокациями, что стало возможным в результате обобщения описания упругих взаимодействий между участками дислокаций.

Разработан алгоритм реализации подмодели мезоуровня II, учитывающей генерацию новых источников дислокаций и изменение критических напряжений. Проведены численные эксперименты по определению изменения плотности дислокаций, изменения критических напряжений на различных системах скольжения с течением времени. Получены зависимости плотности дислокаций, критических напряжений от времени, критических напряжений от плотности дислокаций на системах скольжения при различных нагружениях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-31-00215 мол\_а, 17-41-590694\_p\_а-Урал).*

#### **Список литературы**

1. Трусов П.В., Чечулина Е.А. Прерывистая текучесть: физические механизмы, экспериментальные данные, макрофеноменологические модели // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2014. – № 3. – С. 186–232.
2. Трусов П.В., Чечулина Е.А. Прерывистая текучесть: модели, основанные на физических теориях пластичности // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2017. – № 1. – С. 134–163.
3. П.В. Трусов, А.И. Швейкин, Е.С. Нечаева, П.С. Волегов. Многоуровневые модели неупругого деформирования материалов и их применение для описания эволюции внутренней структуры. Физическая мезомеханика. 2012, № 15, 1, с. 33 – 56.

### **СИНТЕЗ СЖИГАНИЯ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ**

*А.О.ЧУДИНОВА, А.П.ИЛЬИН*

Томский политехнический университет

Институт физики высоких технологий

E-mail: [chudinova.1509@mail.ru](mailto:chudinova.1509@mail.ru)

Смешивание нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия проводили механическим способом в сухом виде, в атмосфере воздуха. Смесь, из порошков нанопорошка алюминия и пентаоксида ниобия, растирали на кальке, с помощью пробки, обернутой в кальку. Полученные смеси подвергли просеиванию через сито, которое имело размер ячеек 63мкм, с целью разрушения агломератов, тем самым выравнивая распределение компонентов в образце [1-4].

На металлическую подложку, из нержавеющей стали свободно насыпали подготовленные смеси, придавая им коническую форму. Процесс горения смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия производился в свободно насыпанном состоянии на воздухе [5].

Процесс горения смесей в воздухе проводили в одинаковых условиях для того, чтобы в дальнейшем сравнить результаты. При визуальном наблюдении был определен процесс горения смесей, который проходил в одну или две стадии, в зависимости от выбранного состава горящей смеси.

Наблюдалось распространение тепловой волны на поверхности образца от точки воспламенения к периферии образца - первая стадия (низкотемпературная). В середине образца (зона минимального теплоотвода), температура образца самопроизвольно увеличива-

лась и наблюдалось возникновение яркого свечения – вторая стадия (высокотемпературная). Далее образец медленно остывал, после того как основная часть металла прореагировала. Масса образцов исследуемых смесей 4,0 г.

Далее образцы подвергали рентгенофазовому и дифференциальному термическому анализам [6-8].

Исследование нитридов алюминия данных исходных веществ не проводились способом горения в воздухе

По данной работе можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что при горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе в промежуточных продуктах горения содержатся нитриды- d-элемента V группы Периодической системы.

2. Максимальный выход нитрида ниобия  $Nb_2N$  в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия, согласно рентгенофазовому анализу, достигает 92%.

3. Максимальный выход нитрида ниобия  $Nb_2N$  в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в прессованном состоянии, горение протекало в жидком азоте, согласно рентгенофазовому анализу достигает 100%.

4. На основе данных дифференциального термического анализа была оценена реакционная способность исходного нанопорошка алюминия и исследуемых смесей на основании следующих параметров: степень окисленности ( $\alpha$ , %), температура начала окислительного процесса ( $T_{н.о.}$ , °C), удельное тепловыделение ( $\Delta H$ , кДж/г) и максимальная скорость окисления ( $V_{ок}$ , мг/с).

5. С ростом содержания нанопорошка алюминия наблюдалось повышение температуры начала окисления ( $T_{н.о.}$ ) исследуемых смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (табл. 6) с 310 до 410 °C. При этом происходило увеличение степени окисленности с 26,06 до 40,69 и максимальной скорости окисления с 0,03 до 0,18 мас. % исследуемых смесей. Также при анализе полученных данных было установлено закономерное увеличение удельного теплового эффекта смесей с 2960,06 до 5238,12 Дж/г при увеличении содержания нанопорошка алюминия в смесях.

#### Список литературы

1. Y. Guojun, C. Guangde, L. Huiming Solid-state metasyntesis and characterization of AlN nanocrystals International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 26 (2008), pp. 5–8.
2. Обзор НАТО.
3. Гремячкин В.М. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. 1983. №3. С. 22-29.
4. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов / Под ред. А.А. Громова. Томск: Дельтаплан, 2008. 382 с.
5. Громов А.А., Ильин А.П., Дитц А.А. и др. Физика и химия горения нанопорошков металлов в азотсодержащих средах – Томск: Изд-во Том.ун-та, 2007. - 332 с.
6. Роот Л.О., Ильин А.П., Звягинцева Е.С. Зависимость выхода нитрида алюминия от массы навески и давления воздуха при горении нанопорошка алюминия. - Известия Томского политехнического университета - №3. 2013г.
7. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - М.: МГУ, 1976. - 232 с.
8. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978. -218 с.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНА УПРАВЛЕНИЯ ИНДИКАЦИЕЙ НА БАЗЕ ОПТО-ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*Ю.Н. ЧУДНОВ<sup>1,2</sup>, А.В. ГУРЬЯНОВ<sup>1</sup>, А.В. ШУКАЛОВ<sup>1</sup>, Н.Н. ЧУДНОВА<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Акционерное Общество «Опытно-конструкторское бюро «Электроавтоматика» имени П.А. Ефимова», 198095, Санкт-Петербург, ул. Маршала Говорова, д. 40

<sup>2</sup>Университет ИТМО, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д. 49

E-mail: [chudnov85@gmail.com](mailto:chudnov85@gmail.com)

Современные гражданские воздушные суда являются сложными технологическими аппаратами, где множество функций (управление, обеспечение жизнедеятельности экипажа и пассажиров, контроль над основными системами и т.п.) выполняется с помощью бортового радиоэлектронного оборудования (БРЭО) [1]. Для обеспечения оперативного контроля над состоянием основных систем летательного аппарата (ЛА), показателями скорости и высоты полета, количеством топлива на борту и т.д., в составе БРЭО используются многофункциональные цветные индикаторы (МФЦИ) [2, 3].

МФЦИ представляет собой блок, внутри которого находится множество интегрированных между собой модулей, выполняющих определенные задачи, например: прием, преобразование и выдачу информации, поступающей по последовательным входным/выходным каналам связи; обеспечение функционирования интерфейсов и т.д. Для управления индикацией в составе МФЦИ имеется модуль управления (МУ). МУ – это кнопочное табло, расположенное по периметру индикатора, основной задачей которого является преобразование механического нажатия кнопок в электрические сигналы. С помощью этого органа управления происходит смена изображений на экране МФЦИ.

Наличие кнопок увеличивает геометрические параметры МФЦИ, что является негативным фактором, т.к. полезная площадь приборной панели ЛА, куда монтируется оборудование, строго ограничена. Данный недостаток может быть решен путем внедрения в конструкцию МФЦИ сенсорных технологий управления индикацией. Устройством управления элементами индикации может стать инфракрасная (ИК) сенсорная панель [4]. Такая панель не будет оказывать особого влияние на изображение экрана, так как лучи ИК света не видны человеческому глазу.

На сегодняшний день вопрос энергоэффективности имеет особое значение при проектировании БРЭО. Поэтому поиск технологических решений, способных снизить уровень потребляемой авиационным оборудованием электроэнергии, является одной из ключевых задач в авиастроительной отрасли.

Инфракрасная сенсорная панель [5], принцип работы которой заключается в создании сетки из лучей ИК света, при работе излучателей в непрерывном режиме приводит к излишнему энергопотреблению. В связи с этим, для понижения уровня затрат сильно ограниченных энергетических ресурсов ЛА предлагается альтернативный способ работы ИК сенсорной панели, интегрированной с МФЦИ. Функциональность этого способа заключается в следующем:

- диоды ИК света, построенные в ряд, при активации сенсорной панели начинают последовательно, в импульсном режиме, излучать лучи ИК света в установленные напротив фотодиоды;

- фотодиод, принявший пучок фотонов, через схему дискретизации, где происходит преобразование аналогового сигнала в цифровой, передает в вычислительный узел (ВУ) логическую „1”;

- при прерывании лучей от вертикального и горизонтального ИК диодов в ВУ происходит определение координат точки воздействия. Если к этим координатам привязан элемент индикации, то он активируется программным способом.

На рисунке 1 приведены образец ИК сенсорной панели и временная диаграмма последовательного срабатывания ИК диодов в одном из рядов сенсорной панели.

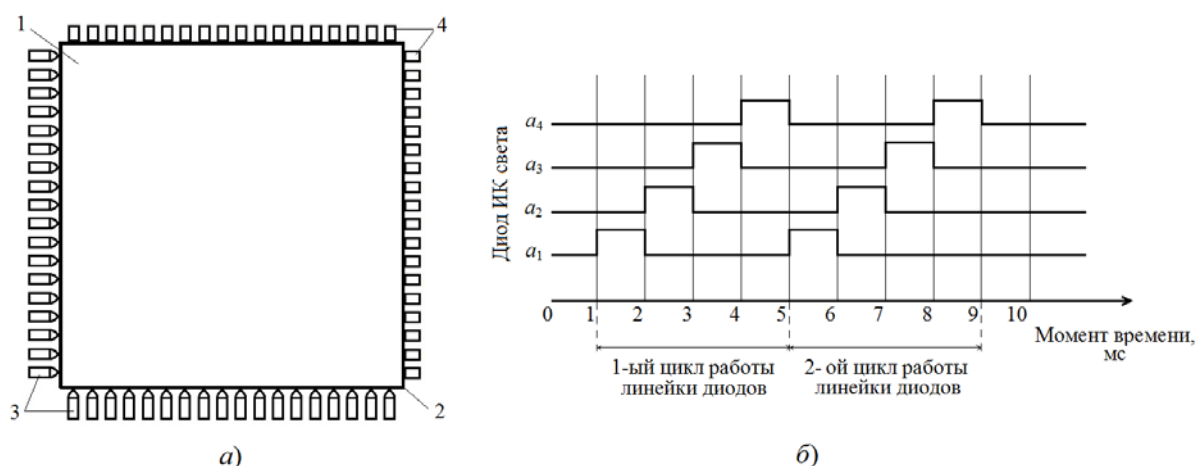


Рисунок 1 - Временная диаграмма срабатывания диодов ИК света:  
а – образец ИК сенсорной панели; б – временная диаграмма последовательного срабатывания ИК диодов в одном из рядов сенсорной панели

#### Список литературы

1. Парамонов П.П., Бобцов А.А., Видин Б.В., Сабо Ю.И., Шек-Иовсепянц Р.А., Жаринов И.О., Жаринов О.О. Проектирование систем бортового информационного обмена и их функциональных элементов: монография. Тула: Изд-во Гриф и К, 2010. – 208 с.
2. Kostishin M.O., Shukalov A.V., Zharinov I.O., Zharinov O.O., Ershov A.N. Colorimetric features of design and production of aircraft display systems in the product lifecycle. Indian Journal of Science and Technology, 2016, vol.9, no.29, art.99451, DOI: 10.17485/ijst/2016/v9i29/99451.
3. Korobeynikov A.G., Fedosovsky M.E., Maltseva N.K., Baranova O.V., Zharinov I.O., Gurjanov A.V., Zharinov O.O. Use of Information Technologies in Design and Production Activities of Instrument-Making Plants. Indian Journal of Science and Technology, 2016, vol.9, no.44, art.104708, DOI: 10.17485/ijst/2016/v9i44/104708.
4. Пат. 2534366 РФ. МПК G06F 3/042. Инфракрасная сенсорная панель, поддерживающая функцию мультитач / Чой Дай-Кю – Заявлено 27.04.2012; Оpubл. 27.11.2014, Бюл. № 33. – 20 с.
5. Чуднов Ю.Н., Чуднова Н.Н., Шультайс И.Э., Назаров А.Х. Перспективное оптическое устройство для управления индикацией // Высокие технологии в современной науке и технике: труды V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Томск, 2016. – С. 252–253.



## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПСЕВДОСПЛАВОВ $\text{Al-ZrW}_2\text{O}_8$

В.С. ШАДРИН<sup>1,2</sup>, С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет

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

E-mail: [vshadrin91@gmail.com](mailto:vshadrin91@gmail.com)

Разработка нового класса алюминиевых материалов, упрочненных неметаллическими частицами с аномальными свойствами привлекает интерес исследователей по всему миру и является актуальной задачей для различных областей промышленности. Применение вольфрамата циркония ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ), благодаря его изотропному отрицательному коэффициенту теплового расширения (КТР) [1], позволит наряду с возможностью создания материалов с контролируемым КТР повысить прочностные характеристики материала за счет сочетания механизмов дисперсного упрочнения и формирования внутренних напряжений за счет несовпадения КТР компонентов. Однако  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  при комнатной температуре находится в метастабильном состоянии и при нагревании разлагается на составляющие оксиды  $\text{WO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  [2].

Целью настоящей работы было изучение фазовых превращений при спекании алюминия с вольфраматом циркония, структуры и свойств полученных псевдосплавов.

В качестве исходных компонентов были использованы порошок технически чистого алюминия АСД-6 и порошок вольфрамата циркония  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , полученный гидротермальным методом [3]. Содержание вольфрамата циркония составляло 10 мас.%. Образцы были изготовлены методом холодного одноосного прессования в стальной пресс-форме, давление прессования составляло 80 МПа. Спекание образцов проводили в атмосфере аргона при температуре 600 °С со временем изотермической выдержки 1 и 5 ч. Исследование структуры полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3. Изучение фазового состава и структурных параметров проводили рентгеновскими методами. Определение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 100 г.

На рисунке 1 представлено изображение структуры материала, полученного из смеси порошков после механической активации в течение 1 мин и отжига в течение 1 ч. Видно, что присутствуют по крайней мере две составляющие — пористая матрица (1) и вытянутые темные области (2), в которых распределены светлые частицы. Содержание светлых частиц в матрице и темных областях — 3 % и 20 %, соответственно. Проведенный рентгенофазовый анализ образцов после спекания в течение 1 часа показал наличие в структуре материала  $\text{Al}$ ,  $\text{WAl}_{12}$  и  $\text{ZrAl}_3$  (рис. 2). Микротвердость матрицы составила 195 МПа, областей (2) — 455 МПа.

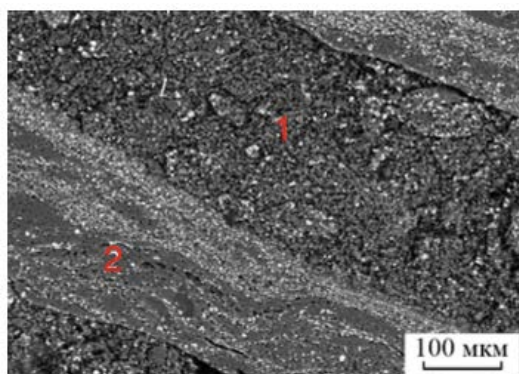


Рисунок 1 - Структура спеченного образца.  
 $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдержка 1 ч.

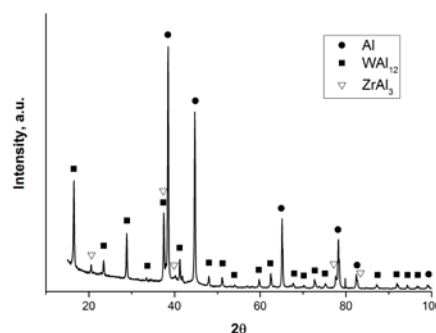


Рисунок 2 - Рентгенограмма спеченного образца,  $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдержка 1 ч.

Увеличение времени изотермической выдержки до 5 ч привело к уменьшению пористости до 30 %. При этом в структуре материала сформировались вытянутые частицы, средний размер которых составил 30 мкм в продольном и 3 мкм в поперечном направлении (рисунок 3). Проведенный рентгенофазовый анализ образцов после спекания в течение 5 часов показал наличие в структуре материала алюминия и вольфрамата циркония (рисунок 4). Увеличение времени выдержки до 5 ч привело к росту значения твердости как матрицы до 300 МПа, так и твердости областей, содержащих микроволокна вольфрамата циркония до 530 МПа.

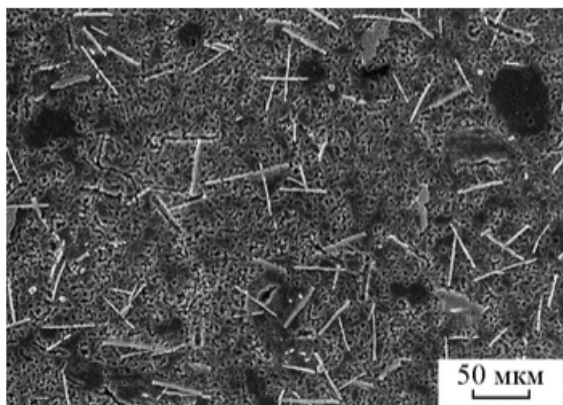


Рисунок 3 - Структура спеченного образца.  
T=600 °C, выдержка 1ч.

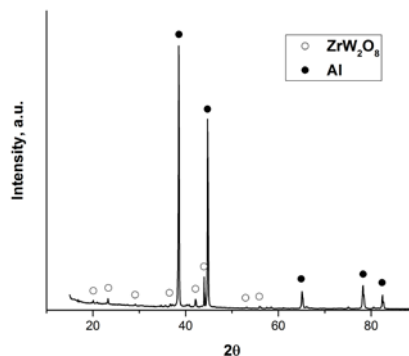


Рисунок 4 - Рентгенограмма спеченного  
образца, T=600 °C, выдержка 5ч.

Полученные данные о формировании фазового состава позволяют предположить, что формирование структуры псевдосплава протекает через фазу разложения вольфрамата циркония и синтеза интерметаллидов  $\text{WAl}_{12}$  и  $\text{ZrAl}_3$  с последующим формированием микроволокон  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Показано, что твердость материала возрастает с увеличением времени спекания. Для понимания процесса формирования структуры композита необходимы более детальные исследования с применением термогравиметрического анализа совмещенного с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ – ДСК анализ) и высокотемпературного *in situ* рентгеноструктурного анализа.

#### Список литературы

1. Evans J. S. O. Negative thermal expansion materials. The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans., 1999, pp. 3317 – 3326.
2. Wu G., Zhou C., Zhang Q., Pei R. Decomposition of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  in Al matrix and the influence of heat treatment on  $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Al-Si}$  thermal expansion. Scripta Materialia, 2015, vol. 96, pp. 29 – 32.
3. Dedova E.S., Shadrin V.S., Gubanov A.I., Kulkov S.N. The preparation and structural features of zirconium tungstate possessing abnormal thermal properties. Inorganic Materials: Applied Research, 2014, vol. 5, no. 5, pp. 471 – 475.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

*А.Р.ШАМИЕВА<sup>1</sup>, Ю.Ф.ИВАНОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

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

E-mail: [shamieva\\_nastya@mail.ru](mailto:shamieva_nastya@mail.ru)

Для повышения долговечности, надежности и стойкости деталей машин и механизмов в агрессивных средах, при трении скольжения под большими давлениями в присутствии абразивных частиц целесообразно и достаточно упрочнять лишь поверхностные слои, а не всю деталь в целом [1-3]. Алюминий и его сплавы широко используются в промышленности благодаря достаточно большой удельной прочности, удовлетворительной коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости механическими методами [4]. Однако наряду с этими преимуществами алюминий обладает малой твердостью и невысокой износостойкостью. Диффузное насыщение поверхности алюминия ионами азота позволяет в той или иной мере минимизировать эти недостатки [5].

Комбинированные технологии модифицирования поверхности металлов и сплавов получили широкое развитие в последние десятилетия. К наиболее перспективным из них следует отнести электронно-ионно-плазменные технологии, сочетающие воздействие различных видов концентрированных потоков энергии (потоки плазмы, электронные и ионные пучки, и т.д.) [6].

Для реализации процесса азотирования алюминия необходимо решить ряд специфических проблем. Во-первых, сократить длительность процесса азотирования, так как высокотемпературное воздействие сопровождается существенным понижением твердости диффузионного слоя и детали в целом. Во-вторых, необходима эффективная очистка поверхности в процессе азотирования, так как на поверхности алюминия и его сплавов присутствует оксидная пленка, препятствующая поступлению азота на обрабатываемую поверхность. В-третьих, необходимо удалять образующуюся на поверхности образца пленку нитрида алюминия, которая препятствует поступлению азота вглубь образца и не позволяет сформировать протяженные упрочненные слои. Одним из направлений решения указанных проблем является разработка методов азотирования в плазме газового (дугового) разряда низкого давления.

Целью настоящей работы является разработка комбинированного метода модифицирования поверхности технически чистого алюминия, заключающегося в облучении электронным пучком системы «пленка (сталь 12Х18Н10Т) / (А7) подложка» и последующем азотировании в плазме газового разряда низкого давления.

В качестве модифицируемого материала использовали технически чистый алюминий марки А7. Комбинированная обработка алюминия заключалась в следующем. На первом этапе на поверхность алюминия напыляли пленку сплава 12Х18Н10Т толщиной 0,5 мкм. Формирование пленки проводили на модернизированной установке ионно-плазменного напыления «Квинта». На втором этапе сформированную таким образом систему «пленка (сталь 12Х18Н10Т) / (А7) подложка» облучали интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛЮ». На заключительном этапе осуществляли азотирование модифицированной поверхности алюминия на установке ННВ-6.6-И1, дооснащенной плазмогенератором ПИНК. На образцы подавалось импульсное отрицательное смещение с частотой 50 кГц и регулируемой амплитудой и коэффициентом заполнения импульса. Температура азотирования (540 °С) измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, укрепленной на держателе образцов. В качестве плазмообразующего газа использовался азот. Длительность азотирования – 8 часов.

Установлено, что твердость модифицированных образцов максимальна на поверхности (в слое толщиной  $\approx 5$  мкм) и монотонно убывает по мере удаления от поверхности обработки. Твердость модифицированного слоя существенным образом зависит от режима

облучения системы пленка/подложка интенсивным импульсным электронным пучком. Облучение электронным пучком с параметрами 16 кэВ, 30 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 0,3 с<sup>-1</sup>, 10 имп. позволило повысить твердость образцов технически чистого алюминия марки А7 в  $\approx 7$  раз (рисунок 1, кривая 1).

Выполнены трибологические испытания и показано, что износостойкость модифицированного слоя существенным образом зависит от режима модифицирования материала. Выявлен режим модифицирования, позволяющий уменьшить коэффициент трения  $\mu$  в  $\approx 1,3$  раза и повысить износостойкость, характеризующуюся параметром V, образцов технически чистого алюминия А7, в  $\approx 9$  раз.

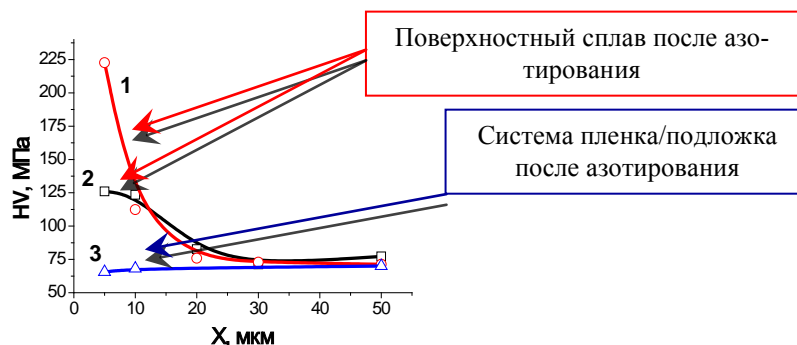


Рисунок 1 – Зависимость твердости от расстояния до поверхности азотирования технически чистого алюминия А7: **кривая 1** – напыление пленки 0,5 мкм стали 12Х18Н10Т + облучение электронным пучком (16 кэВ, 30 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 0,3 с<sup>-1</sup>, 10 имп.) + азотирование в плазме газового разряда; **кривая 2** – напыление пленки 0,5 мкм стали 12Х18Н10Т + облучение электронным пучком (16 кэВ, 30 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 0,3 с<sup>-1</sup>, 20 имп.) + азотирование в плазме газового разряда; **кривая 3** – напыление пленки 0,5 мкм стали 12Х18Н10Т + азотирование в плазме газового разряда

Таким образом, в результате выполненных исследований продемонстрирована возможность многократного увеличения трибологических и прочностных характеристик технически чистого алюминия марки А7, подвергнутого комплексному модифицированию поверхностного слоя путем облучения системы «пленка (сталь 12Х18Н10Т, 0,5 мкм) / (А7) подложка» интенсивным электронным пучком и последующему азотированию в плазме газового разряда низкого давления. Основные области применения разработки: аэрокосмическая промышленность, авиационная промышленность, машиностроение.

#### Список литературы

1. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, В.Н. Арзамасов – М.: Металлургия, 1984. – 256 с.
2. Грибков В.А. Перспективные радиационно- пучковые технологии обработки материалов / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин, В.Л. Якушин – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.
3. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, В.С. Русаков, Т.Э. Туркебаев. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
4. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов / Н.А. Белов – М.: Изд-во МИСиС, 2010. – 510 с.
5. Будилов В.В. Интегрированные методы обработки конструкционных и инструментальных материалов с использованием тлеющих и вакуумно- дуговых разрядов / В.В. Будилов, Н.Н. Коваль, Р.М. Киреев, К.Н. Рамазанов – М.: Машиностроение, 2013. – 320 с.
6. Поут Дж.М., Джекобсон Д. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. - М.: Машиностроение, 1987.- 424 с.

## **МНОГОУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ОПИСАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ**

*Э.Р. ШАРИФУЛЛИНА, А.И. ШВЕЙКИН, П.В. ТРУСОВ*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: elvira16\_90@mail.ru

Разработка современных технологий термомеханической обработки металлов и сплавов требует создания математических моделей, позволяющих значительно снизить используемые ресурсы на прямые экспериментальные исследования поведения материалов в исследуемых процессах. Построение многоуровневых математических моделей материалов на основе физических теорий пластичности [1,2], способных описывать как интегральные характеристики процесса неупругого деформирования, так и эволюционирующую структуру материала, представляется наиболее перспективным подходом для прогнозирования физико-механических свойств получаемых изделий, чего в большинстве случаев невозможно достичь эмпирически. Такие модели дают возможность определять рациональные технологические режимы и вырабатывать рекомендации по назначению параметров технологических процессов для получения материалов с требуемыми свойствами (и необходимой для их достижения структурой материала). При этом одним из актуальных направлений является создание универсальных математических моделей, позволяющих описывать поведение материалов в широком диапазоне изменения параметров воздействия. В рамках настоящей работы ключевой задачей является учет одного из важнейших механизмов неупругого деформирования – зернограничного скольжения (ЗГС) для широкого диапазона температурно-скоростных воздействий и различной зеренной структуры, в зависимости от которых меняется роль данного механизма и его вклад в неупругое деформирование (наиболее существенно он проявляется при повышенных температурах и мелкозернистой структуре материала, в режиме структурной сверхпластичности (СП) является лидирующим).

Предлагается модификация разработанной ранее двухуровневой статистической модели, включающей два масштабных уровня – уровень представительного макрообъема поликристалла, состоящего из различно ориентированных кристаллитов (макроуровень), и уровень отдельного кристаллита (мезоуровень) [1]: для описания ЗГС в рассмотрение вводятся границы кристаллитов, учитывается взаиморасположение кристаллитов и границ в пространстве. Уровень описания ЗГС выделяется в отдельный структурный уровень, и модель рассматривается как трехуровневая: макроуровень – уровень описания ЗГС – мезоуровень. Границы аппроксимируются плоскими площадками (фасетками) и характеризуются площадью, кристаллиты – ориентацией решетки, формой и размером; описывается эволюция всех перечисленных характеристик в процессе деформирования. Полагается, что смещения кристаллитов друг относительно друга по общим границам, наблюдаемые при ЗГС, происходят путем перемещения зернограничных дислокаций (ЗГД) в них (однако без явного модельного описания носителей данного механизма). Соотношение для скоростей зернограничных сдвигов формулируется для представительного макрообъема по аналогии с уравнением Орована, в котором для определения скоростей относительных смещений кристаллитов по границам используется соотношение аррениусовского типа. Для определения величины касательных сдвиговых напряжений и скорости неупругих деформаций за счет ЗГС для каждой межкристаллитной границы вводится базис из ортонормированных векторов нормали к плоскости границы и направлений смещения в ней, при этом один из векторов направления смещения привязывается к материалу одного из кристаллитов (к его решетке). На основе анализа экспериментальных и теоретических данных в соотношении для описания эволюции критических напряжений зернограничных сдвигов учитывается, что ЗГС реализуется во взаимосвязи с внутризерненным дислокационным скольжением (ВДС) и зернограничной диффузией, а также ограничено наличием в поликристаллическом материале соседних кристаллитов [3]. Скорости внутризерненных сдвигов определяются на мезоуровне в каждом кристаллите за счет ВДС по известным для данного материала кристалло-

графическим плоскостям скольжения с использованием соотношения аррениусовского типа.

Модель формулируется для случая больших градиентов перемещений, на каждом масштабном уровне в качестве меры скорости деформирования используется несимметричная мера – транспонированный градиент относительной скорости перемещений. Принимается новый способ разложения движения [4]: на мезоуровне спин определяется скоростью поворота подвижной системы координат (ПСК), которая связана с симметричными элементами кристаллита – кристаллографическим направлением и плоскостью; спин макроуровня для поликристалла представляется с помощью осреднения спинов входящих в него кристаллитов. Воздействия с макроуровня на мезоуровень передаются с помощью расширенной гипотезы Фойгта об однородности полных градиентов скоростей перемещений с учетом того, что часть воздействий реализуется за счет механизма ЗГС. Связь внутренних переменных уровней осуществляется с помощью условий согласования определяющих соотношений на них [1]. Конститутивные соотношения модели учитывают также температуру и ее изменение в процессе деформирования за счет диссипации.

Разработан алгоритм численной реализации трехуровневой модели, на основе которого создан комплекс программ. Проведены численные эксперименты по моделированию представительных объемов поликристаллических материалов при различных параметрах воздействия (скорость деформации, траектория деформации, температура) и исходных состояниях зеренной структуры. Полученные результаты демонстрируют важность учета механизма ЗГС, характеризуют особенности поведения материала при различных образом заданных параметрах воздействия и зеренной структуры и также позволяют отслеживать эволюцию параметров в процессе деформирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть государственного задания ПНИПУ, проект №9.7434.2017/8.9), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №15-08-06866-а, №17-41-590694-п\_а).*

#### **Список литературы**

1. Trusov P.V., Shveykin A.I., Nechaeva E.S., Volegov P.S. Multilevel models of inelastic deformation of materials and their application for description of internal structure evolution // Physical Mesomechanics. – 2012. – Vol. 15, Is. 3-4. – P. 155–175.
2. Trusov P.V., Shveykin A.I. Multilevel crystal plasticity models of single- and polycrystals. Statistical models // Physical Mesomechanics. – 2013. – Vol.16, №1. – P. 23–33.
3. Trusov P., Sharifullina E., Shveykin A. Three-level modeling of fcc polycrystalline inelastic deformation: grain boundary sliding description // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 71. – P. 012081. doi:10.1088/1757-899X/71/1/012081.
4. Трусов П.В., Швейкин А.И., Янц А.Ю. О разложении движения, независимых от выбора системы отсчета производных и определяющих соотношениях при больших градиентах перемещений: взгляд с позиций многоуровневого моделирования // Физическая мезомеханика. – 2016. – Т.19, №2. – С. 47-65.



## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

*В.В. ШЛЯРОВ, Е.А. АНУЧИНА, Д.В. ЗАГУЛЯЕВ*

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, РФ

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

В настоящее время разными научными коллективами выполнен комплекс исследований, посвященных определению влияния магнитного поля на пластическую деформацию материалов и установлено, что воздействие магнитным полем приводит к изменению прочностных и пластических характеристик материалов [1]. Объяснение данного явления сводится к тому, что воздействие магнитных полей приводит к спиновой конверсии в примесных центрах, приводящей к перестройке их электронной структуры и соответствующему снижению их взаимодействия с дислокациями, что облегчает перемещение дислокаций (пластифицирует материал), уменьшая связанные со средним пробегом между препятствиями характеристики деформации. На кафедре физики СибГИУ к настоящему времени выполнены исследования по выявлению влияния магнитных полей на микротвердость алюминия [2], и на процесс пластической деформации меди [3]. В продолжении данной работы было принято решение проводить исследования по вопросам влияния магнитных полей на процесс пластической деформации алюминия, выбран алюминий марки А85. Химический состав исследуемого материала представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав в % сплава А85

Fe	Si	Ti	Al	Cu	Zn
до 0,08	до 0,06	до 0,01	99,85	до 0,01	до 0,02

Перед проведением исследований образцы проходят тщательную пробоподготовку. Изготовление образцов из алюминия, которые представляют собой образцы проволоки длиной 0,25 м, проведение их рекристаллизационного отжига при температуре 700 К в течение 2 часов с последующим охлаждением в печи. В качестве источника постоянного магнитного поля используется электромагнит, питающийся от источника постоянного тока. В зависимости от силы тока протекающего по катушкам регулируется индукция магнитного поля. Индукция магнитного поля измерялась миллитесламетром с точностью до 0,01 мТл. С полученными образцами проводятся испытания ползучести без воздействия и с воздействием магнитного поля, при этом индукция магнитного поля варьируется от 0 до 0,3 Тл. Одним из параметров, характеризующих процесс ползучести является – скорость стационарной ползучести. Для ее определения используется испытательная машина на растяжение с программным комплексом, позволяющим снимать зависимости деформации от времени, при постоянной нагрузке (кривые ползучести).

Для выявления структуры алюминия использовались стандартные методы материаловедения. После разрыва проволоки ее помещают в форму для фиксации и заливают эпоксидной смолой. После чего проводится механическая шлифовка, полировка и последующее химическое травление, для проявления структуры материала и дальнейшего исследования влияния магнитного поля на структуру. Для анализа структуры использовался оптический металлографический микроскоп OLYMPUS GX-51. Изображение исходной структуры исследуемого материала, разрушенного в магнитном поле и без него, а также гистограммы распределения зерен по размерам, для каждого состояния, представлены на рисунке 1.



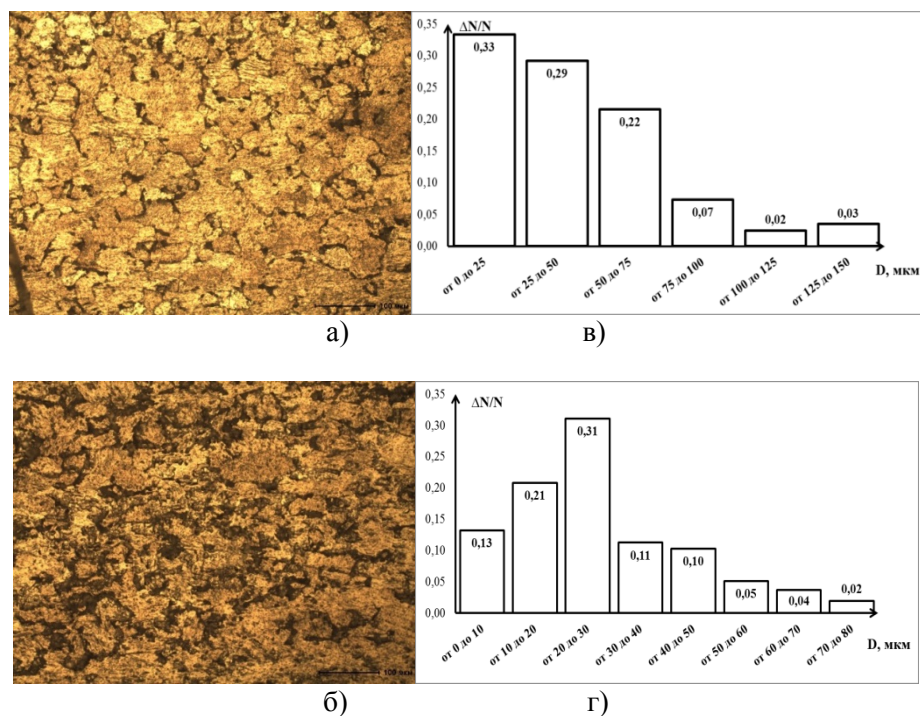


Рисунок 1 - а) Оптическое изображение исходной структуры Al85; б) оптическое изображение структуры Al85 разрушенного в условиях ползучести при воздействии МП 0,1 Тл; в) распределение зерен по размеру в среднем по образцу в исходной структуре Al85; г) при воздействии МП 0,1 Тл.

Проведенный анализ оптических изображений показал, что в исходном состоянии структура алюминия характеризуется изотропными зернами рекристаллизационного происхождения. Для исходной структуры алюминия минимальное значение размера зерен составляет 4,2 мкм, максимальное 266,7 мкм. А для образца алюминия, который разрушился при воздействии магнитного поля 0,1 Тл, характеризуется минимальным значением размера зерен 4,2 мкм, максимальным 137,5 мкм. В результате проведенных исследований было установлено, что ползучесть не приводит к изменению средних размеров зерен, которое составляет в исходной структуре 50,5 мкм; средний размер зерен в структуре разрушенной без воздействия магнитного поля 25,1 мкм, а при воздействии магнитным полем составляет 29,4 мкм. В результате выполнения работы было установлено, что деформация в условиях ползучести с одновременным действием магнитного поля приводит к увеличению наиболее вероятного размера зерен при этом несущественно меняет средний размер зерен.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания 3.1283.2017/4.6*

#### Список литературы

1. Урусовска А. А., Альшиц В. И., Смирнов А. Е. Эффекты магнитного воздействия на механические свойства и реальную структуру немагнитных кристаллов // Кристаллография. - 2003. - №5. - С. 855-872.
2. Загуляев Д.В. Характер влияния импульсного магнитного поля на микротвердость алюминия / Д.В. Загуляев, С.В. Коновалов, М.В. Пономарева, В.Е. Громов, // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – №1. – С. 32-35.
3. Коновалов, С. В. Закономерности изменения дислокационной субструктуры меди при ползучести в магнитном поле / С.В.Коновалов, Д. В. Загуляев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.– 2015. – № 3. – С. 64-70.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ Fe-Cr-Ni-W НА СТРУКТУРУ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

*А.А. ШПАРКОВИЧ, О.Ю. ВАУЛИНА*

Томский политехнический университет

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

**Актуальность.** Изделия, изготавливаемые технологией порошковой металлургии, рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов в области материаловедения. Механическая активация является способом ускорения физико-химических процессов и находит все более широкое применение. Известно, что материал изменяет свой состав и строение под действием механических нагрузок. Механическая активация исходных порошков способствует повышению качества спеченных материалов, облегчая их получение [1, 2].

**Целью** научной работы заключается в исследовании влияния механической активации на структуру и фазовый состав спеченной стали 03X17H12B, полученной порошковой металлургии.

**Объекты исследования.** Порошковую смесь 03X17H12B готовили по технологии порошковой металлургии путем смешивания исходных порошков в необходимых весовых концентрациях. Предварительно, для варьирования свойств спеченных изделий, порошковая смесь подвергалась механической активации с различным временем (0, 1, 5 и 10 мин.). В работе определены пористость, средний размер пор, твердость и средний размер зерен.

**Результаты исследования.** Исследования показали, что с увеличением времени активации порошковой смеси, плотность спеченных образцов снижается. Все образцы имеют остаточную пористость после спекания. Образцы, где исходная порошковая шихта не подвергалась механоактивации, имеют самую высокую плотность после спекания. Также с увеличением времени активации увеличивается пористость и размер пор в образцах. Механическая активация порошковой шихты мало влияет на микротвердость спеченных образцов и находится в пределах ошибки для всех образцов.

Металлографические исследования показали, рисунок 1 а-г: образец без механоактивации, рисунок 1а, имеет аустенитную структуру с большим количеством двойников.

Средний размер зерен фаз определяли методом секущих. Средний размер зерна аустенита – 30 мкм, средний размер двойника –  $25 \times 3,5$  мкм<sup>2</sup>. В образцах после механоактивации наблюдаются две фазы: феррит и аустенит, рисунок 1 б-г. Анализ фазового состава подтвердил данное предположение. Анализ фазового состава образцов без механической активации и с активацией 1, 5 и 10 минут, проводили рентгенографическим методом, рентгенограммы представлены на рисунке 2. Для определения параметров решетки строили экстраполяционные графики для всех образцов.

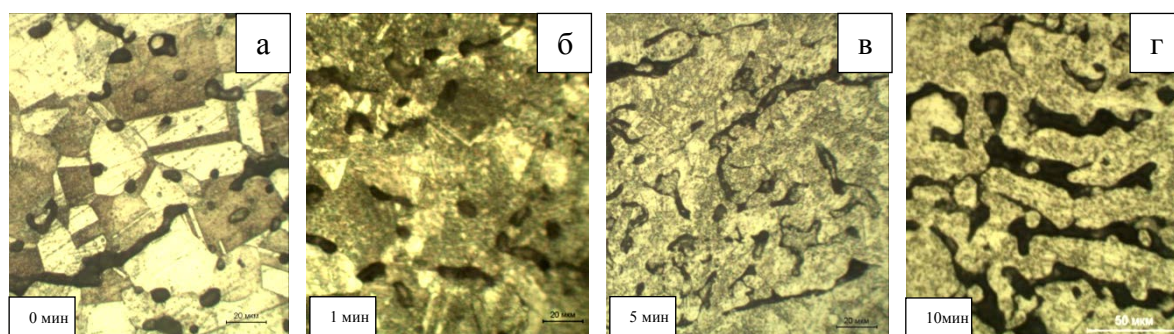


Рисунок 1 – Микроструктуры спеченных образцов после механоактивации: а) без активации, б) 1 минута, в) 5 минут, г) 10 минут

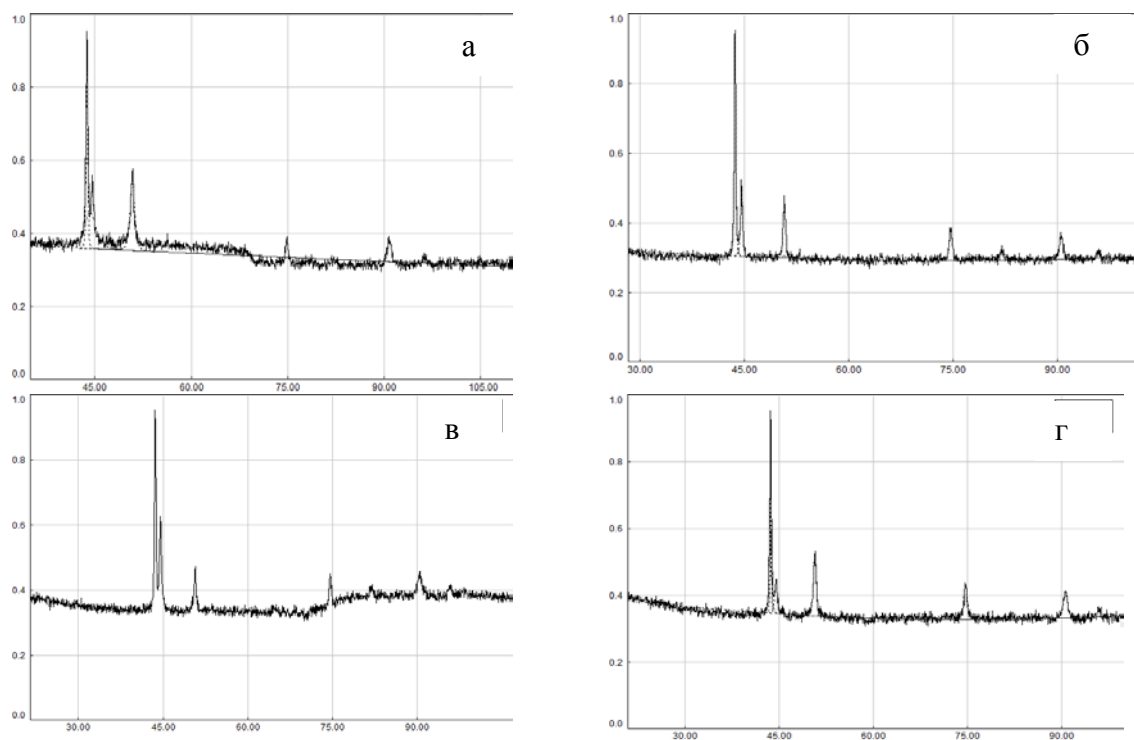


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов: а) без активации, б) 1 минута, в) 5 минут, г) 10 минут

Наблюдается общая закономерность в изменении параметров решеток  $\gamma$ -Fe и  $\alpha$ -Fe. Анализ дифрактограмм показал, что образец без механической активации (рисунок 1) имеет ГЦК – решетку с параметром 0,35869 нм. При анализе дифрактограмм для образцов с механической активацией 1, 5 и 10 минут обнаружили две фазы ГЦК-решетку (параметры 0,35979, 0,36055, 0,35932 нм соответственно) и ОЦК-решетку (0,28961, 0,28844, 0,28772 нм). Если сравнивать параметры чистого  $\gamma$ -Fe (0,356 нм) и  $\alpha$ -Fe (0,286 нм) с полученными данными, можно говорить о легированности фаз.

При малом времени активации (1-5 мин) значения параметров решеток растут, а при более длительном воздействии (более 5-10 мин) – снижаются.

#### Список литературы

1. Mucs G. Mechanical activation of power station fly ash by grinding // Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2016/2. - Т. 68. С. 56-61.
2. Мячин Ю.В., Даренская (Иванова) Е.А., Ваулина О.Ю. и др. Исследование структуры и свойств стали, полученной с применением технологии инъекционного формования // Перспективные материалы. - 2016 - №. 7. - С. 73-78

## ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОДШИПНИКОВ КАЧЕНИЯ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИ УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕЦ

*А.С. ЯКОВИШИН<sup>1</sup>, А.В. КОРОЛЕВ<sup>1</sup>, А.Ф. БАЛАЕВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

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

Долговечность является одним из важнейших эксплуатационных показателей качества изделий из конструкционных материалов. Особенно актуальной является задача обеспечения требуемой долговечности конструкционных материалов в условиях многоциклового нагружения. В работе [1] отмечается, что до 94% причин отказов машин и конструкций приходится на возникновение и развитие трещин. Причем основная доля трещин, ведущих к отказу техники, приходится на усталостные повреждения и трещины в деталях и узлах, находящихся под действием многоцикловых, вибрационных нагрузок. Так, среди отказов авиационных двигателей до 60% приходится на механические причины, из которых 80% связаны с накоплением усталостных повреждений и развитием усталостных трещин под действием вибрации [1].

Подшипники качения являются изделиями, широко используемыми в различных видах техники, которые подвержены многоцикловому нагружению в ходе эксплуатации. Поэтому к обеспечению требуемой долговечности подшипников предъявляются особенно высокие требования. Возникновению и развитию трещин в кольцах подшипников, а соответственно сокращению их срока службы, способствуют остаточные напряжения, возникшие на технологических операциях сопровождаемых изменением их напряженно-деформированного состояния, вследствие сообщаемой им тепловой или механической энергии. Остаточные напряжения концентрируются по границам зерен материала, что приводит к возникновению микротрещин [2]. Последующее циклическое нагружение колец подшипников, осуществляемое в ходе их эксплуатации, ведет к накоплению внутренней энергии и росту микротрещин.

Для снижения остаточных напряжений в кольцах подшипников, перед завершающими технологический процесс операциями, их подвергают операции отпуска, традиционно осуществляемой путем нагрева и медленного охлаждения. Термические методы стабилизации, обладая низкой производительностью и относительно высоким энергопотреблением, не позволяют полностью снимать остаточные напряжения. Поэтому под руководством А.В. Королева была разработана технология снятия остаточных напряжений колец подшипников путем многоциклового бесцентровой обкатки [3]. Данная технология заключается в непрерывной обкатке кольца между тремя вращающимися валками под действием внешней нагрузки, обеспечивающей упругой деформацию кольца в зонах контакта с валками. Многократное обкатывание кольца, обеспечивающее циклически-упругую деформацию, ведет к контролируемому накоплению внутренней энергии в дефектных участках материала и постепенной релаксации остаточных напряжений.

Для оценки эффективности данной технологии авторами совместно с подшипниковым предприятием ОАО «ЕПК Самара» были выполнены экспериментальные исследования. В качестве объекта было отобрано 45 наружных колец подшипников 7000806 (ГОСТ 8338-75). Кольца были пронумерованы и разделены на пять партий по 9 колец в каждой:

- 1) первая партия колец использовалась в качестве контрольной, и не подвергалась обработке;
- 2) вторая партия колец подвергалась отпуску в печи при температуре  $t=200^{\circ}\text{C}$  в течение 2,5 ч. с охлаждением на открытом воздухе;
- 3) третья партия колец подвергалась бесцентровой обкатке (БО-1) при режимах: частота вращения кольца -  $n=240$  об/мин, время обработки -  $T=5$  мин, технологическая деформация колец -  $\Delta=0,016$  мм;

4) четвертая партия колец подвергалась бесцентровой обкатке (БО-2) при режимах: частота вращения кольца -  $n=240$  об/мин, время обработки -  $T=3$  мин, технологическая деформация колец -  $\Delta=0,030$  мм;

5) пятая партия колец подвергалась бесцентровой обкатке (БО-3) при режимах: частота вращения кольца -  $n=350$  об/мин, время обработки -  $T=3$  мин, технологическая деформация колец -  $\Delta=0,016$  мм.

Для определения величины остаточных напряжений каждое кольцо подвергалось разрезке в диаметральной плоскости. Величина остаточных напряжений вычислялась по величине деформации кольца после разрезки, которая определялась как разница диаметра кольца в плоскости, перпендикулярной плоскости разреза, до и после разрезки. По результатам измерения каждой партии колец осуществлялся расчет математического ожидания (МО) величины деформации и остаточных напряжений колец и ее среднеквадратического отклонения (СКО), представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Остаточные напряжения колец

Вид обработки	Остаточные напряжения, МПа	
	МО, МПа	СКО, МПа
Без обработки (1-я партия)	39,157	1,786
Отпуск (2-я партия)	-13,894	2,363
БО-1 (3-я партия)	-0,632	1,787
БО-2 (4-я партия)	5,684	2,68
БО-3 (5-я партия)	-8,842	1,786

В результате статистической обработки полученных значений остаточных напряжений колец было установлено, что после термической обработки среднее значение остаточных напряжений уменьшается в 2,8 раза, в то время как после бесцентровой обкатки наименьшее среднее значение остаточных напряжений, полученное при 2-м режиме обработки, уменьшается в 6,9 раза. Что свидетельствует о многократном снижении остаточных напряжений после бесцентровой обкатки по сравнению с результатами, полученными термической обработкой.

На основе полученных экспериментальных результатов можно заключить, что предлагаемая технология стабилизации на основе циклического упругого деформирования колец путем обкатки обладает преимуществом перед технологией термического отпуска, позволяя добиться многократного снижения остаточной деформации, что способствует повышению долговечности подшипников.

#### Список литературы

1. Болотин В.В. Прогнозирование и нормирование ресурса машин // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2009. – № 7. – С. 3–10.
2. Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов / СПб.: Наука, 2006. 362с.
3. Королев А.В., Балаев А.Ф., Яковишин А.С. Технология снятия остаточных напряжений при многоциклового обкатке колец подшипников // Научные технологии в машиностроении. – 2017. – № 1. – С. 22–26.



## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

*А.А.ЯХИН, А. А.КОНДРАТЮК*

Томский политехнический университет

E-mail: [aay9@tpu.ru](mailto:aay9@tpu.ru)

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) отличается от других термопластов весьма ценным комплексом свойств, таких как коррозионная стойкость, высокая износостойкость, низкий коэффициент трения и высокая вязкость разрушения. [1]

В связи с развитием науки и техники повышаются требования к материалам. Появляются такие технические области применения, где чистый СВМПЭ уже не может использоваться. В связи с этим, создаются композиты с разными количеством и типом наполнителей, позволяющих изменять характеристики и свойства новых материалов.

Новые композиты на основе СВМПЭ обладают уникальными свойствами. Добавляя разное количество и типы наполнителей можно получить требуемые эксплуатационные свойства. [2]

Изготовление композитов проводилось на установке и по оптимальным режимам (рисунок 1), разработанные авторами. [3]

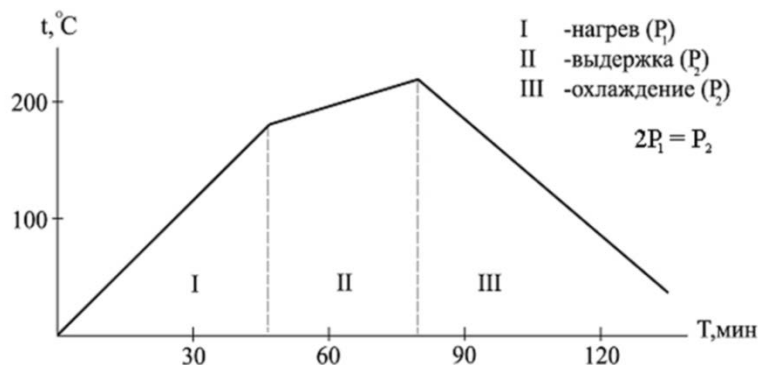


Рисунок 1 - Оптимальный технологический режим изготовления образцов

В качестве наполнителей для композитов на основе СВМПЭ использовались порошки электролитической меди марки ПМС – 1 (электролитическая), волокна базальта и древесной муки. Выбор медного дисперсного наполнителя обусловлен, повышением износостойкости полимерного композиционного материала. [4]

Нижеприведенные материалы представляют собой группу волокнистых материалов: древесная мука – органический наполнитель (целлюлоза); базальт – неорганический материал.

Образцы при исследовании на растяжение доводились до их полного разрушения, рисунок 2.

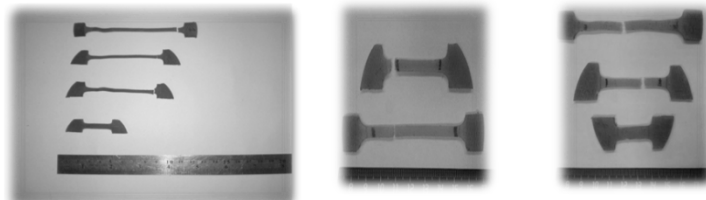


Рисунок 2 - Исходные образцы и образцы после испытания, доведенные до разрушения (а-СВМПЭ+3Cu; б-СВМПЭ+3%Древесной муки; в-СВМПЭ+3%Базальта)

В процессе растяжения измерялась деформация и растягивающее усилие, измеренное в МПа. Результаты представлены в виде графиков на рисунке 3.

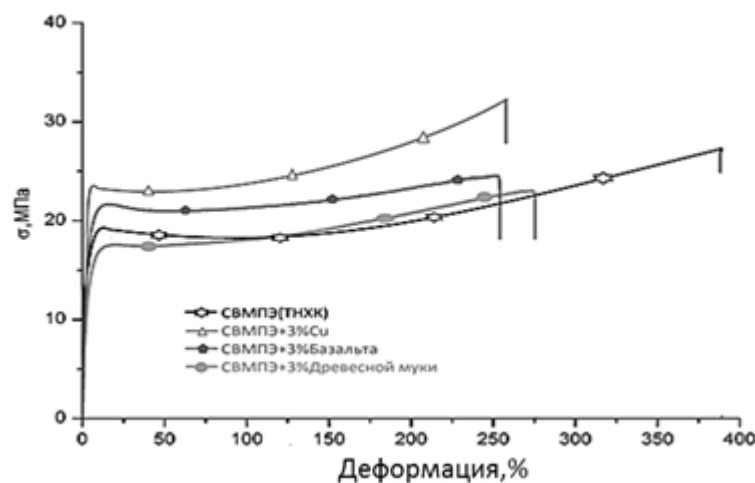


Рисунок 3 - Зависимости напряжения разрушения от деформации для разных видов наполнителя при одинаковом процентом содержании

Из полученного графика сделали выводы, что среди всех видов наполнителей наибольшей прочностью обладает образец с содержанием 3% (весовых) Cu. Исследуя композиты с разного рода наполнителями, имеющими одинаковую (3%) концентрацию, мы получили сопоставимые по деформации материалы с наполнителями в виде дисперсной меди, базальта и древесной муки.

Экспериментально показано, что изменяя тип и количество наполнителя в композитах на основе СВМПЭ можно повлиять на характеристики прочности.

Полученные экспериментальные данные могут быть полезны инженерно-техническим работникам при проектировании новых изделий, а также исследователям, занимающимся композитными материалами на полимерной основе.

#### Список литературы

1. Крыжановский В. К., Бурлов В. В. Прикладная физика полимерных материалов. — СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2001. — 261 с.
2. Пахаренко В. А. и др. Наполненные термопласты: Справочник / В. А. Пахаренко, В. Г. Зверлин, Е. М. Кириенко; Под общ.ред. акад. Ю. С. Липатова. — К.: Техника, 1986. — 182 с.
3. Кондратюк А. А., Клопотов А. А., Муленков А. Н., Зитаншин А. И., Васендина Е. А. Особенности изменения удельной теплоемкости наполненных композитов // Изв. вузов. Физика. — 2012. - №5/2. — С. 151-155.
4. Вицке Р. Э., Кондратюк А. А. Исследование влияния количества и типов наполнителей на механические характеристики композитов на основе СВМПЭ // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении, 2016. — 138 – 142с.





## **Секция 2**

# **Функциональные материалы и покрытия**

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В TiNi НА НАСЫЩЕНИЕ ВОДОРОДОМ

*Е.В. АБДУЛЬМЕНОВА<sup>1</sup>, А.Б. БОЛЬШУНОВА<sup>1</sup>, О.Ю. ВАУЛИНА<sup>1</sup>, С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2</sup>*

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

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

E-mail: [eva5@tpu.ru](mailto:eva5@tpu.ru)

Сплавы TiNi широко используются в медицине, в химической промышленности, в технике благодаря их уникальным свойствам памяти формы, хорошей коррозионной стойкостью и высокой биосовместимостью изделий [1-2]. Известно, что TiNi имеет фазовый переход мартенситного типа, который обуславливает проявления эффекта памяти формы, сверхэластичности. С другой стороны, известно, что TiNi является системой, содержащей титан, который хорошо взаимодействует с водородом и влияет на характеристики превращений. Тем не менее, в литературе практически отсутствуют данные о взаимосвязи структурных превращений в никелиде титана и «поглощение-высвобождение» водорода. Такие данные принципиально необходимы для понимания механизмов взаимодействия водорода с металлическими сплавами, содержащими титан.

Цель настоящей работы – изучение влияния фазовых превращений в TiNi на насыщение водородом.

Изучен никелид титана марки ПН55Т45 производства АО «Полема» в виде порошка дисперсностью 22.5 мкм (sd=10 мкм), который насыщался водородом методом электролитического наводороживания в растворе LiOH, при этом варьировались его концентрация от 0.5 до 2 М и температура процесса от 0 до +100 °С. Изучена кристаллическая структура на дифрактометре с медным фильтрованным излучением; съёмка велась по точкам со статистикой, позволяющей получать дифрактограммы с точностью лучше 0.5 %. Микроструктура изучена на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA 3SBH при ускоряющем напряжении 30 кВ. Количество поглощённого водорода контролировалось методами DTG – DTA.

На рисунке 1 представлены изображения порошков, полученных на растровом электронном микроскопе исходного порошка и после отжига при 900 оС. Порошок никелида титана в исходном состоянии (состоянии поставки) неоднороден по размеру и по форме частиц. Встречаются как крупные, так и мелкие частицы. Некоторые частицы имеют дендритную и губчатую формы, так же присутствуют конгломераты из мелких частиц и отдельные порошинки с открытыми порами.

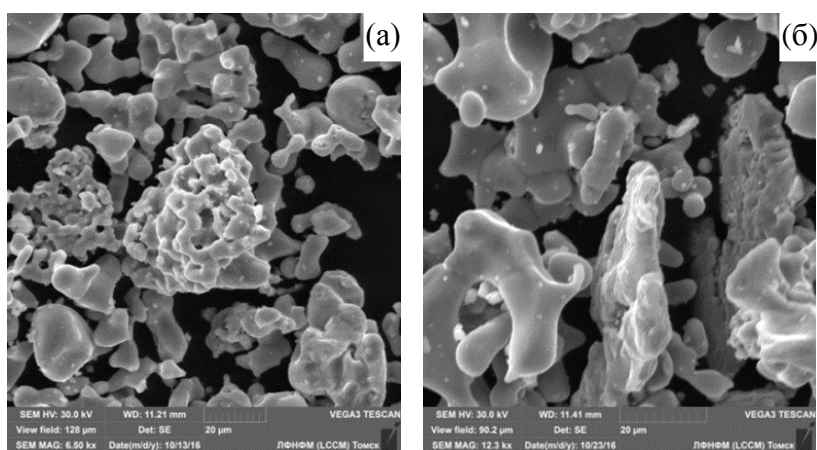


Рисунок 1 – РЭМ изображения TiNi: а – исходный, б – отожжённый порошок

После отжига наблюдается увеличение количества конгломератов в порошке, которые имеют округлую форму с чешуйчатой текстурой. При наводороживании структура порошка не изменилась.

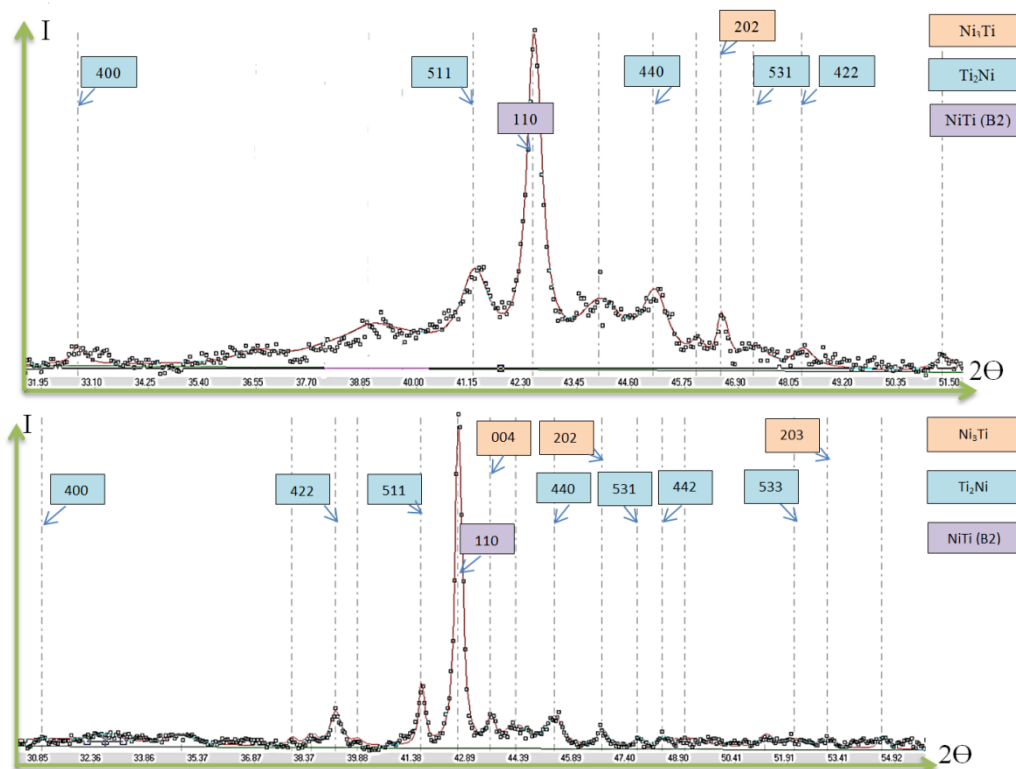


Рисунок 2 – Дифрактограммы TiNi: а – исходный, б – отожжённый порошок

На рисунке 2 представлены дифрактограммы исходного и отожжённого порошков. Расшифровка дифрактограмм показала, что в исходном порошке присутствуют фазы B2,  $Ti_2Ni$  и  $Ni_3Ti$ , кроме того, в исходном порошке явно присутствует рентгеноаморфная часть, что наряду с наличием соединений  $Ti_2Ni$  и  $Ni_3Ti$  свидетельствует о концентрационной неоднородности, которая практически исчезает после отжига. Гидриды при наводороживании не обнаружены.

Дифференциальный гравиметрический анализ (ДГА) показал, что общее количество поглощённого водорода не более  $10^{-4}$  %, при этом циклирование в изученной области температур (0 - 100 °C) увеличивает количество поглощённого водорода.

Таким образом, показано, что:

1. Морфология порошка после наводороживания не меняется.
2. В исходном порошке присутствуют фазы B2,  $Ti_2Ni$ ,  $Ni_3Ti$ , что свидетельствует о его концентрационной неоднородности исчезающей при отжиге. После наводороживания гидриды не обнаружены.
3. При повышении температуры наводороживания количество поглощённого водорода увеличивается.

#### Список литературы

1. Бондарев А.Б., Хусаинов М.А., Петров Н.В. Влияние термообработки на структуру и функциональные свойства наноструктурированных сплавов TiNi // Вестник новгородского государственного университета. – №73. – Т.2. – 2013. с. 88 – 93
2. Baturin A, Lotkov A, Grishkov V, Rodionov I, Krukovski K. Hydrogen induced failure of TiNi based alloy with coarse-grained and ultrafine-grained structure // Procedia Structural Integrity. – №2. – 2016. – p. 1481-1488.

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

*В.С. БАЖАНОВА, В.В. ЧЕБОДАЕВА*

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СОРАН,  
г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021

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

В настоящее время в медицинском материаловедении остается нерешенной проблема отторжения биоматериалов. Первостепенную роль при взаимодействии искусственных материалов с биологической тканью играет поверхность имплантата. Поэтому перспективным направлением в области имплантологии является разработка биосовместимых покрытий. Многие исследователи [1,2] используют покрытия на основе фосфатов кальция, наиболее известным и востребованным материалом этого класса материалов является гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА). Для формирования биопокровов целесообразно использовать метод микродугового оксидирования (МДО), т.к. он позволяет создавать покрытия с развитой морфологией и пористой поверхностью. Для придания электрических свойств покрытию может стать перспективным использование наноразмерного оксигидроксида алюминия (бемита). Важными факторами, определяющими остеоинтеграцию костной ткани в имплантат, является рельеф поверхности (шероховатость), химический состав и смачиваемость поверхности, т.к. адгезия клеток, пролиферация и дифференцировка усиливаются на гидрофильной поверхности.

Целью работы является сравнительное исследование поверхностных свойств микродуговых кальцийфосфатных покрытий, модифицированных бемитом.

В работе образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 нарезались в виде пластинок размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Кальций фосфатное (КФ) покрытие формировали методом МДО на установке MicroArc-3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, карбоната кальция и ГА. Морфологию поверхности КФ покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе «LEO EVO-50» (ЦКП «НАНОТЕХ»). Исследование шероховатости проводили на профилометре 296 по параметру Ra. Исследования по смачиваемости покрытий проводили на установке Kruss EasyDrop DSA1, измеряя краевые углы с тестовыми жидкостями по профилю лежащей капли [2]. Наночастицы бемита осаждались на готовые КФ покрытия с помощью реакции гидролиза с предварительной ультразвуковой (УЗ) обработкой порошка алюмонитридной композиции AlN для его диспергирования.

На рисунке 1а представлены РЭМ изображения КФ покрытий без наночастиц бемита. Морфология таких покрытий представлена сфероидальными образованиями со сквозными порами. В покрытии содержатся следующие элементы: фосфор (19,37%), кальций (6,59%), кислород (56,15%) и материал подложки – титан (17,89%). Морфология КФ покрытия при режиме осаждения наночастиц с УЗ обработкой длительностью 30 мин представлена целыми и частично разрушенными сфероидальными образованиями (рисунок 1б). На поверхности покрытия неравномерно распределены «островки», представляющие собой скопление агломератов. В результате элементного анализа было выявлено наличие алюминия (2,44 ат.%). Также в покрытии присутствуют кальций (4,81 ат.%), фосфор (16,39 ат.%), кислород (66,56 ат.%) и титан (9,79 ат.%). Шероховатость покрытий после модифицирования наночастицами бемита увеличилась от  $R_a=2,25$  мкм до  $R_a=2,35$  мкм.

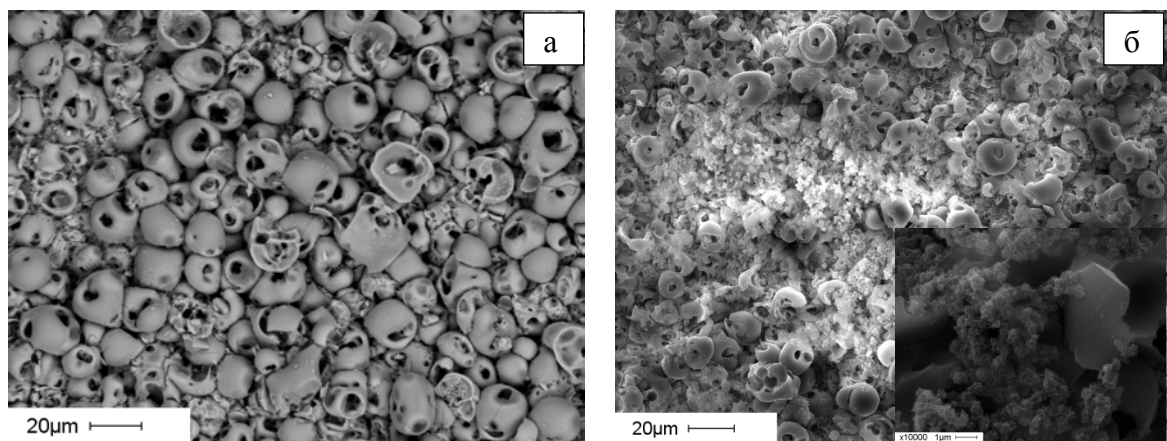


Рисунок 1 – кальций - фосфатные покрытия: а) без наночастиц бемита; б) модифицированные наночастицами бемита

Исследование смачиваемости показало, что все микродуговые покрытия являются гидрофильными. Краевые углы смачиваемости КФ покрытий без частиц с водой и глицерином составляют  $20^\circ$  и  $45^\circ$ , соответственно. После осаждения наночастиц бемита краевые углы увеличиваются до  $40^\circ$  с водой и  $55^\circ$  с глицерином. Данный результат связан с изменением морфологии поверхности модифицированных покрытий.

Выводы:

1. Введение наночастиц бемита в КФ покрытие привело к изменению морфологии покрытия. На поверхности модифицированных покрытий неравномерно распределены области, содержащие алюминий. Шероховатость таких покрытий незначительно увеличилась (от  $R_a=2,25$  мкм до  $R_a=2,35$  мкм).
2. Энергодисперсионный микроанализ показал, что максимально содержание алюминия сконцентрировано в «островках», в самом покрытии содержание алюминия меньше (2,44 ат.%), что свидетельствует о распределении наночастиц бемита по всей площади покрытия.
3. Выявлено, что КФ покрытия с наночастицами бемита и без них являются гидрофильными, что может способствовать высокой адгезии клеток, их пролиферации и дальнейшей дифференцировке. Краевые углы с водой и глицерином не превышают  $55^\circ$ .

В заключение авторы выражают благодарность заведующему лабораторией физики высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН Лернеру М.И. за предоставление AlN и обсуждение результатов исследований.

#### Список литературы

1. М.В. Sedelnikova, Yu.P. Sharkeev, E.G. Komarova, I.A. Khlusov, V.V. Chebodaeva, Structure and properties of the wollastonite–calcium phosphate coatings deposited on titanium and titanium–niobium alloy using microarc oxidation method, Surface & Coating Technology. – 2016 – V. 307. – P. 1274–1283.
2. Комарова Е. Г. Шаркеев Ю. П., Седельникова М.Б., Чайкина М.В., Чебодаева В.В Структура и свойства микродуговых кальций-фосфатных покрытий на основе цинк и медьзамещенного гидроксиапатита, Известия вузов. Физика. – 2015 – Т. 58 – С. 117-121.

## МИКРОПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

*Т.А. БАРАНОВА, А.К. ЧУБЕНКО, А.И. МАМАЕВ, Е.Ю. БЕЛЕЦКАЯ, Ю.Н. ДОЛГОВА*

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: konstantinova.ta9@gmail.com

Радиопоглощающие материалы имеют широкую область применения, и изготовление материалов для радиопоглощающих покрытий является одним из наиболее актуальных направлений в современном материаловедении. На сегодняшний день радиопоглощающие покрытия применяются для решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, защиты биологических объектов от электромагнитного излучения, являются средством снижения радиолокационной заметности объектов военной техники.

Одним из перспективных способов получения радиопоглощающих покрытий является микродуговое оксидирование алюминия и его сплавов в растворах электролитов [1]. Данный метод позволяет формировать неорганические неметаллические наноструктурные тонкие пленки [2, 3], обладающие радиопоглощающими свойствами за счет присутствия в них магнитоактивных компонентов, которые синтезируются непосредственно в процессе формирования покрытия.

Целью настоящей работы являлось получение и исследование радиопоглощающих свойств в терагерцовом диапазоне покрытий на сплаве алюминия Д16.

Образцы в форме трех пластин из сплава алюминия Д16 были отполированы до 10 класса шероховатости, очищены от органических загрязнений и тщательно дважды промыты дистиллированной водой.

Процесс микродугового оксидирования образцов был реализован в щелочно-фосфатном электролите [1] дополнительно содержащем 10 г/л  $K_3(Fe(CN)_6)$ . Образцы служили анодом, в качестве катода выступали пластины нержавеющей стали. В процессе обработки было налажено непрерывное охлаждение электрохимической ячейки. Покрытия формировались в один этап при поляризующем напряжении 310 В и длительности обработки 20 минут. Толщина сформированных покрытий была измерена методом вихревых токов и составила  $35 \pm 1,8$  мкм.

Анализ морфологии покрытия производили методом растровой сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 1 приведена микрофотография поверхности образца с покрытием при увеличении 2000.

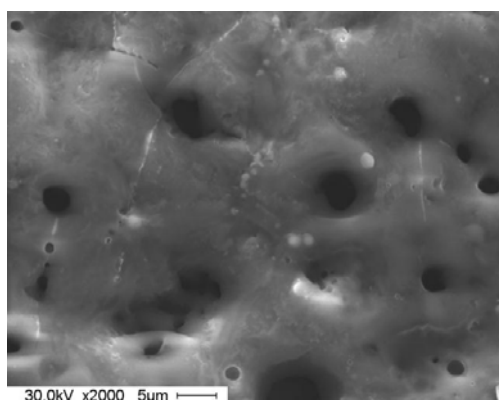


Рисунок 1 – Поверхность покрытия на образце из сплава алюминия Д16



Приведенная микрофотография свидетельствуют о том, что полученное покрытие достаточно однородно и обладает высокой пористостью. Согласно данным приведенным в [4].

Высокая пористость покрытия способствует увеличению радиопоглощающих характеристик.

Элементный состав полученных покрытий был определен посредством рентгенофлуоресцентного метода. Содержание железа в образцах покрытий составило  $7,6 \pm 0,2$  % масс. Предположительно железо входит в состав покрытия в виде смешанных оксидов железа и материала основы – алюминия. Также возможно включение железа в виде частиц металла за счет протекающих в условиях плазменных разрядов металлотермических реакций.

Измерение коэффициентов поглощения для всех образцов проводили на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 фирмы ОАО «КДП» в интервале частот от 428 до 973 ГГц. В указанном диапазоне частот значение коэффициента поглощения электромагнитного излучения колебалось в диапазоне от 0,7 до 0,9. Кроме того полученные покрытия также характеризовались высокой твердостью и хорошей адгезией к материалу основы.

Таким образом, показано, что методом микродугового оксидирования на сплаве алюминия Д16 могут быть сформированы покрытия, обладающие высоким коэффициентов поглощения для электромагнитного излучения в терагерцовом диапазоне, которые являются перспективными для использования в различных областях техники.

### Список литературы

1. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 254 с.
2. Мамаев А.И., Дорофеева Т.И., Емельянова Е.Ю., Мамаева В.А., Будницкая Ю.Ю. Исследование свойств слоистых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, сформированных при локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 7–2. – С. 107–114.
3. Емельянова Е.Ю., Дорофеева Т.И., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Будницкая Ю.Ю. Формирование слоистых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 10 (2). – С. 131–137.
4. Kazmina O., Dushkina M., Suslyayev V., Semukhin B. Porous material for protection from electromagnetic radiation // AIP Conference Proceedings 1623. – 214 (2014). – DOI:10.1063/1.4898927.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТАЛИ ПОВЕРХНОСТНО УПРОЧНЕННОЙ НАПЛАВКОЙ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ

*А.И. БАРДИН, А.А. ЛОСИНСКАЯ, Е.А. ЛОЖКИНА*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail:anna.losinskaya@mail.ru

С каждым годом требования промышленности к используемым материалам становятся все выше, что требует постоянного поиска способов повышения эксплуатационных свойств. Для повышения долговечности деталей машин существует большое количество методов упрочнения. Наиболее экономичный и распространенный метод поверхностного упрочнения стальных изделий - процесс цементации. Но цементация имеет ряд недостатков: высокая длительность процесса, большая энергоемкость. В современной литературе имеются данные по формированию упрочненных слоев с использованием лазерного, ионного, электронного и плазменного излучения [1,2]. Технология вневакуумной электронно-лучевой обработки представляет большой интерес в вопросе создания высокоуглеродистых покрытий.

В проведенных ранее исследованиях было выявлено, что вневакуумная электронно-лучевая обработка является эффективным методом создания высокоуглеродистых покрытий на сталях с применением углеродсодержащих порошков [3]. В данной работе в качестве источника углерода были использованы углеродные волокна.

Высокоуглеродистые слои на стали 20 формировались с использованием промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6 производства ИЯФ СО РАН. Для предотвращения выгорания углерода использовался порошок железа, а для защиты от воздушной атмосферы флюс  $MgF_2$ . Поверхность заготовки в процессе электронно-лучевой обработки находилась на расстоянии 90 мм от выпускного отверстия. Энергия пучка электронов составляла 1,4 МэВ, ток пучка – 8 и 10 мА. Обработка проходила в дорожном режиме, со скоростью 10 и 25 мм/с.

В ходе эксперимента были сформированы слои толщиной до 3 мм с содержанием углерода 2,2 %. Исследования структуры показало что образцы имеют следующее строение: верхний высокоуглеродистый слой, зона термического влияния, зона основного неизмененного металла. В структуре верхнего слоя наблюдается перлит, вторичный цементит и ледебурит.

Максимальной ударной вязкостью обладают образцы из стали 20 с феррито-перлитной структурой 125 Дж/см<sup>2</sup>. После электронно-лучевой наплавки ударная вязкость стали 20 с высокоуглеродистыми слоями в 2,5 раза ниже по сравнению с исходным неупрочненным состоянием.

Фрактографические исследования образцов после испытаний на ударный изгиб показали, что разрушение основного материала соответствует вязкому характеру разрушения (рисунок 1 а,б). Верхняя часть излома представляет собой результат хрупкого скола, нижняя – вязкое разрушение, которое осуществлялось путем слияния микропор. Исследования покрытий, полученных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковой углеродсодержащей смеси, показали, что в большинстве случаев они разрушаются по хрупкому механизму (рисунок 1 в).

Максимальная микротвердость наплавленных слоев составляет 5000 МПа. При проведении испытаний на износостойкость в условиях трения закрепленных абразивных частиц было выявлено, что стойкость наплавленных слоев находится на уровне стали 20 после цементации с закалкой с низким отпуском.

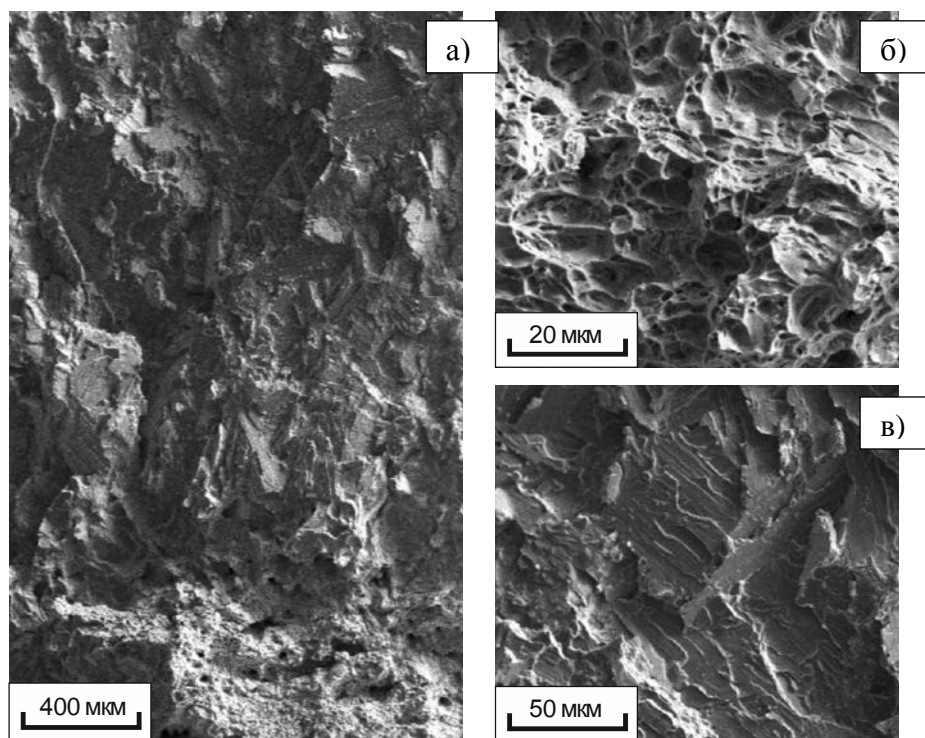


Рисунок 1 - Фрактограммы изломов полученных при испытаниях на ударную вязкость: а) общий вид; б) разрушение основного материала; в) разрушение наплавленного слоя

Результаты проделанной работы свидетельствуют о том, что электронно-лучевая наплавка углеродных волокон в воздушной атмосфере является эффективным способом получения упрочненных высокоуглеродистых слоев на сталях. Полученные в ходе работы материалы характеризуются высоким уровнем механических свойств.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00141 мол\_а*

#### **Список литературы**

1. Abboud J.H., Laser surface treatments of iron-based substrates for automotive application [Text] / J.H. Abboud, K.Y. Benyounis, A.G. Olabi, M.S.J. Hashmi // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. – Vol. 182. – P. 427–431.
2. Microstructure and wear property of carbon nanotube carburizing carbon steel by laser surface remelting [Text] / J. Yao, Q. Zhang, M. Gao, W. Zhang // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254. – P. 7092–7097.
3. Структура и свойства поверхностных слоев низкоуглеродистой стали, полученных методом наплавки углеродсодержащих порошковых смесей и последующей закалки / А.А. Лосинская, Е.А. Дробяз, В.А. Батаев, Н.В. Плотникова, М.Г. Голковский // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. - 2013. - № 4 (61). - С. 5-11.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*А.Б. БОЛЬШУНОВА, О.Ю. ВАУЛИНА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

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

Никелид титана обладает особым свойством – эффектом памяти формы. Как работают изделия из этого материала, изготовленные стандартным литьем, всем известно, а как будет работать изделие, изготовленное методом порошковой металлургии и что будет, если подвергнуть порошок предварительной термообработке – вопрос намного интереснее.

**Материалы и методы исследования.** В работе были исследованы порошки никелида титана марки ПН55Т45. Часть порошка была предварительно подвергнута отжигу при температуре 900°C в вакууме, остальная использовалась в исходном состоянии. Исследовали две партии образцов: образцы из исходного порошка и отожженного, порошки подвергли одностороннему холодному прессованию и спеканию при температуре 1250°C в течении 1 часа в вакууме. Структуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Лабомет-И и электронно-растрового микроскопа. Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3.

На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения исходного и отожженного порошка. Морфология порошков после отжига изменилась: после отжига наблюдается увеличение количества конгломератов в порошке, которые имеют либо округлую с чешуйчатой текстурой, либо дендритную с плавными переходами из одной частицы в другую.

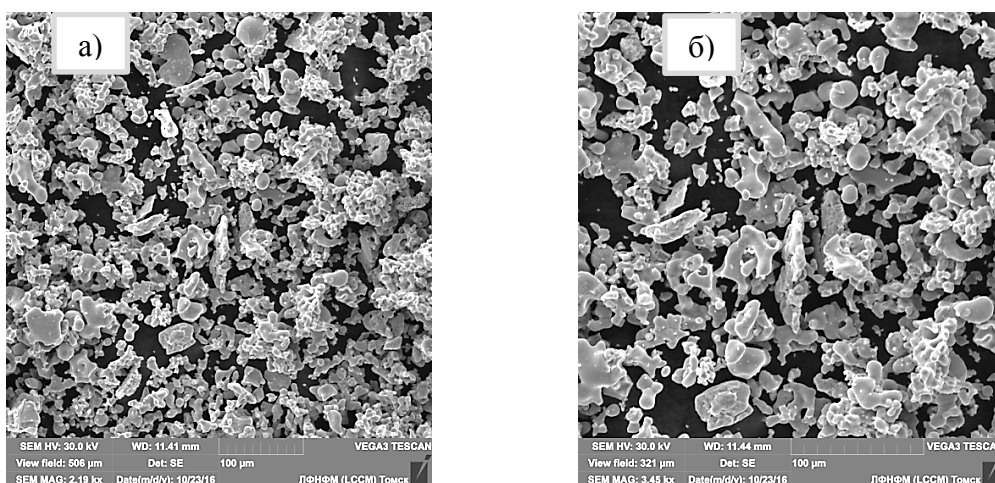


Рисунок 1 – РЭМ-изображения порошков NiTi: а) - исходный, б) – отожжённый

Доля сферической фазы рассчитывалась вручную, в исходном порошке составила 3,5%, в отожжённом - 5,5%. Средний размер частиц исходного порошка составляет 10 мкм, а средний размер частиц отожжённого порошка - 20 мкм.

После спекания средняя усадка по объему и для образцов из отожжённого и исходного порошков составила 30%. На рисунке 2 представлена нетравленные поверхности образцов, на которых определяли пористость. Средний размер пор в образце из исходного порошка составил 20,8 мкм, из отожжённого – 30,9 мкм.

Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 с нагрузкой 100г. Средние значения микротвердости для образцов из исходного и отожжённого порошков составили  $689 \pm 1,5$  кг/мм<sup>2</sup> и  $747 \pm 1,5$  кг/мм<sup>2</sup> соответственно.

На рисунке 3 представлены микроструктуры образцов. Фазовый состав образцов идентичен – микроструктура представляет собой матрицу, в которую встроены крупные угловатые темные зерна и мелкие светлые неправильной формы. Предполагаем, что



матрица – это NiTi (фаза B2) с объемно-центрированной кристаллической решеткой, а внедренные в него мартенситные илы – это NiTi (фаза B19') с моноклинной решеткой, темные зерна – NiTi (фаза R) с ромбоэдрической кристаллической решеткой, для идентификации светлых зерен данных недостаточно.

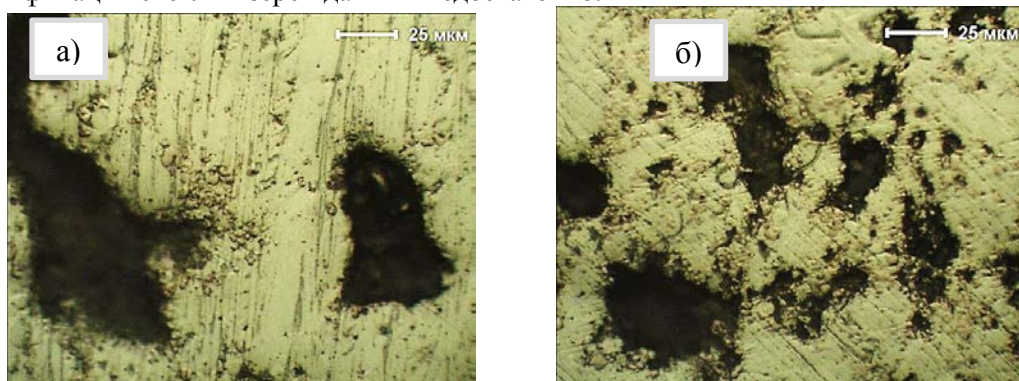


Рисунок 2 - Нетравленная поверхности образцов: а) образец из исходного порошка, б) образец из отожжённого порошка

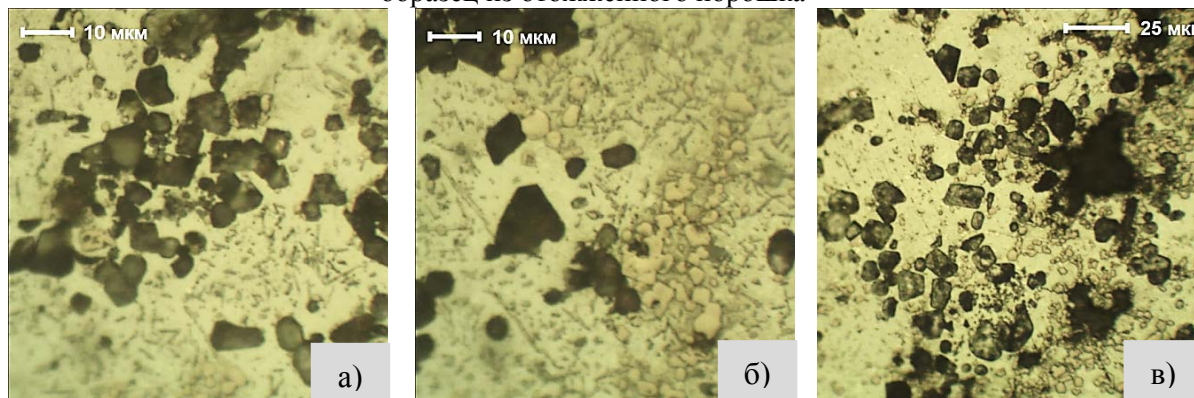


Рисунок 3 - Снимки поверхности образцов после травления: из исходного (а,б) и отожжённого (в) порошков

Элементный анализ показал, что исходный порошок не соответствует заявленному производителем составу 55% Ni+45% Ti, на самом деле состав порошка представляет собой 48,15% Ni+51,85% Ti в исходном состоянии и 46,15% Ni+53,85% Ti в отожжённом.

Рентгеноструктурный анализ образцов подтвердил все предположения о фазовом составе образцов, сделанные выше, показал увеличение мартенситной фазы NiTi (B19') для образцов из отожженного порошка.

Работа будет продолжена в направлении изучения других механических, физических и химических свойств изделий из никелида титана, полученных с помощью порошковой металлургии из исходного и отожжённого порошка.

#### Список литературы

1. Амирханова Н. А., Валиев Р. З. Исследование коррозионных и электрохимических свойств сплавов на основе никелида титана в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях. - Уфа: Журнал «Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета», 2006.
2. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии: учебник: в 2 т. - Москва: МИСиС, 2001-2002. - 320 с.
3. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. - Москва: МИСИС, 2002. - 360 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ

*Е.Г.БУШУЕВА, Д.А.НЕМОЛОЧНОВ, Ф.А.КУЗИН, В.А.ПАСЕЧНИК*

Новосибирский государственный технический университет

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

Увеличение прочности и износостойкости поверхности нержавеющей стали может быть обеспечено за счет формирования покрытий методом вневакуумной электронно-лучевой обработки. Покрытие представляет наплавленный на поверхность стали порошок TiC. Карбид титана обеспечивает высокую твердость и износостойкость покрытия [1].

Подобные исследования, проведенные в работах [2,3] показали, что при вневакуумной электронно-лучевой наплавке и поверхностного легирования материалов наилучшими свойствами обладают слои с заэвтектической структурой, содержащие карбидные фазы  $M_xC_y$ . Вязкая матрица удерживает распределенные в ней твердые частицы карбидов и это обеспечивает высокое сопротивление изнашиванию в условиях трения.

Вневакуумную электронно-лучевую наплавку выполняли на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики СО РАН [2]. В качестве основы использовали пластины стали марки 12X18H9T размерами 100x50x12 мм, в качестве наплавочной смеси: TiC-карбид титана. Для равномерного плавления порошка и защиты от воздействия кислорода использовался флюс  $MgF_2$  (50% от общей массы порошка). Удельная плотность насыпки составляла 0,45 г/см<sup>2</sup>. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме со следующими параметрами: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность 100 кВт, диаметр пучка – 12 мм; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с; ток пучка 22-24мА. При данных параметрах наплавки были сформированы покрытия толщиной 2,5 мм, не имеющие трещин и крупных пор, которые могли бы повлиять на механические свойства.

Электронно-лучевая наплавка порошка карбида титана позволяет сформировать на пластинах стали 12X18H9T высококачественные покрытия. В данной работе были исследованы структура покрытия, микротвердость, износостойкость о закрепленные частицы абразива.

Металлографический анализ поверхности стали 12X18H9T после электронно-лучевой наплавки показал, что наплавленный слой имеет однородную структуру по глубине, в матрице которой равномерно распределены частицы кубической формы - карбиды титана TiC.

Твердость покрытий измерялась в направлении от облучаемой поверхности к основе. Было установлено, что микротвердость покрытия увеличилась в 3 раза по сравнению с основой и составляет ~6 ГПа.

В данной работе была определена относительная износостойкость полученных покрытий о закрепленные частицы абразива. Результаты измерения данной характеристики. показывают увеличение износостойкости материала с покрытием в 1,5-2 раза. Это объясняется высокой объемной долей и большим размером твердых карбидов TiC в покрытии. Похожие результаты были получены коллективом авторов [4] при наплавке порошков карбидов на стальную основу.

Электронно-лучевая наплавка карбида титана с углеродом позволяет сформировать на поверхности стали 12X18H9T высококачественные покрытия. Износостойкость о закрепленные частицы абразива и микротвердость выше в покрытии с большей объемной долей карбидной фазы, которая наблюдается при наплавке смеси порошков титана с углеродом на сталь.

### Список литературы

1. Полетика И. М., Голковский М. Г., Борисов М. Д., Салимов Р. А., Перовская М. В. Формирование упрочняющих покрытий в пучке релятивистских электронов // Физика и химия обработки материалов. – 2005. - №5 - С. 29-41.
2. Eunsub Yun, Sunghak Lee, Improvement of hardness and wear resistance in stainless-steel-based surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation./Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3478–3485.
3. Радченко М. В., Батырев Н. И., Тимошенко В. Н. Структура и свойства индукционных и электронно-лучевых наплавов из порошкообразных материалов // МиТОМ. – 1987. -№7. – С. 58-60
4. Chenxin Jin, Chukwuma C. Onuoha, Zoheir N. Farhat, Georges J. Kipourous, K.P. Plucknett, Microstructural damage following reciprocating wear of TiC-stainless steel cermet./Tribology International 105 (2017) 201–218.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $ZrO_2$ -MgO С МНОГОУРОВНЕВОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ

БУЯКОВ А.С.<sup>1,2</sup>, КУЛЬКОВ С.Н.<sup>1,3,32</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет

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

<sup>3</sup> Томский политехнический университет

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

Керамика на основе диоксида циркония при определенных условиях обладает высокой вязкостью разрушения и способностью к трансформационному механизму упрочнения, индуцируемому высокими механическими напряжениями, и заключающемся в мартенситном превращении из тетрагональной в моноклинную структуру, например, во фронте распространения трещины. Из исследований ряда авторов известно, что рост концентрации MgO до 25% приводит к стабилизации  $ZrO_2$  в кубической фазе, лишенной псевдоупругости и разрушение которой описывается как хрупкое. Дальнейшее увеличение концентрации MgO до 43% должно приводить к снижению предела прочности такого композита, ввиду того, что MgO обладает меньшей прочностью, чем  $ZrO_2$ . Целью настоящей работы является исследование зависимости прочности от структурно-фазового состояния композита  $ZrO_2$ -MgO с бимодальной пористостью в широком диапазоне концентраций компонент.

В работе исследованы пористые керамические материалы  $ZrO_2$ -MgO с относительной концентрацией компонент 0, 25, 50, 75 и 100 мас. % и пористостью порядка 50 об. %, спеченные при 1600 °С.

Проведен рентгеноструктурный анализ, исследовано морфологическое строение керамики и определен предел прочности при сжатии.

Исследование поверхностей керамических образцов с помощью растровой электронной микроскопии показало, что внутренняя поровая структура имеет бимодальный характер со средним размером пор порядка 30 мкм и 110 мкм.

Анализ диаграмм «напряжение-деформация» образцов исследуемых материалов показал, что предел прочности при сжатии керамики MgO равен 33 Мпа. С ростом концентрации кубической фазы  $ZrO_2$  прочность снижается до 18 МПа. На основе совокупных данных о пределе прочности и микродеформациях кристаллической решетки построена зависимость между макронапряжениями, соответствующими нагрузке при разрушении, и микронапряжениями, соответствующими произведению микродисторсии и



теоретического модуля упругости, рисунок 1 а. Видно, что при достижении MgO в составе 25 мас. % величина микронапряжений резко снижается, почти не изменяясь с дальнейшим увеличением количества MgO.

При построении зависимости типа Холла-Петча между микронапряжениями и средним размером ОКР композита, рассчитанных по правилу смеси и принятых за средний размер кристаллитов, можно рассчитать коэффициент Холла-Петча  $K$ , равный  $0.38 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , близкий по своему значению к коэффициенту свинца ( $K_{\text{Pb}} = 0.33 - 0.43 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ), рисунок 1 б. Такое anomальное поведение пористой керамики при осевом нагружении может быть объяснено проявлением эффекта псевдо-пластичной деформации, соответствующего «мягкому разрушению» поровой структуры в приконтактной области с нагружающей плоскостью универсальной испытательной машины.

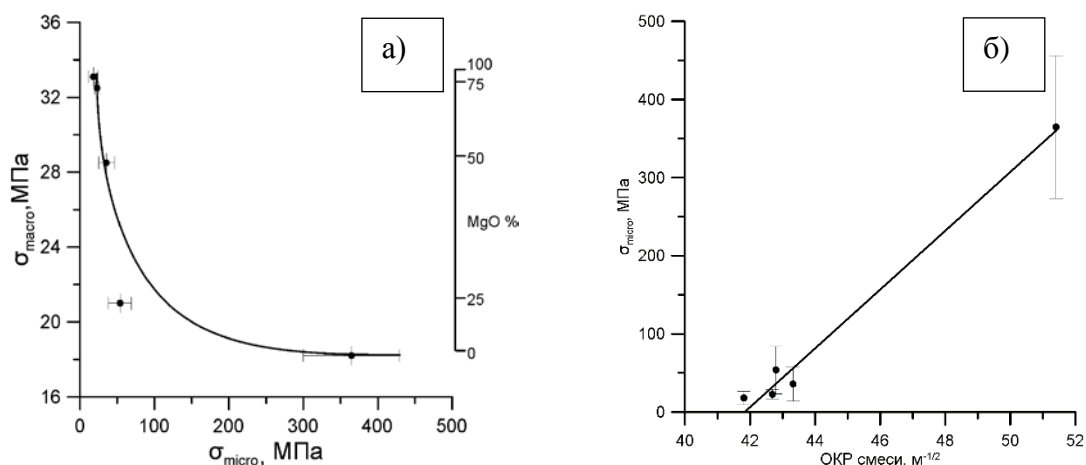


Рисунок 1. а. Зависимость предела прочности от микронапряжений: а. микронапряжения материала, рассчитанные по правилу смеси; б. Зависимость величины микронапряжений от ОКР композита

В работе показано, что с введением в порошковый состав  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  частиц СВМПЭ в качестве порообразователя возможно получение керамик с бимодальной поровой структурой, что обусловлено выгоранием порообразующих частиц, средний размер которых соответствует размеру крупных пор, и упаковке частиц керамического порошка, полости между которыми соответствуют порам меньшего размера

Прочность полученных керамик в большей степени определяется микронапряжениями кристаллической решетки, при росте которых предел прочности снижается.

Построение зависимости типа Холла-Петча величины микронапряжений от среднего размера областей когерентного рассеяния говорит о псевдо-пластичном поведении исследуемых керамических материалов при нагружении с коэффициентом  $K=0.38 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Такое поведение нехарактерно для хрупких керамических материалов и соответствует пластичным металлам, однако может быть объяснено высокой пористостью, которая, возможно, препятствует распространению трещин в объем материала.

### Список литературы

1. Кульков С. Н. и др. Негуковское поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием //Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – №. 3. – С. 38-42.
2. Буякова С. П. Формирование структуры в нанокристаллической порошковой системе  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{MexOy}$ ) //Перспективные материалы. – 2007. – №. 6. – С. 74-78.

## УСЛОВИЕ «ПРИНЦИПА НЕЗАВИСИМОСТИ» ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

М.П. ВАСИЛЬЕВА

Томский политехнический университет

E-mail: msmarianna@icloud.com

При газотермическом напылении слой покрытия формируется последовательной укладкой друг на друга мелких частиц материала покрытия, находящихся в нагретом или расплавленном состоянии. При образовании покрытия частицы деформируются, растекаются и затвердевают.

Анализ пространственно-временных условий формирования покрытия показывает, что напыляемые частицы ложатся на уже закристаллизованные и остывшие до температуры подложки частицы (сплеты) предыдущего слоя [1]. Но такое происходит не всегда. Поэтому вводим понятие «принцип независимости» частиц друг от друга.

### Расчет формирования одного слоя покрытия

Дано: пятно напыления  $D_n = 2$  см; толщина сплэта  $h = 10$  мкм; диаметр частицы до удара  $d_{\text{част}} = 100$  мкм. Диаметр сплэта найдем исходя из того, что объем частицы до удара равен объему частицы после удара, то есть:

$$d_{\text{сп}} = \sqrt{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{\text{част}}}{2}\right)^3 \times \frac{4}{\pi \times h}} = 258,1 \text{ мкм}$$

Рассмотрим следующие условия образования покрытий.

1) Напыление происходит равномерно по всей площади пятна напыления, образуя сплошной слой: толщина  $h$ , объем  $V_n$  и масса  $m_1$ .

$$m_1 = \rho \times V_n = \rho \times S_n \times h$$

2) Напыленные частицы (сплеты диаметром  $d_{\text{сп}}$ ) образуют в пятне напыления одномерный слой с коэффициентом плотности упаковки  $n$ . В этом случае масса напыленного слоя  $m = m_1 \times n$ . В [2, 3] показано, что плотность упаковки кругов на плоскости может принимать значение от  $n_1 = 0,785$  до  $n_2 = 0,907$ . В этом случае масса напыленного единичного слоя в пятне напыления

$$m_2 = m_1 \times n$$

### Расчет производительности напыления по порошку

В работе проведен расчет предельной производительности напыления  $P$  при формировании единичного слоя массой  $m$  с учетом термического цикла, для случая, когда слой успевает охладиться до комнатной температуры  $T_{\text{ком}}$ :

$$P = \frac{m}{t},$$

где  $t = 100t_0$ ,  $t_0$  время кристаллизации частицы при напылении на компактную теплопроводную подложку обычно составляет до 10 мкс [3]. Длительность полного остывания частиц до температуры подложки  $\sim 100t_0$  [1].

Расчеты проводились для следующих условий: напыляемые порошки  $Al, Ni, W$ , пятно напыления  $D_n = 2$  см, диаметр частицы до удара  $d_{\text{част}} = 100$  мкм, скорость частиц  $v = 100$  м/с, частицы расплавленные,  $T_q = T_{\text{пл}}$ , температура подложки  $T_{\text{под}} = 300\text{K}$ , подложка из Fe [3].

Таблица 1 – Физические свойства и результаты расчета производительности для разных материалов

Материал частиц	$\rho$ , кг /м <sup>3</sup>	Тпл, К	$h$ , 10 <sup>-6</sup> м	$t$ , 10 <sup>-6</sup> с	$P_1$ $n=1$	$P_2$ $n=0,785$	$P_3$ $n=0,9069$
Al	2702	933,52	6,95	0,73	290,93	228,39	263,85
Ni	900	1728	3,28	2,55	129,47	101,63	117,77
W	19300	3693	3,80	2,28	363,79	285,58	329,93

#### Заключение

На практике производительность по порошку при газотермическом напылении составляет для разных материалов до 10 – 20 кг /час [4], что значительно ниже, чем полученные результаты расчета. Полученные результаты расчета показывают, что при газотермическом напылении выполняется «принцип независимости» для напыляемых частиц.

#### Список литературы

1. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. – М.: Наука, 1977. – 184 с.
2. Слоэн Н. Дж. А. Упаковка шаров // В мире науки. – 1984. – № 3 – С. 72-82
3. Асламазов Л.Г., Варламов А.А. Удивительная физика М.: Добросвет, 2002. – 236 с.
4. Енчинова А.И., Зенин Б.С. Оптимизация параметров процесса напыления газотермических покрытий // Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2013: сборник трудов XIII Всероссийской школы-семинара с международным участием. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С.180-184.
5. Бобров Г.В., Ильин А.А., Спектор В.С. Теория и технология формирования неорганических покрытий. – М.: Альфа-М, 2014. – 928 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЯ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

В.Ф. ВОЙЦИК, Б.С. ЗЕНИН

Томский политехнический университет

E-mail: [vvfsav91@gmail.com](mailto:vvfsav91@gmail.com)

При газотермическом напылении имеет место высокая скорость охлаждения при взаимодействии напыленной частицы с холодной подложкой, которая может привести к образованию аморфного состояния материала в объеме частицы.

Интерес к аморфным материалам ученые проявляли давно, так как металлы и сплавы в аморфном состоянии обладают рядом специфических свойств: высокие коррозионная стойкость, прочность, твердость, предел текучести, магнитомягкие характеристики и др.

Объектом исследования являются теплофизические условия формирования структуры материала напыляемой частицы при ее взаимодействии с холодной подложкой. Для исследования были выбраны две группы материалов: частица – Ni, Fe и Cu – подложка (модельные материалы); частица – сплавы, которые применяются на практике для

получения покрытий с аморфной структурой, Cu – подложка. Теплофизические характеристики материалов представлены в таблице 1.

Таблица - 1

Материал	$\rho, \text{кг/м}^3$	$C, \text{Дж/кг}\times K$	$\lambda, \text{Вт/м}\times K$	$L 10^3, \text{Дж/кг}$
Ni	8900	364	72,2	305
Fe	7870	432	43,1	270
Cu	8933	385	321	213
Fe – 2%B – 3%Si	7360	487	45,4	258
Fe – 1,5%C – 10%Cr	7680	454	46,0	279
Fe – 1,5%C – 40%Cr	7470	521	54,4	319
Fe – 2,2% C – 0,85%Si	7650	437	42,8	263
Co – 10%Ni – 6%Fe – 4%B – 6%Si	8200	985	86,7	256

Для проведения численного моделирования процесса взаимодействия частицы с подложкой была использована компьютерная программа «CRISTALL», которая дает возможность определять температурное поле в объеме частицы в заданный момент времени. В расчетах принимали следующие значения технологических параметров напыления: скорость частицы в момент столкновения с подложкой  $V=100$  м/с, диаметр частицы  $D=100$  мкм, температура подложки  $T_0=300$  К, температура частицы равна температуре плавления  $T_m=T_{пл}$ .

На рисунке 1 представлены результаты расчета для систем Ni/Fe: распределение температуры в объеме затвердевшей части частицы Ni при ее взаимодействии с подложкой Fe в различные моменты времени и изменение температуры со временем в различных точках в объеме частицы. Подобные расчеты были проведены для системы Ni/Cu.

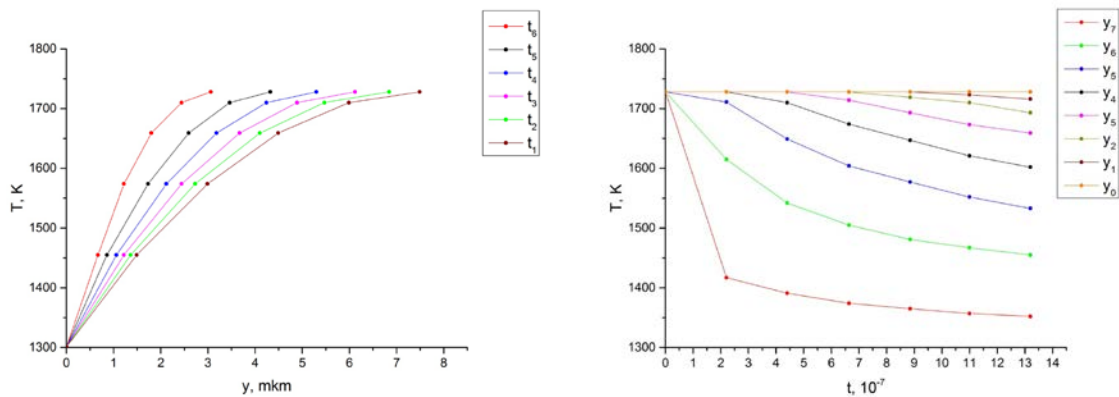


Рисунок 1 – Распределения температуры в объеме частицы в различные моменты времени – (А) и кривые охлаждения в различных точках объема частицы - (Б) (система Ni/Fe)

По данным рисунка 1 определяется скорость охлаждения в разных точках (на разных расстояниях от контактной поверхности) в объеме напыленной частицы (рисунок 2). Можно отметить высокую скорость охлаждения вблизи контактной границы и резкое падение  $V_{охл}$  по мере удаления от поверхности. Сравнительный анализ показал, что вблизи контактной поверхности  $V_{охл}$  в случае Ni/Cu в 2,5 раза выше, чем для системы Ni/Fe. Такое различие связано с влиянием теплопроводности подложки на  $V_{охл}$  частицы.

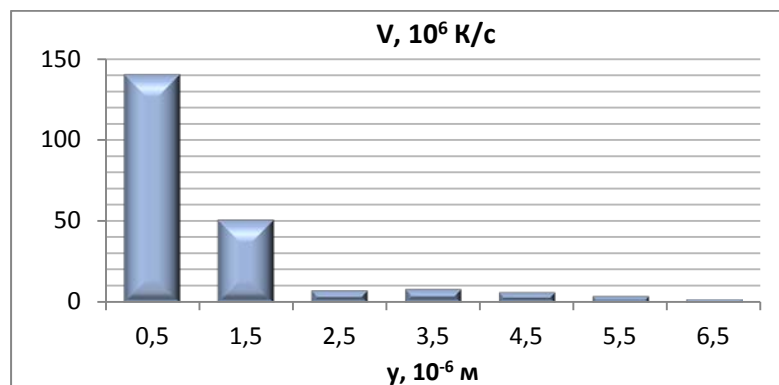


Рисунок 2 – Распределения скорости охлаждения по объему в разных точках напыленной частицы (для Ni/Cu)

Были проведены расчеты скорости охлаждения для 5 различных сплавов на подложку из меди. Установлено, что введение бора и хрома в сплав на основе железа увеличивает скорость охлаждения в 3 раза.

#### Список литературы

1. Кудинов В. В., Бобров Г. В. Нанесение покрытий напыления. Теория, технология и оборудование. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1992. 432 с.
2. Коржик В.Н. Теоретический анализ условий аморфизации металлических сплавов при газотермическом напылении. II. Фазообразование при затвердевании напыленного материала // Порошковая металлургия. – 1992. – №10.
3. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

*В.И. БОГДАНОВИЧ<sup>1</sup>, М.Г. ГИОРБЕЛИДЗЕ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва  
E-mail: [bogdanovich@ssau.ru](mailto:bogdanovich@ssau.ru)

Повышение эффективности, надежности и ресурса являются актуальными направлениями развития современного двигателестроения. Решение данных задач обеспечивается различными конструкторскими и технологическими средствами, в том числе применением новых материалов и специальных покрытий. Защитные покрытия получили широкое распространение при производстве современных газотурбинных двигателей с высокими рабочими температурами, превышающими потенциал жаростойких конструкционных материалов деталей горячего тракта, таких как рабочие и сопловые лопатки турбины, жаровые трубы и камеры сгорания [1-7]. В настоящее время наиболее эффективной с точки зрения тепловой защиты конструкционного материала является система, состоящая из жаростойкого связующего металлокерамического покрытия состава  $Me - Cr - Al - Y$  и внешнего керамического покрытия состава  $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$  [4,5,7-10]. Помимо применяемых материалов защитный потенциал зависит от метода и технологических режимов получения покрытия, которые предопределяет особенности структуры и его эксплуатационные свойства [10].

В работе приведены результаты исследований и описание структуры теплозащитных покрытий, полученных электронно-лучевым, вакуумным ионно-плазменным и плазменным газотермическим методами. Отмечены особенности строения кристаллитов, их размеры, пространственная ориентация, а также расположение границ между отдельными кристаллитами. Оценено общее содержание несплошностей, объем и морфология пор. Проведен анализ влияния структурных составляющих покрытия на его эксплуатационные свойства, такие как адгезионная и когезионная прочность, термостойкость, теплопроводность. Доказано, что плазменный газотермический метод является наилучшим с точки зрения возможности управления структурой и свойствами в каждом отдельном слое покрытия.

Сформулированы требования к оптимальной структуре и пористости отдельных слоев металлокерамического и керамического покрытий, а также к диапазонам дисперсности напыляемого порошкового материала с учетом особенностей его переноса и плавления в плазменной струе.

Проведены экспериментальные исследования микроструктуры, адгезионной прочности и термостойкости образцов с покрытием, полученных с использованием следующих фракций порошкового материала  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ : (20...40) мкм, (40...60) мкм и (40-80) мкм. Отмечено влияние размеров фракции порошкового материала на структуру (рисунок 1) и свойства покрытий при разных дистанциях напыления.

На основе полученных исследований разработаны технологические рекомендации по формированию металлокерамического и керамического слоев теплозащитного покрытия с достаточной прочностью сцепления и высокой стойкостью к высокотемпературной газовой коррозии, многоцикловым термическим и механическим нагрузкам.

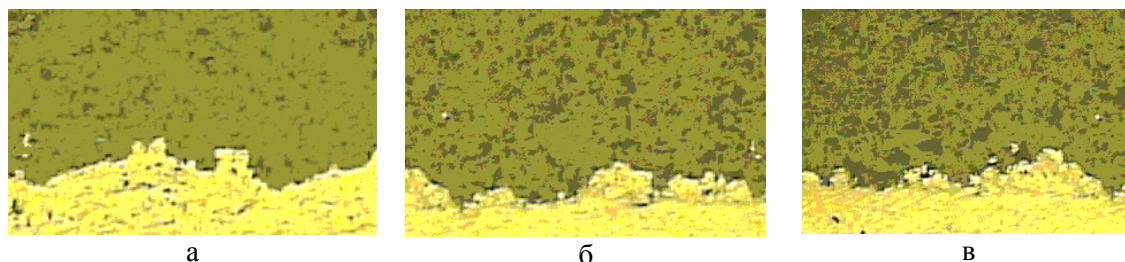


Рисунок 1 – Микроструктура теплозащитных покрытий, полученных из с использованием следующих фракций порошкового материала  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ : а – грануляция (20 – 40) мкм; б – грануляция (40 – 60) мкм; в – грануляция (60 – 80) мкм

### Список литературы

1. Барвинок В.А. Плазма в технологии, надежность, ресурс. – М.: Наука и технологии, 2005. – 456 с.
2. Елисеев Ю.С., Бойцов А.Г., Крымов В.В. и др. Технология производства авиационных газотурбинных двигателей. – М.: Машиностроение, 2003. – 510 с.
3. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А. и др. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 368 с.
4. Бобров Г.В., Ильин А.А., Спектор В.С. Теория и технология формирования неорганических покрытий. – М.: Альфа-М, 2016. – 928 с.
5. Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления. – М.: Издательство МГТУ, 2003. – 458 с.
6. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Металлы, 2012. – №1. – С. 5-13.
7. Опокин В.Г., Равилов Р.Г., Самойленко В.М., Настас Г.Н. Анализ применения теплозащитных покрытий на рабочих лопатках турбины современных авиационных



- ГТД // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2012. - №1. – С. 3-5.
8. Докукина И.А. Повышение эксплуатационных характеристик деталей за счет нанесения плазменных газотермических покрытий кластерной структуры // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. – 2012. – №5. – С. 49-54.
  9. Барвинок В.А., Богданович В.И. Физическое и математическое моделирование процесса формирования мезоструктурноупорядоченных плазменных покрытий // Журнал технической физики, 2012. – Т.82, выпуск 2. – С. 105-112.
  10. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G. Enhancing thermal barrier coatings performance through reinforcement of ceramic topcoat // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 156, Issue 1. – P. 1-7, article number 012016.

### **ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ СИСТЕМЫ Fe-Cr**

*ДАЙ ШУАЙ<sup>1, 2</sup>, ЧЖАН КАНЬ<sup>1</sup>*

Научный руководитель: к.т.н., доцент ТПУ Даренская Е.А.

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

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

E-mail: [shuay1@tpu.ru](mailto:shuay1@tpu.ru)

Порошковая металлургия позволяет не только создавать материалы с новыми качественными и прочностными характеристиками, но и внедрять безотходные или малоотходные технологии производства материалов и изделий различного назначения. Одним из главных направлений исследований является снижение остаточной пористости спеченных изделий, т.к. она оказывает значительное влияние на механические свойства изделий [1, 2].

В связи с этим, целью данной работы является исследование влияния давления прессования на структуру и свойства спеченных изделий 04X14H.

Для этого были исследованы три образца порошковой стали 04X14H. Образцы получены прессованием при разном давлении прессования (255 МПа, 510 МПа и 764 МПа) и дальнейшим спеканием при температуре 1380°C в течение 1 часа.

Исследования показали, что давление прессования влияет на плотность прессовок, но не оказывает значительного влияния на плотность спеченных образцов, рисунок 1. Повышение давления прессования с 255 МПа до 764 МПа привело к увеличению плотности прессовок на 14 %, т.е. от 5,38 до 6,25 г/см<sup>3</sup>. Плотность образцов после спекания имеет близкие значения с разницей не более 3 %. Максимальное значение плотности имеет спеченный образец 3 (нагрузка прессования 6 т) – 7,2 г/см<sup>3</sup>.

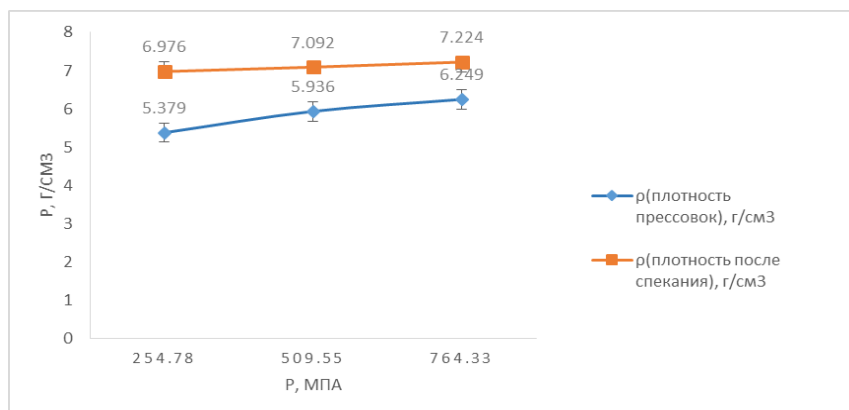


Рисунок 1 – Зависимость плотности образцов от давления прессования

Давление прессования влияет на размер пор и остаточную пористость спеченных изделий. С ростом давления прессования с 255 МПа до 764 МПа уменьшается величина пористости спеченных образцов от 8-10 % до 6 % соответственно, а доля пор с размерами от 5 до 15 мкм становится больше.

Изучение изображений структур исследуемых образцов, показало, что структуры всех образцов не имеет особых отличий. Для примера на рисунке 2 приведена структура образца, полученного прессованием при давлении 255 МПа и дальнейшим спеканием. Зёрна имеют чёткие очертания границ. При большем увеличении в структуре можно различить два типа зерен: чистые ферритные зёрна и зёрна с игольчатым строением, рисунок 2, б, в. Предположительно это мартенсит. Предположительно светлые области являются зёрнами  $\alpha$ -железа. Таким образом, можно говорить, что давление прессования не влияет на фазовый состав исследуемых образцов. Все образцы имеют феррито-мартенситную структуру со средним размером зёрен 116-118 мкм.

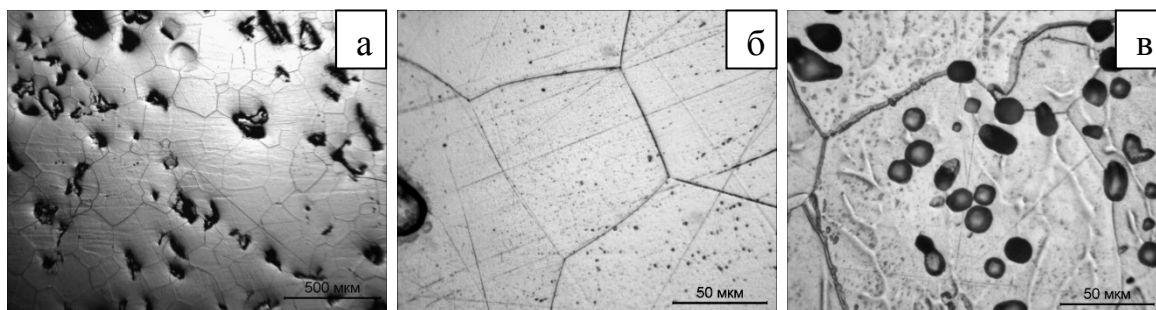


Рисунок 2 – Структура спеченного образца (давление прессования 255 МПа)

Измерение микротвёрдости спеченных образцов показало, что давление прессования не оказывает влияния на её значение. Микротвёрдость всех образцов имеет близкие значения и равна  $1150 \pm 20$  МПа.

Таким образом, структура, пористость и микротвердость исследуемых образцов, полученных прессованием при давлениях 250, 510 и 764 МПа из порошковой смеси 04Х14Н и дальнейшим спеканием при  $1380^\circ\text{C}$ , не зависят от величины давления прессования.

### Список литературы

1. Сибилёв А.В., Мишин В.М. Влияние пористости порошковой стали на характеристики хладноломкости // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 3. – С. 72-72; URL: <https://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=31518> (дата обращения: 05.05.2017).
2. Калашникова О.Ю., Гуляев И.А., Довгань Е.И. Возможность снижения пористости сталей из частично-легированного железного порошка // Металлург. – 2004

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ЛОПАТКИ ГАЗОВОЙ ТУРБИНЫ ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ПОСЛЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Д.И. ДАВИДОВ<sup>1</sup>, Н.В. КАЗАНЦЕВА<sup>1</sup>, Н.И. ВИНОГРАДОВА<sup>1</sup>, И.В. ЕЖОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

E-mail: [davidov@imp.uran.ru](mailto:davidov@imp.uran.ru)

Жаропрочные никелевые сплавы являются незаменимым на сегодняшний день материалом для изготовления лопаток газовых турбин, работающих в условиях воздействия высоких температур и агрессивной внешней среды. Для повышения коррозионных свойств этих материалов используется специальное легирование и нанесение защитных покрытий.

Проведение восстановительных термических обработок является важной частью эксплуатации турбинных лопаток и определяет предельные сроки их службы. Кроме анализа внутренней структуры пера лопатки, находящегося при эксплуатации в сложных термо-механических условиях, не менее важным является также анализ состояния защитного покрытия лопатки. Алюминиевые покрытия обладают способностью образовывать защитную оксидную пленку  $Al_2O_3$ , позволяющую материалу при температурах выше 900 °C [1].

В докладе представлено исследование микроструктуры и химического состава защитного покрытия никелевой жаропрочной лопатки первой ступени газовой турбины после стандартного восстановительного отжига. Лопатка получена из жаропрочного сплава Inconel 738C. Этот сплав успешно используется для изготовления промышленных лопаток первой ступени газовых турбин [2]. Исследование было выполнено с помощью оптического микроскопа Микромед МЕТ и сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 с приставками для энергодисперсионного и волнового микроанализа Oxford Inca.

Химический состав жаропрочного никелевого сплава приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сплава Inconel 738C [1]

Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Ti	C	B	Zr	Fe	Nb
61	16	8.51	1.7	2.6	1.7	3.4	3.4	0.11	0.01	0.05	<0.5	0.9

На рисунке 1 приведена микроструктура защитного покрытия в двух частях пера лопатки: во внутренней части лопатки вблизи охлаждающей системы и во внешней, горячей части.

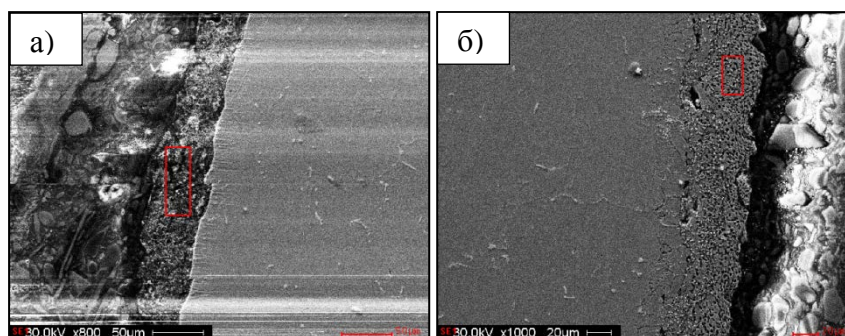


Рисунок 1 - Растровая электронная микроскопия микроструктуры защитного покрытия пера лопатки: а) внутренняя часть лопатки; б) внешняя часть лопатки

Внутренняя часть защитного покрытия, граничащая с системой охлаждения, имеет узкую зону, шириной порядка 50 мкм (рис.1а). В химическом составе внутренней части

защитного покрытия обнаружено высокое процентное содержание кислорода, алюминия, никеля и хрома, присутствует также иттрий. Химический состав защитного покрытия представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав защитного покрытия внутренней части пера лопатки, масс. %

Ni	Al	Ta	Co	Fe	Cr	Ti	Ca	Mo	Y	Si	O	C
29,19	18,66	2,67	14,03	0,66	14,03	4,12	0,75	1,48	1,03	0,74	6,69	5,96

Защитное покрытие внешней (горячей) части пера представлено на рис. 1б. Содержание кислорода и алюминия в этой части покрытия значительно ниже, чем во внутренней. В покрытии также присутствует иттрий, хром, кобальт и никель. Содержание хрома и кобальта падает в направлении от внешней поверхности к границе между защитным покрытием и с основной частью пера, а содержание никеля – растет. Наличие трещин на границе между основной частью пера лопатки и защитным покрытием свидетельствует о низкой адгезии и возможности отслоения покрытия. Химический состав защитного покрытия внешней части пера лопатки представлен в таблице 3.

Таблица 3– Химический состав защитного покрытия внутренней части пера лопатки, масс. %

Ni	Al	Ta	Co	Fe	Cr	Ti	Ca	Mo	Y	Si	O	C	Nb	Zr
29,54	2,01	1,38	34,07	0,46	24,65	0,73	0,75	1,08	1,08	0,43	1,36	2,45	0,41	0,34

Как можно видеть из таблиц 2-3, химический состав защитного покрытия лопатки после восстановительного режима различен в разных частях пера лопатки. Во внешней (горячей) части пера лопатки покрытие потеряло значительную долю алюминия, титана и тантала, а во внутренней части лопатки, вблизи от системы охлаждения, из покрытия «ушли» кобальт, ниобий и цирконий.

Сравнение полученных результатов с литературными данными дает возможность оценить влияние термических обработок на химический состав и качество защитного покрытия.

*Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 15-12-00001.*

#### Список литературы

1. Zielinska M., Sieniawski J., Yavorska M., Motyka M. Influence of chemical composition of nickel based superalloy on the formation of aluminide coatings // Archives of metallurgy and materials. – 2011. – Vol. 56. – Issue 1. – P.193-197
2. Jonšta P., Konečná K., Heide R., Gabčová M., Jonšta Z. Microstructural analysis of a cast variant of nickel superalloy Inconel 738LC after high temperature exposition // Metall-2011. – 2011. Vol.5.18 - 20. – P. 1-8.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА Ti-40 мас. %Nb В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИИ

А.Н. ЕМЕЛЬЯНОВ<sup>1</sup>, А. МАЙРАМБЕКОВА<sup>2</sup>, И.А. ГЛУХОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

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

e-mail: ane1@tpu.ru

В настоящее время успешное применение в медицине находят вентильные биоинертные металлы – титан, цирконий, ниобий и их сплавы. Титан и его сплавы широко используются в качестве материалов для медицинских имплантатов из-за их хорошей биосовместимости, высокой коррозионной стойкости и хороших механических свойств. Однако, модуль упругости у титана и титановых сплавов медицинского назначения находится в пределах 100-120 ГПа, что значительно выше модуля упругости костной ткани (15-55 ГПа) [1]. Низкий модуль упругости материала имплантата, сопоставимый с модулем упругости для костной ткани, позволяет осуществлять равномерное распределение деформаций и механических напряжений в системы «кость-имплантат». В качестве материала имплантата представляет наибольший интерес применение биоинертных титановых  $\beta$ -сплавов, например, сплавов систем Ti-Nb или Ti-Nb-Zr с низким модулем упругости. Легирование титана ниобием до 40-45 мас. % позволяет уменьшить модуль упругости до 55 ГПа, что сопоставимо с модулем упругости кости, но при этом происходит снижение прочностных характеристик [2]. Формирование в биоинертных сплавах наноструктурного (НС) и ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет решить данную проблему и получать, в итоге, заготовки и изделия со значительно более высокими механическими свойствами.

Целью работы являлось исследование термостабильности структуры УМЗ сплава (Ti-40 мас. %Nb) в различных сечениях образцов.

В качестве материала исследования был выбран сплав Ti-40 мас. % Nb (Ti40Nb). Перед деформационной обработкой заготовки сплава Ti40Nb в литом состоянии отжигали при температуре 1100 °С в течение 1 часа в аргоне с последующей закалкой в воду. После закалки микроструктура сплава Ti40Nb состояла из матричных  $\beta$ -зерен с размерами 120-650 мкм и  $\alpha$ "-мартенсита. Для формирования УМЗ структуры в исследуемых сплавах применяли комбинированный двухэтапный метод ИПД, состоящий из многократного *abc*-прессования на гидравлическом прессе МИСС 6000 и многоходовой прокатки на прокатном стане с последующим рекристаллизационным отжигом [3]. В результате прокатки получали заготовки в форме прутков с размерами поперечного сечения (6×6×300) мм. Для снятия внутренних напряжений и повышения пластичности готовые прутки Ti40Nb отжигали при температуре 350 °С в течение одного часа. Исследование термостабильности проводилось на основе фотографий структуры, полученных на электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Исследованы образцы после обжига при температурах 400, 500, 600 и 700 °С и времени выдержки при данных температурах один час.

Комбинированным методом ИПД в сплаве Ti40Nb было сформировано ультрамелкозернистое состояние со средним размером структурных элементов 0,20 мкм в поперечном сечении и 0,35 мкм в продольном сечении.

Результаты обработки фотографий микроструктуры приведены на рисунке 1. На нем приведены графики изменения размера зерен (а) и коэффициентов их неравноосности (б) в зависимости от температур примененных отжигов.

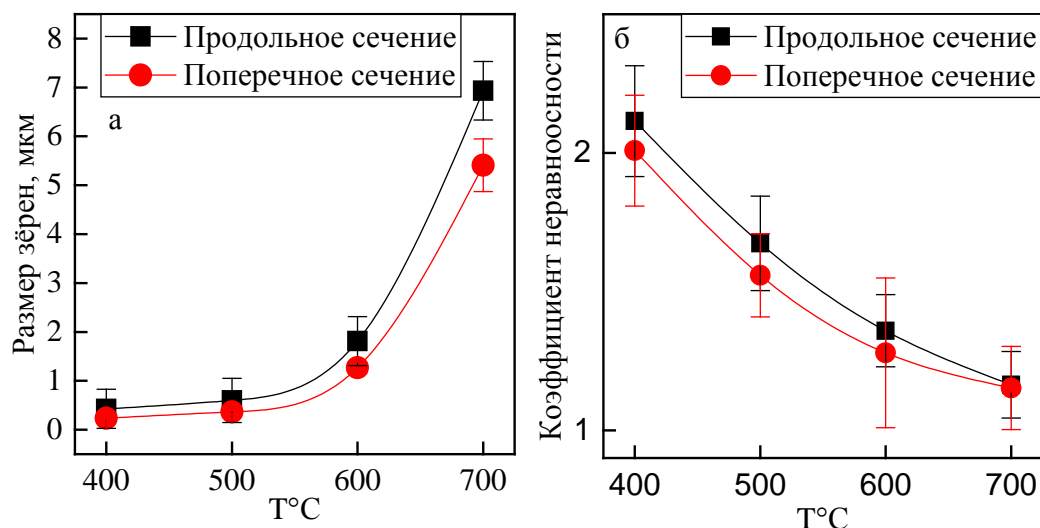


Рисунок 1 – Распределение зерен по размерам (а) и их равномерность (б) по различным сечениям

Показано, что после отжигов при температурах 400°C, 500°C сохраняется УМЗ состояние. При этом средний размер зерен в поперечном сечении прутков составил 0,23 мкм и 0,36 мкм, а в продольном – 0,43 мкм и 0,6 мкм соответственно. После отжигов при температурах 600°C, 700°C наблюдаются существенный рост размеров зерен. Средний размер элементов структуры составляет 1,26 мкм и 5,40 мкм для поперечного сечения; 1,81 мкм и 6,93 мкм для продольного сечения прутков соответственно. Таким образом, структура образцов после данных отжигов, согласно известной классификации, к УМЗ состоянию не относится.

Из рисунка 1.б видно, что отжиги приводят к получению более однородной структуры (нормализации), т.е. коэффициенты неравносности элементов структуры стремятся к 1, при котором зерна будут равномерными.

Граница термостабильности УМЗ структуры сплава Ti40Nb составляет 500°C. Отжиги при большей температуре приводят к значительной рекристаллизации образца. При этом коэффициент неравносности стремится к 1.

#### Список литературы

1. Yuriy P. Sharkeev, Anna Yu. Eroshenko, Ivan A. Glukhov, Zeming Sun, Qifang Zhu, Vladimir I. Danilov and Alexei I. Tolmachev. Microstructure and Mechanical Properties of Ti-40 mass % Nb Alloy after Megaplastic Deformation Effect // AIP Conference Proceedings. 2015, 1683, 020206-1–020206-4
2. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications // Publ. Wiley and TMS, Hoboken, USA, 2014. P.456.
3. Sharkeev Y.P., Eroshenko A.Y., Glukhov I.A., et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-40 mass % Nb alloy after megaplastic deformation effect. AIP Conf. Proc. New York: AIP Publishing LLC. 2015; 1683: 020206.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН; Программы фундаментальных исследований СО РАН, 2013 – 2016гг., проект III.23.2.2.*



*А.В. ГУРЬЯНОВ<sup>1,3</sup>, А.В. ШУКАЛОВ<sup>1,2</sup>, С.А. ЛЕОНОВЕЦ<sup>2</sup>, И.О.ЖАРИНОВ<sup>1,2</sup>, О.О.ЖАРИНОВ<sup>3</sup>*

<sup>2</sup> Университет ИТМО.

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения  
E-mail: igor\_rabota@pisem.net

Суммарная трудоемкость разработки конструкторской документации на изделие рассчитывается следующим образом:  $\tau_{\text{кд}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s HK$ , где  $n$  – количество разрабатываемых документов;  $s$  – число страниц документа;  $H$  – объем необходимых инженерных данных, заимствованных из «связанных» документов;  $K$  – коэффициент трудоемкости подготовки одной страницы конструкторского документа.

Оценка трудоемкости внесения изменений в КД может быть определена следующим образом:  $\tau_{\text{изм}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s CR$ , где  $C$  – трудоемкость внесения изменений в одну страницу  $i$ -го документа при появлении изменений в исходном документе;  $R$  – число появлений изменений в «связанных» документах в результате изменений в одном исходном документе.

Таким образом, задача минимизации трудоемкости разработки комплекта КД на изделие является оптимизационной и имеет вид:

$$\min\{\tau_{\text{комплекта}}\} = \min\{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^S HK + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^S CR\} \leq \Delta_{\tau_{\text{комплекта}}}^{\text{ниокр}}.$$

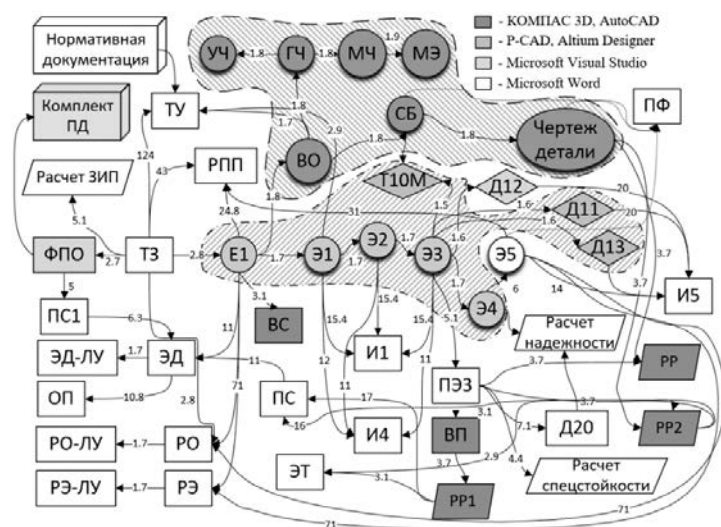


Рисунок 1 - Граф КД, разрабатываемой на программно-управляемое изделие (пример)

Решение задачи оптимизации позволит снизить трудоемкость разработки комплекта КД за счет снижения объема переносимых разработчиком «вручную» инженерных данных между «связанными» КД, разрабатываемыми с использованием различных САПР в различных отделах приборостроительного предприятия. Задача решается на основе разделения графа (см. рис.1) на частично независимые подграфы, каждый из которых содержит вершины — коды документов, подготавливаемых с использованием одной группы САПР. В алгоритм деления графа вводится правило на запрет разрыва связей между кодами документов, разрабатываемых с использованием САПР одной группы, установленной на рабочее место в пределах одного отдела предприятия.

Критерием для распределения автоматизированным способом вершины графа к одному из множеств является вид САПР, с помощью которого разрабатывается КД. Задача разделения графа КД состоит в разделении его вершин на подмножества с минимальным суммарным весом ребер, проходящих между полученными подмножествами вершин. Таким способом устраняется дублирование инженерных данных, передаваемых между САПР, предназначенными для разработки КД различных групп в пределах сети предприятия.

При разделении графа информационная зависимость между подграфами будет существенно меньше, если вершины, коды документов которых принадлежат одному множеству, будут находиться в одном подграфе. Алгоритм деления графа с учетом связности вершин реализует способ разделения графа, последовательно добавляя каждому формируемому подграфу соседние вершины.

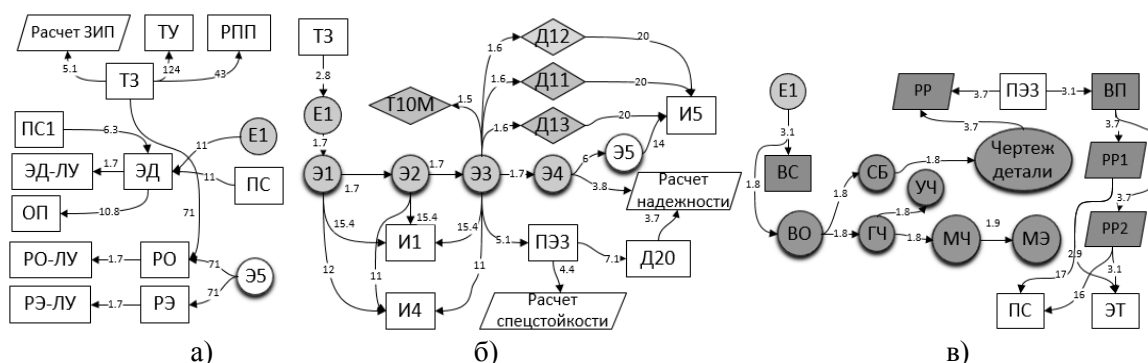


Рисунок 2 - Частично независимые подграфы для САПР: а) MS Word, б) P-CAD, в) AutoCAD

В результате работы алгоритма получены четыре частично независимых подграфа, которые приведены на рис.2. Такое разделение учитывает профиль каждого из специалистов-разработчиков, участвующих в подготовке КД, и минимизирует объем переносимых данных, требуемых для разработки связанных конструкторских документов.

За счет разделения графа на частично независимые подграфы путем уменьшения количества связей между документами удалось добиться снижения трудоемкости разработки КД на 8,4 %, что подтверждается результатами программного моделирования [2], реализованного на языке C# с использованием инструментальной ЭВМ.

### Список литературы

1. Гурьянов А.В., Шукалов А.В., Жаринов И.О., Леоновец С.А., Диденко Е.Ю. Управление инженерными данными проекта при автоматизации подготовки конструкторской документации // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 182–186.
2. Леоновец С.А., Гурьянов А.В., Шукалов А.В., Жаринов И.О. Программное обеспечение для автоматизации подготовки текстовой конструкторской документации на программно-управляемые изделия // Программная инженерия. – 2017. – Т. 8. – № 3. – С. 129-135.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО БЕМИТА НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

*М.А. ЖИГАЛЬЦОВА<sup>1</sup>, В.В. ЧЕБОДАЕВА<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СОРАН, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021

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

В настоящее время разработка новых материалов для замены поврежденных или дефектных участков ткани является актуальной. Увеличивается область исследований, связанных с влиянием электрического заряда имплантационных материалов на повышение характеристик их биоактивности. Широкое применение получили кальций-фосфатные (КФ) покрытия на основе гидроксиапатита (ГА), характеризующегося биологической совместимостью с тканями организма, сформированные методом микродугового оксидирования (МДО). Для придания электрических свойств КФ биопокрытию возможно использование наночастиц бемита, обладающих положительным зарядом и высокой адсорбционной способностью к микроорганизмам [1]. Для дезагрегации исходных нанопорошков эффективным способом является ультразвуковое воздействие (УЗ) в водной среде. Длительность ультразвуковой обработки суспензии для получения наночастиц бемита может существенно повлиять на морфологию модифицируемых покрытий.

Целью данной работы являлось изучение влияния параметров осаждения наноразмерного бемита на свойства модифицированных микродуговых КФ покрытий.

В качестве подложек применялись образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 в виде пластинок с размерами 10×10×1 мм<sup>3</sup>. КФ покрытие формировалось методом МДО на установке MicroArc-3.0 при следующих параметрах: длительность нанесения покрытия 5 мин, электрическое напряжение – 200 В [2]. Морфологию поверхности КФ покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе «LEO EVO-50» (ЦКП «НАНОТЕХ»). Шероховатость измеряли на профилометре 296 по параметру *Ra*.

Для осаждения наночастиц бемита образцы с КФ покрытием помещались в водную суспензию с AlN, подвергнутую предварительной УЗ обработке при частоте 35 кГц. Длительность УЗ обработки варьировалась от 20 до 60 мин. Для более равномерного распределения частиц порошка AlN на поверхности КФ покрытия проводилась дополнительная УЗ обработка образцов в суспензии в течение 5 мин. Для инициализации реакции гидролиза суспензия нагревалась до 80-90°C. В результате реакции, на поверхности КФ покрытия формировались наночастицы бемита.

Установлено, что длительность предварительной УЗ обработки суспензии с AlN оказывает значительное влияние на формирование частиц бемита и их распределение на поверхности КФ покрытий. Морфология КФ микродуговых покрытий после формирования наноразмерных структур и реакции гидролиза представлена сфероидальными образованиями, некоторые из которых были разрушены после УЗ обработки. В покрытии наблюдаются неравномерно распределенные агрегаты размером до 180 мкм, представляющие собой скопления более мелких частиц размером порядка 100 нм. Элементный анализ показал высокую концентрацию алюминия (Al) в данных областях (16,7 ат.%). Также в покрытии содержатся следующие элементы: фосфор (21,5 ат.%), кальций (7,8 ат.%), кислород (26,2 ат.%) и материал подложки – титан (23,6 ат.%). Последовательное увеличение длительности предварительной УЗ обработки суспензии с AlN от 20 до 60 мин приводит к уменьшению размеров характерных областей с высоким содержанием Al,

образующихся на поверхности КФ покрытий и к более равномерному распределению данных областей в покрытии.

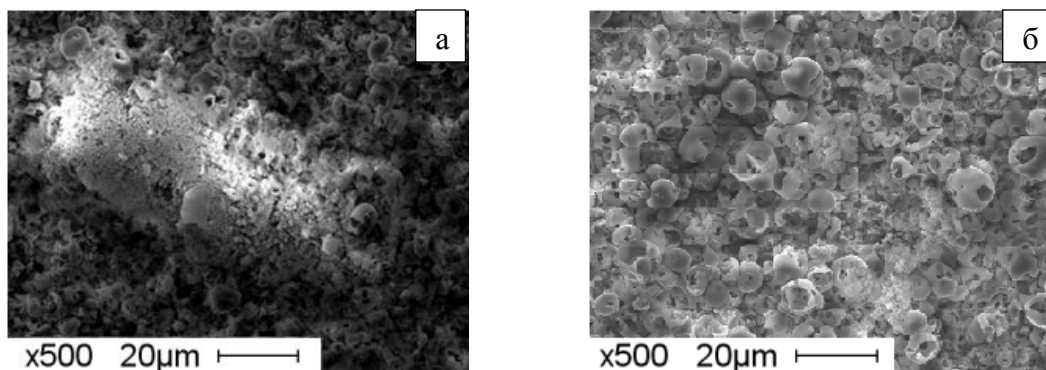


Рисунок 1 - РЭМ-изображения КФ покрытий, модифицированных наночастицами бёмита с длительностью предварительной УЗ обработки: а-20 мин, б-60 мин.

Исследование шероховатости КФ покрытий после осаждения наночастиц бёмита показало, что с ростом длительности УЗ обработки суспензии с порошком AlN шероховатость КФ покрытий незначительно растет с 2,32 мкм до 2,49 мкм. При этом дзета-потенциал биопокрытий увеличивается с -43,00 мВ до -26,40 мВ с ростом длительности УЗ обработки от 20 до 60 мин (таблица 1).

Таблица 1 – Дзета-потенциал модифицированных КФ покрытий.

№ образца	Режим МДО	Режим осаждения наночастиц бёмита (длительность УЗ обработки, мин)	Шероховатость, $R_a$ , мкм	Дзета-потенциал, мВ
1	200В, 5 мин,	20 мин	2,32	-43,00
2	200В, 5 мин,	60 мин	2,49	-26,40

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением длительности предварительной УЗ обработки суспензии AlN, происходит более тщательное разбиение исходного порошка. В результате этого наночастицы бёмита более равномерно распределяются по всей площади поверхности КФ покрытий.
2. Дзета-потенциал модифицированных микродуговых покрытий увеличивается при более длительной УЗ обработке суспензии AlN. Такое изменение электрических свойств может привести к повышению адсорбционной способности КФ биопокрытий.

*В заключение авторы выражают благодарность заведующему лабораторией физики высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН Лернеру М.И. за предоставление порошка AlN и обсуждение результатов.*

#### Список литературы

1. Глазкова Е.А., Бакина О.В., Ложкомоев А.С. и др. Гидролиз нанопорошков алюмонитридной композиции // Нанотехника. – 2010. – №4(24). – С.51–56.
2. Komarova E., Chebodaeva V., Sharkeev Yu., Sedelnikova M. Effect of surface topography and chemical composition on wettability of calcium phosphate coatings formed on Ti-40Nb alloy // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 683. – P. 370–376.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ НАПЛАВКЕ САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ NI-CR-SI-В ПОРОШКА, ЛЕГИРОВАННОГО НИОБИЕМ В СОЧЕТАНИИ С БОРОМ И УГЛЕРОДОМ

Т.А. ЗИМОГЛЯДОВА, В.А. ПАСИЧНИК, А.С. ЕГОРОВА, Е.Г. БУШУЕВА

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: zimogliadovatatiana@gmail.com

Разработка защитных покрытий, комплекс механических свойств которых позволит повысить долговечность деталей при работе в условиях высоких температур и абразивного изнашивания является перспективным направлением развития современного материаловедения. Для формирования таких покрытий все чаще применяются технологий, основанные на использовании высококонцентрированных источников энергии. Из данных методов особо следует выделить вневакуумную электронно-лучевую наплавку (ВЭЛН). Данная технология обладает рядом преимуществ значительно выделяющих ее среди всех методов высокоэнергетического воздействия. К ним относится высокий КПД, большая глубина проникновения пучка электронов в материал, высокий уровень адгезии между покрытием и основным материалом и т.д. [1-2].

Самым распространенным материалом, применяемым для поверхностного упрочнения деталей, являются самофлюсующиеся сплавы системы *Ni-Cr-Si-B*. Покрытия, сформированные при наплавке этих порошков, обладают высокой твердостью и износостойкостью за счет образования мелкодисперсных частиц упрочняющих фаз, таких как *CrB*, *Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>*, *Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>* и др. [2]. Дополнительное легирование тугоплавкими металлами 2 подгруппы (*Hf*, *V*, *Ti*, *Mo*, *Zr*, *Nb* и др.), обладающих высоким сродством к углероду, приводит к измельчению структуры и формированию износостойких тугоплавких частиц на их основе [3-4].

Цель работы заключается в оценке влияния тугоплавких частиц на основе ниобия на механические свойства самофлюсующихся покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

В качестве основного металла использовали пластины толщиной 10 мм из низкоуглеродистой стали 20. Наплавку порошковых смесей осуществляли на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики СО РАН по следующему режиму: ток пучка (*I*) - 25 мА, скорость перемещения электронного луча (*v*) - 15 мм/с. Для модифицирования основного материала использовали промышленный самофлюсующийся порошок марки ПН77Х15С3Р2 (15 % *Cr*, 3 % *Si*, 2 % *B*, 3 % *Fe*, 77 % *Ni*). Для оценки влияния тугоплавких частиц на комплекс механических свойств самофлюсующихся покрытий ПН77Х15С3Р2 легировали порошковыми смесями содержащими ниобий и бор, а также ниобий и углерод в количестве 5, 10, 15 % (вес.). Металлографические исследования наплавленных слоев проводили на микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer ZIM*. Для оценки фазового состава использовали дифрактометр *ARL X'TRA*. Оценка уровня микротвердости полученных материалов осуществляли на приборе *Wolpert Group 402 MVD*. Нагрузка на алмазный индентор составляла 0,98 Н. Испытания на ударную вязкость проводили на инструментальном маятниковом копре *Metro Com 06103300*.

Металлографические исследования показали, что покрытия, сформированные методом ВЭЛН, обладают дендритным строением. Толщина наплавленных слоев достигает 1,5 мм. Ячейки дендритов представляют собой  $\gamma$ -твердый раствор на основе *Ni*, *Fe*. По границам ячеек дендритов располагается эвтектика. При наплавке самофлюсующегося сплава в сочетании с порошками ниобия, бора и углерода зафиксировано образование *Nb<sub>5</sub>C<sub>6</sub>*, *NbB<sub>2</sub>*, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 1). Анализ результатов дюротрических испытаний

показал, что наибольшим уровнем микротвердости - 600 *HV* обладают покрытия, легированные 15 % (*Nb+B*).

Испытания на ударную вязкость проводили в соответствии с ГОСТ 9454. В качестве образца сравнения была использована сталь 20. Результаты исследования показали, что уровень ударной вязкости материала, полученного наплавкой самофлюсующегося сплава без легирующих компонентов, уступает ударной вязкости стали 20. Дополнительное легирование ниобием в сочетании с бором и углеродом приводит к уменьшению толщин наплавленных слоев, что, в свою очередь, положительно сказывается на уровне ударной вязкости материалов.

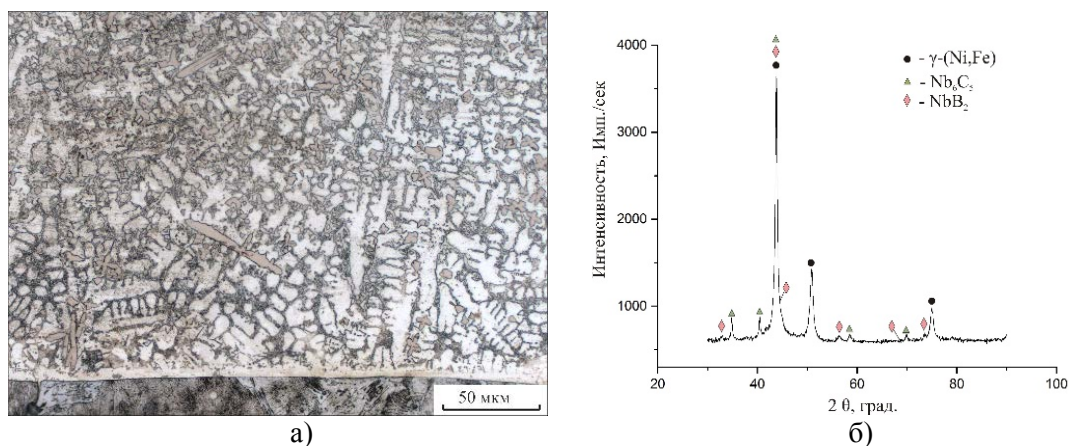


Рисунок 1 – а) микроструктура покрытия, сформированного наплавкой смеси ПН77Х15СЗР2 + 15 % (*Nb-C*), б) рентгенограмма, снятая с покрытия, полученного наплавкой самофлюсующегося порошка в сочетании с бором и ниобием (15 % вес.)

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что легирование самофлюсующихся покрытий тугоплавкими частицами на основе ниобия положительно сказывается на уровне микротвердости наплавленных слоев, вместе с тем, не приводя к существенному снижению уровня ударной вязкости материала в целом.

#### Список литературы

1. Голковский М.Г. Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума, LAP LAMBERT Academic Publishing, Германия, 2007. – 325 с.
2. Hemmati I., Oceli'k V. Microstructure and Phase Formation in a Rapidly Solidified Laser-Deposited Ni-Cr-B-Si-C Hardfacing Alloy // Metallurgical and materials transactions. – 2014. - №2. – С.878-892.
3. Hemmati I., Huizenga R.M., Oceli'k V. Microstructural design of hardfacing Ni-Cr-B-Si-C alloys // Acta Materialia. – 2013. - №61. – С. 6061–6070.
4. Hemmati I., Oceli'k V. Advances in Laser Surface Engineering: Tackling the Cracking Problem in Laser-Deposited Ni-Cr-B-Si-C Alloys // Minerals, Metals & Materials Society. – 2013. - №65. - С. 1007 – 1015.



# **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННОГО БЕСПОРИСТОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ НАПЛАВКЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА СТАЛЬ**

*Т.А. ЗИМОГЛЯДОВА, Н.В. СТЕПАНОВА, К.И. ЭМУРЛАЕВ, Г.И. АЛФЕРОВА*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: stepanova@corp.nstu.ru

Данная работа направлена на разработку технологии получения беспористого антифрикционного покрытия с применением нового, высокопроизводительного экономичного способа, основанного на использовании промышленных ускорителей электронов, генерирующих релятивистские электронные пучки в диапазоне энергий 1 - 2 МэВ [1]. Производство данных ускорителей налажено в Институте ядерной физики СО РАН. При реализации данной технологии сфокусированный релятивистский пучок с помощью специального устройства выпускается в атмосферу. Перед обработкой пучком электронов на поверхность стального листа наносится смесь порошков легирующих компонентов, железа и флюса.

В ранее проведенных исследованиях проанализировано влияние меди на литую структуру, механические и антифрикционные свойства сталей и чугунов [2, 3]. Было выявлено, что при легировании железоуглеродистых сплавов медью повышается твердость, предел прочности и износостойкость материала, а также снижается коэффициент трения скольжения. Повышение механических свойств материала при легировании медью вызвано малой растворимостью меди в железе, из-за чего медь выделяется в виде фазы  $\epsilon$ -Cu, имеющей широкий диапазон размеров от 20 нм до нескольких сантиметров [3]. В работе проведены эксперименты по получению беспористого антифрикционного покрытия на заготовки из стали, путем поверхностного легирования медью и углеродом с использованием промышленного ускорителя электронов типа ЭЛВ-6.

Для оценки влияния меди на структуру беспористых покрытий была наплавлена смесь, состоящая из порошков меди 15 вес. %, углерода 25 вес. %, железа 10 вес. % и флюса  $MgF_2$  (50 вес. %). Флюс способствовал однородному плавлению материалов и защищал их от негативного воздействия атмосферных газов в процессе обработки. Обработка проводилась по следующим режимам: энергия пучка электронов составляла 1,4 МэВ, скорость перемещения образцов – 10 мм/с, расстояние от выпускного отверстия до обрабатываемой заготовки – 90 мм, частота сканирования пучка – 50 Гц, ток пучка – 22 мА. Для проведения структурных исследований был использован микроскоп Carl Zeiss Axio Observer Alm растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 50 XVP. Твердость по Виккерсу оценивали на микротвердомере Wolpert Group 402MVD. Фазовый анализ полученных сплавов исследовали с использованием рентгеновского  $\theta$ - $\theta$  дифрактометра ARL X'TRA. Износостойкость материалов в условиях трения скольжения определяли на машине трения СМТ-1 при реализации схемы диск – плоскость.

Наплавка электронным лучом в воздушной атмосфере порошковой смеси меди и углерода на сталь 20 является эффективным способом получения беспористого антифрикционного покрытия толщиной 1...1,5 мм. Пор в наплавленном слое обнаружено не было. Содержание меди в наплавленном слое составило 4 %. После вневакуумной электронно-лучевой наплавки в структуре образца наблюдаются три характерные зоны. Первая зона представляет собой наплавленный слой. Вблизи поверхности структура наплавленного слоя состоит из ледебурита и мелкодисперсного перлита (рисунок 1 а, б). В процессе наплавки электронным лучом скорость охлаждения настолько велика, что структура перлита становится возможным оценить только методами растровой электронной микроскопии (рисунок б, д). Вблизи основного металла структура покрытия меняется, и состоит уже из пластинок первичного цементита и мелкодисперсного перлита (рисунок в, г).

Вторая зона является зоной термического влияния, содержащая колонии перлита и зерна видманштеттова феррита (нижняя часть рисунка 1 в). Третьей зоне соответствует неизменная структура стали 20 в исходном состоянии. Глубина наплавленных слоев составляет 1...1,5 мм.

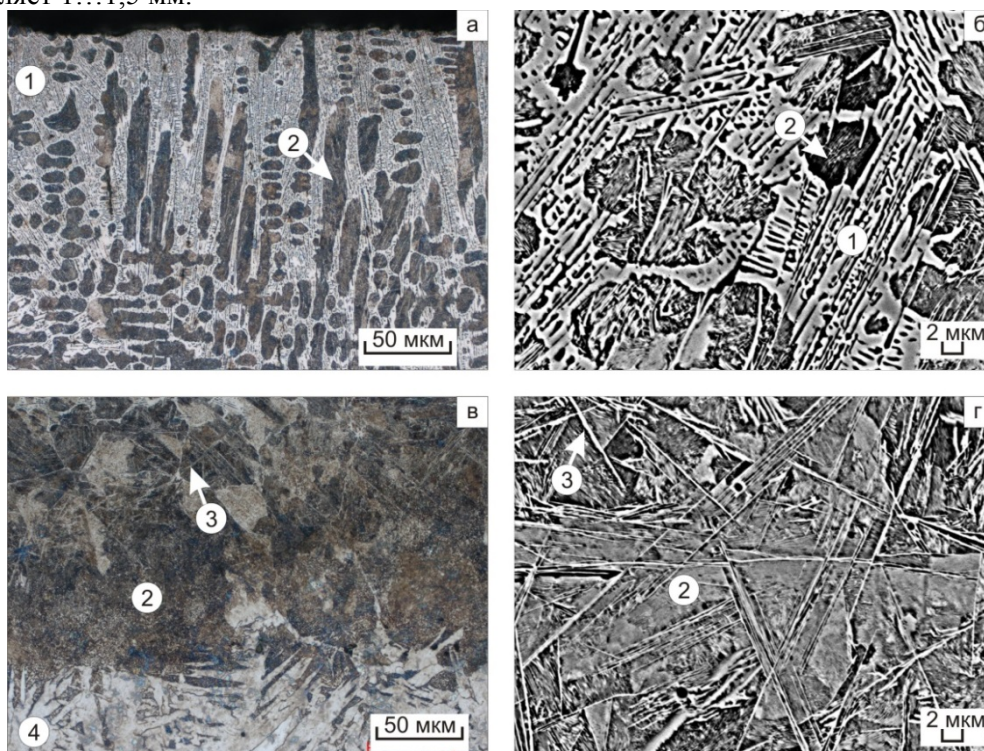


Рисунок 1 - Структура наплавленного слоя возле поверхности (а, б) и возле основного материала (в, г). 1 – ледебурит, 2 – перлит, 3 – первичный цементит

Один из использованных в работе методов оценки структурных преобразований, обусловленных наплавкой порошковой смеси меди и углерода был основан на проведении рентгеноструктурного анализа образцов. Выявлено наличие таких фаз, как феррит, цементит и  $\epsilon$ -Cu. Эти данные согласуются с результатами структурных исследований.

Изменение структуры, произошедшее в результате наплавки порошковой смеси , содержащей медь и углерод на сталь 20 приводит к увеличению твердости наплавленного слоя в 4,5 раза (650...750 HV у покрытия против 150 HV у материала основы). Как следствие, износостойкость наплавки в условиях трения скольжения в 12,3 раза выше, чем у материала основы, в качестве которого выступала сталь 20.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00230).*

#### Список литературы

1. Structure and tribological properties of steel after non-vacuum electron beam cladding of Ti, Mo and graphite powders / I.A. Bataev, D.O. Mul, A.A. Bataev, O.G. Lenivtseva, M.G. Golkovski, Ya.S. Lizunkova, R.A. Dostovalov // Materials Characterization. - 2016. - Vol. 112. - P. 60-67.
2. Stepanova, N. V. The effect of doping with copper and aluminium on structure, mechanical and friction properties of steel / N. V. Stepanova, A. A. Razumakov // The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013) : Proc., Mongolia, Ulaanbaatar, 28 June – 1 July 2013. – Ulaanbaatar. – 2013. – Vol. 1. – P. 240 – 242.
3. Stepanova, N. V. Structure and mechanical Properties of Cu-alloyed cast iron / N. V. Stepanova, A. A. Razumakov, E. A. Lozhkina // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 178 – 182.

## СИНТЕЗ Ta<sub>2</sub>N СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ ТАНТАЛА

*С.В. ИВАХНЮК*

Научный руководитель: профессор А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

sofya\_viktorovna\_1993@mail.ru

### Аннотация:

В настоящее время активно развивается технологическое производство нитридов и нитридной керамики. Нитрид тантала (Ta<sub>2</sub>N) представляет интерес для обрабатывающей промышленности, в частности, как компонент в режущем инструменте, для обработки металлов и сплавов. Актуальность связана с поиском удобной и менее энергозатратной технологии получения нитрида тантала [1].

Цель данной работы заключалась в экспериментальном обосновании условий получения нитрида тантала с максимальным выходом при сгорании нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала в воздухе.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, нитрид тантала, продукты сгорания, рентгенофазовый анализ, параметры химической активности, синтез сжиганием, дифференциально-термический анализ

### Введение:

В настоящее время предъявляются высокие требования к материалам: они должны выдерживать эксплуатацию при высоких температурах и давлениях, быть устойчивыми в химически агрессивных средах. Керамика на основе нитрида тантала представляет интерес в различных областях науки и техники: для металлообработки в машиностроении для радиофизики, микроэлектроники и т. д. Получение нитрида тантала осуществляется различными способами: электролитическими, плазмохимическими, с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и др., которые имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью использования сложного оборудования, высокого давления и азота высокой чистоты в процессе синтеза. Продукты синтеза представляют собой плотно спечённые материалы, поэтому их обычно измельчают в шаровых мельницах. Все это приводит к высоким энергозатратам. Разрабатываемый в Томском политехническом университете синтез нитридосодержащих керамических порошков сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с оксидами металлов [2] имеет ряд преимуществ, в сравнении с промышленными способами и СВС: процессы осуществляются при атмосферном давлении и в качестве реагента используется азот воздуха.

Методика эксперимента и характеристики исследований:

В качестве объектов исследования использовали грубодисперсные порошки оксида тантала (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) марки «чда», а также нанопорошок алюминия (НПА1), полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне. НПА1 был получен с использованием опытно-промышленной установки УДП-4Г в Томском политехническом университете.

Для выполнения качественного и количественного фазового анализа использовали дифрактометр ДРОН-3,0. Диапазон сканирования углов составлял 20–90 град. В работе применяли излучение медной трубки Cu<sub>Kα</sub>. Для идентификации кристаллических фаз использовали картотеку JCPDS-ICDD.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с использованием термоанализатора SDT Q600 Научно-аналитического центра ТПУ. Исходные смеси нанопорошка алюминия с оксидом тантала проверяли на пирофорность путем расчета по ДТА четырех параметров активности: температура начала окисления ( $t_{н.о.}$ ), максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ ), степень окисленности ( $\alpha$ ), удельный тепловой эффект ( $\Delta H$ ).

Всего приготовлено 4 образца со следующим соотношением компонентов:  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Al}=2:1;3:1;4:1;5:1$ . Нанопорошок без добавок использовали в качестве образца для сравнения.

#### Результаты экспериментов

Для проверки нанопорошка алюминия и его смесей с оксидом тантала на пирофорность была исследована их термическая устойчивость. Параметры активности смесей НПАл и оксида тантала представлены в таблице.

Таблица – Параметры активности смесей НПАл и оксида тантала

№ образца	$t_{\text{н.о.}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\text{max}}, \text{мг/мин}$
1	450	88,79	0,037
2	420	88,88	0,029
3	420	89,06	0,040
4	510	88,89	0,038

Все приготовленные смеси имели температуру начала окисления выше  $400^\circ\text{C}$ , поэтому не пирофорны.  $\alpha$  практически не менялось,  $V_{\text{max}}$  для образца № 3 скорость максимальна, она мало отличается от образца № 4, но в 1,5 раза выше чем для образца № 2. Все приготовленные смеси имели температуру начала окисления выше  $400^\circ\text{C}$ , поэтому не пирофорны.

Согласно рентгенофазовому анализу в состав промежуточных продуктов горения исследуемых смесей входят  $\text{Ta}_2\text{N}$ ,  $\text{AlTaO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рисунке представлена рентгенограмма образца № 3. Согласно рентгенофазовому анализу в состав промежуточных продуктов горения смеси № 3 входят  $\text{Ta}_2\text{N}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгенограмма образца с максимальным выходом нитрида тантала представлена на рисунке.

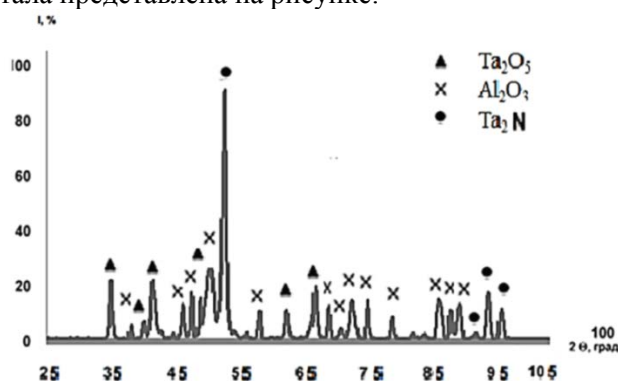


Рисунок – Рентгенограмма продукта сгорания смеси №3

Из рентгенограммы видно, что  $\text{Ta}_2\text{N}$  соответствует 100% рефлекс. Выход нитрида тантала  $\text{Ta}_2\text{N}$  максимален в образце, исходный состав которого  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Al}$  равен 4,0:1,0.

#### Выводы:

1. По результатам определения параметров активности установлено, что смеси нанопорошка алюминия с оксидом тантала не пирофорны и не взрывоопасны: температура начала окисления выше  $400^\circ\text{C}$
2. Синтезирован нитрид тантала ( $\text{Ta}_2\text{N}$ ) при горении в воздухе смесей НПАл с оксидом тантала  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .
3. Выход нитрида тантала  $\text{Ta}_2\text{N}$  максимален в продуктах сгорания третьего образца, исходное соотношение  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Al} = 4,0:1,0$

#### Список литературы

1. Nobuzo Terao. Structure des Nitrures de Tantale. Jap.J. of Applied Physics, vol.6, No.1, 1967, p. 21 – 34
2. Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин. – Томск: Дельта-план, 2008. – 382 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦИНКА И МЕДИ

*А.А. КАЗАКБАЕВА<sup>1</sup>, Е.Г. КОМАРОВА<sup>1,2</sup>*

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

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

E-mail: aigerim\_@bk.ru

Актуальной задачей в медицине является создание биологически совместимых с живой тканью имплантатов для травматологии и ортопедии. В настоящее время широко используются металлические имплантаты с биопокровками. Формирование на поверхности имплантата биоактивных кальцийфосфатных (КФ) покрытий, обладающих высокой совместимостью с костной тканью, целесообразно для лучшей адаптации организма к имплантату. Известно, что ионы цинка и меди обладают сильной замедляющей активностью и сильным противомикробным действием на различные бактерии [1]. Из всех существующих методов модификации поверхности титана и его сплавов метод микродугового оксидирования (МДО) является одним из наиболее эффективных, благодаря созданию на поверхности металлов покрытий, характеризующихся широким спектром физико-химических свойств. При формировании покрытий данным методом к основным свойствам, определяющим их поведение в живом организме, относятся: топография, морфология, химический состав и т.д. Целью данной работы являлось исследование микроструктуры биопокровки на основе цинк- и медь-замещенного гидроксиапатита (ГА).

КФ, цинк- и медь-содержащие КФ (Zn-КФ и Cu-КФ) покрытия наносили методом МДО на установке МисгоАгс–3.0 на образцы из чистого титана ВТ1-0 в электролитах на основе стехиометрического ГА ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), или цинк- и медь-замещенного ГА ( $\text{Ca}_{9.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}_{9.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) с добавлением  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  [2,3]. Параметры нанесения покрытий были следующие: длительность импульсов – 100 мкс, частота импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытий – 10 мин, рабочее напряжение МДО варьировалось от 200 до 300 В.

Исследование микроструктуры покрытий проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 JEOL. Для этого были получены серии реплик, содержащих дисперсный порошок покрытий. На рис. 1 приведены светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения микроструктуры и соответствующие им микродифракционные (МД) картины фрагментов КФ, Zn-КФ и Cu-КФ покрытий. Исследования методом ПЭМ показали, что КФ покрытия без элементов заместителей Zn и Cu, нанесенные при различных импульсных напряжениях, имеют аморфную микроструктуру (рис. 1 а,в). Об этом свидетельствует два размытых гало на МД картине данных покрытий (рис. 1 б). В то время как в Zn-КФ и Cu-КФ покрытиях были найдены фрагменты с кристаллической структурой (рис. 1 г-и), об этом свидетельствуют многочисленные точечные рефлексы на соответствующих электронограммах (рис. 1 д,з). Индексирование МД картин показало, что точечные рефлексы соответствуют трем фазам:  $\beta$ -пирофосфат кальция с тетрагональной решеткой  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , монетит с триклинной решеткой  $\text{CaHPO}_4$  и диоксид титана в модификации анатаз с тетрагональной решеткой  $\text{TiO}_2$ . На темнопольных ПЭМ-изображениях просматриваются отдельные частицы-кристаллиты (показано стрелками на рис. 1 е, и) найденных фаз. В рефлексе (008) фазы  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и в рефлексе (220) фазы  $\text{TiO}_2$  (анатаз) хорошо видны кристаллиты этих фаз размером 5-80 нм, а также их агрегаты размером до 200 нм. Форма всех кристаллов близка к равноосной.

Таким образом, выявлено, что КФ покрытия, нанесенные при различных импульсных напряжениях, имеют аморфную микроструктуру. Добавление в состав покрытий ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к формированию в покрытиях нанокристаллических фаз  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{TiO}_2$  (анатаз).



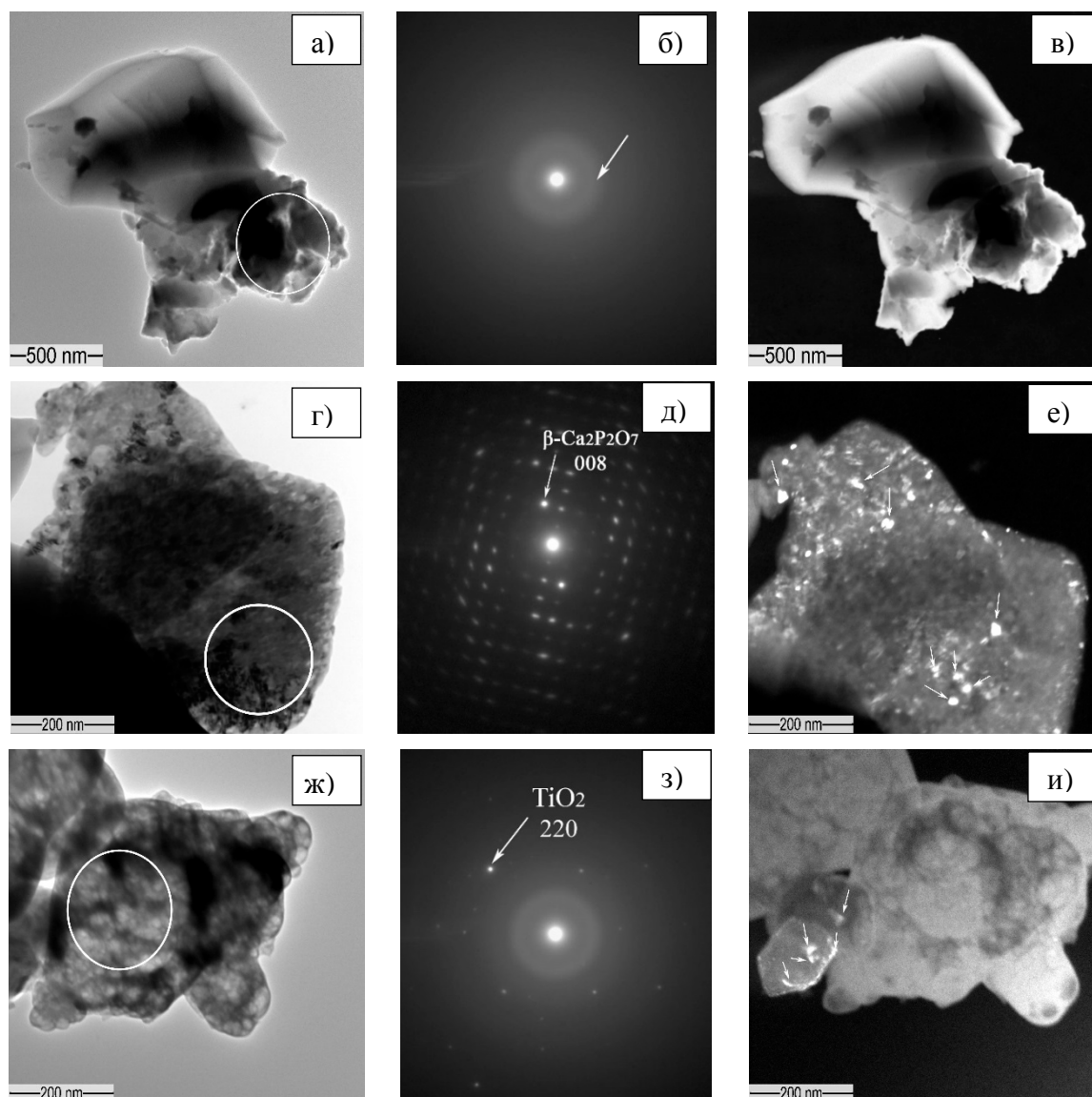


Рисунок 1 – Светлопольные (а, г, ж) и темнопольные (б, д, з) ПЭМ-изображения и микродифракционные картины (в, е, и) фрагментов КФ(а-в), Zn-КФ (г-е) и Cu-КФ (ж-и) покрытий, нанесенных при импульсном напряжении 300 В

### Список литературы

1. Tas A.C., Bhaduri S.B., Jalota S. // Preparation of Zn-doped  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) bioceramics / A. C. Tas, S. B. Bhaduri, S. Jalota // Materials Science and Engineering C. – No. 27. – 2007. – P. 394–401.
2. Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Чайкина М.В., Чебодаева В.В. Структура и свойства микроугловых кальцийфосфатных покрытий на основе цинк- и медь-замещённого гидроксиапатита // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/3. – С. 117–121.
3. Казакбаева А.А., Комарова Е.Г. Исследование морфологии и рельефа поверхности Zn- и Cu-содержащих кальцийфосфатных покрытий // Сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 26-29 апреля 2016 г. – Томск: Изд-во НИ ТПУ, 2016. – С. 181–183.



## ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛАНТАНА И КРЕМНИЯ

*Е.А. КАЗАНЦЕВА<sup>1</sup>, Е.Г. КОМАРОВА<sup>2</sup>*

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

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

E-mail: kati10\_95@mail.ru

Для придания металлическим имплантатам биоактивных свойств на поверхность наносят кальцийфосфатные (КФ) покрытия близкие по составу к костной ткани. Модификация КФ покрытий лантаном – элементом, обладающим комплексным антисептическим и антитромбогенным действием, и кремнием – остеотропным микроэлементом, будет способствовать обеспечению сбалансированности биопокровов и костных структур по концентрации микроэлементов [1]. Метод микродугового оксидирования (МДО) хорошо подходит для модификации и функционализации металлических подложек. Варьируя параметры МДО можно изменять структурно-фазовый состав, элементный состав, морфологию, шероховатость и прочностные характеристики, определяющие поведение КФ покрытий в организме [2]. Целью работы было изучение влияния импульсного напряжения МДО на микроструктуру и фазовый состав лантан-кремний-содержащих КФ покрытий (La-Si-КФ).

Формирование La-Si-КФ покрытий выполняли методом МДО на установке MicroArc-3.0 на образцы из чистого титана ВТ1-0 в электролите на основе водного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  и лантан-кремний-замещенного гидроксиапатита  $(\text{Ca}_{9,5}\text{La}_{0,5}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{SiO}_4)_{0,5}(\text{OH})_2)$  [2]. МДО образцов проводили в анодном потенциостатическом режиме при следующих параметрах [2]: длительность импульсов – 100 мкс, частота импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытий – 10 мин, варьировали импульсное напряжение в интервале 150-350 В.

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-7 в  $\text{Co K}\alpha$  излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что La-Si-КФ покрытия, нанесенные при напряжениях процесса 200–250 В, находятся, в основном, в рентгеноаморфном состоянии. На рентгенограммах присутствуют лишь небольшие рефлексы, характерные для кристаллической фазы монетита  $\text{CaHPO}_4$ . Повышение напряжения МДО до 350 В приводит к увеличению интенсивности рефлексов фазы  $\text{CaHPO}_4$  и формированию кристаллической фазы  $\beta$ -пирофосфата кальция  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , рефлексы которой имеют слабую интенсивность (рис. 1). Данные РФА согласуются с результатами исследований растровой электронной микроскопии (РЭМ), представленными в предыдущей работе [2] и указывающими на присутствие в покрытиях кристаллов пластинчатой формы, типичной для монетита.

Исследования микроструктуры покрытий проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 JEOL. Результаты исследований показали, что La-Si-КФ покрытия, нанесенные при напряжениях 200-250 В, имеют преимущественно аморфную микроструктуру с наличием нанокристаллитов фазы  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  размером менее 10 нм. В то время как La-Si-КФ покрытия, полученные при напряжениях 300-350 В, имеют аморфно-кристаллическую структуру (рис. 2 а,в). Об этом свидетельствуют МД картины данных покрытий, которые характеризуются наличием многочисленных точечных рефлексов (рис. 2 б). Индексирование МД картин показало присутствие в La-Si-КФ покрытиях трех фаз:  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  с тетрагональной решеткой,  $\text{CaHPO}_4$  с триклинной решеткой и  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаз с тетрагональной решеткой. В работе [3] было описано, что диоксид титана, как правило, локализован в граничном слое между металлической подложкой и покрытием, поэтому при расшифровке МД картин покрытий были определены как фазы фосфатов кальция, так и  $\text{TiO}_2$  (анатаз). На темнопольном ПЭМ-

изображении в рефлексе (100) фазы  $\text{CaHPO}_4$  наблюдаются кристаллиты размером 10–80 нм (показано стрелками на рис. 2 в). Форма всех кристаллитов близка к равноосной.

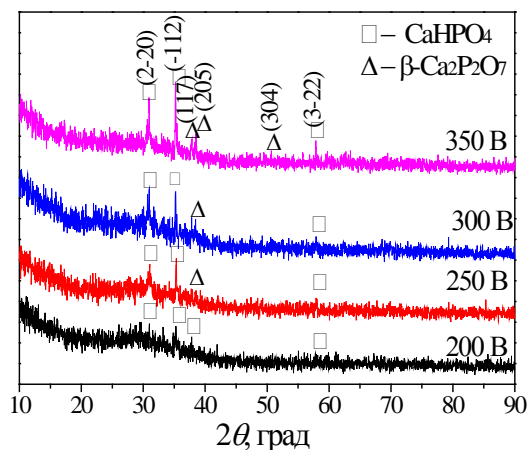


Рисунок 1 - Рентгенограммы La-Si-KФ покрытий, нанесенных при различных импульсных напряжениях

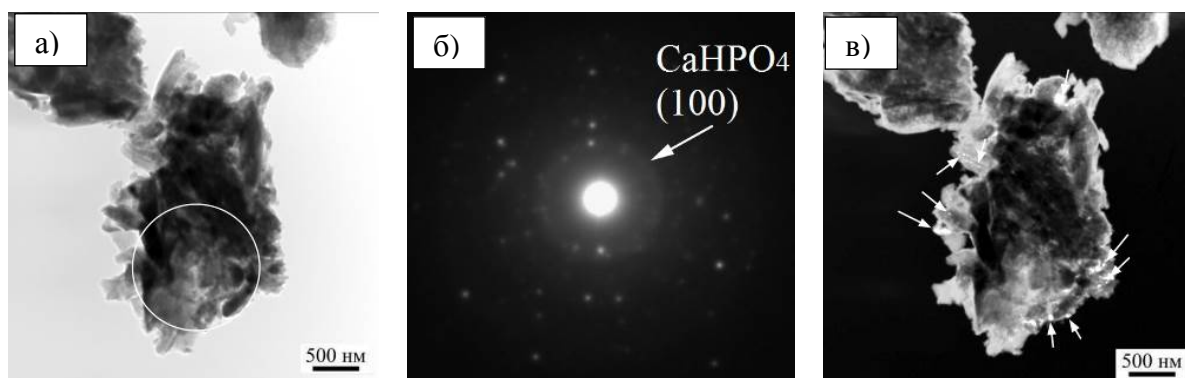


Рисунок 2 - Светлопольное (а) и темнопольное (в) ПЭМ-изображения и МД картина (б) La-Si-KФ покрытия, нанесенного при импульсном напряжении 350 В (С выделенных областей получены МД картины)

Таким образом установлено, что при импульсных напряжениях 200–250 В формируются рентгеноаморфные La-Si-KФ покрытия. Повышение напряжения окислительного до 350 В приводит к формированию покрытий с аморфно-кристаллической структурой, содержащие нанокристаллические фазы  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  (анатаз) с размерами кристаллитов 5–80 нм.

#### Список литературы

1. Родионов И.В., Бутовский К.Г., Бейдик О.В., Сурменко Е.Л. Оксидные биопокрытия с антисептическими и антитромбогенными свойствами на чрескостных фиксаторах в аппаратах остеосинтеза // Биомедицинская радиоэлектроника. – 2008. – № 8–9. – С. 98–101.
2. Комарова Е.Г., Чайкина М.В., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Казанцева Е.А. Изучение физико-химических свойств лантан- и кремний-содержащих кальцийфосфатных покрытий // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7/2. – С. 113–117.
3. Комарова Е.Г. Закономерности формирования структуры и свойств микродуговых покрытий на основе замещенных гидроксиапатитов на сплавах титана и ниобия: дис. ... канд. тех. наук/ Е.Г. Комарова. – Томск, 2017. – 190 с.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Al-Si-Sn

В.Е. КАРАВАЕВ<sup>1</sup>, А.Л. СКОРЕНЦЕВ<sup>1,2</sup>, Н.М. РУСИН<sup>2</sup>, Е.Н. КОРОСТЕЛЕВА<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

E-mail: [vladimirkaravaev1994@yandex.ru](mailto:vladimirkaravaev1994@yandex.ru)

Проблема снижения интенсивности износа ответственных деталей в узлах трения является актуальной, а для ее решения требуется создание новых антифрикционных материалов с улучшенными механическими и трибологическими свойствами или модернизация существующих. Так, сплавы на основе системы Al-Sn отвечают всем необходимым требованиям, предъявляемым таким материалам. С увеличением содержания мягкого олова, выполняющего функцию твердой смазки, возрастает их износостойкость и давление схватывания со стальным контртелом.

Однако, при получении таких сплавов литьем содержание олова в них ограничено 20 вес.% по причине дезинтеграции алюминиевого каркаса оловянными прослойками при кристаллизации расплава и, как следствие, значительного снижения несущей способности и пластичности сплавов. Оказалось, что решить данную проблему можно, например, с помощью методов порошковой металлургии. Причём в этом случае предельная концентрация олова в спеченных композитах Al-Sn, при которой алюминиевый каркас остается ещё связанным, достигает 50 вес.%. К сожалению, несущая способность таких спеченных материалов резко снижается с ростом концентрации олова выше 30%, поэтому наилучшей износостойкостью обладал композит, содержащий 40 вес.% Sn [1]. Повысить несущую способность композитов можно за счёт повышения связанности матричного каркаса, либо при той же связанности путем его легирования. Поскольку алюминий и олово в твердой фазе взаимно нерастворимы, то для указанной цели лучше всего использовать порошки готового алюминиевого сплава, легированного заданным количеством компонентов. В настоящей работе в качестве такого компонента был выбран кремний, поскольку известно, что он повышает износостойкость алюминиевых сплавов, а также не растворяется в олове и, тем самым, не будет ухудшать его смазочные свойства [2].

*Целью настоящей работы* является исследование влияния режима спекания порошковых прессовок и последующего горячего их прессования на результирующую плотность, структуру и триботехнические свойства композитов (Al-12Si)-40Sn.

В качестве исходного материала в работе использовались промышленные порошки олова марки ПО 2 с размером частиц менее 45 мкм и порошки распылённого сплава эвтектического состава Al-12Si с размером частиц менее 80 мкм. После механического смешивания данных порошков из них прессовались брикеты пористостью  $\approx 10\%$ , которые затем спекались в вакуумной печи. Механические свойства композитов определяли путем испытания на сжатие (ГОСТ 25.503-97) со скоростью 0,5 мм/мин на машине Walter+BaiAGLFM-125. Триботехнические испытания композитов проводили в условиях сухого трения их по стали по схеме «палец – диск» на триботестере фирмы «Tribotechnic» (France). Скорость скольжения диска составляла 0,6 м/с, а давление достигало 5 МПа.

Было установлено, что спекание композитов Al-12Si-40Sn при температурах выше эвтектической (577 °C) приводит к потере их формы и вытеканию большого количества жидкого олова. Поэтому в работе спекание прессовок проводили при температурах ниже эвтектической, когда угол смачивания алюминиевых частиц жидким оловом достаточно большой. Спекание в течение одного часа при 550° С показало, что олово в этом случае практически не выпотекает, но при этом плохо проникает на контакты алюминиевых частиц и не стимулирует их к более плотной переукладке. В результате алюминиевый каркас был слабым, а пористость прессовок близка к исходной. Полученные образцы быстро разрушались при механическом испытании на сжатие, а также в процессе трения по стали, даже при малых нагрузках.

С целью улучшения связанности матричного каркаса, температура спекания брикетов была повышена до 570 °С, рассчитывая, что её увеличение приведёт к упрочнению матричного каркаса как за счёт образования шеек спекания вследствие термической активации диффузии атомов алюминия в твердой фазе, а также уплотнения укладки частиц перегруппировкой за счёт увеличения их подвижности вследствие повышения растворимости Al в жидком олове. Оказалось, что такого повышения температуры спекания недостаточно, чтобы вызвать интенсивное уплотнение каркаса из алюминиевых частиц, пористость брикетов даже при длительном спекании снизилась лишь на 2-3 %. Тем не менее, с увеличением времени спекания прочность и пластичность исследуемых композитов заметно увеличиваются, а также наблюдается рост размеров оловянных включений и частиц алюминиевой матрицы. В результате износостойкость композитов при сухом трении по стали значительно улучшается, и такой материал можно эксплуатировать при высоких нагрузках [таблица 1].

Можно полагать, что при снижении пористости спечённого композита (Al-12Si)-40Sn его триботехнические свойства были бы много лучше, однако сделать это путём холодного прессования смеси порошков и последующего её спекания не удастся. Поэтому с этой целью спечённые брикеты (Al-12Si)-40Sn они были подвергнуты горячему уплотнению с усилием 10 тонн при температуре 250°С, при которой алюминий обладает высокой пластичностью, а олово существует в расплавленном состоянии. Такая обработка привела практически к полному исчезновению пор. Как результат, прочность и пластичность спеченного композита значительно повысились [таблица 1]. Одновременно с этим, значительно выросла износостойкость композит и своими показателями не уступала обработанному методом РКУП спечённому композиту Al-40Sn.

Таблица 1 – механические и трибологические свойства спеченных композитов Al-12Si-40Sn

Режим спекания	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Деформация до разрушения $\delta$ , %	Интенсивность изнашивания $I_h$ , мкм/м		
				1 МПа	3 МПа	5 МПа
550°С; 1h+570°С; 10 мин	44	62	3,8	0,26	0,53	0,74
550°С; 1h+570°С; 30 мин	40	61	6	-	-	-
550°С; 1h+570°С; 120 мин	48	80	11	0,10	0,20	0,26
*550°С; 1h+570°С; 10 мин	115	120	8,4	0,10	0,14	0,18

\*Образец после горячего уплотнения при 250°С.

Из проделанной работы следует вывод, что метод спекания брикетов из смеси порошков сплава Al-12Si и олова с последующим их горячим доуплотнением является перспективным способом получения прочных и износостойких самосмазывающихся композитов для узлов трения с ограниченной жидкой смазкой.

*Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ № 16-08-00603 и № 16-38-00236.*

#### Список литературы

1. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and tribotechnical properties of Al-Sn alloys prepared by the method of liquid-phase sintering // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 166–170.
2. Yuan G.-C., Zhang X.-M., Lou Y.-X., Li Z.-J. Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2003. – Vol. 13. – № 4. – P. 774–780.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ И ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

*О.В. КРЫСИНА, В.В. ШУГУРОВ, Н.А. ПРОКОПЕНКО*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

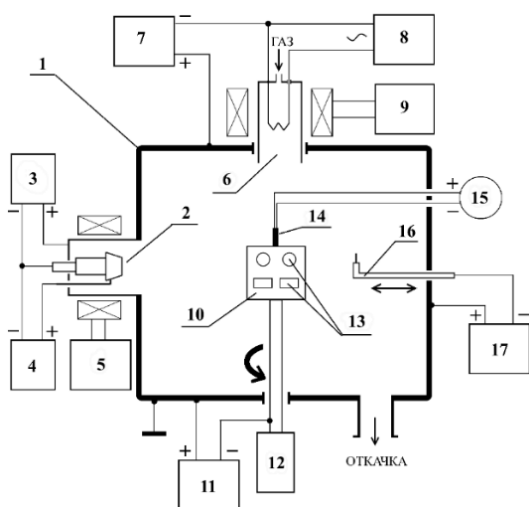
E-mail: [krysina\\_82@mail.ru](mailto:krysina_82@mail.ru)

В большинстве случаев именно состояние и свойства поверхностного слоя материала изделий определяют их эксплуатационные характеристики. Поэтому нанесение защитных, упрочняющих и износостойких покрытий на инструмент, детали, узлы и агрегаты технологического оборудования, а также изделия инструментальной, металло- и деревообрабатывающей промышленности является эффективным способом повышения их физико-механических характеристик, работоспособности и срока службы.

Перспективным методом получения относительно тонких (десятки нанометров – десятки микрометров) износостойких покрытий, отличающимся высокой производительностью, широким диапазоном рабочих параметров и экологической безопасностью, является вакуумно-дуговой метод осаждения покрытий [1].

Для решения задачи улучшения свойств рабочей поверхности деталей и изделий в работе использовались не только известные, но новые научные и методологические подходы конструирования и получения градиентных и многослойных (от 10 слоев) износостойких покрытий с наноразмерной (~100 нм) толщиной слоя типа металл/керамика.

Для этого в данной работе были синтезированы многослойные и градиентные покрытия системы Ti/TiN общей толщиной 1-3 мкм. Формирование покрытий проводилось из газо-металлической плазмы дуговых разрядов низкого давления на установке «КВИНТА» [2], схема и общий вид которой представлен на рис. 1.



а



б

Рисунок 1 – Упрощенная схема (а) и внешний вид (б) экспериментальной установки: 1 – корпус вакуумной камеры; 2 – электродуговой испаритель; 3 – источник питания разряда испарителя; 4 – источник питания поджига разряда испарителя; 5 – источник питания катушек продольного магнитного поля; 6 – плазменный источник «ПИНК»; 7 – источник питания разряда «ПИНК»; 8 – источник питания накала термокатода источника «ПИНК»; 9 – источник питания катушек продольного магнитного поля источника «ПИНК»; 10 – рабочий стол; 11 – источник напряжения смещения рабочего стола; 12 – электропривод вращения рабочего стола; 13 – образцы; 14 – термopapa; 15 – блок регистрации температуры; 16 – подвижный цилиндрический зонд Ленгмюра; 17 – блок питания зонда

Стоит отметить, что напыление покрытий вакуумно-дуговым методом проводилось при плазменном ассистировании с использованием источника газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом [3].

Напыление многослойных покрытий типа металл/керамика Ti/TiN с относительно резкими границами осуществлялось несколькими методами: 1) традиционным, в котором переход от металлического к керамическому слою производилось сменой рабочего газа; 2) оригинальным, где этот переход обеспечивается посредством изменения параметров плазмы несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом (увеличение тока разряда источника газоразрядной плазмы, а, следовательно, доли ионов азота) при постоянных рабочем давлении газа и токе дугового разряда испарителя. Второй метод является малоинерционным, что увеличивает повторяемость толщины и состава слоев.

Напыление градиентных покрытий Ti-TiN производили также двумя методами: 1) традиционным, где постепенное увеличение концентрации азота по толщине покрытия достигается увеличением соотношения газов  $N_2/Ar$ , вплоть до перехода на чистый азот; 2) оригинальным, где этот переход обеспечивается посредством увеличения тока разряда источника газоразрядной плазмы при постоянных рабочем давлении газа и токе дугового разряда испарителя.

Предложенные оригинальные методы увеличения концентрации азота в покрытиях TiN при использовании источника газовой плазмы с комбинированным накаливаемым и полым катодом основаны на эффекте увеличения доли ионов азота в газо-металлической плазме за счет увеличения тока несамостоятельного дугового разряда при постоянном рабочем давлении (рис. 1). Свойства покрытий при разном отношении плотностей ионного тока газовой и металлической компоненты плазмы приведены в табл. 1.

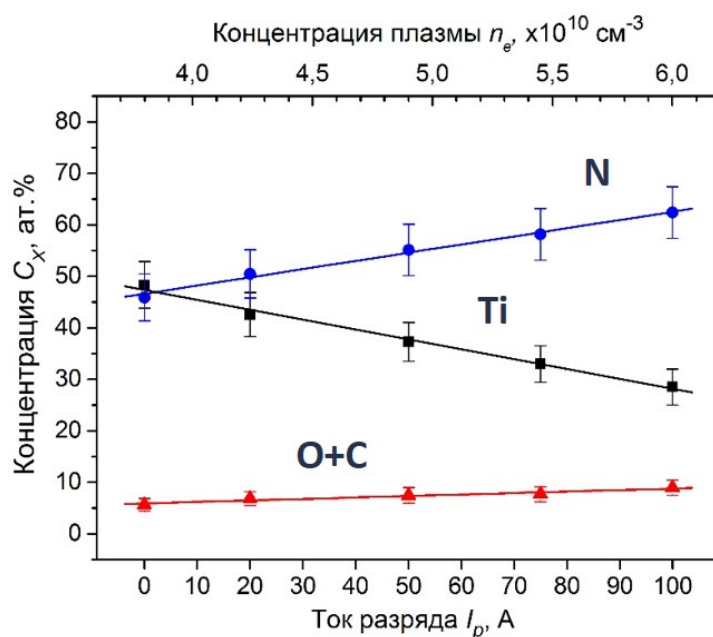


Рисунок 1 - Зависимость концентрации элементов в TiN покрытии от тока разряда и концентрации газовой плазмы



Таблица 1 – Характеристики TiN покрытия в зависимости от режима вакуумно-дугового плазменно-ассистированного напыления

$j_p/j_d$	цвет	H, ГПа	E, ГПа	H/E	Размеры ОКР D, нм	a, нм
0	золотой	20	262	0,08	97	0,42459
0,2	золотой	22	270	0,08	77	0,42290
0,4	золотой	23	321	0,07	60	0,42367
0,7	золотой	24	356	0,07	41	0,42909
1,2	розово-золотой	28	365	0,08	30,5	0,42844
1,6	медно-золотой	35	403	0,09	17	0,42676

#### Список литературы

1. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysin O.V., et al. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 207. – P. 430–434.
2. Krysin O.V., Koval N.N., Lopatin I.V., Shugurov V.V., Kovalsky S.S. Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 669. – P. 012032.
3. Vintizenko L.G., Grigoriev S.V., Koval N.N., Tolachev V.S., Lopatin I.V., Schanin P.M. Hollow-cathode low-pressure arc discharges and their application in plasma generators and charged particle sources // Russ. Phys. J. – 2001. – V. 44. – P. 927-934.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПОДВЕРГНУТЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНОМУ И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

И. Д. КУЧУМОВА

Новосибирский государственный технический университет  
E-mail: ivannakz@mail.ru

Сварка взрывом является одним из методов получения соединения между разнородными металлами. Как правило, в процессе сварки взрывом метаемая пластина, разгоняемая за счёт энергии взрыва, соударяется под углом с неподвижной пластиной. Высокие давления, возникающие в процессе соударения, обеспечивают плотный контакт между свариваемыми материалами [1, 2].

В данной работе рассматривается возможность сварки взрывом фольги ниобия и пластины нержавеющей стали. В связи с высокой коррозионной стойкостью и низкой токсичностью такого рода биметаллические материалы могут быть использованы, например, в химической промышленности или для применения в биомедицине. В то же время, данные о структуре и свойствах таких соединений в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств сваренных взрывом фольги ниобия и пластины нержавеющей стали. Более подробно были исследованы вихревые зоны, так как в литературе содержится мало информации о них. Для достижения поставленной цели образцы были исследованы методами оптической и электронной микроскопии, была определена микротвердость на поперечном сечении образца.

В качестве исходных материалов использовались – фольга ниобия размерами 50×50×0,1 мм и пластина нержавеющей стали размерами 70×70×3 мм. Сварка осуществлялась под водой по технологии предложенной К. Хокамото.

Полученный биметалл исследовался методами оптической микроскопии (микроскоп *Carl Zeiss Axio Observer A1m*), растровой электронной микроскопии (*Carl Zeiss EVO 50 XVP*) и просвечивающей электронной микроскопии (*Tecnai G2 20 TWIN*). Элементный состав полученных материалов определялся при помощи метода энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (*Oxford Instruments X-Axt*). Микротвердость поперечного сечения образца измерялась методом Виккерса.

Изображения, полученные методом оптической микроскопии, показали что сварной шов имеет волнообразную поверхность, типичную для сварки взрывом. Так же на изображениях видно, что в сварном шве отсутствуют дефекты (непровары, трещины, изгибные деформации и др.). На вершинах и впадинах волн образовались вихревые зоны.

При определении элементного состава вихревых зон было установлено, что в состав вихревых зон входят элементы, характерные для исходных материалов.

При исследовании микротвёрдости образцов, было установлено, что микротвердость вихревых зон составляет около 1500 единиц по Виккерсу. Это значение микротвердости в разы превышает значения микротвердости исходных материалов. Это говорит о том, что материал вихревой зоны имеет структуру, которая кардинально отличается от структуры исходных материалов. При исследовании вихревых зон на просвечивающем электронном микроскопе удалось установить, что материал в этих зонах имеет аморфную структуру [3].

Основными причинами аморфизации вихревых зон является высокая скорость охлаждения и удачное сочетание свариваемых материалов. Существует три эмпирических правила Акихиша Иноуе [4], соблюдение которых в сочетании с высокой скоростью охлаждения, позволяет получать материалы в аморфном состоянии:

1. Количество химических элементов, входящих в состав сплава, должно быть более 3;
2. Разница в диаметрах атомов химических элементов, входящих в состав сплава, должна превышать 12 %;
3. Теплота смешивания элементов должна быть отрицательной.

Из таблицы 1 один видно, что в состав вихревых зон входит более трех элементов. Соотношение атомных радиусов элементов и показателей энтальпии смешивания показало, что материалы подобраны так, что в процессе сварки взрывом ниобия и нержавеющей стали были получены вихревые зоны с аморфной структурой (соблюдены правила А. Иноуе).

При моделировании процесса охлаждения сваренных взрывом материалов по сечению биметалла было использовано уравнение теплопроводности, которое относится к дифференциальным уравнениям в частных производных. Для решения дифференциальных уравнений в частных производных можно использовать метод конечных разностей. Для решения уравнения теплопроводности были введены некоторые допущения, начальные и граничные условия. Рассчитанные профили распределения температуры по сечению образца представлены на рисунке 1. В процессе моделирования было установлено, что скорость охлаждения сварного шва составляет  $6,45 \cdot 10^7$  К/сек.

Таблица 1 - Элементный состав вихревых зон

Fe (вес. %)	Cr (вес. %)	Ni (вес. %)	Nb (вес. %)
38,94	10,45	4,17	40,26

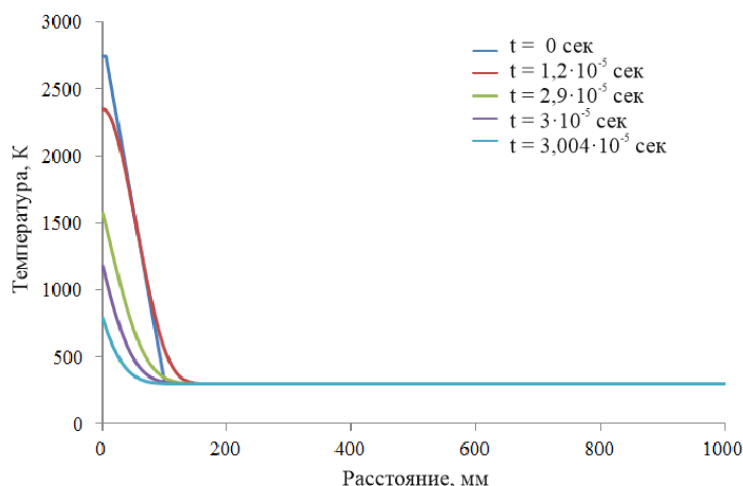


Рисунок 1 - Рассчитанные профили распределения температуры по сечению образца

Исследование структуры сварного шва методом оптической и растровой микроскопии позволило установить, что в процессе сварки взрывом сформировалась бездефектная волнообразная поверхность раздела. Высокая скорость охлаждения и подобранный химический состав пластин привели к формированию аморфной структуры вихревых зон. Это подтвердили изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии и измерения микротвердости образца по Виккерсу.

Моделирование процесса охлаждения сваренных взрывом материалов показало, что в процессе сварки взрывом скорость охлаждения вихревых зон составляет  $6,45 \cdot 10^7$  К/сек, которая является достаточной для аморфизации структуры.

#### Список литературы

1. Захаренко И.Д. Сварка металлов взрывом. - Минск: Наука и техника, 1990. - 205 с.
2. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Сварка взрывом. - М.: Машиностроение, 2005. - 544 с.
3. Lazari L.G. Explosive welding and its practical applications // Welding Review. May 1988. - P. 74-78.
4. Inoue A. Stabilization and high strain-rate super plasticity of metallic super cooled liquid //Materials Science and Engineering. A. 1999. V. 267. № 2. - P. 171–183.

### МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА-ГЛИКОЛИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

О.А. ЛАПУТЬ<sup>1</sup>, И.В. ВАСЕНИНА (ПУХОВА)<sup>2</sup>, И.А. КУРЗИНА<sup>3</sup>

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

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

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

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

Полимеры на основе лактида и гликолида нашли мировое применение в медицине благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсичных соединений. Сополимеры на основе лактида и гликолида преодолели ранее возникавшие проблемы, которые были связаны со слишком быстрым распадом материалов на основе полигликолида и медленным процессом распада

полилактидных материалов, тем самым оптимизируя биodeградируемые свойства обоих полимеров [1, 2]. Возможность контролировать скорость биодеструкции дает введение сомономера и синтез сополимеров различного состава на основе лактида и гликолида. В таких сополимерах сочетаются свойства обоих полимеров. Сополимер лактид-гликолид (СЛГ), играющий роль матрицы, способен безопасно деструктировать в организме человека до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . СЛГ обладает контролируемой скоростью биодеструкции, что, в свою очередь, позволяет влиять на динамику резорбции композита. Гидроксиапатит (ГА) в матрице СЛГ принимает активное участие в восстановлении кости, выступая подложкой для роста новой костной ткани. В настоящее время проводится большое количество исследований по определению оптимальных составов указанных композитов. В данной работе получены композиционные материалы на основе сополимера лактида с гликолидом и гидроксиапатита в соотношении 90/10 и 75/25. Обработка различных материалов ионными пучками является одним из важнейших направлений передовых современных промышленных технологий благодаря широкому диапазону режимов ведения процесса [3, 4]. Варьирование условий обработки позволяет получать целый ряд новых свойств материалов. Актуальной задачей является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов серебра при экспозиционных дозах облучения  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> на физико-химические свойства композиционных материалов.

Композиты получали в несколько этапов. Первый этап заключался в изготовлении таблеток из ГА и порообразующего агента. В качестве порообразующего агента использовали хлорид натрия, который имеет достаточную растворимость, будучи безвредным для организма. Гидроксиапатит с хлоридом натрия перетирали до образования гомогенной смеси, затем формировали таблетки при помощи гидравлического пресса ПГР-10 при давлении 200 атм. Далее таблетки прокалывали в муфельной печи при температуре 700°C в течение трёх часов. Второй этап связан с получением пористого каркаса для композита. Таблетки вымачивали в дистиллированной воде трое суток с обновлением воды каждые 12 часов. После чего пористый гидроксиапатит высушивали на воздухе, затем под вакуумом. Третий этап – пропитка подложек полимером. Для этого СЛГ растворяли в хлороформе (концентрация 0,1 г/мл). Таблетки погружали в полученный раствор и обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Обработка ультразвуком необходима для удаления пузырьков воздуха из подложки с целью получения однородных покрытий. Имплантацию ионов серебра проводили на экспериментальном стенде, оснащённом источником ионов и магнитным сепаратором MEVVA-II [5] до достижения экспозиционных доз облучения  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 40 кВ.

Химический состав материалов изучен методом инфракрасной спектроскопии. В спектрах композитов на основе сополимера лактида с гликолидом и гидроксиапатита присутствуют полосы в области 1730–1750 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний карбонильных групп. Валентные колебания С-О-С лежат в интервале 1075-1020 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям фосфатных групп гидроксиапатита, лежат в интервалах 945-952, 1070-1080 см<sup>-1</sup>. Анализ полученных композитов показал, что в спектрах образцов имеются полосы, характерные как для полилактида, так и для гидроксиапатита. В ИК спектрах образцов после ионной имплантации смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала и атомами осажденных веществ. Однако изменяются соотношения связей, при этом уменьшается количество связей  $>\text{C}=\text{O}$  и  $\text{O}-(\text{C}=\text{O})$ .

Важной характеристикой является смачиваемость поверхности материалов. Следует отметить, что композиционный материал на основе сополимера лактида с гликолидом и гидроксиапатита в соотношении 90/10 обладает свойством влагопоглощения, вследствие чего измерение краевого угла на его поверхности оказалось затруднено. В целом, этот

материал в исходном состоянии проявляет скорее гидрофильные свойства, краевой угол смачивания на всех жидкостях (вода, глицерин, этиленгликоль) для него меньше  $90^\circ$ . Внедрение ионов серебра приводит к повышению угла при смачивании всеми тремя жидкостями, при этом в случае с этиленгликолем разница значений между исходным образцом и имплантированным с максимальной дозой составляет почти  $20^\circ$  ( $30^\circ$  – исходный,  $50^\circ$  – имплантированный). При смачивании глицерином и этиленгликолем краевой угол для образца СЛГ/ГА 75/25 уменьшается после ионной имплантации с увеличением дозы облучения, а при смачивании водой, напротив, возрастает.

Поверхностная энергия композита СЛГ/ГА 90/10 уменьшается при облучении ионами серебра с увеличением дозы при облучении. При этом значительным изменениям подвергается полярная компонента поверхностной энергии, за счет ее роста убывает общая поверхностная энергия, дисперсионная составляющая играет меньшую роль в этих процессах. Поверхностная энергия композита СЛГ/ГА 75/25 снижается с одновременным снижением полярной составляющей при облучении ионами серебра.

По результатам анализа данных АСМ стоит отметить, что микрошероховатость образцов СЛГ/ГА 90/10 и СЛГ/ГА 75/25 после имплантации увеличивается с увеличением дозы облучения с 38 нм до 127 нм и с 58 нм до 119, соответственно.

Образцы СЛГ/ГА с соотношением компонентов 90/10 характеризуются повышением микротвердости после имплантации ионами серебра с 0,3 до 2,8 ГПа с увеличением дозы облучения. Внедрение ионов серебра способствует повышению микротвердости образцов СЛГ/ГА с соотношением компонентов 75/25 при повышении экспозиционной дозы с 0,9 до 3,0 Гпа.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ а 15-08-05496. Данное научное исследование (проект № 8.2.06.2017) выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

#### **Список литературы**

1. Bee S.-T., Ratnam C.T., Sin L.T., Tee T.-T., Wong W.-K., Lee J.-X., Effects of electron beam irradiation on the structural properties of polylactic acid/polyethylene blends, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 334 (2014) 18–27.
2. Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M., Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid-polyglycolic acid copolymers, *Biomaterials* 17 (1996) 93-102.
3. Sviridov D. V., Ion implantation in polymers: chemical aspects // *Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies*. 1, 88-106 (2003).
4. Popok V. N. Ion implantation of polymers: formation of nanoparticulate materials // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. vol. 30. P. 1-26.
5. Brown I.G. The Metal Vapor Vacuum Arc (MEVVA) High Current Ion Source. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1985. – V. NS-32. – No. 5. – P. 1723.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ ИНДЕНТИРОВАНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

*В.В. ЛАРИЦКИЙ, С.В. МАТРЕНИН*

Томский политехнический университет

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

### Введение

Для понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование, в частности, структурные исследования – растровая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и ИК-спектроскопия.

Керамика на основе диоксида циркония является весьма перспективным конструкционным и функциональным материалом. Наиболее распространенными методами получения прочной керамики являются методы порошковой технологии. Компактирование можно проводить различными методами. Тем не менее, широкому практическому распространению циркониевой керамики препятствуют сложность и низкая производительность технологий горячего прессования, и, с другой стороны, невысокий уровень механических свойств керамики, получаемой прессованием с последующим спеканием. Поэтому проблема активирования процессов консолидирования керамики имеет важное практическое значение [1].

Оценка механических свойств керамических материалов во многих случаях является проблематичной, поскольку она требует тщательного приготовления соответствующих образцов, что представляет отдельную весьма сложную задачу. В связи с этим, поиск и разработка оригинальных технических методик тестирования керамических материалов имеет чрезвычайно важное научное и практическое значение.

Индентирование является относительно простым, оперативным и, в сущности, неразрушающим способом испытания материалов. Метод позволяет проводить измерения в весьма малых объемах, что делает его особенно привлекательным для определения механических свойств отдельных фаз, тонких пленок и т.п. [2].

### Эксперимент

Целью работы являлось исследование физико-механических свойств конструкционной керамики на основе оксидов циркония и алюминия с применением методики наноиндентирования.

В работе использовались промышленные нанопорошки следующих составов:

1.  $\text{ZrO}_2$  – 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$
2. 76%  $\text{ZrO}_2$  – 19%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$
3. 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19%  $\text{ZrO}_2$  – 1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$

Данные порошки были получены методом плазмохимического синтеза.

При выполнении работы использовали следующее оборудование:

1. Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL» – для механической активации порошков.
2. Гидравлический пресс – для прессования порошков.
3. Высокотемпературная печь для спекания в окислительной атмосфере.
4. Nano Indenter G 200 – для проведения наноиндентирования и скрэтч-тестинга спеченных образцов.
5. Микроскопический комплекс «Лабомет – М» для изучения поверхности микрошлифов с целью определения пористости спеченной керамики.

В таблице 1 приведены значения модуля упругости, нанотвердости и предела прочности спеченных керамических образцов, полученных с использованием методики наноиндентирования.



Таблица 1 – Результаты наноиндентирования

Состав	$E_{IT}$ , ГПа	$H_{IT}$ , МПа	$\sigma$ , МПа
$ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$	226,4	12894	480,7
$ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ (обр. в плазме)	227,5	12012	644,5
80% $Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$	277,9	14387	592,3
76% $ZrO_2 - 19\% Al_2O_3 - 1\% Y_2O_3$	226,9	12867	621,4

### Заключение

Показано, что методика наноиндентирования и скрэч-тестинга является эффективным средством оценки физико-механических характеристик спеченных керамических материалов, обладающим высокой степенью достоверности результатов.

Дополнительная обработка спеченной частично-стабилизированной циркониевой керамики состава  $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$  в азотсодержащей плазме тлеющего разряда приводит к существенному повышению ее прочности. Эффект упрочнения керамики можно объяснить образованием в процессе обработки оксинитридных фаз типа  $Zr(ON)_x$ , который могут являться барьером для распространения заkritических трещин.

Оптимальным сочетанием жесткости, твердости и прочности ( $E_{IT}=277,9$  ГПа,  $H_{IT}=14387$  МПа,  $\sigma=592,3$  МПа) обладает керамическая композиция доэвтектического состава 80%  $Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$ , уровень свойств которой превосходит характеристики промышленной режущей микролитовой керамики ЦМ-332.

### Список литературы

1. Шевченко, А.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / А.В. Шевченко, А.К. Рубан, Е.В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000, №9. – С. 2-8.
2. Федосов С.А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: современные зарубежные методики. – Физический факультет МГУ, Москва, 2004 – 100 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

ЛИ КУНЬ С.В. МАТРЕНИН

Томский политехнический университет,  
E-mail: msv@tpu.ru

### Введение

Среди современных функциональных и конструкционных материалов керамика занимает значительную долю, которая обусловлена широким диапазоном ее физических и химических свойств. Глинозем керамика устойчива в условиях высокой температуры, коррозионно-стойкие материалы. Он также является экологически чистыми материалами. Глинозем керамика обладает высокой прочностью, высокой твердостью, высокой износостойкостью превосходными механическими свойствами. Эти свойства, которые он может быть применен ко всем видам обработки механических деталей, металлического покрытия.

В то же время у керамика из оксида алюминия высокой хрупкости, низкое сопротивление трещины свойств распространения материала.

### Эксперимент

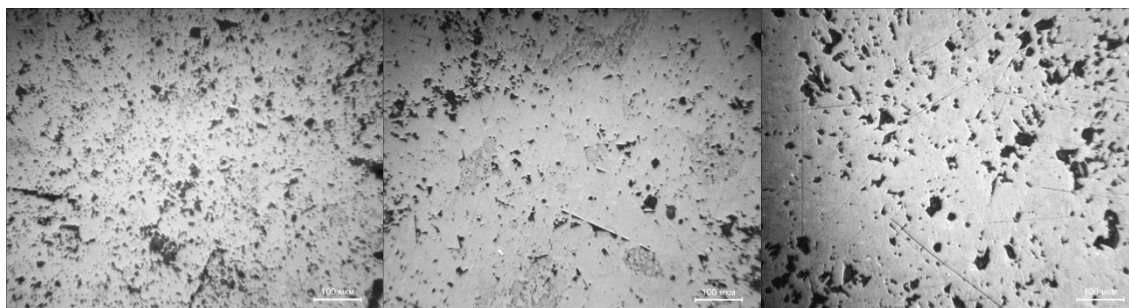
Использовали промышленный нанокристаллический оксидный порошок (НП)  $Al_2O_3$ , полученный методом плазмохимического синтеза марки УДПО ВТУ 4-25-90. Размер сфер

варьируется в пределах 100-1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу – 50-100 нм.

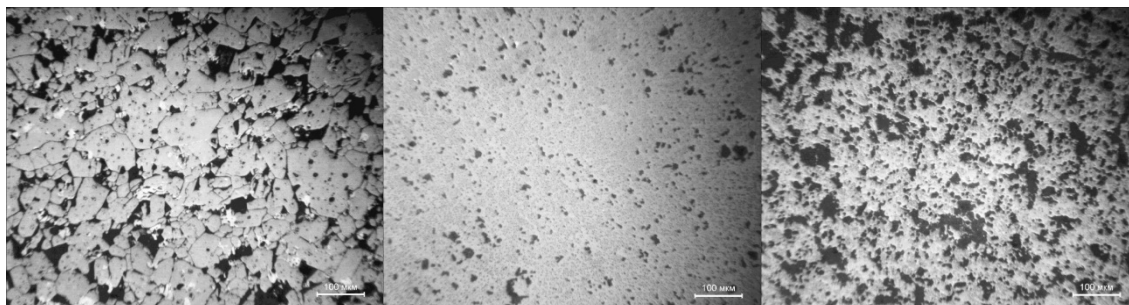
Таблица 1 – Составы порошковых смесей

№	Содержание, мас. %
1	99,6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,4% $\text{MgO}$
2	98,6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,4% $\text{MgO}$ – 1% $\text{TiO}_2$
3	97,6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,4% $\text{MgO}$ – 2% $\text{TiO}_2$
4	95,6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,4% $\text{MgO}$ – 4% $\text{TiO}_2$
5	94,6 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,4% $\text{MgO}$ – 5% $\text{SiO}_2$
6	89,6 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,4% $\text{MgO}$ – 10% $\text{SiO}_2$

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды.



Образец № 1, № 2, № 3



Образец № 4, № 5, № 6

Рисунок 1 - Структуры образцов после спекания

Видно, что наименьшую пористость имели спеченные образцы № 2 и № 5 (составы 98,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,4%  $\text{MgO}$  – 1%  $\text{TiO}_2$  и 94,6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,4%  $\text{MgO}$  – 5%  $\text{SiO}_2$ ). Эти данные коррелируют результатами определения плотности, твердости и прочности спеченных образцов (таблица 6,7). Обращает внимание структура образца № 4 (состав 95,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,4%  $\text{MgO}$  – 4%  $\text{TiO}_2$ ), представленная крупными зернами (~100 мкм. Рост зерен при спекании керамики данного состава обусловлен добавкой 4%  $\text{TiO}_2$ , которая резко интенсифицирует рекристаллизационные процессы.

#### Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено положительное влияние добавления  $\text{MgO}$  и  $\text{TiO}_2$  в количестве не более 1 мас. % на спекаемость и физико-механические характеристики корундовой

керамики. Введение в порошки корунда добавок субмикронного порошка  $\text{TiO}_2$  приводит при последующем спекании к образованию твёрдого раствора вычитания  $\text{TiO}_2$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , решётка которого имеет повышенную диффузионную способность и активирует процесс спекания.

2. Обращает внимание структура образца состава 95,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,4%  $\text{MgO}$  – 4%  $\text{TiO}_2$ , представленная крупными зёрнами (~100 мкм). Рост зёрен при спекании керамики данного состава обусловлен добавкой 4%  $\text{TiO}_2$ , которая резко интенсифицирует рекристаллизационные процессы.

3. Добавление 5 % по массе  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  реализует механизм жидкофазного спекания керамики, что приводит к повышению ее плотности и прочности до 480 МПа (табличное значение прочности при изгибе высокоплотной корундовой керамики не превышает 400 МПа). Данный состав соответствует муллито-корундовой керамике.

#### Список литературы

1. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
2. Briegleb F., Geuther A. – *Libigs Ann.*, 1962, 123, 238.
3. Mellor I.W. A Comprehensive treatise on inorganic and theretical chemistry, 1928. – P.111
4. Андреева Т.В. и др. / Теплофизика высоких температур. – 1964. – С. 308.
5. Химия и физика нитридов / Под ред. Падерно Ю.Б. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 168
6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988.
7. Механический синтез в неорганической химии / Под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991.

### ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ $\text{ZrO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ЕЕ ОСНОВЕ

*ЛИ ЧАН<sup>1</sup>, Е.С.ДЕДОВА<sup>1,2</sup>*

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Дедова Е.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СОРАН  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055  
E-mail: lee106377@gmail.com

#### Введение

Вольфрамат циркония является уникальным материалом, обладающий отрицательным значением коэффициента теплового расширения (КТР) от -273 до 770 °С ( $\alpha = -9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Основное применение данный материал находит в технологии получения композиционных материалов с заданным КТР. Известно, что конечные свойства композиционных материалов в значительной мере определяются структурой и свойствами исходных порошков. Одним из способов активации порошковых систем является механическая обработка. На сегодняшний день недостаточно данных о влиянии механической обработки на порошки с добавлением вольфрамата циркония и формировании свойств композитов. Целью работы являлось определение влияния механической обработки порошковой смеси  $\text{ZrO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  на свойства керамики на ее основе.

### Материалы и методики

В качестве исходных компонентов использовались:

- смесь порошков оксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия, и оксида алюминия ( $ZrO_2(3 \text{ мол } \% Y_2O_3) - Al_2O_3$ ) (Tosoh, Япония);
- вольфрамат циркония, полученный гидротермальным синтезом;

Порошки перемешивались в планетарной мельнице АГО 2. Порошки засыпались в стальные барабаны с керамическими вкладышами. В качестве мелющих тел использовались сферические корундовые шары с диаметром 8 мм с соотношением к порошку 5:1. Время перемешивания варьировалось и составило 1, 5, 10 минут.

Керамические композиты  $ZrO_2 - Al_2O_3 - ZrW_2O_8$  были получены путем прессования порошковой смеси с последующим свободным спеканием при температурах 1200, 1300, 1400 и 1500 °С в течение 1 часа.

### Механическая обработка порошка и свойства керамики $ZrO_2 - Al_2O_3 - ZrW_2O_8$

На рисунке 1(а) приведено изображение порошковой смеси после механической обработки в течение 5 минут. В ходе обработки наблюдалось изменение размеров частиц порошка. После механической обработки размер гранул уменьшился с 80 мкм до 10 мкм. Наименьший размер агломератов достигался после 1 минуты перемешивания и составил 7.3 мкм, рисунок 1(б). Наименьший размер частиц  $ZrW_2O_8$  составил 4 мкм после обработки в течение 5 минут. Наибольшее значение удельной поверхности порошка достигалось после 5 минут обработки, рисунок 1(в).

Для определения влияния механической обработки на структуру керамики были получены композиционные материалы. Согласно рентгенофазовому анализу, композиты, полученные из порошка после 1 минуты обработки, состоят из моноклинной фазы диоксида циркония,  $\alpha$  – оксида алюминия и алюмовольфрамовой шпинели, рисунок 2 (а). В композите, полученном из порошка после 10 минут обработки, наряду с данными фазами были пики шпинели  $AlWO_3$ . Таким образом, можно предположить, что увеличение времени механической обработки порошка приводит к изменению фазового состава композитов.

Увеличение температуры спекания композитов приводит к изменению их фазового состава, рисунок 2 (б). Керамика, спеченная при 1200 °С, состоит из моноклинной фазы  $ZrO_2$ ,  $\alpha - Al_2O_3$  и шпинели  $Al_2(WO_4)_3$ . С ростом температуры наблюдалось уменьшение интенсивности пиков шпинели с полным исчезновением выше 1400 °С, появление и рост пиков оксида вольфрама. Согласно литературе, что алюмовольфрамовая шпинель  $Al_2(WO_4)_3$  обладает отрицательным значением КТР и имеет ограниченную область стабильности под действием температуры.

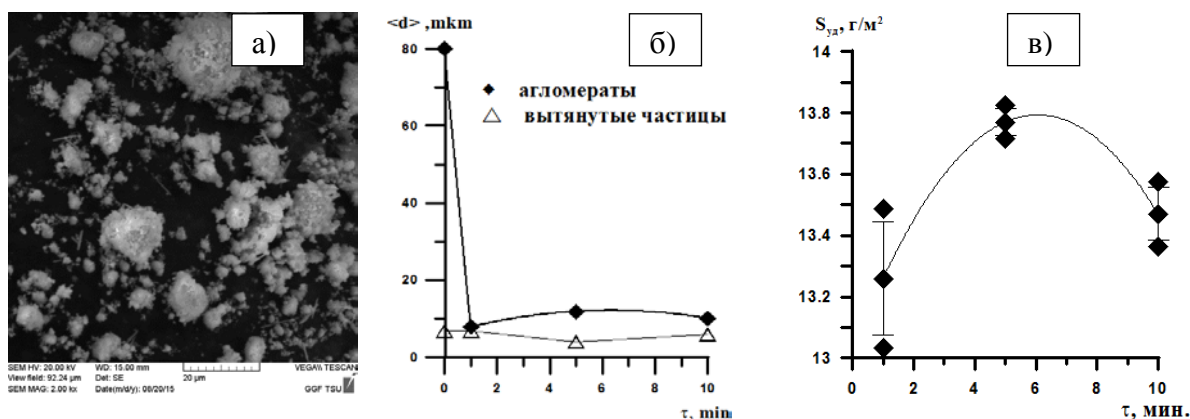


Рисунок 1 -Изображение порошка  $ZrO_2 - Al_2O_3 - ZrW_2O_8$  после 5 минут обработки и зависимость изменения б) размера агломератов и продолговатых частиц, в) изменения удельной поверхности порошков от времени механической обработки

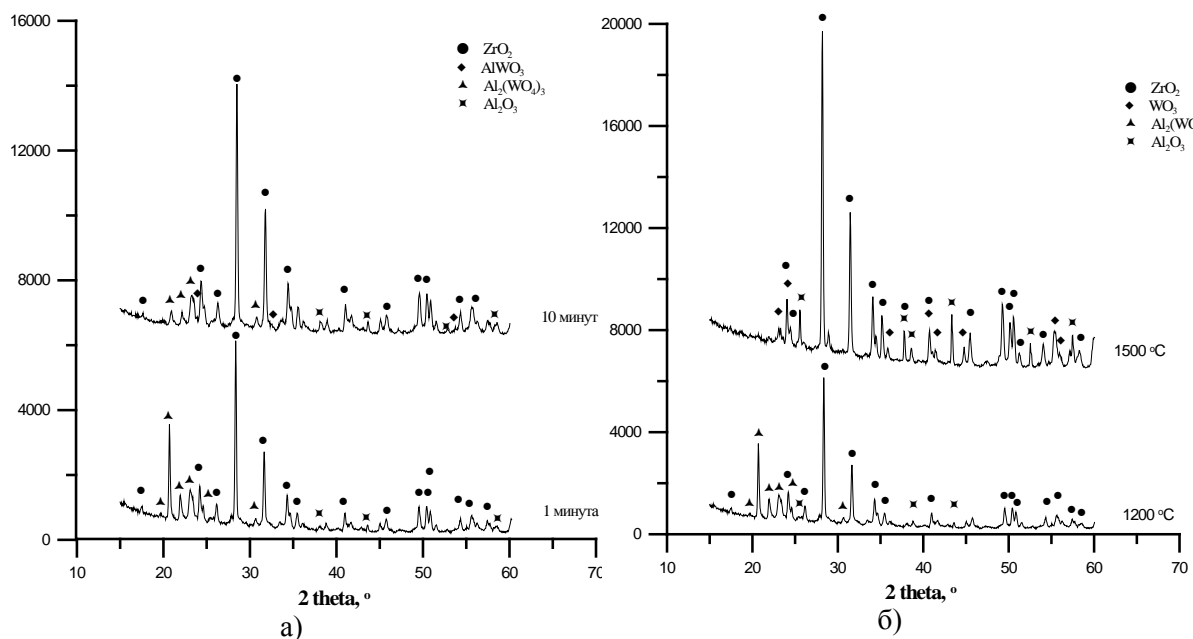


Рисунок 2 –Рентгенограммы композиционных материалов  $ZrO_2$ –  $ZrW_2O_8$  а) полученных из порошковых смесей с различной продолжительностью механической обработки б) спеченных при различных температурах

### Заключение

В ходе выполнения работы установлено влияние механической обработки на структуру и свойства порошковых систем  $ZrO_2$  – $ZrW_2O_8$  и керамики на ее основе.

Установлено, что морфология порошка  $ZrO_2$  –  $Al_2O_3$  представлена сферическими гранулами со средним размером 80 мкм. Порошок  $ZrW_2O_8$  состоит из сросшихся и вытянутых продолговатые частицы с собственной блочной структурой.

Наименьший размер гранул достигался после 1 минуты обработки был равен 7,3 мкм; частиц  $ZrW_2O_8$  - после 5 минут обработки и составлял 4 мкм. Дальнейшая обработка привела к частичной агломерации порошков.

Установлено влияние времени обработки порошков на фазовый состав керамики: увеличение продолжительности механической обработки и температуры спекания способствует разложению шпинели:  $Al_2(WO_4)_3 \rightarrow Al_xW_yO_z + WO_{3-x} \rightarrow Al_2O_3 + WO_{3-x}$

Согласно проведенным исследованиям, время механической обработки порошковой системы  $ZrO_2$ – $ZrW_2O_8$  не должно превышать 5 минут.

## СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

А.А. ЛИСИЦА<sup>1</sup>, С.В.МАТРЕНИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

E-mail: [sigal1artem@mail.ru](mailto:sigal1artem@mail.ru)

Оксинитридная керамика на основе оксидов алюминия и кремния обладает высокими прочностными характеристиками, возможна её эксплуатация при высоких температурах, устойчива к агрессивным средам. Керамику можно использовать в напылении покрытий, вводить как добавки к другим материалам, что расширяет спектр её

применения. Применение керамики зависит от свойств, таких как высокая твердость и прочность, износостойкость, диэлектрические свойства и проводимость, химическая стойкость [1, 2]. Эффективным способом активирования спекания является механическая обработка порошков в энергонапряженных планетарных мельницах. Также возможно активирование спекания путем введения в исходную шихту различных добавок [3].

Целью работы является исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксида алюминия, оксида кремния, диоксида циркония, нитрида бора, нитрида алюминия, полученной прессованием и спеканием наноструктурных порошков.

Использовали промышленные нанокристаллические оксидные порошки (НП) составов 95%  $ZrO_2$  - 5%  $Y_2O_3$ , 80%  $Al_2O_3$  - 19%  $ZrO_2$  - 1%  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  -  $ZrO_2$  -  $Y_2O_3$ , полученные в условиях плазмохимического синтеза. Кроме плазмохимических нанопорошков в работе использовали субмикронный порошок оксида алюминия марки ЦМ - 332, содержащий 1 масс. %  $MgO$ , порошок  $AlN$  (ИСМАН, г. Черноголовка), порошок  $BN$ .

Для получения порошка оксинитрида алюминия использовали электровзрывной НП  $Al$ , полученный с использованием полупромышленной установки ЭВП в Томском политехническом университете.

Порошки обрабатывали в планетарной мельнице «Активатор 2SL, прессовки формовали методом одноосного прессования с помощью гидравлического пресса. Спекание проводили в высокотемпературной печи сопротивления и в установке SPS-515S «Sumitomo» для искрового плазменного спекания (ИПС). Прибор Nano Indenter G 200 использовали для определения модуля нормальной упругости и нанотвердости.

Результаты спекания в атмосфере воздуха показали, что образцы, содержащие нитридную фазу, не спеклись. Это можно объяснить окислением нитридов и образованием легкоплавких эвтектик. Наибольшую плотность имел образец заэвтектического состава композиции 80% $Al_2O_3$  - 19% $ZrO_2$  - 1% $Y_2O_3$ . Композиция 50% $Al_2O_3$  - 50% $AlN$  спекается только в инертной атмосфере. Методом ИПС получен образец данного состава с относительной плотностью 84,8%.

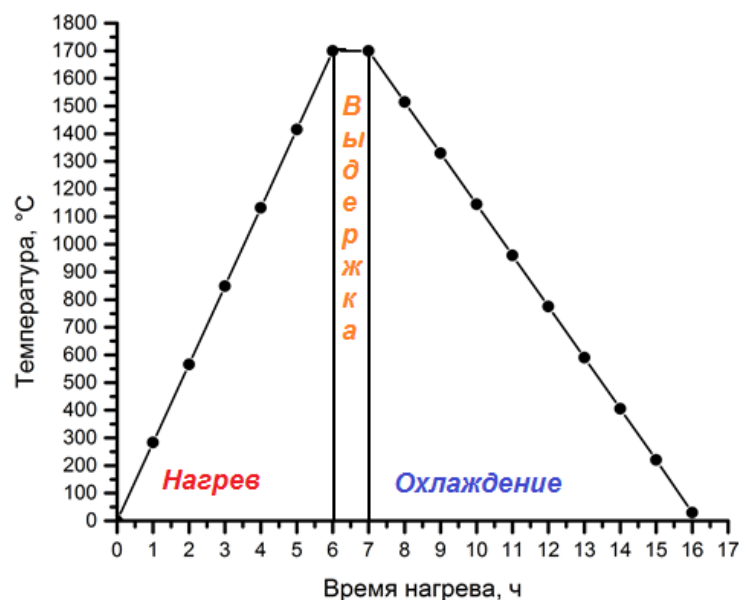


Рисунок 1 – График нагрева в высокотемпературной печи сопротивления

Результаты наноиндентирования показали, что наибольшими значениями модуля нормальной упругости и нанотвердости обладает композиция состава 50% $Al_2O_3$  - 50% $AlN$ :  $E_{IT} = 290663$  МПа,  $H_{IT} = 20269$  Мпа. Оксинитридную керамику данного состава можно



рекомендовать, как материал для изготовления высокопрочных керамических изделий, эксплуатируемых в условиях высоких температур.

Таблица 1 – Результаты наноиндентирования спеченных образцов керамики

№	Состав смеси	$E_{IT}$ , МПа	$H_{IT}$ , МПа
1	95% $ZrO_2$ – 5% $Y_2O_3$	268738	19802
2	80% $Al_2O_3$ – 19% $ZrO_2$ – 1% $Y_2O_3$	226890	13708
3	50% $Al_2O_3$ – 50% $AlN$	290663	20269
8	90% $Al_2O_3$ – 10% $BN$	91668	1652

#### Список литературы

1. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
2. Шевченко, А.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / А.В. Шевченко, А.К. Рубан, Е.В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. №9. С. 2-8.
3. Гаршин, А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев и др. – М.: ООО Изд-во «Научтехлитиздат», 2003. 384 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИСХОДНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО Fe-Ti СПЛАВА

ЛУ СЮАНЬ

Институт социально-гуманитарных технологий

E-mail: [syuan1@tpu.ru](mailto:syuan1@tpu.ru)

#### Введение

Свойства спеченного материала в значительной степени определяются качеством исходного сырья, т.е. порошковых смесей. Применяя дополнительные обработки исходных порошковых смесей, можно существенно влиять на свойства спеченных материалов, а также на последующие технологические процессы. Очень часто для увеличения реакционной способности используют механическую активацию порошков. В процессе механической активации многокомпонентных систем могут происходить фазовые превращения, возможно протекание механохимических реакций, а спекание активированных порошковых смесей может происходить при температурах на десятки и даже сотни градусов ниже, чем не активированных порошков.

#### Материалы и методики

Порошок железа марки ВМ и порошок марки ПТОМ и сажа. Они смешивались в смесителе С2.0 в течение 24 часа по химическому составу: Fe:Ti=95%:5% и Fe:Ti:C=94%:5%:1%. Потом активация порошков проводили в Активаторе 2SL в течение 0, 1, 5, 10 и 20 мин.

#### Результаты исследования

1. По результатам измерений построили график зависимости плотности образцов после прессования («зеленых»), представленный на рисунке 1.

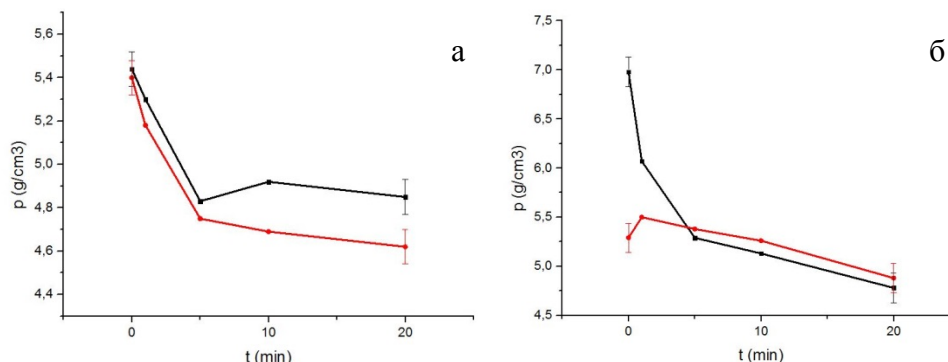


Рисунок 1 – График зависимости плотности образца от времени активации: до спекания (а) и после спекания (б)

Плотность спеченных образцов обоих составов уменьшается с увеличением времени активации исходных порошковых смесей и изменяется в пределах от 6,98 до 4,78 г/см<sup>3</sup> для образцов без содержания углерода и от 5,29 до 4,88 г/см<sup>3</sup> для образцов с содержанием 1% углерода в составе исходной шихты.

2. Микротвердости измерили спеченных образцов на приборе ПМТ – 3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 50г. Микротвердость спеченных образцов увеличивается в 1,5-1.7 раза с увеличением времени активации. Для образцов без содержания углерода микротвердость изменяется в пределах от 874 до 1483 МПа, а для образцов с содержанием 1% углерода от 629 до 985 МПа.

По результатам измерений видно, что микротвердость образцов, спеченных из обоих типов смесей с предварительной механической активацией исходной порошковой смеси выше, по сравнению с образцами, которые спекались из порошковой смеси без обработки. Скорее всего, данный результат обусловлен тем, что в процессе механической активации, частицы порошка приобретают высокую твердость за счет деформационного наклепа и микротвердость спеченного материала увеличивается.

3. Поверхность спеченных образцов исследовали на оптическом микроскопе ЛабоМет-И, рисунок 2.

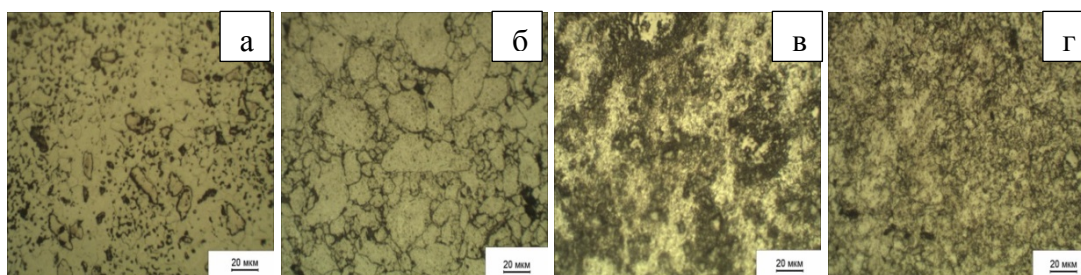


Рисунок 2 – Микроструктура спеченных сплавов:

а – без содержания углерода и без активации; б – без содержания углерода и активация в течение 20 минут; в – с содержанием углерода 1% и без активации; г – с содержанием углерода 1% и активация в течение 20 минут

Показано, что спеченные образцы без содержания углерода имеют ферритную структуру с включениями титановых частиц. Структура спеченных образцов после механической активации исходной шихты грубая с хорошо видимыми крупными частицами и четкими границами. Спеченные образцы с содержанием 1% углерода имеют хорошо различимую перлитно-цементитную структуру. Образцы, спеченные из порошковой смеси после механической активации имеют более равномерную структуру.

### **Заключение**

1. Средний размер частиц увеличивается с 1 до 5 мкм, а диапазон размеров частиц увеличивается с 1-6 до 1-30 мкм.

2. Насыпная плотность обоих типов порошковых смесей увеличивается с увеличением времени активации и изменяется в пределах от 2,42 до 3,18 г/см<sup>3</sup> для порошковой смеси без углерода и от 2,3 до 2,87 г/см<sup>3</sup> для порошковой смеси с добавкой 1% углерода.

3. Микротвердость спеченных образцов увеличивается в 1,5-1,7 раза с увеличением времени активации.

4. Спеченные образцы без содержания углерода имеют ферритную структуру с включениями титановых частиц. Спеченные образцы с содержанием 1% углерода имеют хорошо различимую перлитно-цементитную структуру.

Таким образом, по результатам проведенных исследований не удалось выявить положительного влияния механической активации исходной порошковой смеси на свойства спеченных образцов композиции Fe-Ti. Это связано с пластичностью основного компонента – железного порошка, что в процессе механической активации приводит к слипанию частиц порошка и образованию крупных конгломератов из слипшихся частиц. Для предотвращения прилипания частиц во время механической активации необходимо применять дополнительные меры – например, вводить специальные добавки, предотвращающие прилипание частиц друг к другу.

### **Список литературы**

1. Технология конструкционных материалов: учебник/ О.С. Комаров, В.Н. Ковалевский, А.С. Чаус и др.; под общей редакцией О.С. Комарова. - Мн.: Новое знание, 2005. - 560 с.
2. Технология металлов. Кнорозов Б.В., Усова Л.Ф., Третьяков А.В., Арутюнова И.А., Шабашов С.П., Ефремов В.К., «Металлургия», 1974. 648 с.

### **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА СИЛУМИНОВЫХ СПЛАВАХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ В КАМЕРАХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ ДВС**

П.В. ЛИТВИНОВ<sup>1,2</sup>, В.А. БОРИСОВ<sup>3,4</sup>, С.С. СИГАЕВА<sup>3</sup>, Е.А. АНОШКИНА<sup>3</sup>, В.А. МУХИН<sup>5</sup>,  
В.Л. ТЕМЕРЕВ<sup>3</sup>, Д.А. ШЛЯПИН<sup>3</sup>, А.Л. ИВАНОВ<sup>2</sup>, В.Р. ВЕДРУЧЕНКО<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный университет путей сообщения

<sup>2</sup>Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ)

<sup>3</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

<sup>4</sup>Омский государственный технический университет

<sup>5</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

E-mail: [p\\_vasilich55@mail.ru](mailto:p_vasilich55@mail.ru)

Требования к чистоте выхлопных газов (ВГ) двигателей внутреннего сгорания (ДВС) ужесточаются не реже, чем раз в пять лет [1]. Основными компонентами выхлопных газов являются оксид углерода (СО), оксид азота (NOx) и продукты неполного окисления углеводородов (СН). Наиболее опасным компонентом, является окись углерода т.к. связывает гемоглобин крови, блокирующий перенос кислорода к тканям и органам. СО образуется в процессе сгорания углеводородов в недостатке кислорода, а именно такие условия поддерживаются в ДВС. В настоящее время для очистки ВГ применяют каталитические нейтрализаторы [2], однако, они не являются надёжными при низких

температурах и в период холодного запуска ДВС. Перспективным может быть использование каталитических покрытий деталей камеры сгорания ДВС. В работе [3] было показано, что наибольшей конверсии СО можно достичь при использовании каталитических палладиевых покрытий на силуминовых сплавах. В работе [4] показано, что при использовании каталитических покрытий может быть достигнута экономия топлива от 2 до 9 % масс. Использование благородных металлов повышает стоимость ДВС. Поэтому, целью работы был поиск каталитических покрытий на силумине, не содержащих благородные металлы.

В работе использовались образцы, изготовленные из поршня автомобиля ВАЗ-2108, которые изготавливаются из силумина марки АК12М2. Дополнительно был проведён анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии, подтвердивший, что состав сплава соответствует силумину марки АК12М2 по ГОСТ 1583-93.

Катализаторы готовили следующим образом: образцы силумина подвергали плазменно-электролитической оксидации (ПЭО), а затем активировали предшественниками активных компонентов, сушили и прокачивали при 500 °С в течение 3 часов. ПЭО проводили при плотности постоянного тока, равного 1.1-1.7 А/дм<sup>2</sup> в растворах различных электролитов. Электролит РВВ содержал 10,8 г/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 6,9 г/л Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 1,8 г/л Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, а полученный на его основе РВВФ содержал также 3 г/л NH<sub>4</sub>F. Электролит КВВАИ содержал 4 г/л КОН, 40 г/л Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 3 г/л NH<sub>4</sub>F и 3 г/л AlF<sub>3</sub>. Электролит КСИАИ содержал 3 г/л КОН, 30 г/л Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 1,5 г/л AlF<sub>3</sub>. Фториды были добавлены в электролиты для подтравливания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности силумина, чтобы развить поверхность носителя за счёт роста покрытия вглубь образца и пассивировать медь. Наибольший привес получали при использовании электролита КСИАИ и КВВАИ за счёт осаждения SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из состава электролита. Электролиты РВВ и РВВФ давали меньший привес, т.к. образование покрытия происходит в основном из силумина, а не из раствора электролита.

Нанесение активных компонентов осуществляли пропиткой подготовленных носителей растворами предшественников. В качестве предшественников использовали: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> и Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, т.к. образующиеся при их разложении дисперсные оксиды активны в окислении СН и СО. Активности полученных катализаторов в реакции окисления СО исследовали в проточном реакторе при времени контакта ~ 0,4 с в исходной газовой смеси состава: 1% СО + 99% воздуха. Концентрацию СО до и после реакции определяли хроматографически.

Результаты исследования интересны тем, что позволяют выбрать наиболее оптимальный способ получения каталитических покрытий на поршнях ДВС. Образцы не обработанные и после ПЭО обработки, активированные раствором солей Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O и Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O показали, что на необработанном образце степень превращения СО при 500 °С составляет 20,5 %, на образце обработанном в электролите РВВФ – 23,2 %, а на образце обработанном в электролите КСИАИ – 68,1 %. Данные результаты объясняются тем, что в электролите КСИАИ получается наиболее пористое и массивное покрытие, вследствие чего активный компонент работает лучше. Образцы активированные только раствором Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O показали худшие результаты. Так, на образце обработанном в электролите РВВ степень превращения СО при 500 °С составляет 19,6 %, а на образце обработанном в электролите КСИАИ – 38,4 %. Наилучшие результаты показали образцы активированные раствором солей Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Так, на образце обработанном в электролите КСИАИ в течение 40 минут степень превращения СО при 500 °С составляет 71,2 %, на образце обработанном в электролите КВВАИ – 83,8 %, а на образце обработанном в электролите КСИАИ в течение 10 минут – 87,8 %. Так как было выявлено влияние времени ПЭО обработки на активность каталитических покрытий – было решено провести полный факторный эксперимент (ПФЭ) 2<sup>3</sup>.

Варьировали три фактора: время ПЭО обработки (X<sub>1</sub>), объем пропиточного раствора (X<sub>2</sub>) и мольное соотношение Си:Се в пропиточном растворе (X<sub>3</sub>). Факторы варьировали на 2

уровнях: -1 и +1. Время ПЭО обработки ( $X_1$ ) задавали: 20 и 40 минут. Объем пропиточного раствора ( $X_2$ ) задавали: 1 и 2 мл. Соотношение Cu:Ce в пропиточном растворе ( $X_3$ ) задавали: 1:1,5 и 1,5:1. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты, полученные по методике ПФЭ  $2^3$

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Степень конверсии CO, % (Y)
1	+	+	+	77,8
2	-	+	+	65,0
3	+	-	+	46,0
4	-	-	+	65,3
5	+	+	-	73,1
6	-	+	-	82,2
7	+	-	-	47,6
8	-	-	-	35,6

Математическая модель была рассчитана в программе Microsoft Office Excel 2003. Полная модель первого порядка, включающая все эффекты взаимодействия:

$$Y_f = 61,3 - 0,7X_1 + 13,2X_2 + 1,71X_3 + 1,63X_1X_2 - 1,42X_1X_3 - 4,83X_2X_3 + 6,93X_1X_2X_3$$

Расчетные и экспериментальные данные имеют хорошую корреляцию, незначимый коэффициент  $b_1$ . Упрощенная модель имеет вид:

$$Y_e = 61,3 + 13,2X_2 + 1,71X_3 + 1,63X_1X_2 - 1,42X_1X_3 - 4,83X_2X_3 + 6,93X_1X_2X_3$$

здесь  $Y_f$  - это репрезентативная полная (full) модель второго порядка, а  $Y_e$  это представительная (established) модель второго порядка. Видно, что наиболее влияющим фактором оказался объем пропиточного раствора. Его эффект в 8 раз больше чем эффект мольного соотношения Cu:Ce. Однако, эффекты взаимодействия очень важны, причём их влияние не однозначно. Из этого можно заключить, что самое важное это количество катализатора, а также из уравнения видно, что первый и третий факторы влияют, только в совокупности со вторым.

На основании полученных результатов можно сделать заключение. Модифицированные каталитически активными компонентами исходные и обработанные методом ПЭО образцы проявляют заметную активность. В случае если ПЭО покрытие не пористое, например PWBF – каталитическая активность на нем меньше, чем у более пористого и массивного, например KSiAl – даже если они модифицированы одним и тем же активным компонентом. Согласно ПФЭ  $2^3$  можно сделать вывод, что наибольший эффект оказывает количество активного компонента, в то время как остальные факторы влияют только в совокупности с ним.

#### Список литературы

1. Ведрученко В. Р. Анализ требований к нормативам выбросов вредных веществ / В. Р. Ведрученко, П. В. Литвинов / Архитектура, строительство, транспорт [Электронный ресурс] : материалы Международной научно-практической конференции. – Омск : СибАДИ, 2015. - С. 970-976. (дата обращения 7.05.2016)
2. Heck R.M., Farrauto R.J. Catalytic air pollution control: commercial technology. 2nd ed. NY.: John Wiley & Sons. Inc., 2002.
3. Osipov A.R., Borisov V.A., Suprunov G.I., Mukhin V.A., Ivanov A.L., Sigaeva S.S., Anoshkina E.A., Temerev V.L., Hohlov A.A., Tsyrl'nikov P.G., Catalytic coatings for improving the environmental safety of internal combustion engines // Procedia Engineering, 2016, V. 152, pp. 59 – 66.
4. Parlak A., Yaşar H. & Şahin B. (2003), Performance And Exhaust Emission Characteristics Of A Lower Compression Ratio LHR Diesel Engine, Energy Conversion and Management, 44, 163-175.



## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe/CdS

В.И. ОЛЕШКО<sup>1</sup>, С.С. ВИЛЬЧИНСКАЯ<sup>1</sup>, Н.С. ЕРЕМИНА<sup>2</sup>, М.Ф. ПРОДАНОВ<sup>3</sup>, В.В. ВАЩЕНКО<sup>3</sup>,  
А.А. МАДИХАН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский «Томский политехнический университет»,

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

<sup>3</sup>Институт монокристаллов, Украина

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

В работе получены наноконкомпозиты на основе квантовых стержней CdSe/CdS, помещенных в матрицы различных полимеров (полистирола, полидиметилсилоксана и полиметилметакрилата). Методом импульсной спектроскопии изучены спектрально-кинетические характеристики полученных наноконкомпозитов.

Для получения новых функциональных материалов перспективным является переход к наногибридным композитам, состоящим из полимерных органических соединений и полупроводниковых нанокристаллов - квантовых стержней. В литературе обсуждается возможность создания лазерных сред на основе полупроводниковых нанокристаллов, панелей плоских экранов, светодиодов, солнечных батарей [1]. Однако, существует сложность получения стабильных наноконкомпозитных материалов с равномерным распределением квантовых стержней в объеме полимерной матрицы.

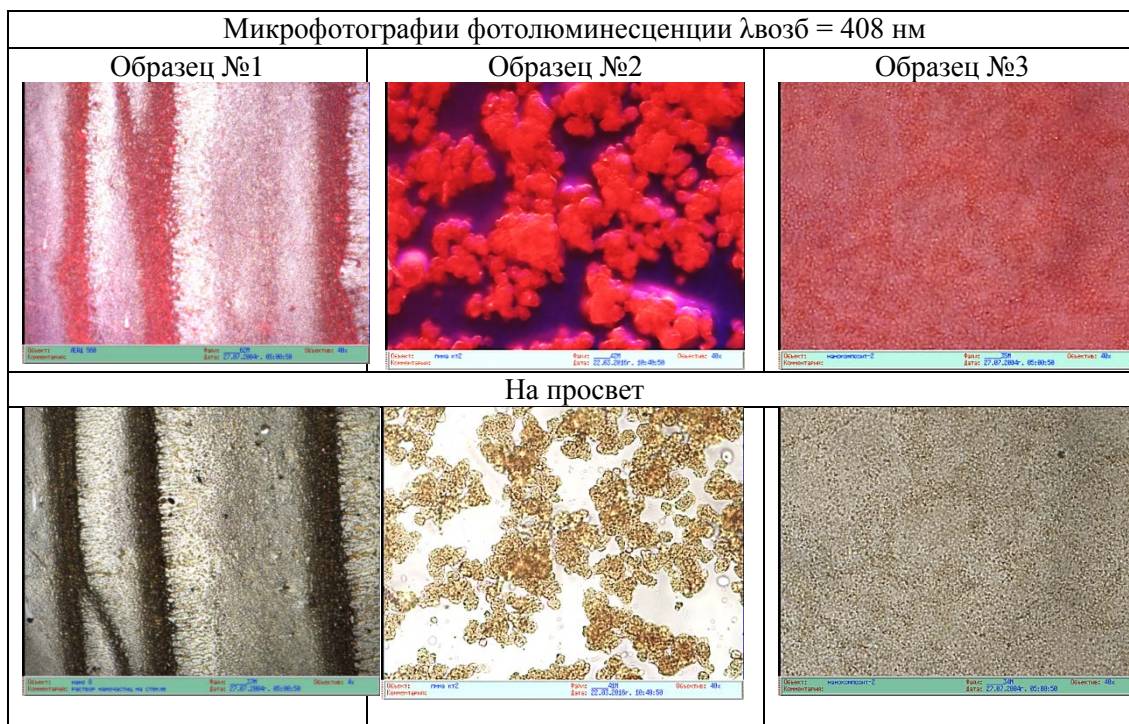


Рисунок 1 - Микрофотографии исследуемых образцов полимерных наноконкомпозитов с квантовыми точками CdSe/CdS (размер кадра 263 x 196 мкм)

В работе получены наноконкомпозиты на основе квантовых стержней CdSe/CdS (диаметр 2.5-4 нм, длина 40-60 нм, покрытые неполярной органической оболочкой из гексадецил фосфоновой кислоты), помещенных в матрицы различных полимеров (полистирола, полидиметилсилоксана ПДМС и полиметилметакрилата ПММА). Спектрально-кинетические характеристики полученных наноконкомпозитов исследовались методом импульсной спектроскопии [2]. Данный метод позволял регистрировать кинетики

ИФЛ образцов с временным разрешением  $\sim 10$  нс с помощью монохроматора МДР-23 (обратная линейная дисперсия 1,3 нм/мм), ФЭУ-84 и осциллографа TDS 2014. Регистрация спектров свечения «синий СИД – композит» осуществлялась высокочувствительным оптоволоконным спектрометром Ava Spec 2048, работающем в спектральном диапазоне 200 – 1000 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм. Микрофотографии были получены с помощью цифрового микровизора проходящего света «Микровизор – 103» с дополнительной подсветкой полупроводниковым лазером  $\lambda_{\text{возб}} = 408$  нм.

На рис. 1 приведены фотолюминесцентные микрофотографии исследуемых образцов при  $\lambda_{\text{возб}} = 408$  нм. Как видно из микрофотографий, при помещении квантовых точек (КТ) в полистирол (образец №1) происходит агрегация квантовых точек с образованием организованных структур (кольца Лизеганга). При помещении КТ в ПММА (образец №2), квантовые точки также сильно агрегированы. Наиболее равномерное распределение КТ по объёму полимерной матрицы наблюдается при помещении КТ в ПДМС (образец №3).

При воздействии азотного лазера наносекундной длительности исследуемые образцы интенсивно люминесцируют. На рис.2 приведены в качестве примера спектры фотолюминесценции (ФЛ), измеренные в момент импульса возбуждения и через 20 нс (а) и кинетики затухания ФЛ нанокompозита, изготовленного на основе полистирола с квантовыми стержнями CdSe/CdS. как видно из рисунка, при смещении в длинноволновую область кинетика удлиняется, так при  $\lambda = 605$  нм характеристическое время затухания ФЛ  $\tau = 17$  нс, при  $\lambda = 670$  нм  $\tau = 24$  нс.

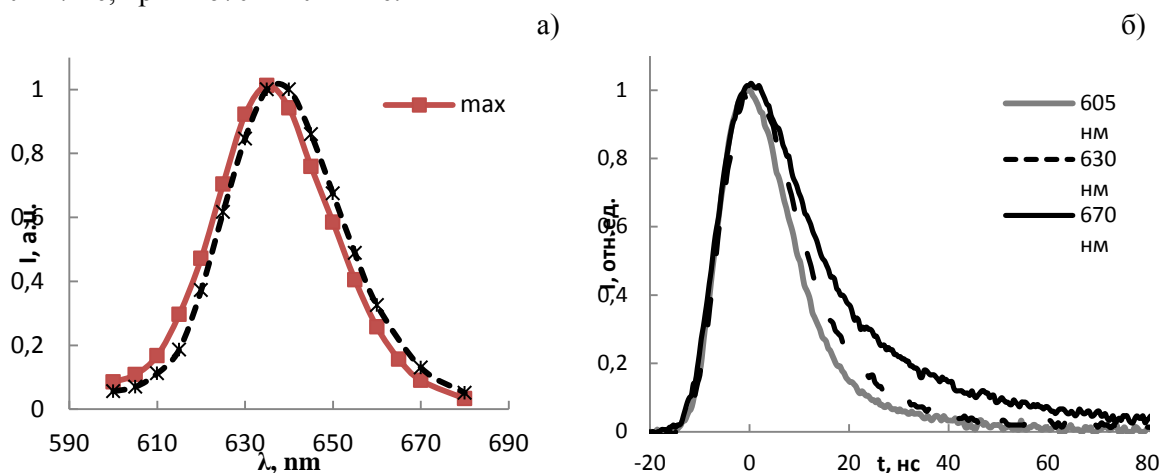


Рисунок 2 – Спектры (а) и кинетики затухания (б) ФЛ нанокompозита на основе полистирола с квантовыми стержнями CdSe/CdS

Анализ спектрально-кинетических характеристик ФЛ полученных нанокompозитов показал, что вид полимера влияет на однородность распределения квантовых стержней, положение максимума и кинетику затухания ФЛ. Установлено, что более однородное распределение квантовых стержней CdSe/CdS наблюдается в полидиметилсилоксане, что, вероятно, связано с наиболее близкой по природе, алкильной органической оболочкой наностержней.

#### Список литературы

1. Osada N, Oshima T, Kuwahara S, Toyoda T et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V.16 – P.5774-5778.
2. Oleshko V. I., Vil'chinskaya S. S. The 7th International Forum on Strategic Technology: Proceedings of IFOST. – 2012. – P. 304–307.



## ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ СЦЕПЛЕНИЯ

*П.А. МАЛОФЕЕВА, Ю.Л. ШАНЕНКОВА, И.И. ШАНЕНКОВ*

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

E-mail: kosyulka98@mail.ru

Карбид титана, как и другие карбиды переходных металлов, полезен, так как он обладает рядом уникальных свойств, таких как сверхтвердость, высокая термостойкость, высокий модуль упругости, устойчивость к воздействию кислот и щелочей, хорошая электропроводность, а также карбид титана имеет низкий коэффициент трения, высокую температуру плавления ( $3067^{\circ}\text{C}$ ), термическую и химическую стабильность. Благодаря своим свойствам, TiC широко применяется как покрытие на металлических режущих инструментах, электрических контактах, электрохимических датчиках и биомедицинских материалах. Также покрытие на основе TiC используются в аэрокосмической промышленности [1] и для защиты внутренних стенок термоядерных реакторов [2]. Однако, одна из основных проблем - плохое сцепление покрытия TiC с металлическими подложками. В работе предлагается новый уникальный метод нанесения карбидотитанового покрытия при помощи системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ).

Предлагаемый метод основан на использовании сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с титановыми электродами для отложения покрытия TiC на медной подложке [3]. Камера-реактор была заполнена атмосферой аргона, в ней на расстоянии 60 мм от ускорительного канала находилась медная мишень. Порошок, содержащий в себе частицы титана и углерода, закладывался в канал формирования плазменной струи. КМПУ генерирует высокоскоростную импульсную струю электроэрозионной плазмы, которая выносится из ствола в пространство камеры-реактора и осаждается на медную подложку в виде TiC-покрытия.

На рисунке 1 представлены SEM – снимки поперечного среза полученного покрытия, снятые на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000, а также топография поверхности и элементный анализ. На рисунке 1а видно, что толщина покрытия составляет до  $\sim 30$  мкм. Видно, что полученное покрытие полностью повторяет все неровности и изгибы медной подложки. Стоит отметить, что покрытие нанеслось полностью по всей поверхности исследуемого образца, и отсутствуют места без покрытия и места прогара. Топография поверхности (рисунок 1б) показывает, что полученное покрытие имеет мелкую шероховатую структуру, что может объясняться импульсным процессом получения покрытия.

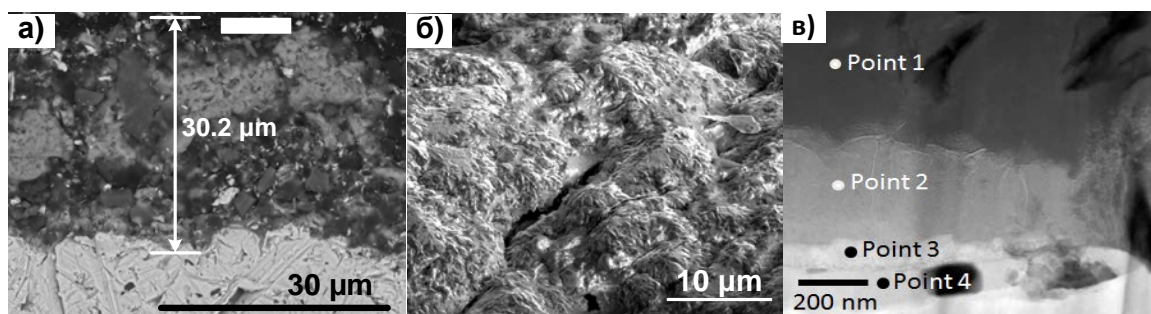


Рисунок 1 – SEM-анализ полученного покрытия а) изображения поперечного среза покрытие-подложка, б) топография TiC покрытия, в) элементный анализ поперечного среза

На рисунке 1в представлены результаты элементного анализа для поперечного среза шлифа покрытия-подложка с исследованием переходного слоя. В точке 1 элементный

анализ показал наличие следующих материалов: углерод 44%, титан 55% и медь 1%, что позволяет судить о получении покрытия на основе карбида титана. Далее передвигаясь по покрытию (точка 2 – переходный слой) увеличивается процентное содержание меди до 21%, при этом содержание углерода падает до 21%, а титан практически остается неизменным – 58%. На данном промежутке образуется покрытие на основе карбида титана, однако также происходит образование чистого титана и частицы подложки (меди) под воздействием высокой температуры перемешиваются с покрытием и остаются в нем. В точках 3 и 4 углерод полностью отсутствует, а процентное содержание меди и титана составляет соответственно 77% и 23%.

На рисунке 2 представлены результаты скетч-теста. Кривые нормальной силы давления  $F_n$ , силы трения  $F_f$ , глубина проникновения  $P_d$  и акустическая эмиссия  $A_e$  в зависимости от движения индентора представлены на рисунке 2а. Расчет величины прочности сцепления покрытия с подложкой производился по методике [4]. Согласно данным расчётам для определения адгезии были выбраны две точки, которые показали, что значение прочности сцепления для образца составило 5200 МПа, что является достаточно высоким уровнем для данных материалов. Определение твердости по Виккерсу полученного образца было измерено на нанотвердомере. Значения твердости составили 1900 HV, 850 HV и 95 HV для TiC покрытия, переходного слоя и подложки соответственно.

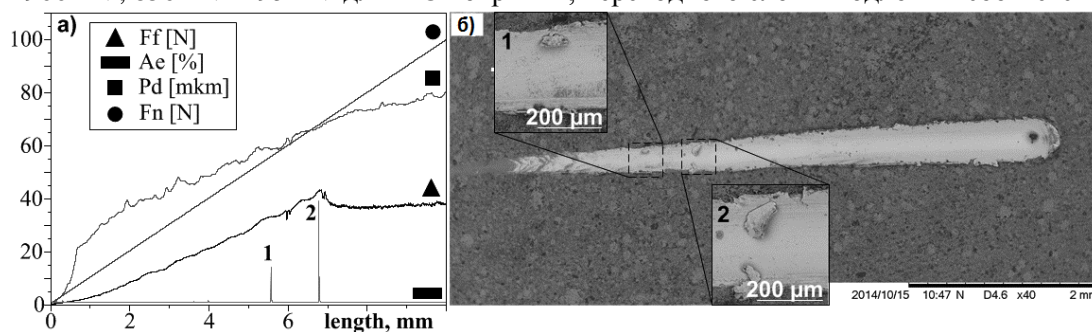


Рисунок 2 – Результаты скретч-теста а) кривые нормальной силы давления  $F_n$ , силы трения  $F_f$ , глубина проникновения  $P_d$  и акустическая эмиссия  $A_e$ , б) SEM-изображение скретч-теста

Представленные результаты ясно показывают, что покрытие TiC/Ti на медную подложку может быть получено с использованием импульсной системы на основе КМПУ с титановыми электродами. Толщина этого покрытия варьируется от 10 до 30 мкм. Что можно объяснить неоднородностью потока плазмы. Анализ EDX позволяет увидеть зоны перемешивания частиц покрытия с частицами меди. Этот процесс проникновения частиц титана в медную подложку происходит под влиянием высокой скорости потока плазмы (~3 км/с). Образующееся покрытие обладает прочностью около 5200 МПа и увеличивает твердость медной мишени до 95 HV, в то время как твердость самого покрытия составила 1900 HV.

#### Список литературы

1. Kumar A., Chan H.L., Kapat J.S. Deposition and characterization of titanium carbide coatings using laser ablation method // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – 127-129. – P. 549–552.
2. Li X., Dong Z., Westwood A., Brown A., Zhang S., Brydson R., Rand B., Preparation of a titanium carbide coating on carbon fibre using a molten salt method // *Carbon*. – 2008. – №46. – P. 305–309.
3. Sivkov A. et al. Deposition of a TiC/Ti coating with a strong substrate adhesion using a high-speed plasma jet // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – T. 291. – C. 1-6.
4. Prozorova G.V., Lotkov A.I., Meisner L.L., Neyman A.A. Adhesion strength of magnetron sputtered molybdenum and tantalum thin-films on TiNi substrate // *Proceedings of 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. – 2008. – P. 547–550.

# ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СТАЛИ 17X18N9, ФОРМИРУЕМЫЕ ПРИ ПРОКАТКЕ

*Е.В. МЕЛЬНИКОВ<sup>1</sup>, Е.Г. АСТАФУРОВА<sup>1</sup>, Г.Г. МАЙЕР<sup>1</sup>, В.А. МОСКВИНА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

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

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, микроиндентирования исследовали влияние прокатки, комбинированной с наводороживанием, на фазовый состав и микротвердость аустенитной стали 17X18N9 (Fe-17,4Cr-9,5Ni-0,95Mn-0,77Si-0,23P-0,12Mo-0,02Ti-0,21C) (в мас. %).

Образцы для испытаний в форме прямоугольных пластин вырезали из прутков промышленной выплавки, закаленных в воду от 1050 °С. Рентгеновские исследования показали, что исходная структура стали – аустенит с параметром решетки  $a=3,6 \text{ \AA}$  (таблица 1). После химической чистки (2 части  $\text{HNO}_3$  + 3 части  $\text{HC}$ ), механической шлифовки и электролитической полировки (25 гр  $\text{CrO}_3$  + 210 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) пластины имели размер  $15 \times 30 \times 1 \text{ мм}$ . Насыщение образцов водородом проводили при комнатной температуре в течение 5, 25 и 50 часов при плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$  в 1N растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с добавлением тиомочевина ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ). Пластическую деформацию осуществляли непосредственно после наводороживания методом многоходовой прокатки с обжатием на 25, 50 и 75 %. Степень обжатия  $\varepsilon=((h_1-h_0)/h_0)*100 \%$ , где  $h_0$  – исходная толщина пластинки,  $h_1$  – толщина пластинки после прокатки, при одном проходе образцов через валки прокатного стана составляла  $\approx 3-4 \%$ . Исследование фазового состава и структурных параметров стали проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Микротвёрдость образцов измеряли по методу Виккерса на приборе Duramin 5 с нагрузкой 200 г.

Таблица 1 – Влияние продолжительности наводороживания ( $\text{H}_2$ ) на значения параметров решетки ( $a$ ), размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), микродеформации кристаллической решетки ( $\Delta d/d$ ), микронапряжений II рода ( $\sigma_{II}$ ) в образцах стали 17X18N9

Обработка	$a, \text{ \AA}$	ОКР, нм	$(\Delta d/d)$	$\sigma_{II}, \text{ МПа}$
исходный	3,6081	59	$2,0 \cdot 10^{-4}$	41
$\varepsilon=25 \%$				
прокатка	3,5927	24	$0,7 \cdot 10^{-3}$	144
$\text{H}_2$ в течение 5 ч + прокатка	3,6112	25	$0,4 \cdot 10^{-3}$	82
$\text{H}_2$ в течение 25 ч + прокатка	3,5961	25	$0,4 \cdot 10^{-3}$	82
$\text{H}_2$ в течение 50 ч + прокатка	3,5971	24	$0,7 \cdot 10^{-3}$	144
$\varepsilon=50 \%$				
прокатка	3,5989	20	$1,1 \cdot 10^{-3}$	225
$\text{H}_2$ в течение 5 ч + прокатка	3,6015	18	$0,9 \cdot 10^{-3}$	185
$\text{H}_2$ в течение 25 ч + прокатка	3,6012	19	$0,8 \cdot 10^{-3}$	164
$\text{H}_2$ в течение 50 ч + прокатка	3,5931	17	$0,8 \cdot 10^{-3}$	164
$\varepsilon=75 \%$				
прокатка	3,6158	23	$2,0 \cdot 10^{-3}$	410
$\text{H}_2$ в течение 5 ч + прокатка	3,5991	28	$2,7 \cdot 10^{-3}$	554
$\text{H}_2$ в течение 25 ч + прокатка	3,6031	17	$1,0 \cdot 10^{-3}$	205
$\text{H}_2$ в течение 50 ч + прокатка	3,6091	18	$1,9 \cdot 10^{-3}$	389

Согласно данным рентгенофазового анализа, прокатка стали не приводит к протеканию фазовых превращений, на рентгенограммах наблюдали рефлексы только от  $\gamma$ -фазы. Несмотря на это образцы после прокатки становятся магнитными, то есть в них образуется небольшая доля  $\alpha'$ -мартенсита деформации. Размеры ОКР с ростом степени пластической деформации становятся меньше ( $\approx 25$  нм), а микродеформация кристаллической решетки ( $\Delta d/d$ ) возрастает на порядок по сравнению с исходным состоянием (от  $2,0 \times 10^{-4}$  до  $2,0 \times 10^{-3}$ ) (таблица 1). Это свидетельствует о деформации и фрагментации структуры, повышении внутренних напряжений, величина которых при 75 % осадки достигает  $\sigma_{II}=410$  МПа.

По данным рентгенофазового анализа электролитическое насыщение образцов водородом перед пластической деформацией также не способствует появлению заметного количества  $\alpha'$  и  $\epsilon$  мартенситных фаз – на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от  $\gamma$ -фазы. Рентгеноструктурный анализ показал, что значения параметров решетки, размеры ОКР, микродеформация кристаллической решетки уменьшаются с увеличением продолжительности насыщения стали водородом (таблица 1). Это свидетельствует о том, что атомы водорода способствуют частичной релаксации структуры, сформированной при прокатке.

Фрагментация структуры, накопление дефектов кристаллического строения и рост внутренних напряжений при пластической деформации приводят к упрочнению стали 17X18H9, что способствует росту ее микротвердости с увеличением степени деформации

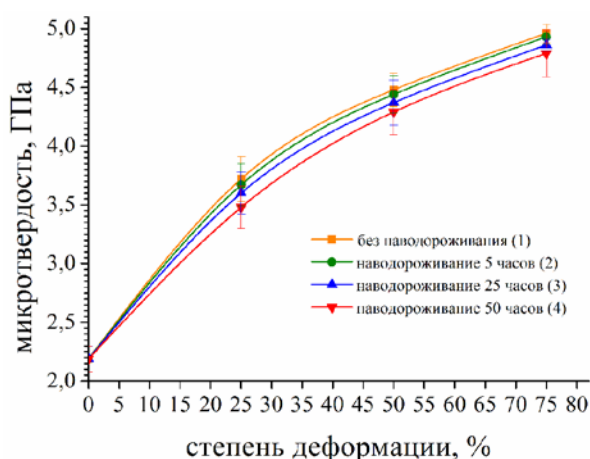


Рисунок 1 – Влияние продолжительности наводороживания на зависимость микротвердости от степени деформации стали 17X18H9

структуры с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, прокатка аустенитной стали 17X18H9, комбинированной с наводороживанием, не приводит к формированию заметного количества  $\alpha'$ -мартенсита деформации – на рентгенограммах наблюдаются отражения только от аустенита, но магнитофазовый анализ выявляет небольшое количество ферритной фазы в структуре стали после прокатки, как с водородом, так и без него. Микротвердость стали растет с увеличением степени деформации при прокатке, однако предварительное наводороживание приводит к небольшому ее снижению за счет частичной релаксации структуры, вызванной легированием атомами водорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента (СП-419.2015.1). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП научным оборудованием БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» и ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.*

(рисунок 1, кривая 1). Легирование стали водородом перед прокаткой приводит к небольшому снижению микротвердости (рисунок 1, кривая 2). Эффект усиливается с увеличением продолжительности наводороживания – наблюдается дополнительное снижение микротвердости (рисунок 1, кривые 3, 4). То есть частичная релаксация структуры, вызванная легированием водородом, способствует снижению прочностных свойств стали, сформированных при прокатке. Для понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование структуры, в частности, исследования механизмов деформации и фрагментации

**ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА**

*Н.Ю.МЕРКУЛОВА*

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Панин А.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, Россия

merculova.nataliya@gmail.com

Разработка новых технологических процессов получения функциональных градиентных материалов связана с необходимостью повышения их эксплуатационных свойств и снижения их себестоимости. Одним из перспективных методов создания функциональных градиентных материалов является спекание керамических и металлокерамических порошковых материалов электронным лучом, открывающее широкие возможности по получению изделий из порошков различного химического состава с программируемой структурой и прогнозируемыми свойствами. Особый интерес представляют многослойные слои, состоящие из оксидной керамики и керметов, и обладающие повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами. Целью данной работы является исследование возможности получения металлокерамических функционально-градиентных материалов, обладающих не только высокими прочностными свойствами, но и высокой пластичностью, путем металлизирования керамических слоев порошками тугоплавких металлов.

В качестве подложек использовали керамику  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , полученную шликерным литьем. Композиционная смесь, созданная путем смешения порошковых компонентов ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ti$  и  $Mo$ ) наносилась на подложку с последующим проплавлением под действием электронного пучка на установке типа ЭЛУ-5. Формирование слоев происходит под действием таких факторов как мощность электронного луча, длительность электронно-пучковой обработки, температура подложки, скорость нагрева и охлаждения и т.д.

Исследована возможность создания многослойной металлокерамики на основе порошков  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  с различным содержанием мелкодисперсных порошков молибдена или титана в каждом слое. Методами рентгено-фазового анализа изучены закономерности изменения в процессе электронно-лучевого воздействия структуры и фазового состава композитов. Методом оптической микроскопии установлено, что порошок титана интенсивно взаимодействует с  $ZrO_2$ , в то время как порошок молибдена группируется на поверхности композита или скапливается в его объеме преимущественно вокруг крупных пор. Показано, что в процессе послойного нанесения суспензии и ее плавления электронным лучом формируются композиты с волнистыми границами раздела, свидетельствующими о взаимном перемешивании компонентов многослойной керамики, обладающие высокой твердостью, хорошей адгезией и градиентной микроструктурой.



## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ИОННО-АЗОТИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

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

<sup>1</sup> Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, пр.

Академический, 2/4, 634055

<sup>3</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, ул. Карла

Маркса, 12, 450077

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

Ионное азотирование (ИА) – метод поверхностной обработки деталей для получения твердых и износостойких поверхностных слоев на нержавеющих сталях [1,2]. Субмикрокристаллическая (СМК) структура с высокой концентрацией деформационных дефектов способствует более интенсивной диффузии азота и позволяет дополнительно повысить функциональные свойства аустенитных сталей при ИА [3–5]. Данная работа направлена на исследование структуры и фазового состава поверхностных слоев аустенитной стали 01X17H13M3 с СМК структурой, подвергнутой низкотемпературному ИА.

Образцы стабильной аустенитной стали Fe-17Cr-13Ni-1.7Mn-2.7Mo-0.5Si-0.01C (мас.%) (01X17H13M3) после плоской прокатки при 300 К до степени осадки 80% обладали разориентированной зеренно-субзеренной структурой со средним размером элементов  $220 \pm 50$  нм и высокой плотностью дислокаций  $5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  (рис. 1). После прокатки сталь имела аустенитную структуру с параметром решетки,  $a = 3.6 \text{ \AA}$ , размеры областей когерентного рассеяния составили  $> 100$  нм, микродеформация кристаллической решетки  $\Delta d/d = 4.3 \times 10^{-3}$ . Аустенитную сталь после прокатки подвергали низкотемпературному ИА в течение 12 ч, при температуре 540°C и давлении рабочего газа  $P = 300$  Па.

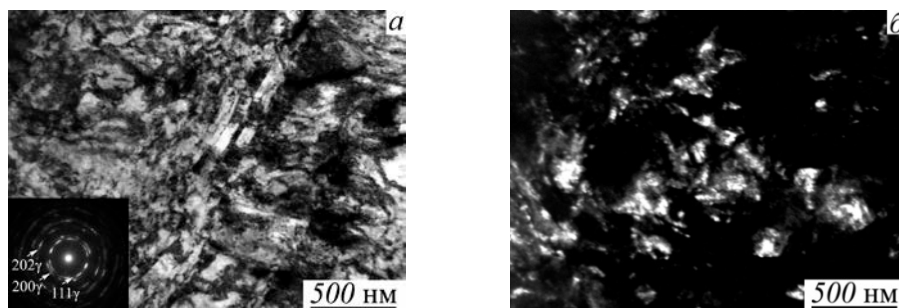


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения СМК структуры в аустенитной стали. Темнопольное изображение к (а) получено в рефлексе (111)  $\gamma$ -Fe

Анализ изображений поверхностей излома, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволяет говорить о том, что в исходном состоянии сталь разрушается вязко (рис. 2 а), а после ионного азотирования на поверхности стали с СМК структурой формируется азотированный поверхностный слой толщиной 22 – 27 мкм, который разрушается хрупко по механизму скола (рис.2 б). Азотированный слой представляет собой хрупкую «корочку» (рис. 2 б, в) с неоднородной структурой – в верхней части слоя хрупкие фасетки и квазисколы, в нижней части слоя – столбчатая структура. Между азотированным слоем и вязкой матрицей наблюдали формирование диффузионной зоны шириной  $\approx 40$  мкм, для которой характерно твердорастворное упрочнение аустенита азотом. Она также разрушается хрупко, но на поверхностях излома вблизи азотированного слоя можно наблюдать следы деформации (рис. 2 в).



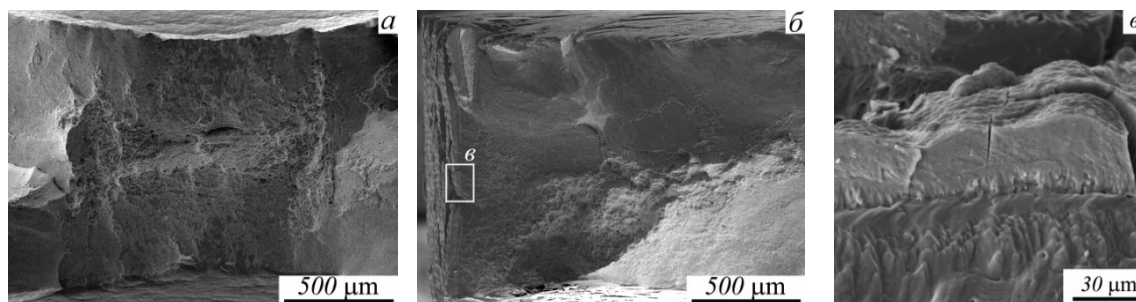


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхностей излома образцов аустенитной стали в исходном состоянии (а) и после ИА (б, в)

Рентгеноструктурный анализ и анализ микродифракционных картин, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяет говорить о том, что фазовый состав поверхностных слоев образцов после азотирования представлен аустенитом (матрица), легированным азотом аустенитом  $\gamma\text{-Fe}_N$  ( $a=3.61\text{--}3.67\text{ \AA}$ ), нитридами  $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{FeN}$ ,  $\text{Fe}_{(2,3)}\text{N}$  и небольшой долей легированного азотом феррита  $\alpha\text{-Fe}_N$  ( $a=2.86\text{--}2.89\text{ \AA}$ ).

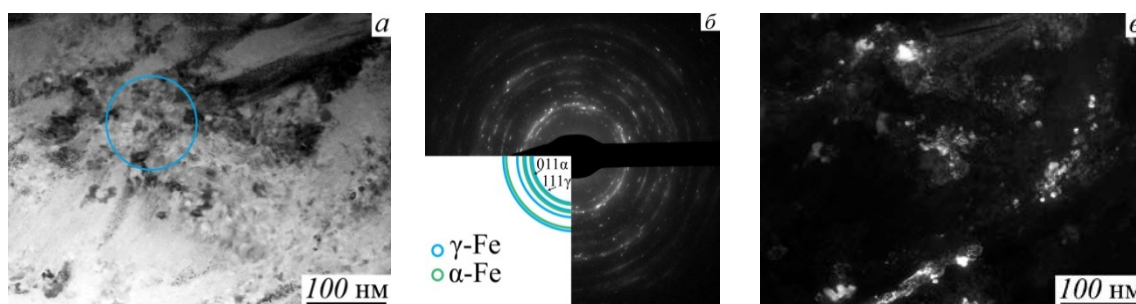


Рисунок 3 – Микроструктура азотированного слоя стали: а – светлопольное электронно-микроскопическое изображение; б – микродифракция с выделенной области на (а); в – темнопольное изображение к (а), полученное в совмещенном рефлексе нитридов и аустенита

Согласно анализу ПЭМ-изображений, полученных на разном расстоянии от поверхности образцов, азотированный слой имеет сложную структуру: на поверхности формируется тонкая пленка, состоящая из оксикарбонитридов (20 нм); ниже наблюдали подслои, толщиной  $\approx 20\text{--}25\text{ мкм}$ , состоящий из дисперсных нитридов размером 20 – 30 нм, азотированного феррита и аустенита (рис. 3). При переходе к диффузионной зоне, с увеличением расстояния от поверхности образцов, доля нитридов постепенно уменьшается, а основной фазой является легированный азотом аустенит, который содержит высокую плотность деформационных двойников. Наличие высокой плотности дефектов и границ зерен в исходной СМК структуре стали способствовали частичной ее релаксации при азотировании ( $540^\circ\text{C}$ ) с образованием двойников деформации. Микроструктура матрицы под композиционным азотированным слоем имеет морфологию, близкую к исходной зеренно-субзеренной структуре субмикронного масштаба, полученной при прокатке.

#### Список литературы

3. Sun Y., Bell T., Wear 218 (1998) 34–42.
4. Menthe E., Bulak A., Olfe J., et al., Surf. Coat. Technol. 133–134 (2000) 259–263.
5. Li Y., Wang L., Xu J., Zhang D., Surf. Coat. Technol. 206 (2012) P. 2430–2437.
6. Tong W.P., Science 299 (2003) 686–688.
7. Tong W.P., Han Z., Wang L.M., Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4957–4963.

# МИКРОСТРУКТУРА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ СБОРНЫХ МИШЕНЕЙ

*А.В. ГИРШ, Т.С. ОГНЕВА*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: [pandorra.06@mail.ru](mailto:pandorra.06@mail.ru)

В настоящее время алюминиды никеля известны как эффективные материалы для защитных покрытий металлов и сплавов, использующиеся в таких областях промышленного производства как авиа- и ракетостроение, микроэлектроника, химическая и нефтяная промышленность. Это обусловлено благоприятным сочетанием их свойств, а именно, высоким уровнем жаропрочности, стойкостью к окислению (в том числе при повышенных температурах) и стойкостью к изнашиванию в совокупности с повышенными прочностными свойствами. Отмеченные преимущества позволяют использовать интерметаллиды в качестве защитных жаростойких и износостойких покрытий.

Одним из немногих способов, позволяющих наносить тонкие интерметаллидные покрытия на подложки различной природы (металлические, керамические и полимерные) является магнетронное напыление. Достоинствами метода магнетронного напыления при получении тонких покрытий являются высокая плотность микро- или нанокристаллической структуры, полное отсутствие капельной фазы, возможность нанесения покрытий на термочувствительные материалы при низких температурах, а также высокая скорость осаждения.

Согласно литературным данным, для получения интерметаллидов методом магнетронного распыления в большинстве случаев используется последующий отжиг напыленных материалов [1–4]. В данной работе рассматривается возможность формирования интерметаллидных покрытий непосредственно в процессе магнетронного распыления путем использования единой сборной мишени, состоящей из секторов никеля и алюминия.

Цель работы заключалась в установлении возможности синтеза интерметаллидных соединений непосредственно в процессе распыления, а также в исследовании влияния длительности магнетронного распыления сборных мишеней на структурные особенности получаемых покрытий.

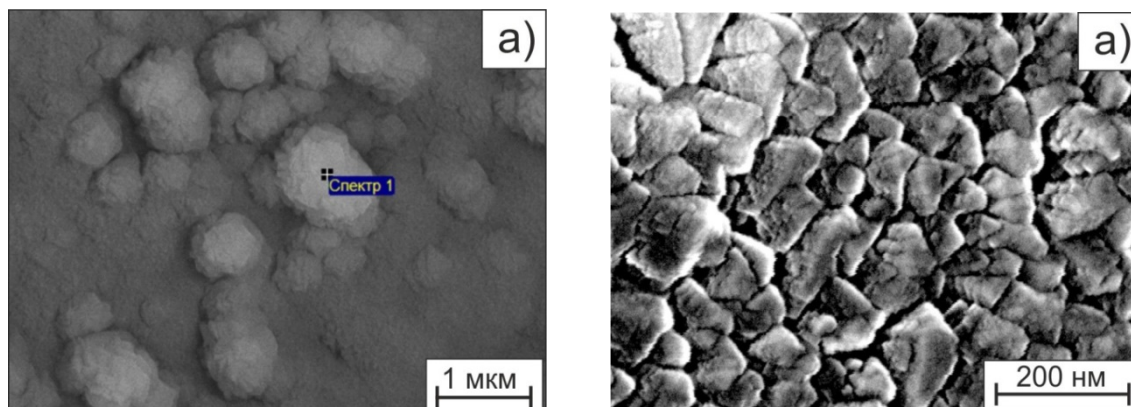


Рисунок 1 – Растровая электронная микроскопия напыленного покрытия, полученного в результате магнетронного распыления в течение 20 минут: а) глобулярная структура; б) наноразмерное зеренное строение

Эксперименты по напылению проводилось на магнетронной распылительной системе VSE-PVD-DESK-PRO. Мишень диаметром 75 мм и толщиной 4 мм состояла из

двух полукруглых частей технически чистых никеля и алюминия. В качестве подложек использовались пластины оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и меди. Мощность тока находилась на уровне 700 Вт, напряжение составляло 550 В. Давление в процессе распыления было равно  $5,4 \times 10^{-5}$  гПа. Длительность распыления для разных образцов варьировалась от 2 до 40 минут.

Для изучения структуры напыленных покрытий использовался растровый электронный микроскоп Carl Zeiss Merlin, оснащенный приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Идентификация фаз в напыленных покрытиях осуществлялась путем расшифровки дифрактограмм, снятых на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Методом микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что в процессе распыления формируется покрытие, содержащие ~ 54 % Al и ~ 46 % Ni (спектр на рисунке 1 а). Различия в содержании элементов в формирующихся покрытиях может быть связано с различной скоростью распыления элементов. Изменение количественного состава алюминия и никеля в зависимости от мощности тока не наблюдалось.

В ходе исследований методом растровой электронной микроскопии материала была выявлена зеренная структура покрытий. В некоторых участках на поверхности напыленного слоя наблюдались типичные для магнетронного напыления глобуляры. Следует отметить, что наблюдался рост размера зерна с увеличением длительности напыления. Так, в образцах, напыляемых в течение 2 минут, размер зерна колеблется в диапазоне 10...30 нм, в образцах с длительностью напыления равной 20 минутам – 70...150 нм, 100...200 нм. Нанооструктура покрытия, полученного в результате напыления в течение 20 минут, представлена на рисунке 1 б.

Согласно данным рентгенофазового анализа в напыленных слоях были обнаружены интерметаллидные фазы NiAl и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Таким образом, можно сделать вывод, что с применением сборных мишеней возможен синтез интерметаллидных покрытий непосредственно в процессе магнетронного напыления без последующего отжига.

#### **Список литературы**

1. Espinoza Torres C., Condo A.M., Haberkorn N. etc. Structures in textured Cu–Al–Ni shape memory thin films grown by sputtering // *Materials Characterization*. – № 96. – 2014. – P. 256–262.
2. Wu Q., Li Sh., Ma Yu., Gong Sh. Study on behavior of NiAl coating with different Ni/Al ratios // *Vacuum*. – 93. – 2013. – P. 37-44.
3. Liu K.T., Duh J.G. Hardness evolution of NiTi and NiTiAl thin films under various annealing temperatures // *Surface & Coatings Technology*. – 202. – 2008. – P. 2737–2742.
4. Li P.Y., Lu H.M., Tang S.C., Meng X.K. An in-situ TEM investigation on microstructure evolution of Ni-25 at.% Al thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. – 478. – 2009. – P. 240–245.

## ОПТОВОЛОКОННЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*О.О. ОБСЕЙЧУК<sup>1</sup>, В.И. ИВАНОВ<sup>1</sup>, Г.Д. ИВАНОВА<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения

E-mail: [ivanov@festu.khv.ru](mailto:ivanov@festu.khv.ru)

Нелинейно-оптические методы диагностики наноматериалов часто имеют преимущества даже перед традиционными методами оптической диагностики [1]. Данные методы позволяют более эффективно использовать уникальные свойства когерентного излучения. Процессы взаимодействия лазерного излучения с такими средами описываются методами нелинейной оптики. В жидкофазных наноматериалах проявляются специфические механизмы оптической нелинейности, обусловленные светоиндуцированными потоками наночастиц [2]. При этом, например, метод светоиндуцированной линзы позволяет исследовать характеристики даже прозрачных наноматериалов.

Целью данной работы является теоретический анализ стационарного светового отклика в прозрачной дисперсной среде в оптоволоконной однолучевой схеме.

Мы будем рассматривать жидкофазную среду с наночастицами (дисперсная фаза), находящуюся под воздействием лазерного излучения с гауссовым профилем интенсивности [3]. Будем считать обе компоненты среды прозрачными для излучения, тем самым устраняя влияние термодиффузии [4].

Два одномодовых оптоволоконна (излучающее и приемное) находятся соосно на расстоянии  $z_1$  друг от друга и погружены в дисперсную среду. Для гауссова пучка распределение интенсивности падающего излучения в плоскости, перпендикулярной оптической оси  $z$ :

$$I = I_0 \left( 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2 \right)^{-1} \exp(-r^2(z)/r_1^2(z)), \quad (1)$$

где  $r_1(z) = r_0 \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2}$  - радиус пучка на расстоянии  $z$  от выходного торца

излучающего оптоволоконна,  $r$  - расстояние от оси пучка,  $\lambda$  - длина волны излучения,  $r_0$  - радиус пучка в перетяжке,  $I_0$  - интенсивность излучения на оси в плоскости перетяжки пучка.

Балансное уравнение, описывающее динамику концентрации наночастиц в жидкофазной среде с учётом диффузионного и электрострикционного потоков ( $J_{el} = \gamma C \nabla I$  - электрострикционный поток), можно записать в виде [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \operatorname{div}(\gamma C \nabla I). \quad (2)$$

Здесь приняты следующие обозначения:  $C(r, t)$  - объемная концентрация дисперсных частиц,  $D$  - коэффициент диффузии,  $\gamma = b\mu$ ,  $b = \frac{4\pi\beta D}{c_0 n k T}$ ,  $\mu = (6\pi\eta a)^{-1}$  - подвижность микрочастицы,  $a$  - радиус наночастицы,  $\eta$  - вязкость жидкости,  $\beta$  - поляризуемость частицы,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура среды,  $c_0$  - скорость света в вакууме,  $n$  - эффективный показатель преломления среды.

Далее, используя представление  $C(r, t) = C_0(1 + C'(r, t))$  и полагая изменение относительной концентрации части малым  $C'(r, t) \ll 1$ , получим для уравнения (2) начальные и граничные условия:

$$C'(r,0)=0, \quad \frac{\partial C'}{\partial r}(r=0)=0, \quad 0 \leq r < \infty. \quad (3)$$

Решая уравнения (2) в стационарном режиме, получаем:

$$C'(r,t) = \gamma D^{-1} I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right). \quad (4)$$

Для частиц с радиусом, много меньшим длины волны излучения  $\lambda$ , показатель преломления среды пропорционален концентрации частиц [5]:  $n = n_1(1 + \Phi\delta)$ , где  $\delta = (n_2 - n_1)/n_1$ ;  $n_1$  и  $n_2$  - показатели преломления вещества дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно,  $\Phi = (4/3)\pi a^3 C$  - объемная доля дисперсной среды.

Для расчета светолинзового сигнала используем выражение для линзовой прозрачности слоя нелинейной среды [6]:

$$T = 1 + \frac{(l/l_0) F_{nl}(0)}{(1 + l^2/4l_0^2)(1 + 3l^2/4l_0^2)}, \quad (5)$$

где  $F_{nl}(0)$  - нелинейный набег фаз в оптической ячейке на оси пучка,  $l_0 = \pi r_0^2 / \lambda$ ,  $l$  - расстояние между торцами выходного и приемного оптоволокон. Используя (4-5), можем получить для значения нелинейного набег фазы:

$$F_{nl}(0) = 2\pi n_1 z_1 \gamma D^{-1} I_0 \Phi_0 \delta \lambda^{-1}. \quad (6)$$

Окончательно получаем выражение для светолинзового отклика (интенсивность излучения на оси пучка в плоскости торца приемного оптоволокон).

Таким образом, в работе получено выражение для светолинзового отклика прозрачной дисперсной среды (наножидкости) в оптоволоконной схеме. Полученные результаты актуальны для оптической диагностики дисперсных жидкофазных сред, а также для нелинейной оптики таких сред [7].

### Список литературы

1. Иванов В.И., Иванова Г.Д., Хе В.К. Термолинзовая спектроскопия двухкомпонентных жидкофазных сред // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2011. – № 4. – С. 39-44.
2. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Okishev K.N., Khe V.K. Light-induced thermodiffusion in two-component liquid // Proc. SPIE. – 2016.-v.10035. –P. 100354Y.
3. Окишев К.Н. , Иванов В.И., Климентьев С.В., Кузин А.А., Ливашвили А.И. Термодиффузионный механизм нелинейного поглощения суспензии наночастиц // Оптика атмосферы и океана.- 2010. -Т. 23. -№ 2. - С. 106-107.
4. Иванова Г.Д., Кирюшина С. И., Мяготин А.В. Динамические голограммы в наносуспензии // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. -2014. – №6. - С. 122-125.
5. Ливашвили А.И., Иванова Г.Д., Хе В.К. Стационарный термолинзовый отклик наножидкости // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – №6. – С. 227-230.
6. Сухоруков А.П. Дифракция световых пучков в нелинейных средах// Соросовский образовательный журнал. – 1996. - №5. - С. 85-92.
7. Крылов В.И., Иванова Г.Д., Хе В.К. Метод светоиндуцированной псевдо-призмы в наножидкости // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – №7. – С. 329-332.

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СВЕРХТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

*А.А. ОЛЬХОВ<sup>1,2</sup>, Р.Ю. КОСЕНКО<sup>2</sup>, В.С. МАРКИН<sup>2</sup>, А.К. ЗЫКОВА<sup>1,3</sup>, П.В. ПАНТЮХОВ<sup>1,3</sup>,  
С.Г. КАРПОВА<sup>3</sup>, А.Л. ИОРДАНСКИЙ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Российский Экономический Университет им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup>Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН

<sup>3</sup>Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: zykovaak@yandex.ru, aolkhov72@yandex.ru

Разработка полимерных матриц для адресной и контролируемой доставки лекарственных веществ является актуальной проблемой современной терапии многих заболеваний и травм [1]. Как правило, для создания таких терапевтических систем используют поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ), который характеризуется высокой биосовместимостью, оптимальными сроками биodeградации. Высокие физико-механические характеристики плёнок и волокон ПГБ позволяют рассматривать этот биополимер как один из наиболее перспективных медицинских полимеров [2].

ПГБ серии 16F (молекулярная масса:  $2,06 \times 10^5$  г/моль, производитель: BIOMER® (Германия)) использовали для получения анализируемых волокон. В качестве модельного лекарственного вещества для контролируемого высвобождения использовали дипиридамо́л (2,2',2'',2'''-[(4,8-Ди-1-пиперидинилпиримидо [5,4-d]пиримидин-2,6-диил)динитрило]тетракис[этанол]), который относится к группе фармакологических веществ «антиагреганты, ангиопротекторы и корректоры микроциркуляции, аденозинергические средства». Ультратонкие волокна ПГБ получали методом электроформования раствора [3]. Для получения волокон готовились формовочные растворы чистого ПГБ и ПГБ с 1; 3 и 5% масс. ДПД в хлороформе. ЭПР спектры (X-диапазона) регистрировались на автоматизированном ЭПР спектрометре ЭПР-В (ИХФ РАН, Москва) при микроволновой мощности 7 мВт и амплитуде модуляции 0,5 Гс. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО). Радикал вводили в волокна из паров при температуре 50°C. Концентрация радикала в полимере не превышала  $10^{-3}$  моль/л. Исследование тепло-физических свойств образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было проведено на приборе Netzsch DSC 204 F1 в инертной среде аргона (Ar) со скоростью нагрева 10°C/мин. Морфологию волокнистых материалов исследовали методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония).

Анализ морфологии полученных волокон выявил, что количество утолщений снижается с ростом концентрации ДПД и совершенно не наблюдается для волокон ПГБ с максимальной концентрацией ДПД (5%). Появление утолщений волокон может быть связано или с недостаточной электропроводностью формовочного раствора, или с его неоптимальной вязкостью.

Исследование тепло-физических характеристик методом ДСК показали, что удельная энтальпия плавления волокон ПГБ с добавлением ДПД возрастает. С увеличением концентрации ДПД в волокнах ПГБ происходит формирование совершенной и равновесной кристаллической структуры.

Структура и молекулярная динамика междоменных областей образцов была исследована методом ЭПР. Было выявлено, что с увеличением степени кристалличности в междоменных областях ПГБ наблюдается соответствующее снижение скорости вращения радикала, что обусловлено замедлением молекулярной подвижности сегментов. При увеличении содержания ДПД, время корреляции растет в следующей



последовательности:  $6,6 \cdot 10^{-9} \text{ с (0\%)} > 7,1 \cdot 10^{-9} \text{ с (1\%)} > 8,8 \cdot 10^{-9} \text{ с (3\%)} > 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ с (5\%)}$ , что объясняется ростом степени кристалличности ПГБ в волокнах.

Кинетические профили высвобождения ДПД из волокон ПГБ характеризуются начальным нелинейным во времени участком и завершающим участком, где концентрация десорбируемого из волокна ДПД возрастает линейно. Нелинейный участок кинетического профиля высвобождения ДПД определяется процессом диффузии. Резкое изменение значений коэффициента диффузии соответствует структурному переходу от геометрии веретеноподобных частиц к цилиндрическим. В то время как скорость деструктивного процесса экспоненциально уменьшается с ростом ЛВ, что коррелирует с предыдущими данными. Проявление двух процессов высвобождения (диффузионного и кинетического) позволяет предположить, что ДПД существует в волокнах ПГБ в двух формах. Одна форма представляет данное ДПД в «свободной форме» и, что очень важно, только эта форма способна к десорбции ДПД из волокон ПГБ по диффузионному механизму. Другая форма ДПД, в полимере находится в иммобилизованном состоянии и характеризуется крайне низкой диффузионной подвижностью, однако ее выход из полимера обеспечивается частичной деградацией ПГБ (потерей массы с включенной в нее иммобилизованной формой ДПД) по уравнению нулевого порядка.

#### **Список литературы**

1. Martinho N., Damgé C., Reis C.P. Recent advances in drug delivery systems // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2011, 2, 510-526
2. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Ломакин С.М., Шилкина Н.С., Попов А.А., Гумаргалиева К.З., Берлин А.А. Нетканые смесевые композиции на основе ультратонких волокон поли(3-гидроксibuтирата) с хитозаном, полученные электроформованием // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 1. С. 61-72
3. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). / Под ред. В.Н. Кириченко. М.: Нефть и газ, 1997.

### **ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ СВЕТОПРОПУСКАЮЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО $\text{ZrO}_2$**

*В.Д. ПАЙГИН, Э.С. ДВИЛИС, О.С. ТОЛКАЧЁВ*

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

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

**Введение.** Керамика на основе диоксида циркония является перспективным материалом, сочетающим в себе относительно высокие механические свойства такие, как твердость и трещиностойкость, обладает аномальным значением коэффициента преломления и низкой теплопроводностью. В силу перечисленных выше свойств такая керамика весьма востребована в аэрокосмической технике, в оборонной промышленности, в оптоэлектронике и квантовой оптике. Наличие кислородных вакансий в этом материале обеспечивает ионную проводимость, делая возможным его использование в качестве электролита для твердооксидных топливных элементов [1, 2].

Особый интерес представляет керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия в высокотемпературной кубической модификации, прозрачная в видимой и инфракрасной области спектра электромагнитного излучения [2, 3].

Как известно, для получения керамики с высокими оптическими свойствами, необходимо обеспечить сохранение исходного фазового состава, структуры и чистоты материала в процессе прессования, что не может быть в полной мере обеспечено

традиционными методами компактирования нанопорошка. Использование методов, способных обеспечить выполнение этих требований, таких как горячее прессование или электроимпульсное плазменное спекание весьма дорого из-за высокой стоимости оборудования. В связи с этим, актуальным является использование методов, не требующих больших затрат и позволяющих получить керамику с равномерной плотностью и минимальной остаточной пористостью, к таким методам относятся ультразвуковое и коллекторное прессование с последующим спеканием.

Целью настоящей работы является определение оптимального давления прессования коммерческих нанопорошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония кубической модификации (YSZ).

**Материалы и методы исследования.** YSZ-керамика была изготовлена из коммерческого гранулированного нанопорошка  $ZrO_2$  стабилизированного 10 мол. %  $Y_2O_3$  (TZ-10YS, TOSOH, Япония). Гранулометрический состав нанопорошка был определен методом лазерной дифракции на установке SALD-7101, (Shimadzu, Япония). Площадь удельной поверхности была измерена методом БЭТ на приборе Sorbi-M (META, Россия). Анализ морфологии частиц порошка был проведен методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-7500FA (JEOL, Япония).

Порошковые компакты были изготовлены методом холодного одноосного статического прессования при давлениях от 70 до 800 МПа. Формование осуществляли на автоматическом прессе ИП-500М-авто (ЗАО ЗИПО, Россия). Спекание полученных компактов проводили в высокотемпературной печи LHT 02/18 (Nabertherm, Германия) в воздушной атмосфере при температуре 1650°C с выдержкой 2 часа. Скорость изменения температуры в ходе нагрева и остывания составляла 200°C/час. В результате были получены светопропускающие керамические образцы 1,7 – 1,9 мм, диаметром 7,8 – 8,5 мм. Плотность определяли путем измерения массы и линейных размеров.

Рентгенофазовый анализ исходного нанопорошка и полученной керамики проводился на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu).

#### **Результаты и обсуждения.**

Анализ СЭМ-изображений, показал, что исходный порошок состоит из первичных частиц, средний размер которых около 93 нм, объединённых в агломераты размером до нескольких сотен нанометров. Исследование гранулометрического состава, проведенное по методу лазерной дифракции, показало, что средний размер агломератов нанопорошка равен 0,478 мкм. Значение удельной поверхности, рассчитанное по методу БЭТ -  $5,61 \pm 0,04$  м<sup>2</sup>/г. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал содержание кубической фазы  $ZrO_2$  > 99%.

На рисунке 1 представлены зависимости плотности керамических образцов до и после спекания от давления прессования. С увеличением давления прессования плотность порошкового компакта возрастает по логарифмическому закону, [4, 5]. Так повышение давления прессования с 70 до 800 МПа плотность порошкового компакта возрастает с 46,76% до 61,79%. При этом с увеличением давления прессования наблюдалось понижение плотности спеченной керамики с 98,6% до 91,02%. Это может быть вызвано неравномерным распределением плотности по объему порошкового тела во время прессования, которое могло привести к накоплению остаточных напряжений и к образованию дефектов, таких как трещины, в процессе спекания керамики.

В керамических образцах, полученных при давлениях выше 300 МПа, трещины видны невооруженным глазом, а в некоторых порошковых компактах, полученных при аналогичных давлениях, наблюдались расслоения.

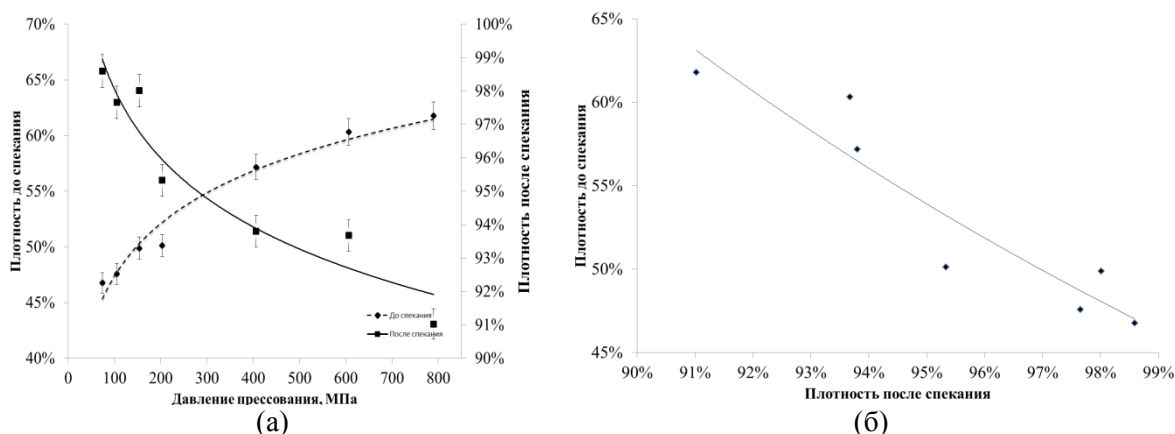


Рисунок 1 – (а) Зависимость плотности YSZ-керамики до и после спекания от давления прессования; (б) Зависимость

**Закключение.** В результате работы получены образцы светопропускающей YSZ-керамики. Установлено, что плотность спеченной YSZ-керамики имеет обратную зависимость от плотности порошковых компактов. С увеличением давления прессования с 70 до 800 МПа плотность керамики уменьшается с 98,6% до 91,02%. Одноосное статическое прессование YSZ-керамики целесообразно проводить в диапазоне давлений от 70 до 200 МПа.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 17-13-01233.*

#### Список литературы

1. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Bikbaeva Z.G., Paygin V.D., Khasanov A.O. Relationship of optical and elastoplastic characteristics of transparent spark-plasma-sintered YSZ ceramics // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2017. – Т. 8. - № 1. – С. 161 – 168.
2. Wang S. F., Zhang J., Luo D. W., Gu F., Tang D. Y., Dong Z. L., Tan G. E. B., Que W. X., Zhang T. S., Li S., Kong L. B. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications // *Progress in Solid State Chemistry*. - 2013. - Т. 41. -С. 20—54.
3. Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.Ст., Хасанов О.Л. Оптически прозрачная керамика (обзор) // *Стекло и Керамика*. – 2016. - №4. – С. 3 – 10.
4. Khasanov O.L., Dvilis O.S., Sokolov V.M. Compressibility of the structural and functional ceramics nanopowders // *Journal of European Ceramic Society*. – 2007. – Т. 27. – С. 749 – 752.
5. Laberty-Robert C., Ansart F., Deloget C., Gaudon M., Rousset A. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure // *Ceramic International*. – 2003. – Т. 29. – С. 889 – 894.

# ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ БАДДЕЛЕИТА ПРИ НАНО- И МИКРОИНДЕНТИРОВАНИИ

*А.И. ТЮРИН, Т.С. ПИРОЖКОВА*

НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», г. Тамбов

E-mail: t-s-pir@ya.ru

Циркониевые керамики являются на настоящий момент одними из самых перспективных материалов. Это обусловлено их уникальными физико-механическими свойствами (высокой твердостью и вязкостью разрушения, низким коэффициентом трения, повышенной износостойкостью и пр.), химической стойкостью и биосовместимостью, технологичностью и доступностью. Высокая прочность этих керамик обусловлена трансформационным упрочнением, в основе которого лежит фазовый переход тетрагональной фазы диоксида циркония ( $t\text{-ZrO}_2$ ) в моноклинную ( $m\text{-ZrO}_2$ ), сопровождающийся возникновением механических напряжений, тормозящих распространение трещин в материале. При этом, тетрагональный диоксид циркония неустойчив при комнатной температуре в чистом виде, поэтому для его стабилизации традиционно используют добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{MgO}$ . Это и позволяет получить керамики с уникальными прочностными свойствами. Поэтому уже многие годы циркониевая керамика находит свое широкое применение в самых разнообразных областях (от производства износостойких подшипников до создания медицинских имплантатов и хирургических инструментов) [1, 2].

С другой стороны развитие современных технологий создания углеродных нанотрубок (УНТ) и их уникальные механические, электрические и эмиссионные свойства делают их чрезвычайно привлекательными для применения в качестве второй фазы в составе различных композитов. Так, например, значительные результаты достигнуты в области синтеза и применения полимерных нанокомпозитов, модифицированных УНТ. Однако в отношении эффективности использования УНТ для улучшения свойств циркониевой керамики [3, 4] до сих пор нет достаточно однозначного ответа [3–5]. Так в одних работах отмечается существенное улучшение свойств циркониевой керамики за счет модификации УНТ, например, при применении технологии искрового плазменного спекания [5], а в других – отсутствие существенного улучшения или даже их ухудшение [3–5]. Все это свидетельствует о существовании определенных и до конца не разрешенных трудностей в создании нанокомпозитов  $\text{ZrO}_2$  – УНТ с улучшенными свойствами и заставляет продолжать работы по созданию и определению свойств таких материалов.

Поэтому целью работы было создание новых наноструктурированных композитов на основе циркониевых керамик и УНТ и определение их физико-механических свойств.

Циркониевая керамика изготавливалась в виде шариков различных диаметров (от 0,8 до 2 мм). УНТ, непосредственно перед диспергированием в подготовленную суспензию, подвергали интенсивному энергетическому воздействию в шаровой мельнице, затем смешивали с этанолом в присутствии диспергирующего агента. Это приводило к сокращению числа агломератов УНТ и уменьшению их размеров. Концентрация нанотрубок во всех синтезированных керамиках составляла 0,5 вес. %. После дегазации суспензии, проводилась формовка керамических шариков, с последующей предварительной сушкой и высокотемпературным спеканием в инертной атмосфере.

Исследование спеченных образцов в СЭМ показало, что введение в состав керамики УНТ способствует уменьшению размера зерна по сравнению с керамикой без добавления УНТ. Кроме того отмечается, что УНТ преимущественно дислоцированы в межзеренных границах, что возможно и препятствует росту размера зерен при спекании. Для проверки эффективности упрочняющего действия УНТ в синтезированных керамиках были проведены исследования их физико-механических свойств (твердости –  $H$ , модуля Юнга –  $E$

и коэффициента вязкости разрушения –  $K_{IC}$ ). Для исследования применялся метод индентирования [6–9]. Твердость и модуль Юнга определялись по методике Оливера-Фарра [6] из характерных  $P-h$  диаграмм. Коэффициент вязкости разрушения определялся по величине прикладываемой нагрузки и длине трещин образующихся в вершинах отпечатка индентора. Исследования показали, что средние значения твердости для синтезированных керамик без УНТ составляет  $H = 12,58 \pm 0,3$  ГПа, а введения УНТ снижает это значение на 15 – 20%, при этом величина  $K_{IC}$  увеличивается на 20 – 22 %. Это согласуется с результатами работ других исследователей [3 – 5], которые отмечали некоторое снижение твердости циркониевых керамик после их армирования МУНТ.

Исследование берегов трещин формируемых около отпечатка индентора в СЭМ обнаруживает наличие нанотрубок на берегах трещины. При этом обнаруживаются как разрушенные трубки (оборванные или выдернутые из матрицы на противоположном берегу), так и целые соединяющие противоположные берега трещины и вытянутые в струну (т.е. трубки не оборвались и не были выдернуты из одного из берегов). Это позволяет предполагать срабатывание механизма мостования трещины (бриджинга), приводящего к ухудшению условий образования и роста трещин, и как следствие к росту вязкости разрушения. Дополнительно к этому СЭМ в структуре керамики обнаруживаются агломераты УНТ. Они также могут влиять на рост трещин и сказываться на изменении вязкости разрушения. Так, например, при прорезании трещиной такого агломерата существующие в вершине трещины напряжения могут существенно падать, за счет ее притупления, а это в свою очередь ведет к ухудшению условий роста трещины, вплоть до полной ее остановки, что также может обуславливать рост  $K_{IC}$ .

Таким образом, в работе создан ряд новых композитных циркониевых керамик. Показано, что введение УНТ изменяет физико-механические свойства полученных керамик – несколько снижает твердость, но при этом приводит к росту коэффициента вязкости разрушения.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 17-48-680817).*

#### **Список литературы**

1. K. K. Chawla, Composite materials: science and engineering. New York: Springer Science & Business Media, 2012. – 542 p.
2. Singer F. Industrial ceramics. – Springer, 2013. – 643 p.
3. Peigney A. Composite materials: tougher ceramics with nanotubes // Nature Materials. - 2003. V. 2. N 1. - P. 15–16.
4. Dusza J., Blugan G., Morgiel J., Kuebler J., Inam F., Peijs T. Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – № 15. – P. 3177–3184.
5. Mazaheri M., Mari D., Hesabi Z.R., Schaller R. Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature // Composite Science and Technology. – 2011. – V. 71. – P. 939–945.
6. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // JMR. – 2004. – V. 19. – N 1. – P. 3–20.
7. Головин Ю.И., Шибков А.А., Боярская Ю.С., Кац М.С., Тюрин А.И. Импульсная поляризация ионного кристалла при динамическом индентировании // ФТТ. – 1988. – № 11. – С. 3491.
8. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Современные проблемы нано- и микротвердости твердых тел // Материаловедение. – 2001. – № 1. – С. 14.
9. Викторов С.Д., Головин Ю.И., Кочанов А.Н., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С. Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования // ФТПРПИ. – 2014. – № 4. – С. 46–54.

# **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТИТАН-НИОБИЕВЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА, ВЫВЕДЕННОГО В ЗАЩИТНУЮ АРГОНОВУЮ АТМОСФЕРУ**

*И.А. ПОЛЯКОВ<sup>1</sup>, В.В. САМОЙЛЕНКО<sup>1</sup>, М.Г. ГОЛКОВСКИЙ<sup>2</sup>, О.Э. МАТЦ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup> Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

E-mail: status9@mail.ru

Титан и его сплавы на данный момент находят всё большее применение в промышленности. Повышенный интерес к металлу объясняется сочетанием таких свойств, как высокая пластичность, прочность и коррозионная стойкости, что позволяет использовать титан в химической промышленности для изготовления ответственных изделий, работающих в условиях постоянного воздействия агрессивных сред. Однако в некоторых случаях коррозионная стойкость титана не достаточна для обеспечения надежной и длительной работы. Титановые сплавы подвержены интенсивной коррозии в кипящих растворах сильных кислот. Снижение скорости коррозии в таких средах, как правило, достигается либо за счёт элементов, повышающих пассивируемость титана, либо при введении элементов, увеличивающих эффективность катодного процесса. Последний способ является более предпочтительным, однако в кипящих растворах окислительных кислот скорость коррозии титанового сплава сопоставима с металлом без катодных добавок [1]. По этой причине для комплексного повышения коррозионной стойкости как в окислительных, так и восстановительных средах рационально использовать легирующие элементы, склонные к пассивации (тантал и ниобий), но не склонные к перепассивации (молибден и ванадий).

Поскольку взаимодействие между жидкостью и металлом идет преимущественно по поверхности, то для защиты от коррозии достаточно нанести покрытие или слой с необходимым составом. Тантал по сравнению с ниобием обладает более широкой областью устойчивости в агрессивных средах. Однако данный элемент характеризуется большой плотностью (16,6 г/см<sup>3</sup>), что может значительно увеличить вес заготовки. Кроме того, к недостаткам тантала можно отнести высокую стоимость по причине его малой распространенности элемента в земной коре. В таком случае применение ниобия является более целесообразным. Плотность ниобия почти в 2 раза ниже (8,57 г/см<sup>3</sup>) чем у тантала, при этом он не является дефицитным.

Среди методов нанесения ниобийсодержащих слоёв можно выделить вневакуумную электронно-лучевую наплавку. Метод позволяет создавать поверхностно легированные слои толщиной ~ 2 мм с высокой производительностью (10 мм/с и более) [3]. Работы, проведенные ранее, свидетельствуют о том, что при подборе оптимального режима вневакуумной электронно-лучевой наплавки формируются однородные слои высокого качества, в которых отсутствуют дефекты в виде пор, трещин и нерастворившихся частиц. Так как обработка проводится в воздушной атмосфере, то с целью исключения насыщения поверхности металла газами в исходную порошковую смесь вводятся флюсы. Несмотря на это, в источнике [4] указывается, что поверхность переплавленного металла все же насыщается газами атмосферы и, в частности, кислородом. По этой причине в работе был реализован принципиально новый подход, основанный на оплавлении легирующей порошковой смеси в защитной среде аргона.

Эксперименты по созданию поверхностных слоёв проводились в ИЯФ СО РАН с использованием ускорителя электронов ЭЛВ-6. Для создания защитной атмосферы при наплавке был специально собран герметичный кожух, в котором размещался подвижный стол. Составом выступала Ti-Nb порошковая смесь с содержанием ниобия и титана 27 % и 73 %, соответственно. Насыпка наносилась на поверхность плоских титановых заготовок



100x25x12 мм дорожкой шириной 15 мм по центру вдоль большей грани. Заготовка с сформированным порошковым слоем затем помещалась на платформу подвижного стола. Обработка материала велась по следующим режимам: ток пучка 11 мА; энергия электронов 1,4 МэВ; скорость перемещения 10 мм/с; расстояние от выпускного отверстия до заготовки 136 мм. Перед выпуском электронного пучка защитный кожух заполнялся аргоном.

Поперечное сечение наплавленного слоя представлено на рисунке 1. Сформированный слой характеризуется практически бездефектным строением. Небольшой количество пор фиксируется в зоне сплавления слоя с титановой основой на краю наносимой дорожки. Толщина слоя в центральной части составляет ~ 4,5 мм. Ширина дорожки 16,5 мм. Концентрация ниобия в поверхностном сплаве согласно данным EDX-анализа составила 7 %. На микроуровне строение слое представлено пластинчатым строением.



Рисунок 1 – Поперечное сечение Ti-Nb слоя, наплавленного электронным лучом в защитной атмосфере аргона

С целью определения уровня механических свойств наплавленного слоя проводились дюрометрические испытания и испытания на статическое растяжение. Измерение микротвердости наплавленного слоя показало, что среднее значение HV составляет ~ 250. Для титана данный параметр составил 180. Прочностные испытания наплавленного слоя показали, что разрушение материала произошло при напряжении 680 МПа. Предел прочности технически чистого титана в эксперименте составил 290 МПа.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что электронно-лучевая наплавка в защитной среде аргона позволяет сформировать Ti-Nb слои большой толщины (до 4,5 мм) на поверхности титановых заготовок. Слои характеризуются практически бездефектным строением. Наплавка Ti-Nb смеси в аргоне способствует повышению предела прочности материала до 680 МПа, что в 2,3 раз больше по сравнению с технически чистым титаном.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00733 мол\_а.*

### Список литературы

1. Томашов Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. – М.: Металлургия, 1985. – 80 с.
2. Polyakov I.A. et al. Structure and corrosion resistance of Ti-Nb layers obtained by non-vacuum electron-beam cladding on CP titanium substrates // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1785. – Art. 040047
3. Журавина Т.В. и др. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков системы титан – тантал – ниобий на титан BT1-0 // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2012. – № 1 (54). – С. 90-95.

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ TiC+ПР Н77Х15С3Р2

*А.А. ПОЛЯНСКАЯ<sup>1</sup>, Г.А. ПРИБИТКОВ<sup>2</sup>, В.В. КОРЖОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

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

E-mail: [polyanskaya38@gmail.com](mailto:polyanskaya38@gmail.com)

Самофлюсующиеся порошки являются широко распространенными материалами для создания износостойких и коррозионностойких покрытий, различными методами наплавки и напыления. Для повышения износостойкости наплавленных покрытий из самофлюсующихся никелевых сплавов целесообразно дополнительное введение в структуру покрытия тугоплавких дисперсных частиц TiC [1]. При этом представляется перспективным использовать при нанесении композиционные порошки, где карбид титана находится в виде дисперсных частиц в металлической связке. Для получения композиционных порошков «карбид титана – металлическая связка» целесообразно использовать простой в реализации и экономически эффективный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

Поверхность гранул синтезированного композиционного порошка представлена на рисунке 1. Содержание основных элементов в поверхностном слое гранул композиционных порошков было определено методом локального EDX анализа.

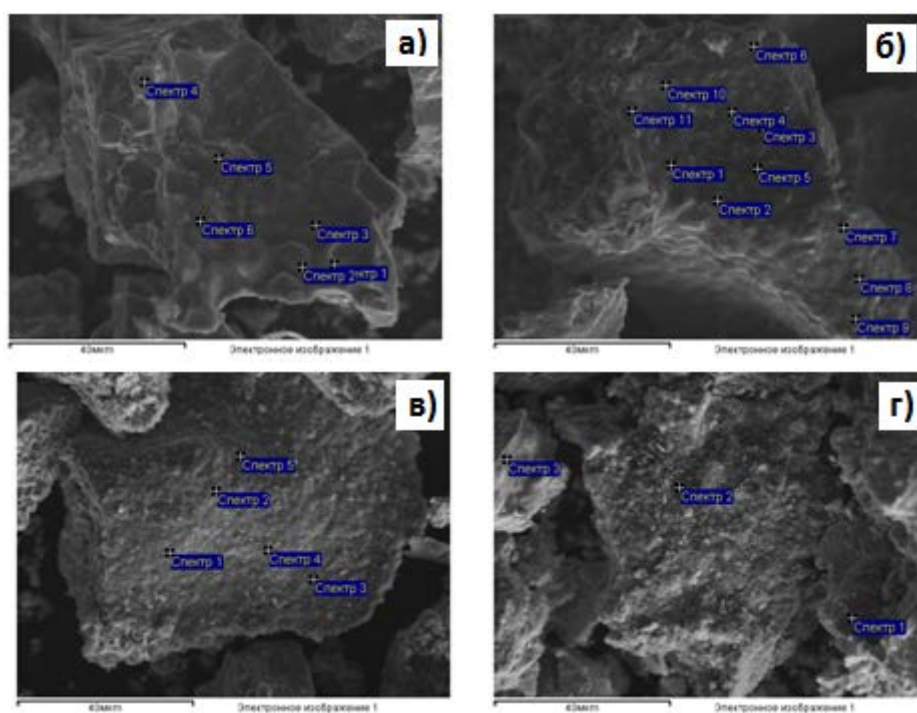


Рисунок 1- Точечный элементный анализ продуктов синтеза с различным содержанием порошка ПР-Н77Х15С3Р2 в реакционных смесях (об %):  
а)-20%; б)-30%; в)-40%; г)-50%.

При выборе локальных мест для анализа старались анализировать в первую очередь карбидные включения. Это удалось на СВС композите с минимальным содержанием связки 20 об%, в котором крупные карбиды хорошо различимы (рис. 1а). С меньшим успехом это удалось на композите с 30 об% связки и более мелким карбидным зерном (рис. 1б). Для композитов с содержанием связки 40 и 50 об% (рис. 1в и 1г) этим методом определить

элементный состав карбида невозможно, так как размер карбидных включений соизмерим или меньше размера анализируемой области (около 3 мкм).

В этом случае анализ дает значения близкие к среднему интегральному элементному составу композита. Определить элементный состав изолированных областей связки на гранулах не удалось по причине недостаточного для идентификации связки контраста изображений гранул на рис. 1 г. Кроме того, выход на поверхность гранул протяженных областей связки маловероятен по той причине, что при дроблении спеков разрушение проходит либо транскристаллитно по крупным карбидам, либо по скоплениям хрупких карбидов.

Таблица 3 - Элементный состав ПР-Н77Х15СЗР2 и гранул композиционного порошка TiC+H77Х15СЗР2 (об. %)

Объект	Ti	C	C/T <sub>i</sub>	Ni	Cr	Fe	Si	O
ПР-Н77Х15СЗР2	-	-	-	81,1±2,6	14,5±1,3	2,3±0,1	1,6±1,0	
TiC+20 об % ПР	80,89±5,78	17,43±5,49	0,22	1,38±1,92	2,54±0,53	0,07±0,06	0,08±0,08	1,05±0,70
TiC+30 об% ПР	81,50±4,33	17,50±5,71	0,21	2,05±1,39	2,51±0,56	0,10±0,08	0,07±0,05	0,21±0,21
TiC+40 об % ПР	65,24±17,5	20,65±6,18	0,32	13,13±15,48	3,94±1,54	0,89±1,32	0,30±0,20	0,74±0,50
TiC+50 об % ПР	32,13±9,21	27,78±17,66	0,86	33,66±14,02	4,67±0,99	1,25±0,52	0,74±0,55	1,34±0,83

Из результатов определения элементного состава карбида на гранулах композита TiC+20 об % ПР Н77Х15СЗР2 (табл. 3) следует, что карбид имеет дефицит углерода (C/Ti = 0,22 вместо 0,25 у карбида эквиатомного состава).

#### Список литературы

1. Грохольский, Н.Ф. Восстановление деталей машин и механизмов сваркой и наплавкой.- М.: Машиностроение.-1966.-275с.
2. Покрытие карбидом титана [Электронный ресурс]-<http://www.metalcont.ru/metal-products/mekhanicheskaja-obrabotka-metalla-svarka/pokrytie-karbidom-titana/>

#### ДУГОВОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЯ АITiN С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНОГО ФИЛЬТРА

Н.А.ПРОКОПЕНКО<sup>1</sup>, В.В. ШУГУРОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт Сильноточной Электроники СО РАН  
E-mail: nick08\_phantom@mail.ru

Для увеличения производственных сил и удешевления производства существует множество методов упрочнения различных сталей. Одним из современных перспективных методов модификации поверхности является дуговое плазменно-ассистированное напыление различных функциональных покрытий. Благодаря высокой скорости осаждения покрытия, хорошей адгезии к подложке и малому воздействию на окружающую среду этот

метод является одним из самых оптимальных для применения в различных сферах производства [1].

Одним из самых износостойких покрытий которое возможно получить вакуумно-дуговым методом является AlTiN [2]. Для его получения был проведен ряд экспериментов по нанесению данного покрытия. Напыление проводилось в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН на вакуумной ионно-плазменной установке «Квинта». В качестве источника плазмы использовался дуговой испаритель ДИ 100, показанный на рисунке 1. Эксперимент проводился согласно следующему режиму:  $I_d=200$  А,  $P=0.05$  Па,  $Ar/N_2=20/80$ ,  $U_{cm}=120$  В

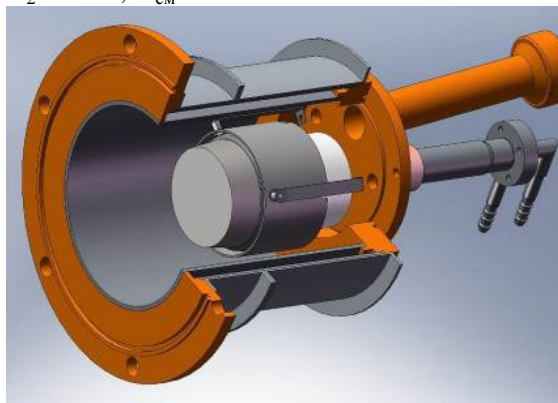


Рисунок 1 – Модель дугового испарителя ДИ100

Результаты получившегося покрытия представлены на рисунке 2,а. Как видно на полученном изображении, на поверхности имеется большое количество микрокапельной фракции. Из-за этого покрытие толщина которого больше 1 мкм отслаивается и имеет плохую адгезию.

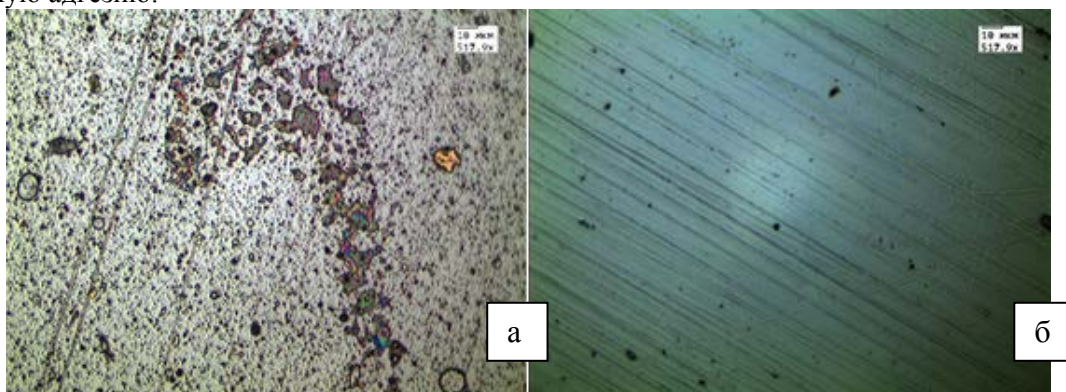
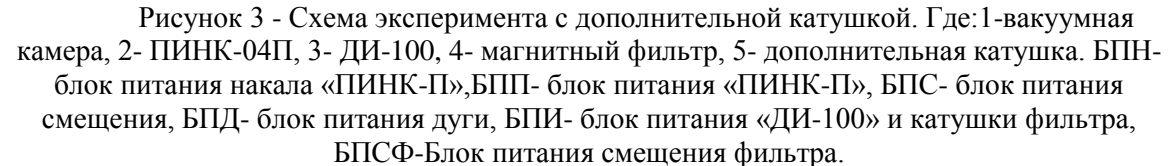


Рисунок 2- Поверхность образцов с нанесенным AlTiN: а) покрытие без фильтра ( $t_{нап}=7$  мин, толщина покрытия 0.8 мкм); б) покрытие с использованием фильтра ( $t_{нап}=25$  мин, толщина покрытия 2.5 мкм)

По этой причине был использован дуговой испаритель разработанный Додоновым и др. [3]. Но этот источник имеет большой недостаток, его катод срабатывается неравномерно. Для устранения этого недостатка был установлен дуговой испаритель ДИ100. Был проведен ряд экспериментов по оптимизации работы магнитного фильтра капельной фракции: смоделировано магнитное поле вместе с дуговым испарителем ДИ100, снята характеристика ионного тока на подложку от тока дуги, эксперименты по определению оптимальной апертуры для напыления покрытия, эксперименты по определению скорости нанесения покрытий. Схема экспериментов представлена на рисунке 3.



Для проверки пригодности использования получаемого покрытия в промышленности была изготовлена пробная партия пуансонов холодной штамповки цветных металлов с нанесенных на них покрытия AlTiN. Испытания деталей показали увеличение срока службы пуансонов в среднем в 4,5 раза.

1. Прокопенко Н.А., Шугуров В.В. Комплексная ионно-плазменная обработка сталей 40Х и Х12 // Известия ВУЗов. Физика. Apr 2016. Vol. 59. pp. 206-210.
2. Локтев Д., Ямашкин Е. Основные виды износостойких покрытий // НАНОИНДУСТРИЯ. May 2007. pp. 24-30. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.nanoindustry.su/files/article\\_pdf/2/article\\_2729\\_179.pdf](http://www.nanoindustry.su/files/article_pdf/2/article_2729_179.pdf).
3. Додонов А.И., Башков В.М. Patent WO 98/45871, Apr 04, 1997.



# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ТОНКОГО БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНК-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

*К.А. ПРОСОЛОВ<sup>1,2</sup>, О.А. БЕЛЯВСКАЯ<sup>2</sup>, Ю.П. ШАРКЕЕВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

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

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

Основной задачей в области дентальной имплантации, ортопедии и травматологии является создание имплантатов, способных установить долговременный, прочный физико-химический контакт с окружающей костной тканью пациента. Модифицирование поверхности путем формирования биосовместимого покрытия различной толщины является самым распространенным способом контроля и управления свойствами поверхности имплантатов.

Существует ряд методов, позволяющих получать кальцийфосфатные покрытия, а именно, микродуговое оксидирование, лазерная абляция, золь-гель метод, метод ВЧ-магнетронного распыления и др [1]. Последний отличается от остальных возможностью управлять толщиной покрытия в нанометровом диапазоне, высокой степенью адгезии к подложке и возможностью создавать заданную периодическую структуру при использовании шаблонов для напыления. Многочисленные исследования установили важное и необходимое требование к внутрикостным имплантатам – поверхность имплантата должна быть шероховатой и/или микропористой. Шероховатость улучшает интеграцию имплантата с костной тканью и предотвращает его отторжение [2].

С другой стороны, важной характеристикой биопокровов в составе имплантатов, помещённых в различные структуры костномышечных тканей, является их электрическая совместимость. Как было показано экспериментально [3], электрически поляризованный гидроксиапатит усиливает эффект роста костной ткани на покрытии, что является важным эффектом с точки зрения биомедицины.

В настоящее время существует ограниченное число работ, связанных с поляризацией покрытий на основе гидроксиапатита [3]. Более того, по результатам выполненного литературного обзора установлено, что эффект поляризации тонких ВЧ магнетронных покрытий на основе гидроксиапатита и его зависимость от морфологии поверхности не изучен в должной мере. Однако, в работах В.С. Быстрова [4,5] по моделированию распределения электрического заряда по поверхности частиц гидроксиапатита показано, что максимальный электрический заряд поверхности покрытий на основе гидроксиапатита, будет сконцентрирован на структурных элементах, имеющих высокую степень островершинности по сравнению со значением средней шероховатости поверхности. Следовательно, изменяя топографию покрытия возможно добиться желаемого распределения заряда по поверхности. Целью настоящего исследования являлось экспериментальное доказательство модели В.С. Быстрова и установление зависимости шероховатости на электрический потенциал покрытия на основе гидроксиапатита.

Для определения зависимости величины электрического потенциала от шероховатости поверхности на подложки из чистого титана (BT1-0) различной шероховатости ( $R_a=0,5-2,5$  мкм) были нанесены покрытия методом ВЧ магнетронного распыления гидроксиапатитовой мишени. Толщина покрытий определялась при помощи спектрального эллипсометрического комплекса «ЭЛЛИПС – 1891 САГ» (Россия) и достигала 720 нм. Для определения топографии поверхности и электрического заряда использовали атомно-силовой микроскоп с зондом Кельвина NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия).

Исследование топографии образцов титана с покрытием показал, что шероховатость поверхности до и после напыления покрытия различается незначительно.



Кальцийфосфатное покрытие повторяет топографию исходной поверхности титана, является плотным, равномерным, без видимых сколов и трещин. На рисунке 1а представлена топография кальцийфосфатного покрытия на титане со средней шероховатостью  $R_a = 1 \text{ мкм}$ . Как видно из изображения, в центре области сканирования расположен структурный элемент, значительно превышающий средний уровень высоты рядом расположенных элементов. На рисунке 1б представлен профиль распределения заряда, снятый с области сканирования с пересечением структурного элемента расположенного в центре, полученный с помощью зонда Кельвина. Из профиля распределения видно, что максимальный электрический потенциал не равномерен по поверхности, а преимущественно сосредоточен вблизи островершинного структурного элемента. Также из профиля распределения видно, что уровень электрического потенциала коррелирует со степенью шероховатости и топографией поверхности.

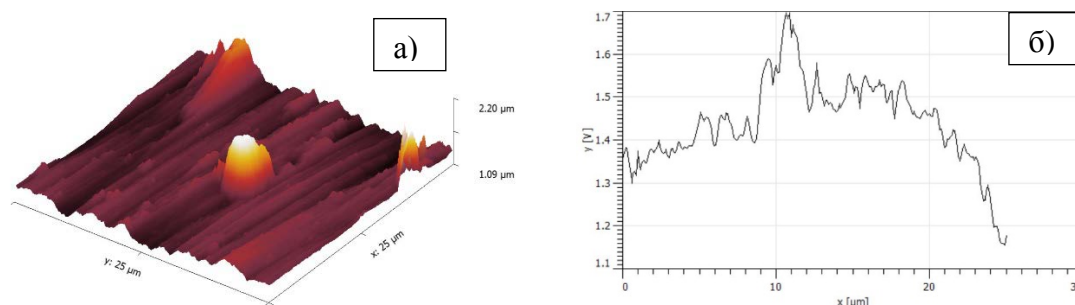


Рисунок 1 – Топография кальцийфосфатного покрытия на титановой подложке а); профиль распределение электрического потенциала по поверхности сканирования б).

Таким образом, в работе экспериментально подтверждена модель В.С. Быстрова по распределению заряда на поверхности покрытия гидроксиапатита. Установлено, что высокая концентрация зарядов на поверхности локализуется в области структурных элементов, имеющих геометрию островершинности, по отношению к средней шероховатости.

*Авторы выражают благодарность профессору Рижского технического университета Ю.Д. Декхтярю за помощь в проведении исследования и обсуждение результатов.*

#### Список литературы

1. Surmenev R. A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication //Surface and Coatings Technology. – 2012. – Т. 206. – №. 8. – С. 2035-2056.
2. Шаркеев Ю. П. и др. Структура, механические характеристики и остеогенные свойства биокomпозиционного материала на основе субмикрoкристаллического титана и микродугового кальций-фосфатного покрытия //Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8. – №. 5.
3. Nakamura S., Takeda H., Yamashita K. Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics //Journal of Applied Physics. – 2001. – Т. 89. – №. 10. – С. 5386-5392.
4. Bystrov V. S. et al. Computational and experimental studies of size and shape related physical properties of hydroxyapatite nanoparticles //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Т. 23. – №. 6. – С. 65-72.
5. Bystrov V. S. et al. A computational study of the properties and surface interactions of hydroxyapatite //Ferroelectrics. – 2013. – Т. 449. – №. 1. – С. 94-101.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКА ТЕТРАКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ

*К.А. ПРОСОЛОВ<sup>1,2</sup>, О.А. БЕЛЯВСКАЯ<sup>2</sup>, А.О. ХАСАНОВ<sup>1</sup>, Ю.П. ШАРКЕЕВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

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

E-mail: konstprosolv@gmail.com

В современной регенеративной медицине широко применяются резорбируемые биоактивные материалы, такие как фосфаты кальция (СаР), позволяющие реализовывать подход, базирующийся на способности инициировать регенерацию костной ткани и замещать вновь образованной [1]. К резорбируемым прежде всего относятся фосфаты кальция с соотношением Са/Р < 1,67 (трикальцийфосфат ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), пирофосфат кальция ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), монетит ( $\text{CaHPO}_4$ ), брушит ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и др. Стратегия повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов включает различные подходы. Тетракальцийфосфат (ТТКФ,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ), является единственным фосфатом кальция с отношением Са/Р больше, чем у гидроксиапатита (ГА) и равным 2.0 [2]. ТТКФ формируется в системе ( $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ) при температуре более 1300°C и, благодаря его структурному и химическому родству с ГА, интерес к ТТКФ, как перспективному биоматериалу для имплантатов, не исчезает. Биосовместимость и адгезия к костной ткани ТТКФ сравнима с ГА. Фазовая трансформация ТТКФ в стандартном буферном растворе с нейтральной средой обеспечивает ранний остеогенез и быстрое заживление границы раздела между костью и имплантатом [3].

Однако, получение твердых керамических изделий заданной формы из ТТКФ и других СаР при сохранении их нанокристаллической структуры и высокой поверхностной биоактивности, до сих пор является актуальной задачей [4]. Необходимость синтеза образцов из ТТКФ заданной формы, обусловлена не только медицинскими приложениями, но также важна и для создания мишеней, используемых в методе ВЧ магнетронного распыления для создания биоактивных покрытия на основе этого материала [5]. В связи с метастабильностью ТТКФ, сложность синтеза фазово-чистого материала возрастает. Для того, чтобы удовлетворить всем параметрам, при которых должно происходить спекание порошка ТТКФ, был предложен метод спарк-плазменного спекания (СПС) [6]. Главной особенностью СПС является спекание порошка в проводящей пресс-форме, с одновременным приложением механического давления и импульсов постоянного тока, за счет чего процессы уплотнения и спекания осуществляются одновременно. Более того, спекание возможно в инертной среде благородных газов или же в вакууме, что является важным при работе с гигроскопичными материалами. Метод СПС привлекателен возможностью осуществления быстрого спекания (до 2000°C /мин) и охлаждения до комнатной температуры, что важно при работе с порошком ТТКФ.

Таким образом, целью настоящей работы являлось экспериментальное определение оптимального режима спекания порошка ТТКФ, для получения твердого образца заданной формы.

Синтез ТТКФ был проведен с использованием метода механической активации исходных компонентов (гидрофосфата и оксида кальция в равном соотношении) и последующим отжигом при температуре 1500°C. Спекание проводилось на установке SPS-515S. Определение исходного фазового состава порошка ТТКФ и образцов после синтеза определяли на дифрактометр D8 Advance BRUKER.

На рисунке 1а представлена рентгенограмма исходного порошка после механо-химического синтеза. Фазовое состояние ТТКФ было определено на основе анализа полученного спектра, и спектра ТТКФ в картотеке Search-Match №25-1137 (Рис.1б). Показано, что все рефлексы полученного образца и параметры решетки ТТКФ, совпадают с

приведенными в карточке №25-1137. Для экспериментального определения оптимального режима синтеза ТТКФ методом СПС были выбраны следующие режимы процесса спекания. Скорость нагрева 100°C /мин, давление в вакуумной камере  $2.5 \cdot 10^{-2}$  мбар, нагрузка при прессовании 40 МПа. Спекание производилось при температурах от 900 до 1400°C. Экспериментально установлено, что при температуре 900°C, образец уплотняется недостаточно и окончательного спекания не происходит. Такой образец характеризуется низкой плотностью (68% от теоретической), хрупкостью и неоднородностью по структуре. С ростом температуры спекания, происходит рост плотности и уменьшение количества пор в образце.

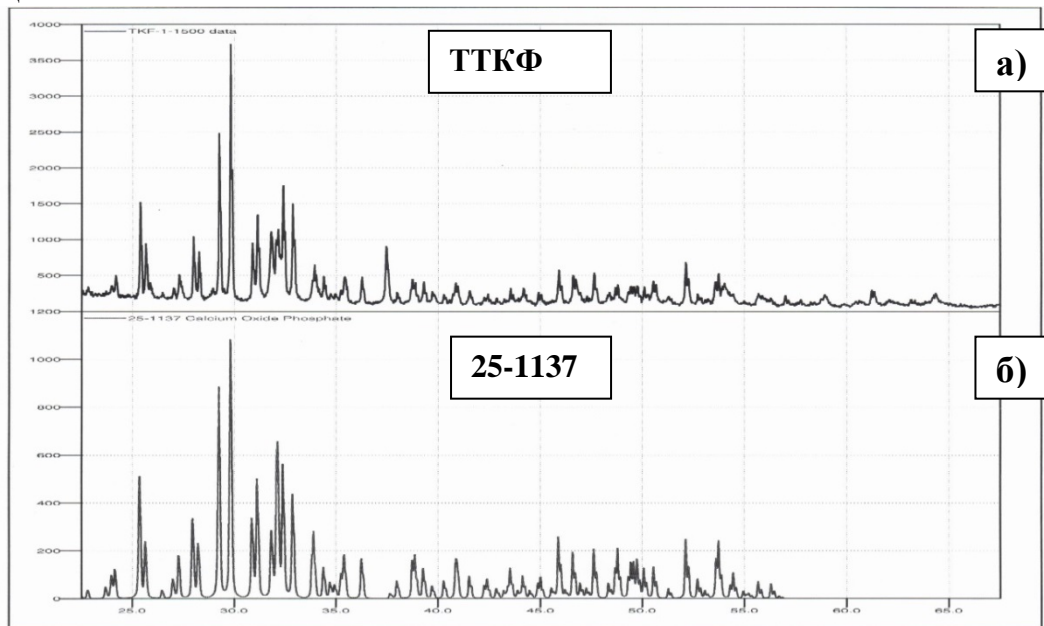


Рисунок 1 - Рентгенограмма образца ТТКФ после отжига при 1500°C – а) и стандартная по картотеке – б)

В работе было показано, что при температуре спекания, равной 1400°C, происходит формирование плотного образца (94% от теоретической плотности) без видимых пор и трещин. Также было установлено, что в процессе СПС не происходит фазового перехода ТТКФ с выделением побочных фаз, что подтверждается результатами РФА. В работе обсуждена перспектива использования метода СПС, как метода по созданию твердых CaP образцов заданной формы для медицинских приложений и создания распылительных мишеней ВЧ магнетронного осаждения.

*Авторы выражают благодарность д.х.н. Чайкиной М.В., за синтез и аттестацию фазово-чистого соединения ТТКФ, Хасанову О.Л., д.т.н., директору научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИИ ТПУ за организацию исследований по оптимизации СПС спекания в приложении к ТТКФ.*

#### Список литературы

1. Сафронова Т. В., Путляев В. И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: Физика, Химия, Математика – 2013 – 4 (1) – С. 24–47.
2. Moseke C., Gbureck U. Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. Review //Acta Biomaterialia – 2010 – Т. 6 – С. 3815–3823.
3. Fathi A. M., Abd El-Hamid H. K., Radwan M. M. Preparation and Characterization of Nano-Tetracalcium Phosphate Coating on Titanium Substrate //INTERNATIONAL

JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 3164-3178.

4. Patka P, Wolke JGC, et al. Long term in vivo study of plasma-sprayed coatings on titanium alloys of tetracalcium phosphate, hydroxyapatite and  $\alpha$ -tricalcium phosphate // Biomaterials. - 1994. – Т.15 – С.146–150.
5. Белявская О. А. и др. Перспективы синтеза тетракальцийфосфата и применения для биопокровов // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 13-15 октября 2016 г. – 2016. – С. 11-17.
6. Токкита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) // Российские нанотехнологии. – 2015. – №. 3-4. – С. 80-85.

### ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Al-Si-Sn

*Н.А. РЕДИНСКИЙ<sup>1</sup>, А.Л. СКОРЕНЦЕВ<sup>2,3</sup>, Н.М. РУСИН<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский государственный университет

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

<sup>3</sup>Томский политехнический университет

E-mail: insait.tomsk@gmail.com

Детали аэрокосмических аппаратов должны отличаться малым удельным весом, высокой прочностью и не терять работоспособности в условиях периодического нагрева и охлаждения до низких температур. Указанным условиям отвечают материалы на основе алюминия, в частности, они могли бы применяться в узлах трения аэрокосмических агрегатов, где использование жидкой смазки исключается или ограничено. С этой целью возможно использовать самосмазывающиеся материалы системы Al-Sn, при условии, что удастся снизить их высокий коэффициент термического расширения ( $\alpha$ ) и затормозить быстрое их размягчение при нагреве выше 100 °С. Обе указанные цели можно достичь введением в алюминиевую матрицу твёрдых тугоплавких частиц, таких как кремний. Тем более, что они существенно улучшают износостойкость Al при сухом трении [1].

Проблема получения таких материалов литьевым способом заключается в том, что составляющие их элементы склонны к расслоению при затвердевании расплава по причине отсутствия взаимной растворимости в твёрдой фазе, большой разности в плотности и температуре кристаллизации. Порошковая металлургия позволяет избежать указанных трудностей, поскольку для формирования изделий можно использовать порошки быстро закристаллизованных сплавов, в которых кремний равномерно распределён по объёму. Данные порошки при смешивании с порошками олова в широком концентрационном интервале образуют непрерывные цепочки, которые при спекании трансформируются в прочный непрерывный каркас, то есть формируется композит матричного типа состава Al-Si-Sn [2].

*Целью настоящей работы* является исследование влияния режима спекания порошковых прессовок и последующего горячего их прессования на результирующую плотность, структуру и механические свойства композитов (Al-12Si)-Sn.

В качестве исходного материала в работе использовались промышленные порошки олова марки ПО 2 с размером частиц менее 45 мкм и порошки распылённого сплава эвтектического состава Al-12Si с размером частиц менее 80 мкм. После механического

смешивания данных порошков из них прессовались брикеты пористостью  $\approx 10\%$ , которые затем спекались в вакуумной печи. Содержание олова в исследуемых материалах составляло 10-40 вес.%. Механические свойства композитов определяли путем испытания на сжатие (ГОСТ 25.503-97) со скоростью 0,5 мм/мин на машине Walter+BaiAGLFM-125. Пористость образцов определяли методом их гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Было установлено, что спекание брикетов Al-12Si-Sn при температуре выше эвтектической (577 °C) приводит к потере их формы и выпотеванию значительного количества жидкого олова. Поэтому спекание исследуемых композитов проводили при более низких температурах, отвечающих лишь частичному смачиванию алюминия оловом.

Обнаружено, что олово растекается по поверхности алюминиевых порошинок не в момент его расплавления, а при более высокой температуре и также не сразу, а в течение некоторого инкубационного периода. Поэтому порошковые брикеты подвергали предварительной выдержке в течение одного часа при 550 °C, при которой олово практически не выпотевает, но распространяется по прессовке. Не полное смачивание приводит к тому, что расплав не проникает на контакты между алюминиевыми частицами, но каркас из них оставался слабым, поскольку из-за низкой температуры шейки спекания практически не образовывались и медленно росли.

С целью упрочнения контактов за счёт ускорения диффузии атомов алюминия в твёрдой фазе и перекристаллизации их через жидкую фазу, брикеты нагревали до 570 °C. Одновременно, нагрев также приводил к уменьшению угла смачивания твердых частиц жидким оловом, и в результате их перегруппировки под влиянием возросших капиллярных сил пористость композитов (Al-12Si)-Sn снизилась на 2-3 % и практически более не менялась с увеличением времени выдержки при указанной температуре. Несмотря на это, прочность и пластичность спечённых длительное время образцов заметно увеличиваются, потому что между соседними твёрдыми частицами формируются и растут мостики сварки. За счет их образования возможности частиц твёрдой фазы к более плотной переукладке под действием капиллярных сил ограничиваются, но зато матричный каркас становится более прочным и связанным. Следовательно, спечённые образцы будут иметь тем меньше пор, чем плотнее будут их исходные сырые заготовки, однако этому препятствует высокая твёрдость порошков с большим содержанием кремния (Al-12Si).

Для повышения плотности спечённых брикетов (Al-12Si)-Sn они были подвергнуты горячему уплотнению при 200°C. Как результат, поры в композитах практически исчезли, что привело к значительному повышению прочности и пластичности материала (рис. 1). При этом механические свойства полученных материалов снижаются с увеличением концентрации в них мягкого олова, но остаются на достаточно высоком уровне и превышают свойства промышленных самосмазывающихся сплавов марок АО 20.

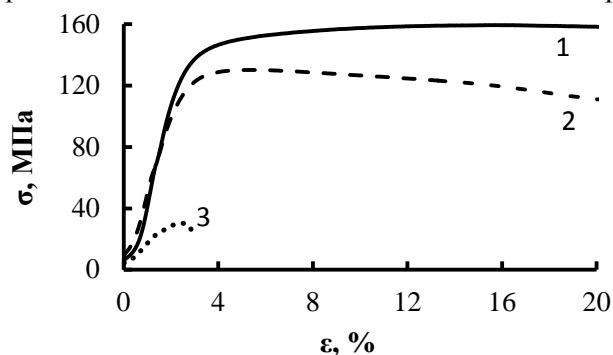


Рисунок 1 –Кривые сжатия композитов (Al-12Si)-Sn, спеченных по режиму: 550 °C; 1 ч + 570 °C; 10 мин. Концентрация олова, % вес.: 1 – 10; 2, 3 – 30. Образцы 1 и 2 доуплотнены при 200 °C под нагрузкой 10 т

Из проделанной работы следует вывод, что метод спекания брикетов из смеси порошков сплава Al-Si и олова с последующим их горячим доуплотнением является перспективным способом получения прочных и пластичных антифрикционных композитов (Al-12Si)-XSn с высоким содержанием твердой смазки.

*Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ № 16-08-00603 и №16-38-00236.*

#### **Список литературы**

1. Yuan G.-C., Zhang X.-M., Lou Y.-X., Li Z.-J. Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2003. – Vol. 13. – № 4. – P. 774–780.
2. Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Кринецын М.Г. Структура и механические свойства спечённого композита (Al-0,5 Si)-40 Sn // Перспективные материалы. – 2017. – № 2. – С. 30–38.

### **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Al-Ni, ПОЛУЧЕННЫХ ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ**

О.А. РУБЦОВА

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: oksana.rubtsova@ya.ru

Эффективным методом нанесения покрытий является плазменное напыление. При помощи данной технологии можно напылять любые порошковые материалы. Использование в качестве рабочего газа воздуха (воздушно-плазменное напыление), позволяет не только удешевить технологию, но и получать качественные покрытия. Ранее было показано, что плазменные покрытия, сформированные из порошка  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , характеризуются пористостью не менее 5...6 % [1]. Известно, что повысить плотность керамических и интерметаллидных покрытий можно, обеспечив более высокие скорости частиц в плазменной струе [2]. В настоящей работе представлены результаты структурных исследований покрытий из порошка ПН85Ю15 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), полученных воздушно-плазменным напылением на дозвуковом и сверхзвуковом режимах.

Материалом для формирования покрытий являлся порошок марки ПН85Ю15 размерами 40...100 мкм. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что количество никеля в исследуемом порошке около 70 ат. %, что соответствует двухфазной области диаграммы состояния Ni-Al. Воздушно-плазменное напыление выполняли в ИТПМ СО РАН. Ранее были определены оптимальные режимы напыления для выбранного порошка: ток дуги - 200 А; напряжение - 223 В; транспортирующий, фокусирующий и плазмообразующий газы – воздух, защитный газ - смесь воздуха и пропан-бутана. Дистанция напыления - 170 мм [3]. После напыления, для снижения уровня остаточных напряжений, проводили отжиг стальных труб с покрытиями при температуре 300 °С в течение 1 часа.

Изображение покрытий, полученных на дозвуковом и сверхзвуковом режимах, представлено на рисунке 1, а и б, соответственно. Видно, что дефектов в виде трещин и отслоений не наблюдается. Покрытия, полученные на дозвуковом режиме (рис. 1, а), характеризуются значительным количеством недеформированных частиц. Кроме того, наблюдаются выкрошившиеся в процессе приготовления шлифа частицы, что свидетельствует о слабой когезии. Пористость покрытий около 6 %.



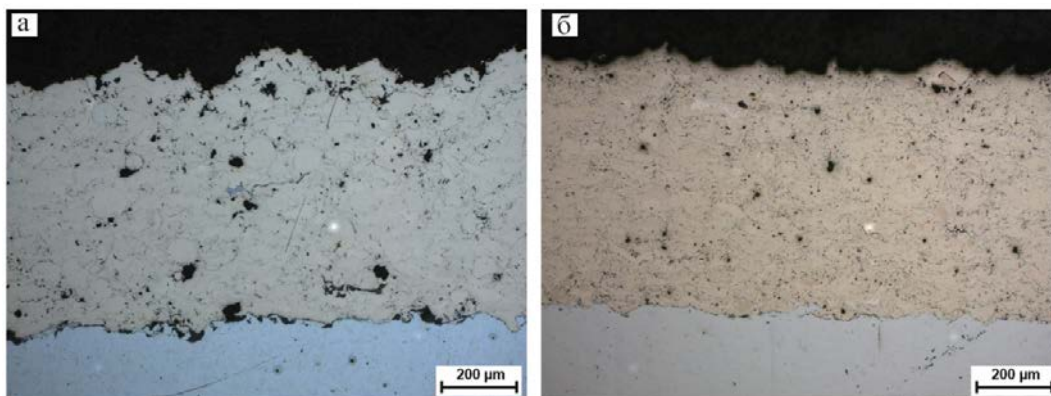


Рисунок 1 – Структура покрытий: а - дозвуковой режим напыления; б - сверхзвуковой режим напыления

В отличие от покрытий, полученных на дозвуковых режимах, материал покрытий, полученных на сверхзвуковых режимах, состоит из полностью расплавленных и деформированных во время удара частиц порошка (рис. 1,б). Данные покрытия характеризуются более низкими значениями пористости (около 3 %).

Рентгенофазовым анализом установлено, что основными фазами плазменных покрытий являются  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  (рисунок 2). Объемная доля  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  в покрытиях, полученных на дозвуковых режимах, больше, что подтверждается также данными измерений микротвердости. Средние значения микротвердости дозвуковых покрытий составляют 630 HV, сверхзвуковых – 430 HV.

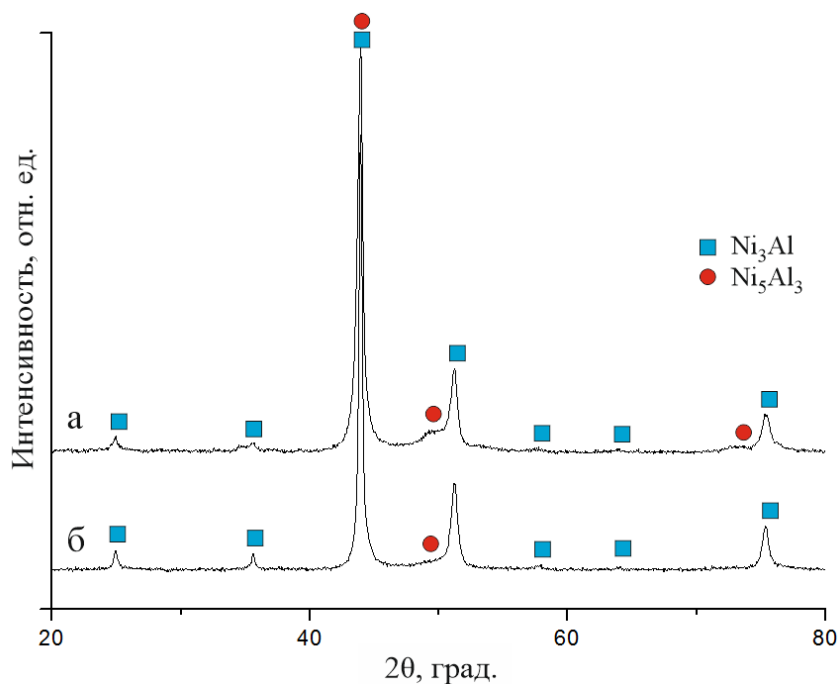


Рисунок 2 – Дифрактограммы покрытий: а - дозвуковой режим; б - сверхзвуковой режим

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: нанесение покрытий из порошка ПН85Ю15 на сверхзвуковых режимах позволяет снизить пористость до 3 % и увеличить когезию частиц. Микротвердость этих покрытий ниже, чем покрытий, полученных на дозвуковых режимах, что можно объяснить снижением количества фазы  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ . Целью дальнейших исследований является более глубокие структурные исследования при помощи электронной микроскопии.

### Список литературы

1. Корниенко Е.Е., Муль Д.О., Рубцова О.А., Ващенко С.П., Кузьмин В.И., Гуляев И.П., Сергачёв Д.В. Влияние режимов плазменного напыления на структуру и свойства покрытий из  $\text{Ni}_3\text{Al}$  // Теплофизика и аэромеханика. - 2016. - Т. 23. №6. - С. 957-966.
2. Лашенко Г.И. Плазменное упрочнение и напыление. - К.: Екотехнологія, 2003. – 64 с.
3. Рубцова О. А. Исследования структуры и свойств плазменных покрытий, полученных из порошка ПН85Ю15 = Research of structure and properties of 85Ni15Al plasma coatings / О. А. Рубцова, Е. Е. Корниенко // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении : сб. тр. междунар. конф., Томск, 9–11 июня 2016 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 161-165.

### ИОННО-ЭЛЕКТРОННО-ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ СИСТЕМЫ «ПОКРЫТИЕ ( $\text{TiZrCu}$ ) \ ПОДЛОЖКА ( $(\text{Al}-(22-24)\%\text{Si})$ )»

М.Е. РЫГИНА<sup>1,2</sup>, Ю.Ф. ИВАНОВ<sup>1,2</sup>, Е.А. ПЕТРИКОВА<sup>2</sup>, А.Д. ТЕРЕСОВ<sup>2</sup>, В.В. ШУРУГОВ<sup>2</sup>

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

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

E-mail: L-7755me@mail.ru

Силумины-сплав алюминия с кремнием. Заэвтектические силумины содержат кремния более 12 вес. % в своем составе. Данный сплав обладает малым весом, коррозионной стойкостью. Структура заэвтектических силуминов состоит из эвтектики, первичных зерен кремния и интерметаллидов. Первичные зерна кремния имеют большой размер (несколько сотен микрометров), что снижает механические свойства и ограничивает применение материала в машиностроении.

В качестве материала исследования использовали образцы силумина состава  $\text{Al}-(22-24)$  вес. %  $\text{Si}$ . Систему «пленка ( $\text{Zr}-5\%\text{Ti}-5\%\text{Cu}$ ) / ( $\text{Al}-(22-24)$  вес. %  $\text{Si}$ ) подложка» формировали ионно-плазменным методом при электродуговом распылении катода состава  $\text{Zr}-5\%\text{Ti}-5\%\text{Cu}$  на установке «ТРИО» (ИСЭ СО РАН) [1]. Толщина пленки 0,5 мкм.

Металлическая пленка, сформированное на поверхности силумина, содержала капельную фракцию; основной элемент капель - цирконий. Размеры капель изменялись в пределах от единиц до нескольких десятков микрометров. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что наряду с фазами, формирующими подложку ( $\text{Al}$  и  $\text{Si}$ ), присутствуют фазы, сформировавшиеся при напылении пленки ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{CuZr}$  и  $\text{SiC}$ ) (рисунок 1).

Обработку системы «пленка-подложка» осуществляли интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» [2]. Режим облучения соответствовал условиям плавления всех присутствующих в силумине фаз [3]: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов  $40 \text{ Дж/см}^2$ , частота следования импульсов  $0,3 \text{ с}^{-1}$ , длительность воздействия пучка электронов 200 мкс, число импульсов воздействия 20.

Вследствие высоких скоростей нагрева и охлаждения после обработки электронным пучком на поверхности образцов не обнаруживается наличие капельной фракции, происходит легирование поверхностного слоя силумина заэвтектического состава элементами напыленной пленки. Высокоскоростная кристаллизация сопровождается формированием в поверхностном слое силумина толщиной (100-130) мкм поликристаллической структуры с размером кристаллитов (0,5-1) мкм.

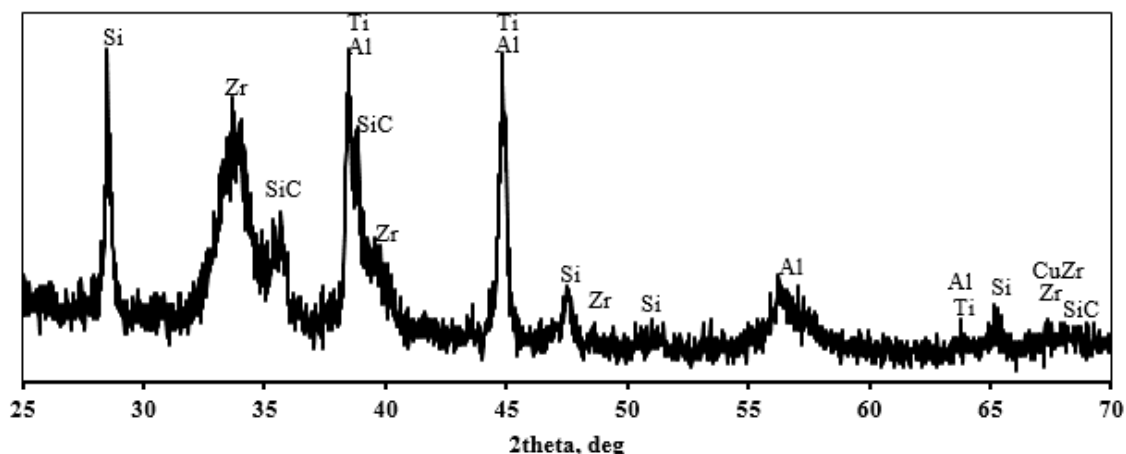


Рисунок 1 – Участок рентгенограммы поверхностного слоя системы «пленка ((Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка»

Рентгенофазовый анализ материала, облученного электронным пучком, показал, что основными фазами поверхностного сплава являются алюминий и кремний (63,5%-Al, 32,1%-Si). Дополнительными фазами, образовавшимися в результате плавления системы пленка/подложка, являются  $\text{Cu}_{9,1}\text{Al}_{31,2}\text{Si}_{0,78}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ , Ti (рисунок 2).

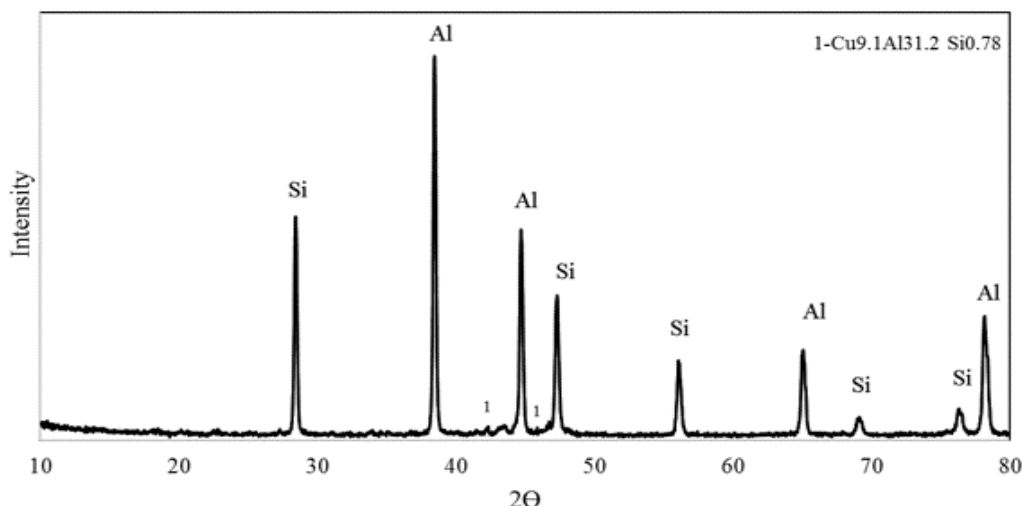


Рисунок 2-Участок рентгенограммы поверхностного слоя системы «пленка ((Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком (1 –  $\text{Cu}_{9,1}\text{Al}_{31,2}\text{Si}_{0,78}$ )

Формирование системы «пленка ((Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка» приводит к снижению микротвердости поверхностного слоя до 2310 МПа, т.е. в  $\approx 1,5$  раза; коэффициент износа системы «пленка/подложка» равен  $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ , что соответствует износостойкости силумина в литом состоянии.

Формирование поверхностного сплава путем плавления системы «пленка ((Zr-5%Ti-5%Cu) / (Al-(22-24) вес. % Si) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается снижением микротвердости легированного слоя до 2060 МПа, т.е. в  $\approx 1,7$  раза; коэффициент износа силумина равен  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ , что превышает износостойкость исходного литого силумина в  $\approx 2,6$  раза. Коэффициент трения материала составил 0,39, что в 1,1 раза меньше коэффициента трения литого силумина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №16-58-00075-Бел\_а). Авторы благодарны профессору А.П. Ласковневу (ФТИ НАН, Республика*

Беларусь) и профессору В.В. Углову (БГУ, Минск, Республика Беларусь) за любезно предоставленные образцы заэвтектического силумина.

#### **Список литературы**

1. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под ред. Н.Н. Ковалья, Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 312 с.
2. Коваль, Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. -2008. - Т. 51. - № 5. - С. 60-70.
3. Иванов Ю.Ф., Петрикова Е. А., Иванова О.В., Иконникова И. А., Ткаченко А.В. Численное моделирование температурного поля силумина, облученного интенсивным электронным пучком // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – №4. - С. – 46-51

#### **ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТИТАН-ТАНТАЛ-ЦИРКОНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА, ВЫВЕДЕННОГО В ВОЗДУШНУЮ АТМОСФЕРУ**

*В.В. САМОЙЛЕНКО<sup>1</sup>, И.А. ПОЛЯКОВ<sup>1</sup>, М.Г. ГОЛКОВСКИЙ<sup>2</sup>, О.Э. МАТЦ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup> Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

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

Современный уровень развития химической промышленности выдвигает всё новые требования к материалам, работающим в условиях постоянного воздействия различного рода коррозионных сред. Материалы подобного типа должны обладать высоким комплексом механических и антикоррозионных свойств. Одним из материалов, способных обеспечить перечисленные свойства, является титан. Для титана характерна высокая удельная прочность, пластичность и коррозионная стойкость при низкой плотности самого металла. Недостатком металла является низкая стойкость в горячих кислотах. Воздействие данных сред способствует растворению поверхности с большой скоростью, что не позволяет использовать его в подобных условиях. Поскольку коррозии подвергаются только участки, находящиеся в зоне контакта со средой, то в таком случае создание защитных слоёв с высоким уровнем коррозионной стойкости на поверхности металла позволит решить эту проблему. Кроме того, такой подход позволит сохранить комплекс механических свойств титановой основы.

В работах [1, 2] проблема повышения коррозионной стойкости была решена путём поверхностного легирования титановых заготовок танталом и цирконием. Уровень коррозионной стойкости в кипящих разбавленных растворах соляной кислоты увеличился более чем в 17 раз по сравнению с технически чистым титаном [1]. В кипящих растворах концентрированной азотной кислоты совместная наплавка Та и Zr позволила снизить скорость коррозии в 7 раз [2]. Следует отметить, что во всех случаях строение наплавленного слоя было представлено структурой пластинчатого типа. С точки зрения коррозионной стойкости данная морфология является неблагоприятной, поскольку возможно образование гальванопар между пластинами и пространством между ними. Кроме того, каждая граница пластины будет служить дополнительным концентратором напряжений в формирующейся пленке. По этой причине получение однофазной структуры в Ti-Ta-Zr сплавах является одним из способов увеличения коррозионной стойкости без изменения элементного состава.

Известно, что тантал по отношению к титану является слабым  $\beta$ -стабилизатором, и для фиксации  $\beta$ -фазы при равновесном охлаждении содержание элемента должно превышать 50 % (вес.). Согласно проведенным ранее исследованиям [3] максимальная концентрация тантала при электронно-лучевой наплавке составляет 31 % (вес.), что значительно меньше 50 % (вес.). В связи с этим, для образования  $\beta$ -модификации титана в сплаве с меньшим содержанием стабилизатора рациональным будет проведение дополнительной термической обработки (закалки).

Образцы для эксперимента получали в ИЯФ СО РАН на установке ЭЛВ-6. За основу были взяты режимы и составы порошковых насыпок, приведенные в работе [3]. В результате электронно-лучевой обработки были сформированы поверхностно легированные танталом и цирконием слои на титановых заготовках следующего состава: 31 % Ta и 12 % Zr. Затем проводилась закалка образцов с 600, 700, 800 и 900 °C в воду.

Структура поверхностных сплавов после термической обработки приведена на рисунке 1. Нагрев слоёв до температуры 600, 700 и 800 °C с последующей закалкой в воду не приводит к значительному изменению в строении наплавленного материала по сравнению с материалом без термической обработки (рис. 1 а-в). Морфология сплава представлена дендритным строением, на фоне которого при травлении выявляется структура пластинчатого типа. Увеличение температуры нагрева до 900 °C способствует образованию более однородной структуры (рис. 1 г, д). Однако длительное травление сплава всё же способствует выявлению пластинчатого строения. Следует отметить, что пластины вытравливаются значительно хуже, чем окружающее их пространство. Об этом свидетельствует большое количество ямок, хаотично расположенных в теле зерна. Данный факт позволяет предположить, что закалка в воду с 900 °C может положительно сказаться на показателях коррозионной стойкости данного материала.

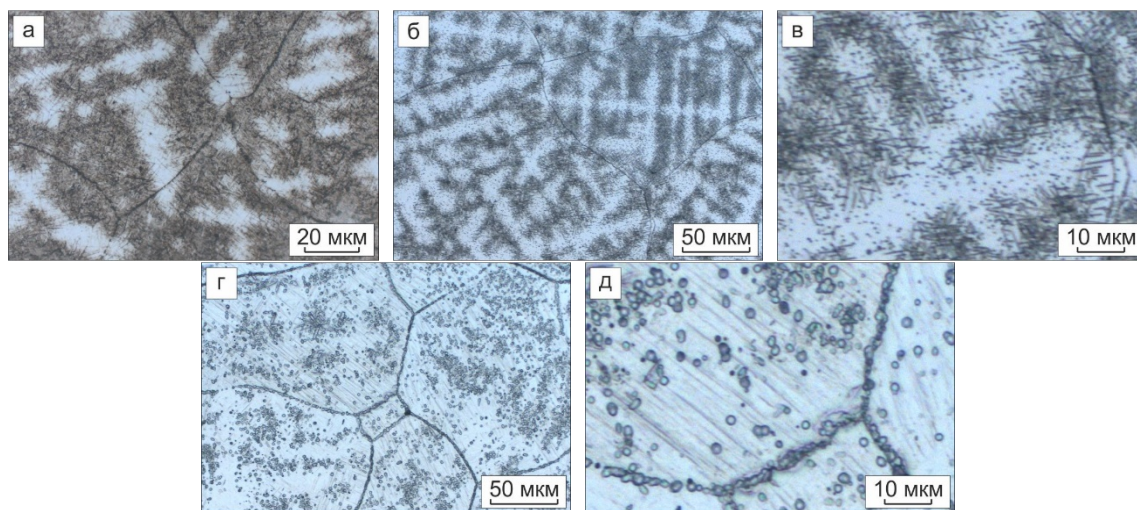


Рисунок 1 – Оптическая металлография слоя с 31 % Ta и 12 % Zr: а) без термической обработки; б) после закалки с 600 °C; в) после закалки с 800 °C; г) после закалки с 900 °C.

Таким образом, можно сделать вывод, что для формирования более однородного строения в слоях полученных электронно-лучевой наплавкой тантала и циркония, рациональным является проведение термической обработки, заключающейся в нагреве до 900 °C с последующей закалкой в воду.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00900 мол\_а.*



### Список литературы

1. Samoylenko V.V. et al. Structure and properties of surface-alloyed layers formed by non-vacuum electron beam cladding of Ta and Zr powders on commercially pure titanium plates // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1785. – Art. 040057.
2. Самойленко В.В. и др. Поверхностное легирование титана танталом и цирконием методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых материалов // Радиационная физика твердого тела: XXIV Международная конференция. – Севастополь, 2014. – С. 345-351.
3. Samoylenko V.V. et al. The study of the modes of Ta-Zr powder mixture non-vacuum electron-beam cladding on the surface of the cp-titanium plates // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 156. – Art. 012024.

### ДИОКСИД ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Н.САНЬКОВА<sup>1</sup>, В.С. СЕМЕЙКИНА<sup>1,2</sup>, Д.С. СЕЛИЩЕВ<sup>1,2</sup>, Е.В. ПАРХОМЧУК<sup>1,2</sup>*

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Новосибирский государственный университет

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

Полупроводниковые фотокатализаторы применяются при производстве пигментов, антибактериальных покрытий, солнечных батарей, систем обеззараживания воды и воздуха, а также в оптоэлектронике и химическом синтезе. Однако для успешной коммерциализации фотокатализаторов на основе диоксида титана необходимо увеличивать его активность под видимым светом. Для модификации электронной структуры диоксида титана используют различные легирующие агенты: Fe, Cu, Co, Ni, V, Mn, W, Ru, Pt, Au, Mo, N, S, C, F, B и др.

В данной работе рассматривается влияние добавок азота и углерода на фотокаталитические и физико-химические свойства  $\text{TiO}_2$ . Несмотря на большой объем литературных данных, состояние этих неметаллических центров в решетке полупроводника и механизмы фотоактивации  $\text{TiO}_2$  еще не до конца выяснены, а в случае азота – во многом противоречивы. В работе получены легированные неметаллами (C,N) фотокатализаторы на основе диоксида титана с использованием золь-гель метода – гидролизом изопропоксида титана (ИПТ) в присутствии четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), а именно: тетраалкиламмония гидроксида, где алкил = метил (ТМА), этил (ТЭА), пропил (ТПА), бутил (ТБА), и цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ).

Полученные образцы исследовали рентгеновскими методами (РФА, РФЭС, флуоресцентной спектроскопией), низкотемпературной адсорбцией  $\text{N}_2$ , просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), электронной спектроскопией диффузного отражения (ЭСДО), ИК-Фурье-спектроскопией адсорбированного  $\text{CO}$ . Фотокаталитическую активность образцов оценивали по реакции полного газофазного окисления ацетона кислородом воздуха под действием излучения светодиода мощностью  $140,1 \text{ мВт/см}^2$  с максимумом интенсивности при  $450 \text{ нм}$ .

Фазовый состав образцов представлен анатазом и рутилом, с преобладанием фазы анатаза (60-100%). Площадь поверхности образцов, полученных гидролизом ИПТ в присутствии ЧАО, лежит в диапазоне от 3 до  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ . Полученные фотокатализаторы представляют собой прозрачные желтые кристаллы, которые состоят из плотно упакованных кристаллитов (Рисунок 1).



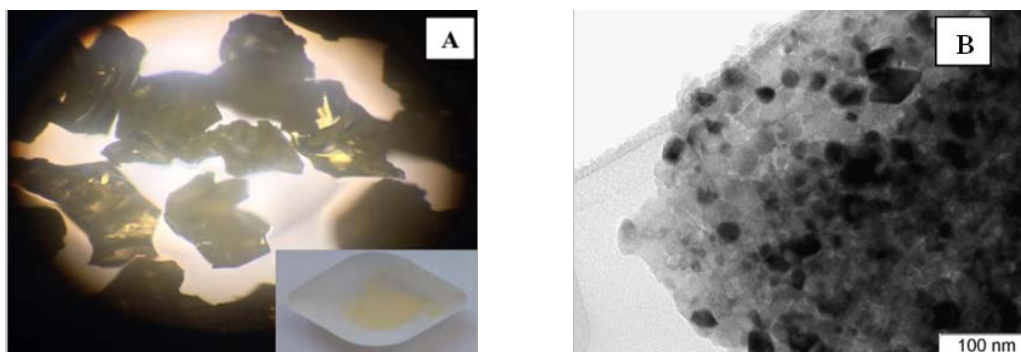


Рисунок 1 – Оптические фотографии образца диоксида титана, полученного в присутствии ТПАОН: (А) – фотография, сделанная через объектив оптического микроскопа, (В) – снимок ПЭМ

Согласно данным ЭСДО, использование ЧАО в качестве гидролизующих агентов при проведении гидролиза ИПТ сдвигает край поглощения  $\text{TiO}_2$ . Например, в случае использования ТПАОН основной край поглощения  $\text{TiO}_2$  сдвигается в длинноволновую область с 3,2 эВ до 2,8 эВ, и, кроме того, появляется дополнительная полоса поглощения при 2,2 эВ. Сдвиг края поглощения характерен для всех образцов, полученных в присутствии ЧАО, как это показано на рисунке 2.

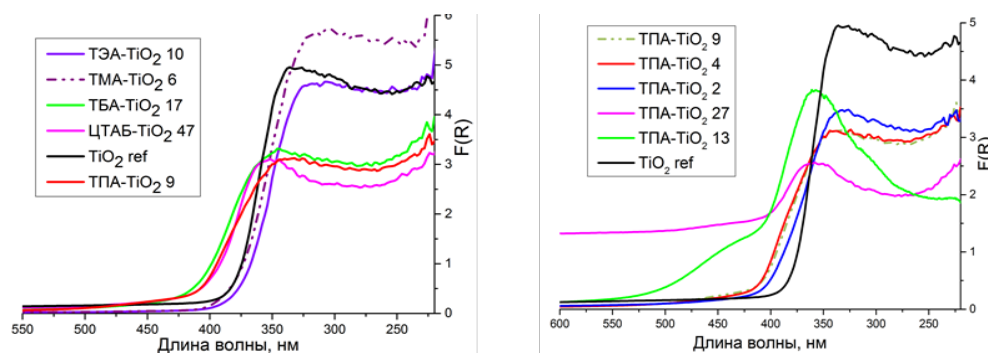


Рисунок 2 – Электронные спектры диффузного отражения, представленные в координатах функции Кубелки – Мунка, для образцов, полученных с использованием ЧАО. Число в маркировке указывает мольное отношение  $\text{Ti}/\text{ЧАО}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ref}$  – сравнительный образец, полученный гидролизом ИПТ в чистой воде.

Исследованы оптимальные условия приготовления наиболее активного образца фотокатализатора – концентрации реагентов, длина алкильной цепи ЧАО, параметры старения.

Увеличение фотокаталитической активности более чем в 5 раз относительно коммерческого катализатора KRONOS vlp 7000 наблюдается для  $\text{TiO}_2$ , полученного в присутствии ТПАОН (Рисунок 3). Активность катализаторов, полученных аналогичным способом без ЧАО, в 5 раз ниже активности коммерческого образца.

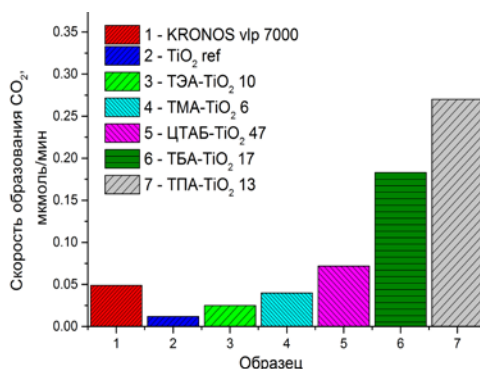


Рисунок 3 – Активность фотокатализаторов, полученных в присутствии ЧАО.

Причина повышения фотокаталитической активности диоксида титана, полученного в присутствии ЧАО, по-видимому, связана с отклонениями от стехиометрического состава диоксида титана, а также с присутствием небольших количеств примесей N и C. Указанные примеси приводят к появлению дополнительных уровней в зонной структуре полупроводника, что ведет к сдвигу края поглощения образцов в видимую область и, как следствие, увеличению фотокаталитической активности под действием видимого света.

## МЯГКАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ПРОПАНА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ $\alpha$ -C:H ПЛЕНОК НА ГЕРМАНИИ (Ge)

*А.С. ЗОЛКИН, А.И. СЕМЕРИКОВА*

Новосибирский государственный университет

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

**Введение.** Аморфные углеродные гидрогенизированные ( $\alpha$ -C:H) пленки рассматриваются как перспективные покрытия для оптики ИК [1]. Повышение адгезии при сохранении оптических свойств, твердости – важная задача. Связывающий переходной слой между подложкой и пленкой формируется в результате взаимодействия атомов верхнего слоя подложки и осаждаемых частиц. Однако перепады температуры и механические нагрузки вызывают напряжения, часто превосходящие силы, связывающие покрытие с основой. В результате – отслоение покрытия. Возможным решением является усиление связи между основой и осаждаемым материалом за счет имплантации ионов углерода в материал подложки [1-3]. В этом случае толщина переходного слоя существенно увеличивается, сцепление между атомами подложки и атомами покрытия возрастает. Цель работы – исследовать влияние мягкой имплантации ионов пропана на адгезионные, механические и оптические свойства  $\alpha$ -C:H пленок на Ge.

**Методика синтеза.** Камера откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Па. В процессе синтеза давление составляло примерно  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Мы использовали ионный источник (ИИ) с азимутальным дрейфом электронов. Энергия ионов менялась от 0,5 до 5 кэВ. В область ионизации подавался пропан ( $C_3H_8$ ). Для очистки поверхности подложки от адсорбированных атомов и молекул проводилась обработка ионами аргона с энергией 0,5 – 0,6 кэВ в течение 5 мин.

Для выяснения влияния мягкой имплантации на свойства пленки применили три режима напыления. В первом режиме (А) пленки осаждались из ионных пучков с энергией примерно 0,6 кэВ. Во втором режиме (В) пленку синтезировали в два этапа: 1 – адгезионный подслой формировался ионами рабочего газа с энергией примерно 3-5 кэВ. Затем синтез продолжался при энергии пучка 0,6 кэВ. В третьем режиме (С) пленки напылялись из ионных пучков с энергией 3-5 кэВ.

**Методика исследования.** Твердость покрытия определялась методом наноиндентирования на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D». Адгезионную прочность пленок оценивали по критической нагрузке их отслоения от подложки при склерометрии с переменной нагрузкой. Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Моделирование мягкой имплантации проводили в программе SRIM TRIM.

**Результаты и обсуждение.** Глубина проникновения ионов углерода с энергией 40 кэВ значительна – порядка 100 нм [2]. Имплантация при высоких энергиях (10 – 50 кэВ) приводит к возникновению дефектов, нарушению структуры подложки. Это влияет на оптические и др. свойства готового продукта. Мы провели моделирование процесса имплантации ионов углерода с энергией от 0,5 до 5 кэВ в германий с целью выяснить глубину проникновения таких ионов и, соответственно, толщину формируемого подслоя. Ионы углерода формируются в плазме ионного источника наряду с ионами углеводородов – фрагментов молекулы пропана [3]. На рис. 1(а) приведен результат моделирования проникновения одной тысячи ионов углерода с энергией 3 кэВ при бомбардировании поверхности Ge в одну точку. Видно, что ионы проникают на глубину до 15-20 нм. Аналогичные расчеты для ионов  $C^+$  с энергией 0,5 кэВ дают глубину проникновения 2-3 нм. Таким образом моделирование процесса мягкой имплантации доказывает увеличение толщины переходного слоя, это может оказать существенное влияние на улучшение адгезионной прочности покрытия.

С целью проверки гипотезы улучшения адгезии и сохранения качества покрытия мы применили режим В. На первом этапе мы осуществили мягкую имплантацию ионов рабочего газа ( $C_3H_8$ ), энергия пучка была примерно 3-5 кэВ. На втором этапе в режиме В мы понижали энергию ионов до 0,5 кэВ для эффективного синтеза  $a$ -C:H пленки. Данной энергии ионов достаточно для осуществления C-C связи осаждаемого материала с адгезионным слоем. В результате многократной склерометрии с переменной нагрузкой пленки с адгезионным слоем не отрывалась при максимальной возможной нагрузке – 50 мН. При этом твердость покрытий составила от 15 до 20 ГПа. Оказалось, что твердость зависит от времени синтеза адгезионного слоя. Толщина покрытий – до 1  $\mu$ м.

Отметим, что напыление при энергии ионного пучка 3 кэВ (режим С) обеспечивает хорошую адгезию при высокой скорости синтеза – 1,1 – 1,3  $\text{\AA}/\text{сек}$ . Однако, твердость покрытия в этом случае не превышает твердости подложки и составляет около 10 ГПа. При осаждении ионов с энергией 0,5 – 0,6 кэВ на германий без адгезионного слоя (режим А) твердость покрытия оказалась выше – от 13,5 до 16 ГПа. Однако адгезия таких пленок значительно слабее: отрыв происходит при нагрузке 10 мН. Скорость роста покрытия – примерно 0,3  $\text{\AA}/\text{сек}$ .

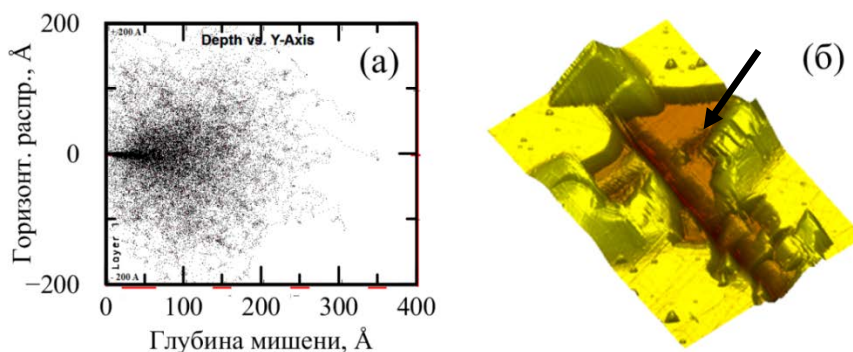


Рисунок 1 – (а) Моделирование имплантации ионов углерода в германий методом Монте-Карло (программа SRIM TRIM). (б) СЗМ изображение поверхности покрытия, синтезированного без адгезионного подслоя (режим А). Стрелка указывает на область, где произошел отрыв покрытия при склерометрии с переменной нагрузкой

**Выводы.** Установлено, что формирование адгезионного подслоя ионным пучком из  $C_3H_8$  с энергией – 3-5 кэВ способствует увеличению адгезионной прочности напыляемого покрытия, толщина переходного слоя при этом может составлять до 15-20 нм. Последующий синтез при энергии пучка до 0,6 кэВ позволяет повысить твердость покрытия до 20 ГПа.

*Авторы выражают благодарность В.А. Володину, С.Ю.Чепкасову, М.Н. Хомякову за помощь при работе на диагностической аппаратуре. Работа выполнена при поддержке Проекта НГУ: Стратегические академические единицы (САЕ) «Нелинейная фотоника и квантовые технологии 2016 – 2017».*

#### **Список литературы**

1. Akit K., Ahish V., Niranjana Reddy K., et al. Synthesis of high hardness IR optical coating using diamond-like carbon by PECVD at room temperature // *Diamond & Related Materials*. – 2017. – Vol. 78 – P. 39– 43.
2. Nusupov K. Kh., Beisenkhanov N. B., Valitova I. V., et al. Structural Studies of Thin Silicon Layers Repeatedly Implanted by Carbon Ions // *Physics of the Solid State*. – 2005. – Vol. 48. – No. 7. – P. 1255–1267.
3. Murmu P. P., Markwitz A., Sushke K., Futter J. A novel radial anode layer ion source for inner wall pipe coating and materials modification – Hydrogenated diamond-like carbon coatings from butane gas // *Review of Scientific Instruments*. – 2014. – Vol. 85. – P. 085118.

#### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В ГАЛОГЕНМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

К.В. СУХАРЕВА<sup>1,2</sup>, И.А. МИХАЙЛОВ<sup>1,2</sup>, Ю.О. АНДРИАСЯН<sup>2</sup>, А.А. ПОПОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> РЭУ им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: aspirantras@mail.ru

Освоение и внедрение новых технологий в различных отраслях промышленного производства связано с потребностью в эластомерных материалах, обладающих сложным комплексом специфических свойств, обеспечивающих их работоспособность в экстремальных условиях. Серийно выпускаемые в настоящее время синтетические полимеры (эластомеры) не в состоянии полностью удовлетворить все возрастающие потребности различных отраслей промышленности в новых материалах.

С учётом вышеизложенного, актуальной задачей является расширение диапазона свойств серийно выпускаемых каучуков посредством их хлорирования по технологии механохимической галоидной модификации [1,2]. Из литературы известно, что посредством галоидной модификации каучуков удается получать резины с повышенной прочностью, масло-, бензостойкостью, негорючестью, адгезией, стойкостью к воздействию агрессивных сред и различных микроорганизмов для использования в резинотехнических изделиях с повышенными требованиями к долговечности.

Целью данной работы является изучение влияния содержания галогена (хлора) в галогенмодифицированных эластомерах на физико-механические свойства резин и резиновых смесей.

В качестве объектов исследования были взяты: бутадиен-стирольный каучук марок СКС-30РП и СКМС – 30РП, бутилкаучук БК-1675н и этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-Э60, в качестве галоидсодержащего модификатора использовали предельный хлорсодержащий углеводород общей формулы  $C_30H_{38}Cl_{24}$  (содержание Cl~70%). На основании данных каучуков с помощью метода твердофазной механохимической галоидной модификации были получены модификаты с общим содержанием хлора 8 и 12% масс.

Исследование физико-механических характеристик заключалось в определении прочностных свойств резин при растяжении, эластичность и твердость образцов. Прочностные характеристики определяются согласно ГОСТ 270-75 на разрывной машине, эластичность измеряется методом определения эластичности по упругому отскоку (ГОСТ 6950-73), измерение твердости проводят с помощью твердомера по методу Шора (ГОСТ 263-75). В ходе эксперимента были определены следующие параметры для исследуемых образцов: напряжение при удлинении 200% ( $M_{200}$ , МПа), напряжение при удлинении 300% ( $M_{300}$ , МПа), напряжение при удлинении 500% ( $M_{500}$ , МПа), прочность (Бр, МПа), относительное удлинение, при котором происходит разрыв (отн.удл. %) и остаточное удлинение, оставшееся после разрыва в течение 1 мин (ост. удл. %), твердость по Шору (тв. по Шору, усл.ед), Эластичность (эл-ть по отскоку, усл.ед). Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-механические характеристики каучуков с повышенным содержанием хлора.

Шифр резиновой смеси	Сод. связанного хлора, %масс	Физико-механические характеристики							
		$M_{200}$ МПа	$M_{300}$ МПа	$M_{500}$ МПа	Бр МПа	Отн. Удл. %	Ост. Удл. %	Тв. по Шору	Эл-ть по отскоку
СКС – 30РП	0	0,49	1,22	4,36	10,63	720	14	43	37
ХСКС 5	2,6	1,8	2,7	9,0	13,9	720	14	43	37
ХСКС 10	5,0	1,8	4,4	11,0	11,9	525	6	52	29
ХСКС 15	7,5	0,9	2,3	6,6	11,4	680	14	58	23
СКМС – 30РП	0	2,5	5,2	-	8,8	350	6	60	32
ХСКМС 5	1,8	1,3	3,54	9,9	11,7	550	10	54	31
ХСКМС 10	3,5	1,28	2,91	7,9	12,2	600	12	58	26
ХСКМС 15	5,4	1,4	4,0	10,3	13,2	580	11	57	25
БК	0	2,7	5,4	13,7	16,3	565	28	62	14
ХБК 5	2,7	1,7	4,0	10,4	15,1	590	40	66	17
ХБК 10	5,2	2,1	4,0	10,2	14,3	650	47	77	12
ХБК 15	7,5	1,3	2,6	6,25	13,5	740	53	76	13
СКЭПТ-Э60	0	7,9	15,1	-	16,4	330	4	72	32
ХСКЭПТ-Э60 5	2,1	6,1	11,2	-	17,2	475	24	81	27
ХСКЭПТ -Э60 10	4,0	9,5	-	-	10,3	225	8	82	25
ХСКЭПТ -Э60 15	5,5	8,1	-	-	8,05	200	10	80	25

Анализируя данные по физико-механическим испытаниям видно, что для всех каучуков кроме СКЭПТ-Э60, наблюдается увеличение твердости, уменьшение эластичности. Для СКС снижаются прочностные свойства, по-видимому, из-за увеличения жесткости полимерной цепи при повышении содержания хлора. У СКМС – 30РП прочность

меняется незначительно. Для СКЭПТ-Э60 твердость и эластичность не изменяются, но падает прочность, что может быть связано с повышением нерегулярности структуры.

#### **Список литературы**

1. Mikhaylov I.A., Sukhareva K.V., Andriasyan Yu.O., Popov A.A., Vorontsov N.V. Mechanochemical modification of natural rubber // AIP Conference Proceeding, 2016. – V. 1783, № 020153. – P. 1-4
2. Sukhareva K.V., Mikhailov I.A., Andriasyan Yu.O., Popov A.A. Thermomechanochemische Modifikation des Butylkautschuks in Anwesenheit von chlorhaltigen Reagenzien// Gummi. Fasern. Kunststoffe. – 2016. - №6. - P. 374-376.

### **НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ФТОРМОДИФИКАЦИИ РЕЗИН**

К.В. СУХАРЕВА<sup>1,2</sup>, И.А. МИХАЙЛОВ<sup>1,2</sup>, Ю.О. АНДРИАСЯН<sup>2</sup>, А.А. ПОПОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> РЭУ им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: aspirantras@mail.ru

Модификация полимеров является активно развивающимся направлением для получения галогенсодержащих полимеров. Таким способом можно получать эластомерные материалы, имеющие новые специфические свойства. Среди разнообразных способов модификации полимеров особенно перспективной в практическом аспекте является модификация их поверхности [1]. Предлагаемый новый метод поверхностной механохимической фтормодификации является одним из течений научного направления механохимической галогидной модификации эластомеров [2]. Отличается данный метод от используемых в настоящее время тем, что с целью уменьшения стадийности процесс проводят в одну стадию обработкой вулканизата эластомерного материала раствором фтормодификатора.

В рамках исследования была проведена поверхностная модификация образцов резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) с помощью фтормодификатора и было установлено, что в зависимости от продолжительности модификации варьируются такие показатели резин как стойкость к термоокислению, стойкость к воздействию агрессивных сред и физико-механические показатели.

Исследование влияния процесса термоокисления на модифицированные фтором образцы резины на основе БНК проводилось на манометрической установке (в соответствии с ГОСТ ISO 188 – 2013) при температуре  $t = 150^{\circ}\text{C}$  и давлении кислорода  $\text{PO}_2 = 300$  мм рт ст. В результате были получены кинетические кривые (рис. 1) для образцов с разным временем модификации (1 сутки, 3 суток, 6 суток и исходный образец БНК без модификации).

Исходя из данных, представленных на рисунке 1, видно, что после фторирования образцов резин на основе БНК в течение 6 суток показатель поглощения кислорода уменьшился на 45% по сравнению с исходным не фторированным образцом резины на основе БНК.



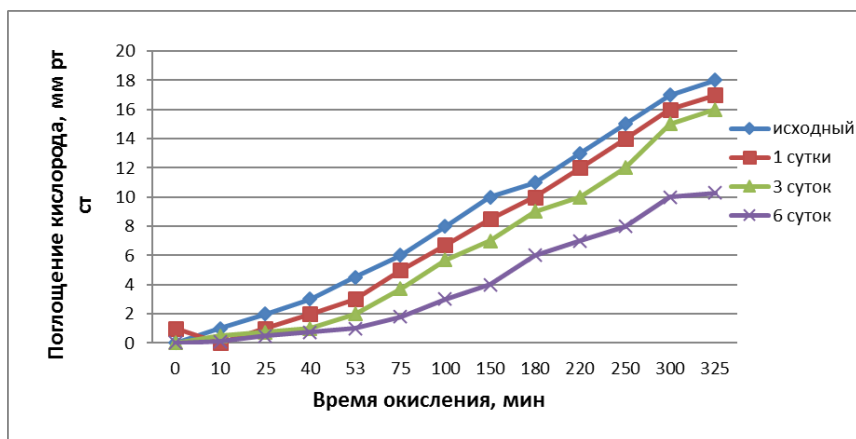


Рисунок 1 - Кинетические кривые окисления резин на основе БНК, подвергнутых механохимической галоидной модификации

Из литературы [3] известно, что покрытия и резина на основе фторкаучуков обладают устойчивостью к воздействию агрессивных сред (кислот, щелочей, различным углеводородов). Таким образом было проведено исследование влияния времени фторирования поверхности резины на изменение стойкость резин к агрессивным средам на основе БНК. Исследование проводилось согласно ГОСТ 9.030 – 74. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Изучение стойкости образцов резины на основе БНК с разным временем модификации к различным агрессивным средам

Время модификации	Степени набухания образцов, %								
	исходная			2 суток			3 суток		
Время набухания, ч	24	48	168	24	48	168	24	48	168
Индустр. масло	2,7	2,7	2,7	-1,4	-4,1	-4,1	-3,8	-6,0	-6,0
Бензин	2,7	4,0	5,3	1,3	2,6	2,6	-3,7	-3,7	-3,7
Серная к-та	139,0	251,0	251,0	118,0	160,0	170,0	100,0	150,0	152,0
Соляная к-та	8,0	9,5	16,0	0,0	0,0	5,9	-3,6	-9,0	-12,0
Азотная к-та	48,0	-	-	29,3	32,0	37,0	20,5	26,0	34,0

Как видно из табл. 2, с помощью поверхностной фтормодификации удалось существенно снизить набухание в индустриальном масле и бензине, а также в серной и соляной кислотах. Образцы после модификации в течение 3 суток в азотной кислоте полностью перестали набухать, то есть приобрели повышенную кислотостойкость.

Таким образом посредством поверхностной механохимической модификации фторсодержащими соединениями резин на основе БНК можно получить эластомерные композиции на основе фторсодержащих полимеров, проявляющими свойства фторкаучука

#### Список литературы

1. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров М.: МГУП, 2008. - 474 с.
2. Sukhareva K.V., Mikhailov I.A., Andriasyan Yu.O., Popov A.A. Thermomechanochemische Modifikation des Butylkautschuks in Anwesenheit von chlorhaltigen Reagenzien., Gummi. Fasern. Kunststoffe. – 2016. - №6. - P. 374-376
3. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З.Н. Нудельман. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО «ПАРАФИНОВЫЙ ВОСК-ПОЛИПРОПИЛЕН» НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

Связующее является важнейшим фактором, определяющим успех производства деталей, сформованных методом инъекции (впрыскивания) в пресс-форму [1-3].

Цель данной работы: Разработка термопластичного двухкомпонентного связующего и исследование влияния состава связующего на свойства фидстоков, а также структуру и свойства спеченных образцов.

В работе были исследованы шесть цилиндрических образцов, полученных спеканием формовок. Формовки приготовлены методом шликерного литья из фидстоков на основе порошковой смеси 20Х13 с добавлением двухкомпонентного связующего (парафиновый воск и полипропилен (таблица 1)).

Таблица 1 – Составы связующих

Номер связующего	Содержание, % масс.	
	Полипропилен	Парафиновый воск
1	5	95
2	10	90
3	15	85
4	20	80
5	25	75
6	35	65
7	65	35

Определение краевого угла смачивания связующего с металлом в диапазоне температур 0,8–1,2Тпл связующего проводилось по методике, составленной на основе ГОСТ 23904. Увеличение доли полипропилена в связующем приводит к росту температуры плавления от 80 до 180°C и увеличению краевого угла смачивания от 10 до 54,5°. Однако все исследуемые связующие обладают приемлемой смачивающей способностью, т.к. краевые углы смачиваемости меньше 90°.

Анализ структур образцов на подготовленных шлифах проведен с помощью металлографического микроскопа ЛабоМет-И с системой визуализации, рисунок. Качественный фазовый анализ был проведен рентгенографическим методом. Съёмки рентгенограмм проведены на дифрактометре типа ДРОН (ИФПМ СО РАН). Состав связующего не оказывает влияния на структуру и фазовый состав спеченных образцов. У всех образцов в структуре присутствуют ферритные области и области нижнего бейнита. Параметр решетки  $\alpha$ -железа равен  $0,2894 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  нм, что превышает значение параметра решетки чистого  $\alpha$ -Fe (0,286 нм) в связи с легированием углеродом и хромом.

Определение пористости образцов проводили с помощью «Анализатора фрагментов микроструктуры твердых тел «SIAMS 700tm». Для всех спеченных образцов характерна повышенная пористость. Образец № 3 (из фидстока со связующим № 3 с 15 % полипропилена) имеет наименьшее значение пористости – 8,5 %, образец № 6 (из фидстока со связующим № 6 с 35 % полипропилена) имеет наибольшую пористость – 49 %.

Для определения микротвердости использовали микротвердомер ПМТ-3, нагрузка 100г. Зависимость микротвердости спеченных образцов от состава связующего имеет неоднозначный характер. Максимальное значение микротвердости  $HV_{ср}=1215$  МПа имеет спеченный образец № 3 (из фидстока со связующим № 3 с 15 % полипропилена),

минимальное значение  $HV_{cp}=755$  МПа имеет образец № 6 (из фидстока со связующим № 6 с 35 % полипропилена). Очевидно, уменьшение микротвердости связано с пористостью образцов: чем выше пористость, тем ниже микротвердость.

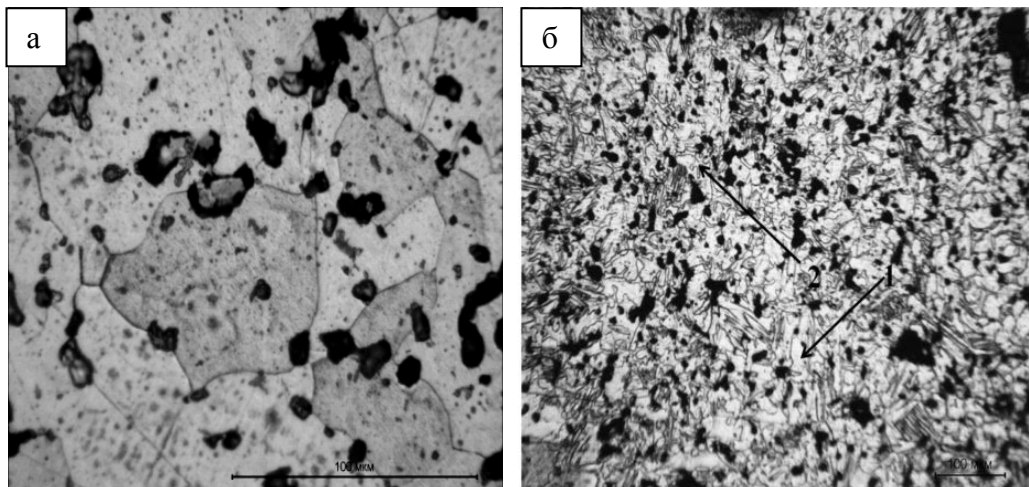


Рисунок – Микроструктура образца № 1: а) травитель 100% «царская водка; б) травитель 5%-й раствор «царской водки» в спирте

В результате исследования установлено отсутствие влияния состава связующего на микроструктуру образцов. Состав связующих влияет на пористость: с увеличением количества полипропилена пористость увеличивается. Оптимальным связующим для получения фидстоков и дальнейшего изготовления из них деталей признано связующее с 15% полипропилена и 85% парафинового воска.

#### Список литературы

1. Семенов А.Б., Гавриленко А.Э., Семенов Б.И. Порошковые технологии синтеза сложных фасонных деталей из суперсплавов: АМ и/или РИМ (зарубежный и отечественный опыт) // Вт. Междунар. конф. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее». М.: ФГУП ВИАМ, 2016. 784 с.
2. Heaney D. Handbook of metal injection molding. Woodhead Publishing Ltd, 2012. 586 p.
3. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1987. – 208 с.  
17. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1972. – 528 с.

#### НАНОВОЛОКНИСТЫЕ НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

*П. М. ТЮБАЕВА<sup>1, 3</sup>, А. А. ОЛЬХОВ<sup>1, 2</sup>, С.Г. КАРПОВА<sup>3</sup>, А.Л. ИОРДАНСКИЙ<sup>2</sup>, А.А. ПОПОВ<sup>1, 3</sup>*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва,

<sup>2</sup>ФГБУ Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва,

<sup>3</sup>ФГБУ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской Академии наук, Москва E-mail: [tyubaeva-polina@yandex.ru](mailto:tyubaeva-polina@yandex.ru)

В результате экспериментального изучения биополимерных материалов наряду с установлением широких возможностей их использования была выявлена потребность в

создании специальных материалов прежде всего специфической структуры. В ходе исследовательской работы реализована цель: разработан метод получения наноструктурированного волокнистого материала на основе биополимера поли-3-гидроксibuтирата, пригодного, как для изготовления инновационных лекарственных средств, оболочек, капсул с особыми свойствами, так и для перевязочных, изолирующих, защитных материалов.

Разработанный в ходе исследования концептуальный подход к решению проблемы создания высокоэффективных биополимерных волокнистых матриц с широким спектром свойств, обеспечивающих медицинское назначение, базируется на введении в структуру материала, получаемого методом волокнообразования в электростатическом поле из расплава природного биополимера - поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ), бактерицидного агента - комплекса порфирина (Fe-3-Cl-ТФП) обладающего антимикробной и микробиологической активностью. Сущность данного подхода состоит в получении таких специфических наноструктурированных материалов медицинского назначения, которые могут обеспечить максимальную поверхностную плотность при минимальной площади контакта с тканями организма, в соответствии с требованиями физико-механических показателей и санитарно-гигиенических норм.

В зависимости от характеристик формовочного раствора биополимера и содержания дополнительных компонентов возможно варьирование технологических параметров процесса электроформования (ЭФВ), за счет чего на практике удастся подтвердить потенциальную возможность производства нетканых полотен медицинского назначения с заданными свойствами (в зависимости от задаваемых параметров процесса и показателей электропроводности, вязкости и концентрации формовочного раствора ПГБ в растворителе - хлороформе).

В исследовательской работе рассматривались различные параметры, характеризующие структуру нетканого материала и в значительной степени обуславливающие его физико-механические, химические свойства, что было подтверждено в ходе экспериментальной работы. Оценка и сопоставление ряда параметров позволило классифицировать получаемые методом ЭФВ материалы по особенностям морфологии и расположения ультратонких волокон. Среди базовых показателей структурной организации в материале были выделены в качестве определяющих: удельная плотность волокон структуры,  $\gamma$ ; индекс ориентации волокон,  $\phi$ ; материалоемкость - средняя плотность (функция от поверхностного заполнения, выраженная массой единицы объема),  $\delta$ , средние значения для этих показателей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели структуры нетканых материалов на основе ПГБ с различным содержанием бактерицидной добавки.

Наименование образца, содержание бактерицидной добавки FeClТФП	Средний диаметр волокон d, мкм	Удельная плотность волокон структуры $\gamma$ , %	Индекс ориентации волокон, $\phi$	Поверхностное заполнение материала Ms, г/м <sup>2</sup>
7% ПГБ	2,0-2,5	74	0,26	37,7
7% ПГБ + 1%	2,5-3,0	93	0,34	26,6
7% ПГБ + 3%		96	0,72	36
7% ПГБ + 5%		89	0,67	32

В исследовании также была рассмотрена надмолекулярная структура ультратонких волокон на основе полигидроксibuтирата с комплексом железа (III) с тетрафенилпорфирином, который обуславливает высокие антимикробные свойства получаемого материала. Методом Дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температурные переходы и значения теплоты плавления и кристаллизации.

Полученные данные позволяют судить о изменениях в скорости кристаллизации, о характере расположения полимерных звеньев ПГБ в ультратонком волокне, что определяет специфические особенности температурных переходов, которые регистрировались для образцов данного материала. Данные, приведенные на рисунке 1 свидетельствуют о том, что кристалличность возрастает в соответствии с ростом концентрации бактерицидной добавки. Также осуществлялся отжиг материалов для установления факта наличия мезоморфных структур в материале, то есть способных к последующей кристаллизации после отжига, так как вероятно, что бактерицидный агент заполняет именно эти области в материале.

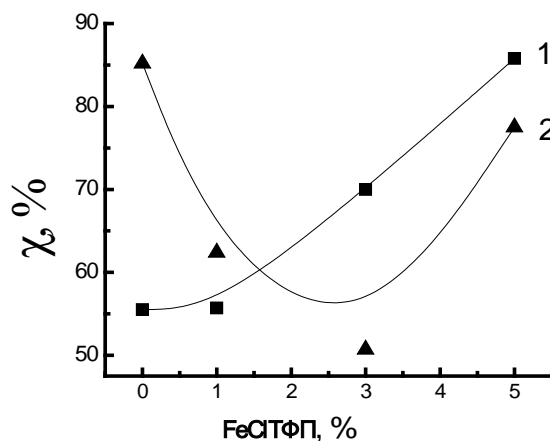


Рисунок 1 – Изменение степени кристалличности ПГБ с различной концентрацией  $FeClTP$  в волокнах: 1 – исходные волокна, 2 – после отжига при 140 °C.

Методом электронного парамагнитного резонанса была изучена аморфная фаза волокон, что позволяет дополнить и оценить явления, регистрируемые методом ДСК, обеспечивая высокую точность при оценке надмолекулярной структуры полимерных звеньев в волокнах материала, место расположения в них бактерицидного комплекса и соотношение фаз: аморфной и кристаллической.

В ходе исследовательской работы были получены опытные партии ультратонких волокон медицинского назначения с различным диаметром, плотностью и геометрией пространственного положения, для которых были установлены основные определяющие характеристики: механические, химико-физические, термические свойства, фазовое распределение в макромолекулярной структуре. Определение и анализ данных показателей позволил обосновать возможность формирования набора характеристик в установленных интервалах значений с учетом требований, предъявляемых к медицинскому материалу. Результаты исследования материалоемкости ультратонких волокон на основе ПГБ с бактерицидным агентом наглядно демонстрирует принцип изменения показателей различных свойств материала в зависимости от компонентного состава формовочного раствора.

#### Список литературы

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталцианина. – М.: Наука, 1978. – 280 с.
2. Olkhov A.A., Tyubaeva P.M., Staroverova O.V., Mastalygina, E.E. Popov A.A., Ischenko A.A., Iordanskii A.L. Process optimization electrospinning fibrous material based on polyhydroxybutyrate // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1736. – P. 020098-1 - 020098-4
3. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) – М.: Нефть и газ, 1997. – 298 с.

4. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Ломакин С.Ш., Шилкина Н.С., Попов А.А., Гумаргалиева К.З., Берлин А.А. Нетканые смесевые композиции на основе ультратонких волокон поли(3-гидрокси)бутирата с хитозаном, полученные электроформованием // Высокомолекулярные соединения. – 2016. – Т. 58. – №1. – С. 61-72.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ 50, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*И.А. ФОТИН, Е.А. ДАРЕНСКАЯ*

Национально Исследовательский Томский Политехнический Университет

E-mail: i.fotin2010@gmail.com

**Abstract.** The effect of pressing pressure on the structure of 50L sintered steel. The structure of sintered powders was studied, microhardness and porosity measurements were made, and X-ray diffraction analysis was performed. The results of the work will be useful in the development of injection molding technology.

Порошковая металлургия это одна из современных развивающихся отраслей промышленности. Она включает в себя как фундаментальные, так и множество смежных наук, таких как физика твердого тела, физическая химия, материаловедение и другие. Порошковая металлургия позволяет получать изделия, которые невозможно получить другими методами, например, получение изделий сложной формы или получение композитов из материалов с различными температурами плавления.

Объектом исследования в данной работе являются образцы спеченной порошковой стали 50Л, полученные при разных давлениях и способах формования.

В качестве материалов исследования использовались образцы стали 50, полученные методом порошковой металлургии. Химический состав представлен в таблице 1. Формование проводили при разном давлении прессования (400 МПа и 600 МПа) без пластификатора и с пластификатором. В качестве пластификатора использовали смесь парафина и воска. Кроме того один образец (полученный прессованием с пластификатором) подвергали отжигу при 820 °С с охлаждением в печи.

Таблица 1 - Химический состав порошковой стали 50

C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Fe
0,47-0,55	0,2 - 0,52	0,4 - 0,9	~0,3	~ 0,3	~0,3	~97

Металлографический анализ показал, что структуры всех исследуемых образцов являются ферритными, рисунок 1. Средний размер зёрен равен 90 мкм.

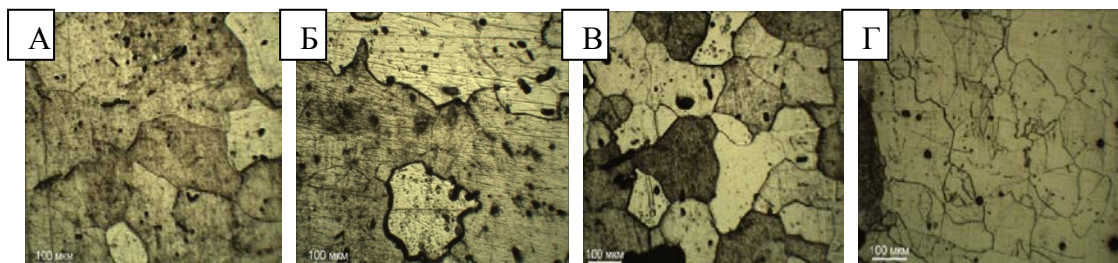


Рисунок 1 – Структуры спеченных образцов стали 50: А – давление прессования 400 МПа, Б – 600 МПа, В – 600 МПа с пластификатором, Г – 600 МПа с пластификатором, отжиг



Рентгеноструктурный анализ показал, что фазовый состав всех исследуемых образцов одинаков –  $\alpha$ -железо с параметром решетки 0,285 нм.

Пористость образцов находится в пределах от 2,2 до 3,3 %. Меньшую пористость (2,2 %) имеют образцы, полученные прессованием с пластификатором и спеканием. Средний размер пор равен 7,6 мкм.

Микротвёрдость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 100 г. Твёрдость образцов полученных формованием с пластификатором выше (1451 МПа), чем у образцов, полученных без пластификатора (1170 МПа), вследствие получения более прочной прессовки. Так же после отжига наблюдается снижение твердости (1014 МПа), из чего можно сделать вывод, что данная операция была проведена правильно.

Проведенные исследования позволяют сделать выводы, что использование пластификатора при прессовании и дальнейшее их спекание позволяет получить образцы с низкой пористостью и высокой микротвёрдостью.

#### **Список литературы**

1. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Т.2. Формование и спекание: Учебник для вузов Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарнишкшй Г.В. - М.: «МИСИС», 2002.- 320 с.
2. Metallography Of Powder Metallurgy Materials Lawley A., Murphy T.F. Materials Characterization. 2003. Т. 51. № 5. С. 315-327
3. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. Учебник для студ. вузов / [В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др.] ; под ред. Б. С. Митина. Москва : Металлургия, 1987.-791с

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РІМ-ИЗДЕЛИЙ**

*Р.Д. ХАЛАФОВ*

Научный руководитель К.т.н. доцент кафедры ММС Ваулина О.Ю.  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Email: [Rustam.halafov@gmail.com](mailto:Rustam.halafov@gmail.com)

Исследование влияние термической обработки на структуру и свойства РІМ-изделий является важной частью исследования РІМ-технологий, так как они решают ряд проблем связанных с получением деталей сложной формы без вмешательства механической обработки, получения крупно и мелкосерийного производства, а также уменьшению циклов технологического процесса [1,2].

В работе были проведены ряд исследований, таких как: измерение пористости, микротвёрдости, металлографический анализ, рентгеноструктурный анализ. Исходными образцами были изделия спечённые из порошка 20Х13, который в свою очередь был получен из 30Х13 при помощи добавления соответствующих порошков (рисунок 1).

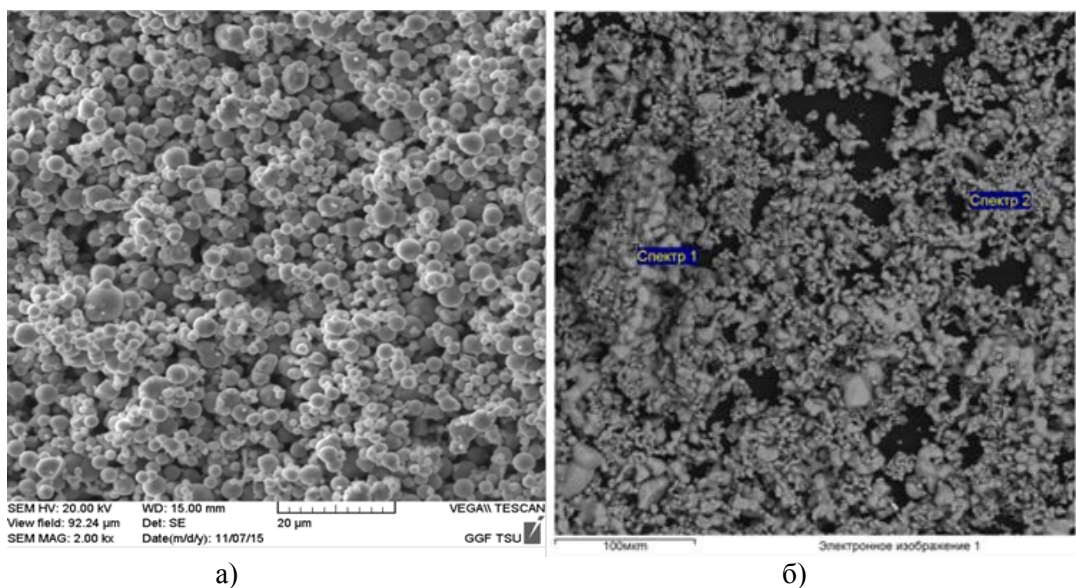


Рисунок 1 – Фотография порошка железа марки ВМ (а), хрома марки ПХ1С (б)

Измерение пористости показало, что изменение пористости незначительное. Поэтому можно сказать, что пористость вовсе не изменилась до и после термической обработки. Распределение пористости по размеру также показало уменьшение основных размеров пор после термической обработки. Исследование микротвёрдости показало, что исходные образцы обладают микротвёрдостью меньшей, чем у литой стали 20Х13.

Микротвёрдость спечённого образца  $1090 \pm 86$  МПа, литой стали 1270-1970 МПа. Эта разница обуславливается наличием пористости в образцах. После закалки твёрдость повысилась ( $2620 \pm 250$  МПа) за счёт способности образцов (закаливаемости). После отпуска микротвёрдость уменьшилась ( $1888 \pm 350$  МПа). Уменьшение микротвёрдости обуславливается снятием остаточных напряжений после закалки. Для лучшего понимания изменения микротвёрдости построили диаграмму зависимости (рисунок 2).

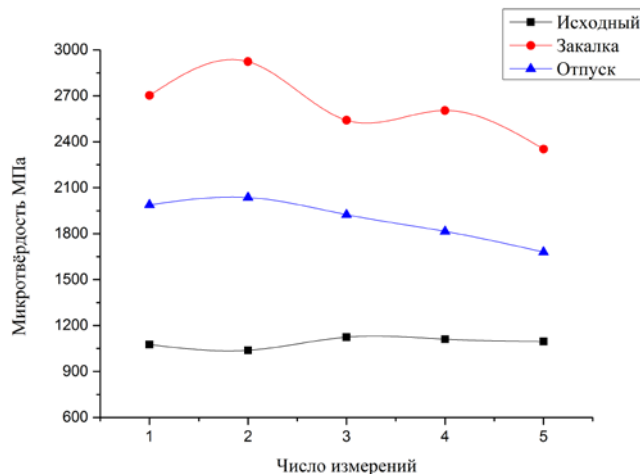
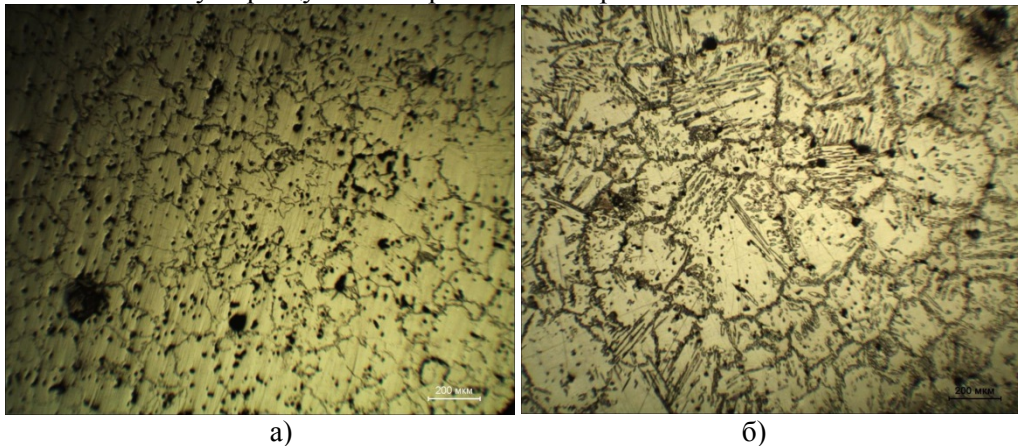


Рисунок 2 – Диаграмма зависимости микротвёрдости от термической обработки

Металлографический анализ показал, что структура представляет собой феррит и карбиды (рисунок 3 (а)). Светлые зёрна это зёрна феррита, карбиды же расположены на границах зёрен иногда в самих зёрнах. Так же в микроструктуре присутствуют поры большого и маленького размера с правильной и неправильной формой. После термической



Рентгеноструктурный анализ показал, что изменение фаз не произошло, углы фаз остались неизменными, пики также сохранили своё расположение. Однако, проведя экстраполяцию данных образцов до и после термической обработки выяснили, что параметр решётки феррита незначительно изменился (исходный 0,2872 нм, после термической обработки 0,28738 нм). К этому изменению привела бейнитная структура.

## Список литературы

1. Погодина Е. Литье порошковых смесей // Пластикс. 2013. №6. С 34 – 46.

Материаловедение и технология материалов. Учебное пособие. Гриф УМЦ  
"Профессиональный учебник" – 3-е изд., - Москва, 2010 – 336 с.

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

*А.Н. ХАГЛЕЕВ<sup>1</sup>, С.Л. БУЯНТУЕВ<sup>1</sup>, Л.А. УРХАНОВА<sup>1</sup>, Д.М. МОГНОНОВ<sup>2</sup>, О.Ж. АЮРОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

<sup>2</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН

E-mail: khagleev@yandex.ru

Полимерные материалы на сегодняшний день нашли множество применений в различных отраслях, благодаря своим физико-химическим, механическим и др. уникальным свойствам. Одним из перспективных способов применения полимерных материалов – создание функциональных покрытий или полимерно-композиционных материалов на основе фторопласта (политетрафторэтилен, ПТФЭ), обладающим тепло-,

морозостойкостью, стойкостью к окислителям, кислотам и щелочам, органическим растворителям, имеющим прекрасные диэлектрические характеристики в широком интервале температур и частот, низкие значения коэффициента трения [1]. Однако существенным недостатком ПТФЭ является низкая адгезия к большинству материалов, что затрудняет их применение в качестве покрытий специального назначения (антикоррозионные, электроизоляционные, антиобледенительные, теплостойкие, самосмазывающиеся и т.д.).

В связи с этим, в настоящее время актуален вопрос разработки технологии получения и нанесения покрытий для повышения эксплуатационных характеристик высоконагруженных деталей на основе перспективных материалов, обладающих комплексом требуемых свойств и устойчивостью к воздействию климатических, химических и других факторов.

Применяемая для модифицирования поверхности ПТФЭ химическая обработка, например, раствором натрий-нафталинового комплекса в органическом растворителе имеет ряд серьезных недостатков: токсичность, пожароопасность [2]. В этой связи привлекательны альтернативные методы модифицирования поверхности пленок и изделий из ПТФЭ [3] – воздействие электрических разрядов: тлеющего сверхвысокочастотного, высокочастотного и низкочастотного. Достоинством электроразрядного метода является технологическая простота, экологичность, отсутствие отходов, глубина обработки 1-2 мкм в отличие от химического метода (60-80 мкм) и сохранение оптических свойств (отсутствие потемнения пленок) исходного полимера.

Обработку пленок ПТФЭ в низкотемпературной плазме тлеющего разряда проводили при давлении 10,4-13,8 Па, напряжении 4,0-21,1 кВ, токах  $8,1 \cdot 10^{-3}$ – $42,6 \cdot 10^{-3}$  А и частоте 217,4 Гц в течение 480-600 секунд в области катодного свечения.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker), (ATR, кристалл ZnSe).

Определение качественного и количественного состава пленок ПТФЭ проводили на растровом электронном микроскопе JCM-6510 LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 350 (ЦКП «Прогресс» ФГБОУ ВО ВСГУТУ).

Изменение поверхностных свойств пленки ПТФЭ характеризовали значениями угла смачивания  $\Theta$  и работы адгезии  $W_a$ . Для измерения углов смачивания использовали цифровую камеру TourCam 3.1 MP и программное обеспечение TourView для обработки изображений.

Для активации поверхности пленок необходимо достичь такой кинетической энергии у частицы, испускаемой одним из электродов, чтобы создать разрыв связи C–F, при этом не разрушив объемную макромолекулярную структуру цепи полимера  $-\text{CF}_n-\text{CF}_n-$ .

Методами ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии исследована структура поверхности модифицированных пленок ПТФЭ. Как видно из рисунка, в ИК-спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям групп  $\text{CF}_2$  ( $1200$  и  $1143 \text{ см}^{-1}$ ). После активации заметно уменьшение их интенсивности, что подтверждается результатами качественного и количественного анализа. В области ниже  $650 \text{ см}^{-1}$  располагаются деформационные, внеплоскостные и маятниковые колебания групп  $\text{CF}_2$ . Изменения, характеризующиеся появившимися полосами поглощения от  $720$  до  $773 \text{ см}^{-1}$ ,  $1628$  и  $1717 \text{ см}^{-1}$ , связаны с появлением колебаний  $\text{C}=\text{C}$  фрагментов групп  $-\text{CF}=\text{C}<$ , рисунок 1.

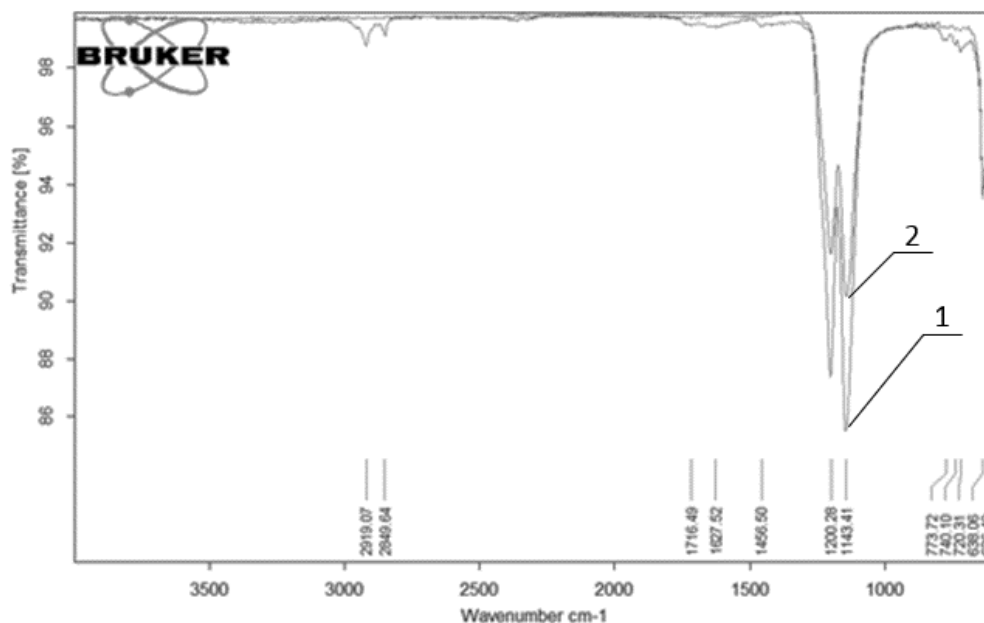


Рисунок 1 – ИК-спектры пленки ПТФЭ: до (1) и после (2) активации

При воздействии плазмы в поверхностном слое пленки ПТФЭ происходят химические процессы: появление на поверхности активных центров на атомах С с последующим образованием неопределенных фрагментов цепи. Образование ненасыщенных фрагментов обеспечивает взаимодействие контактирующих с поверхностью химических соединений по механизму диполь-индуцированный диполь и ион-диполь, обуславливающих уменьшению краевого угла смачивания, следовательно, улучшение адгезионных свойств полимера, таблица 1.

Таблица 1 - Поверхностные свойства пленки ПТФЭ

Пленка ПТФЭ	$\Theta$ , град $^\circ$	$W_{a2}$ , мДж/м $^2$
немодифицированная	98-105	62,6-53,9
модифицированная в плазме тлеющего разряда	60-64	109,1-104,6

Таким образом, электроразрядный метод является эффективным способом модифицирования поверхности пленок ПТФЭ, позволяющим при малой экспозиции достичь высоких значений работы адгезии ( $\Theta = 60-64^\circ$ ,  $W_a = 109,1-104,6$  мДж/м $^2$ ) [4], экологичным и ресурсосберегающим в сравнении с химическим.

#### Список литературы

1. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. - Л.: Химия, 1978. С 232.
2. Аюрова О.Ж., Максанова Л.А., Стариченко В.Ф. и др. Новый раствор для модификации поверхности фторопласта // ЖПХ, 2005. Т.78. Вып. 5. С. 867-869.
3. Аюрова О.Ж., Могнонов Д.М., и др. Поверхностные свойства политетрафторэтилена, модифицированного в плазме тлеющего разряда // Вопросы материаловедения. 2015. №2(82) С 60-64.
4. Хаглеев А.Н., Аюрова О.Ж., Могнонов Д.М., Буянтуев С.Л. Изменение контактных свойств пленок ПТФЭ, модифицированных в низкотемпературной плазме тлеющего разряда // Экологически безопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: сб. статей III всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. - С 235-237.

# ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В НАНОСУСПЕНЗИИ

*В.К. ХЕ<sup>1</sup>, В.И. ИВАНОВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения

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

Широко известны химические методы формирования наноструктур (в том числе фотонных кристаллов) из жидкой фазы. Однако недавние исследования демонстрируют ряд новых возможностей. Например, в работе [1] показано, как светоиндуцированная термодиффузия латексных микрочастиц в растворе приводит к образованию двумерного кристалла на охлаждающей поверхности в конвективном потоке жидкости. При этом концентрация микрочастиц увеличивалась в зоне светового пучка на несколько порядков. Для наночастиц реализация такого метода затруднена, поскольку коэффициент термодиффузии для них значительно меньше, чем для микрочастиц [2].

В данной работе предлагается использовать силы светового давления для формирования кристаллов из наночастиц в прозрачной наносуспензии.

Рассмотрим прозрачную наносуспензию с малой объемной долей дисперсной фазы, освещаемую потоком лазерного излучения с однородным распределением интенсивности (рис. 1). Установившаяся скорость наночастиц в суспензии под действием светового поля в первом приближении линейно зависит от интенсивности излучения [3]:

$$V = \gamma I, \quad (1)$$

где  $\gamma = \frac{64}{9} \frac{\pi^2 a^5}{c_0} \frac{n_1}{\lambda^4 \eta} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}$ ,  $I$  - интенсивность света,  $(n_1, n_2)$  - показатели преломления веществ дисперсионной и дисперсной сред соответственно,  $m = n_2/n_1$ ,  $\eta$  - вязкость жидкости,  $a$  - радиус частицы,  $\lambda$  - длина волны излучения,  $c_0$  - скорость света.

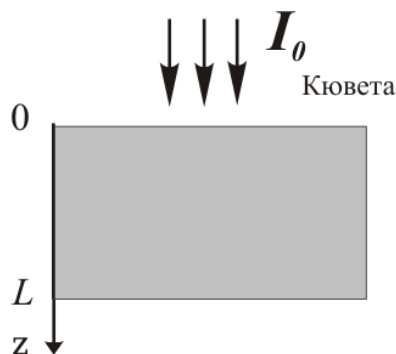


Рисунок 1 - Схема осаждения наночастиц в световом поле  
Динамика изменения концентрации наночастиц описывается уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \text{div}(VC), \quad (2)$$

где  $C(z, t)$  - массовая концентрация дисперсных частиц,  $D$  - коэффициент диффузии.

Решение одномерной задачи (2) с соответствующими граничными условиями на верхней и нижней границах [3] в стационарном случае выглядит как:

$$C(z', I) = C_0 I (\gamma l / D) \frac{\exp(z' \gamma l / D)}{\exp(\gamma l / D) - 1}, \quad (3)$$

где  $C_0$  - начальная концентрация наночастиц,  $l$  - высота кюветы,  $z' = z/l$ .



Формулу (3) преобразуем к удобному виду:

$$C_{r.u.}(z', I_{r.u.}) = I_{r.u.} \frac{\exp(I_{r.u.} z')}{\exp(I_{r.u.}) - 1}, \quad (4)$$

где  $C_{r.u.}(z', I_{r.u.}) = C(z', I) / C_0$  – относительная концентрация,  $I_{r.u.} = I / I_{sat}$  – относительная интенсивность излучения,  $I_{sat} = D / \gamma l$  – интенсивность насыщения.

Выражение (4) при  $z'=1$  дает прямую зависимость изменения относительной концентрации от относительной интенсивности излучения на дне кюветы. Как показывают оценки для увеличения относительной концентрации требуются интенсивности около МВт/м<sup>2</sup>, что однако для прозрачных наноматериалов вполне достижимо с использованием непрерывных лазерных источников. При этих мощностях объемная доля наночастиц приближается к единице, формируя условия для образования кристаллической структуры.

Таким образом, предложен оптический метод формирования кристаллов из наносuspензии. Отличительной особенностью метода является использование сил светового давления, с помощью которых можно осуществлять эффективную седиментацию наночастиц в прозрачной среде [4].

Предложенный метод формирования коллоидного кристалла из разбавленных наносuspензий представляет также интерес для формирования фотонных кристаллов и химических сенсоров. Способы эффективного накопления наночастиц из раствора представляют большой интерес для увеличения чувствительности диффузионно-ограниченных поверхностных биодатчиков [1]. Результаты могут быть полезны также для развития методов оптической диагностики наноматериалов [6-7].

#### Список использованной литературы

1. Duhr S., Braun D. Two-dimensional colloidal crystals formed by thermophoresis and convection // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86. – 131921.
2. Рабинович Г.Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. – М.: Атомиздат, 1981. – 144 с.
3. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Krylov V. I., Khe V.K. Diagnostics of nanosuspension by the light-induced pseudo-prism method // *Proceedings of SPIE*. – 2016. – V. 10176. – P. 1017607.
4. Buzzaccaro S., Tripodi A., Rusconi R., Vigolo D., Piazza R. Kinetics of sedimentation in colloidal suspensions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20(49). – P. 494219.
5. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Okishev K.N., Khe V.K. Light-induced thermodiffusion in two-component liquid // *Proceedings of SPIE*. – 2016. – V. 10035. – P. 100354Y.
6. Иванов В.И., Иванова Г.Д., Хе В.К. Оптическая диагностика полимерных наночастиц // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 11–6. – С. 1085– 1088.
7. Myagotin A.V., Ivanov V.I., Ivanova G.D. Transient gratings in the transparent nanoliquids layer // *Proceedings of SPIE*. – 2016. – V. 10176. – P. 101761Z.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

ЧАН ТУАН ХОАНГ, Е.А. ВАЙТУЛЕВИЧ, Т.А. ЮРМАЗОВА

Томский политехнический университет

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

Настоящая работа является продолжением наших исследований по модификации поверхности наночастиц магнетита [1]. Частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проявляют ряд перспективных биомедицинских свойств, таких как биосовместимость, относительно низкая токсичность в организме человека, невысокая чувствительность к окислению, большая стабильность в магнитном отклике, возможность перехода в суперпарамагнитную форму за счет уменьшения размера частиц и легкость процесса синтеза и обработки поверхности [2]. Перспективным веществом для создания медико-биологических нанокомпозитов является кремнезем. Иммобилизацию и инкапсулирование различных лекарственных препаратов позволяют осуществлять такие свойства нанокремнезема, как нетоксичность, биосовместимость, высокая стабильность, гидрофильность в сочетании с хорошо изученной химией поверхности [3]. Скорость выхода лекарственных препаратов с кремнеземными структурами может контролироваться подбором их размера и пористости. Создание кремнеземной оболочки вокруг магнитного материала может обеспечить сведение к минимуму эффектов его влияния на биологический организм.

**Целью исследований** было получение химическим способом магнетита модифицированного тетраэтоксисилоном (ТЭОС), исследование физико-химических характеристик полученных наносистем, изучение адсорбции доксорубина на их поверхности и установление перспективности их использования для создания средств направленной доставки лекарственных препаратов и адсорбционных материалов медико-биологического назначения

Коллоидный магнетит получали путем химического осаждения хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1 к 2 в щелочной среде. Для ограничения роста частиц, предотвращения коагуляции, а также для модификации поверхности магнетита в раствор вводили лимонную кислоту. Оболочка диоксида кремния на поверхности полученного магнетита формировалась в водной суспензии стабилизированных частиц добавлением тетраэтоксисилана (отношение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и TEOS составляло 2: 1), который гидролизировался с последующей конденсацией на наночастицах магнетита, выполняющих роль точек зарождения.

Полученные частицы исследовали рентгенографически на поликристалльном дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Для качественного анализа фазового состава использовали компьютерную базу данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA). Минеральный состав соответствует аморфной и кристаллической фазе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2$  (рис. 1). Дополнительно проводили анализ исследования формы частиц, их агрегации и распределение наночастиц по размерам в режиме просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе «JEM-2100F» (Япония). Синтезированные наночастицы магнетита, стабилизированные лимонной кислотой и  $\text{SiO}_2$  имеют узкое распределение по размерам (рис. 2). Средний размер наночастиц составил  $20 \pm 5$  нм. При исследовании заряда поверхности магнетита был применен индикаторный метод [4]. Согласно проведенным исследованиям поверхность синтезированных частиц имеет отрицательный заряд.

Магнитные свойства синтезированных порошков исследовали на автоматизированном комплексе для исследования магнитных характеристик в импульсных магнитных полях (МАГНИТОМЕТР Н-04). Площадь удельной поверхности образцов  $S_{\text{уд}}$  определены с помощью метода тепловой десорбции азота с использованием анализатора Sorbi-3М, Россия. В работе изучены сорбционные возможности нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  /  $\text{SiO}_2$  по

отношению к различным ионам, в том числе доксорубина, который используется в качестве препарата при лечении онкологических заболеваний. Результаты исследований представлены в таблице.

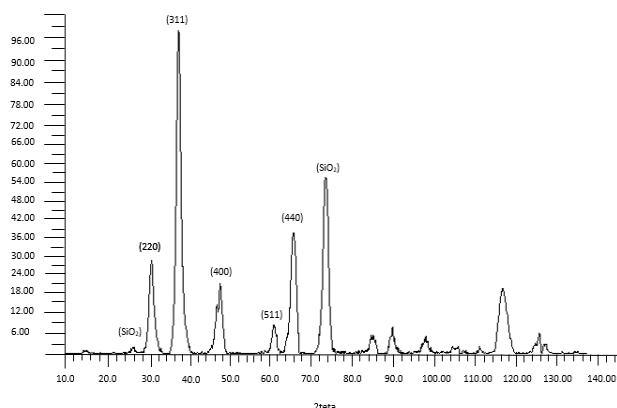


Рисунок 1 – XRD-спектр образцов наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , стабилизированных  $\text{SiO}_2$

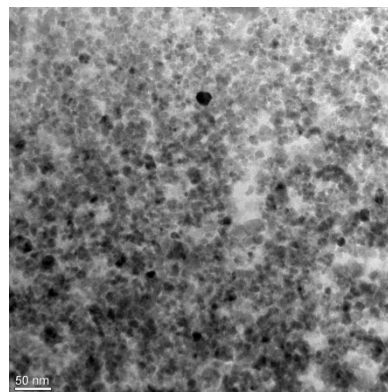


Рисунок 2 – ПЭМ фотографии поверхности образца магнетита после модифицирования поверхности

За изменением концентрации ионов при процессах сорбции наблюдали по оптической плотности растворов методом спектрофотометрии на 'ApelPD-303UV', Япония в максимуме полосы поглощения доксорубина при 480 нм. В работе получена изотерма сорбции, из которой определена максимальная сорбционная емкость. Полученная изотерма аппроксимируется линейаризованной формой уравнения Ленгмюра.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нанокмпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер частиц, нм	Магнитный момент при $H=0 \text{ kOe}$ , (emu/g)	Количество адсорбированного ДР, мг/г	Биотрансформация частиц, масс. %
130.5	$20 \pm 5$	97,58	34	11

Установлено, что максимальная сорбция наблюдается вблизи pH 4–6. Выявлены закономерности сорбции доксорубина на модифицированных наночастицах магнетита. Согласно проведенным исследованиям основное влияние на сорбцию различных веществ оказывает электростатический фактор. Биотрансформация частиц проводили в растворе аминоклазмы (близкий по составу с плазмой крови). Длительность эксперимента составляла 5 сут. при температуре 37 °C. Предположительно процесс биотрансформации связан с комплексообразованием между железом и аминокислотами.

Полученные результаты исследований показывают возможность использования полученных нанокмпозитов для биомедицинских целей.

#### Список литературы

1. Sashko N., Vaitulevich E., Yurmazova T. Synthesis and Properties of Iron-Based Magnetic Nanoparticles // Key Engineering Materials: Scientific Journal. – 2016. – V. 712: Advanced Materials for Technical and Medical Purpose (AMTMP 2016). – P. 282–287.
2. Arruebo M., Galan M., Navascues N., Tellez C., Marquina C., Ricardo M., Santamaria J. Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery application // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 1911–1919.
3. Prokopowicz M. In-vitro controlled release of doxorubicin from silica xerogels // J. Pharmacy and Pharmacology. 2007. – V. 59. – Iss. 10. – P. 1365–1373.
4. Ivanova V., Buldakov M., Galanov S., Yurmazova T. Study of Adsorption Doxorubicin by Iron-Carbon Composite // Powders, Key Engineering Materials. – 2016 – V. 683. P. 331–338.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

ЧЖАН НАНЬ С.В. МАТРЕНИН

Томский политехнический университет,  
E-mail: msv@tpu.ru

## Введение

Керамика на основе диоксида циркония является весьма перспективным конструкционным и функциональным материалом. Известно, что перспективны в качестве добавок к керамике на основе  $ZrO_2$ . Добавки  $Y_2O_3$ , особенно в ультрадисперсном состоянии способны повысить механические, трибологические характеристики, а также дают возможность получить материалы с повышенным уровнем тепло- и электропроводности. Наиболее распространенными методами получения прочной керамики являются методы порошковой технологии. Компактирование можно проводить различными методами.

Целью работы являлось исследование закономерностей консолидирования керамики на основе диоксида циркония с различным содержанием оксидов алюминия и иттрия и изучение физико-механических свойств спеченной керамики.

## Эксперимент

В качестве исходных компонентов использовались промышленный нанокристаллический оксидный порошок (НП)  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ , полученный методом плазмохимического синтеза.

С помощью энегонапряженной планетарной шаровой мельницей «Активатор 2SL» осуществили механическая обработка исходных порошков. Обработанные порошки просеивали через сито № 0040 в течение 10 минут на виброприводе С. 1 для получения фракции < 40 мкм и пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка.

Исполизовались холодное статическое одноосное прессование в закрытой жесткой пресс-форме и высокотемпературную печь сопротивления по режиму, чтобы получили ихходные керамики.

С помощью прибора Nano Indenter G 200 определяли модуль упругости, твердость и прочность спеченной керамики по методике «Scratch Testing».

В таблице 1 приведены физико-механические характеристики спеченных образцов, определенных по методике наноиндентирования.

Таблица 1 – Физико-механические свойства спеченной керамики

№	Содержание, мас. %	$E_{IT}$ , МПа	$H_{IT}$ , МПа	$H_{MS}$ , МПа	$\sigma_v$ , МПа
1	76,1% $Al_2O_3$ – 21,8% $ZrO_2$ – 2,1% $Y_2O_3$	356027	18519	11288	71
2	31,7% $Al_2O_3$ – 62,2% $ZrO_2$ – 6,1% $Y_2O_3$	329258	22095	12550	193
3	16,6% $Al_2O_3$ – 76% $ZrO_2$ – 7,4% $Y_2O_3$	439240	24351	13779	274
4	92,9% $ZrO_2$ – 7,1% $Y_2O_3$	230826	14908	8314	93

Видно, что значения модуля нормальной упругости твердости керамики на основе корунда в целом соответствуют табличным (19-21 ГПа), в то время, как разброс значений

прочности, определенной по методике царапания значителен. В целом, следует отметить, что методика скрѣч-тестирования требует весьма качественную подготовку поверхности образцов. При этом они должны иметь минимальную остаточную пористость. Наиболее высокий уровень механических характеристик имел спеченный образец №3 состава 16,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 76%  $\text{ZrO}_2$  – 7,4%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

На рисунке 1 показана микроструктура поверхности спеченных образцов после травления. Видно, что наименьшую пористость имели спеченные образцы № 3 и № 4 (составы 16,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 76%  $\text{ZrO}_2$  – 7,4%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и 92,9%  $\text{ZrO}_2$  – 7,1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Эти данные коррелируют результатами определения плотности, твердости и прочности спеченных образцов.

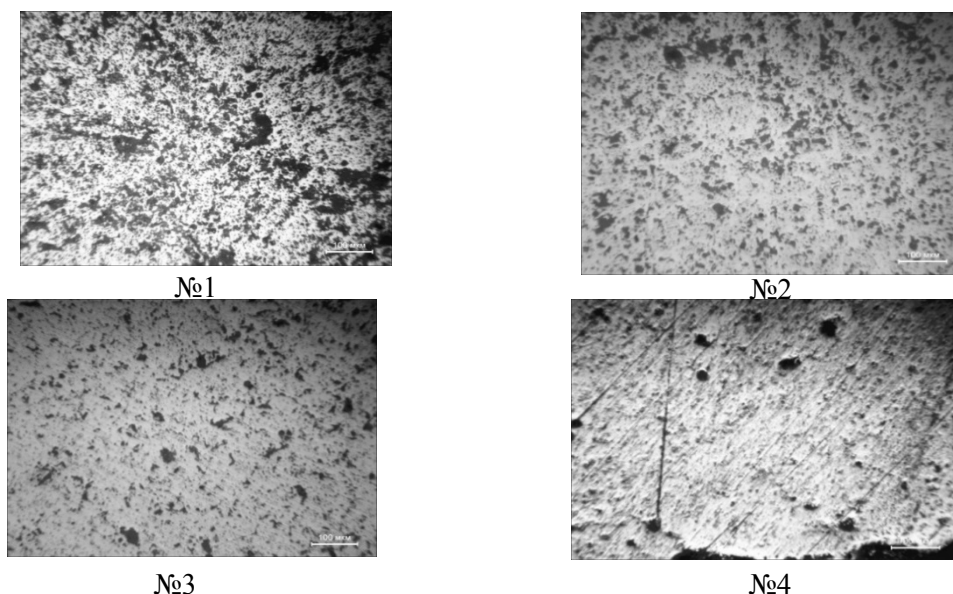


Рисунок 1 – Структура на поверхности спеченных образцов после травления № 1–4

### Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Из образцов керамической системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{ZrO}_2$  –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  исследованных составов повышенную плотность после спекания имел образец заэвтектического состава 76,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21,8%  $\text{ZrO}_2$  – 2,1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .
2. Наибольшую плотность имел образец № 4 состава 92,9%  $\text{ZrO}_2$  – 7,1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Данный состав соответствует частично-стабилизированному диоксиду циркония.
3. Из исследованных составов керамической системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{ZrO}_2$  –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наиболее высокий уровень физико-механических свойств имела композиция заэвтектического состава 16,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 76%  $\text{ZrO}_2$  – 7,4%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В данной композиции одновременно реализованы два механизма упрочнения: трансформационное упрочнение за счет  $t-m$  – перехода в  $\text{ZrO}_2$  (перехода тетрагональной модификации в моноклинную) и дисперсное упрочнение высокомолекулярными частицами  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Список литературы

1. Матренин С.В, Слосман А.И. // Техническая керамика: Учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.
2. M. Mamivand, M.A. Zaeem, H.E. Kadiri. Phase field modeling of stress-induced tetragonal-to-monoclinic transformation in zirconia and its effect on transformation toughening //Acta Mater. 2014. V. 64. P. 208-219.
3. L. Delaey. Diffusion less Transformations. Wiley, 2013. PP. 12-132.

4. M. Dehestani, E. Adolfsson. Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites // Appl. Ceram. Technol. 2013. V. 10, № 1. P. 129-141.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

*ЧЖАО ИФАНЬ, Б.С. ЗЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
E-mail: lusilanzhao@gmail.com

Технология газотермического напыления покрытий (ГТН) позволяет существенно увеличивать срок службы деталей машин и механизмов [1]. Особенностью технологии ГТН является то, что получаемое покрытие формируется из направленного потока дисперсных частиц. Структура материала покрытия формируется при ударе, деформации и затвердевании нагретых (или расплавленных) частиц на поверхности основы или предыдущих остывших частиц. При этом образуется слоистый материал, состоящий из деформированных частиц (слэтов), соединенных контактными участками. Определяющим условием образования прочного соединения частиц друг с другом и с напыляемой поверхностью (высокой адгезии и когезии) являются высокая скорость частиц и высокая температура на контактной границе частица-подложка.

В последнее время была предложена новая технология - холодное газодинамическое напыление (ХГН) [2]. В основе данной технологии лежит процесс формирования металлических покрытий при соударении холодных (с температурой, существенно меньшей температуры плавления) металлических частиц, ускоренных сверхзвуковым газовым потоком до скорости несколько сот метров в секунду, с поверхностью обрабатываемой детали. Основным энергетическим источником в этом случае является кинетическая энергия напыляемых частиц. Минимальное тепловое взаимодействие частиц с окружающей средой обеспечивает повышенное качество получаемого покрытия.

Для анализа температурных условий на границе напыленной частицы с подложкой рассмотрим условия контакта, определяющие адгезию напыляемого покрытия и условия контакта, определяющие когезию внутри напыленного слоя.

Контактную температуру для произвольной скорости частицы можно определить по формуле [3]:

$$T_c = \frac{T_s + K_p T_p}{1 + K_p}, \quad K_p = \sqrt{\frac{\lambda_p c_p \rho_p}{\lambda_s c_s \rho_s}},$$

где  $T_c$  – температура в контакте с учетом скорости частиц;  $\rho$  – плотность материала частицы (р) и подложки (s),  $c$  – удельная теплоёмкости;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $T_s$  – начальная температура подложки;  $T_p$  – температура частицы;  $K_p$  – критерий тепловой активности частицы по отношению к подложке.

Для расчёта температуры дополнительного подогрева рассмотрим баланс энергии, принимая, что вся кинетическая энергия частицы переходит в тепловую энергию:

$$\frac{mv^2}{2} = mc\Delta T, \quad \Delta T = \frac{v^2}{2c},$$

В этом случае температура в контакте определяется формулой:

$$T_c = \frac{T_s + K_p (T_p + \Delta T)}{1 + K_p}$$



В работе выбраны порошки из чистых металлов трех типов, обладающие отличающимися физическими свойствами, порошки: Fe, Cu, W. В качестве материала основы рассматривается малоуглеродистая сталь Ст20.

По данным проведенных расчетов построены зависимости контактных температур от скорости частицы для исследованных систем. За счет разогрева напыляемой частицы температура в контакте на границе частица – подложки и частица – частица при ГТН значительно выше, чем при ХГН, во всем интервале скоростей, особенно для системы W/Ст20 (рисунок 1). Контактная температура при ХГН начинает заметно возрастать лишь при скорости выше 600 м/с за счет кинетической энергии напыляемой частицы.

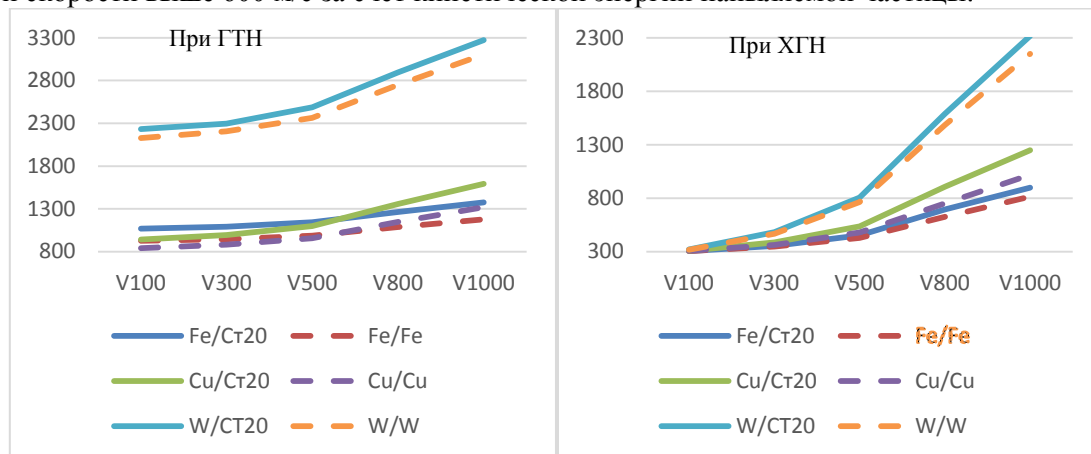


Рисунок 1 – Контактные температуры на границе частица – подложки и частица – частица при разных скоростях при ГТН и ХГН

На рис. 2 показано значение температуры в контакте в рассматриваемых системах при  $V=500$  м/с и  $V=1000$  м/с. Здесь, например, для системы Fe/Ст20 контактная температура на границе Fe/Ст20 отвечает условию формирования адгезии, а на границе Fe/Fe (в объеме слоя покрытия) – когезии.

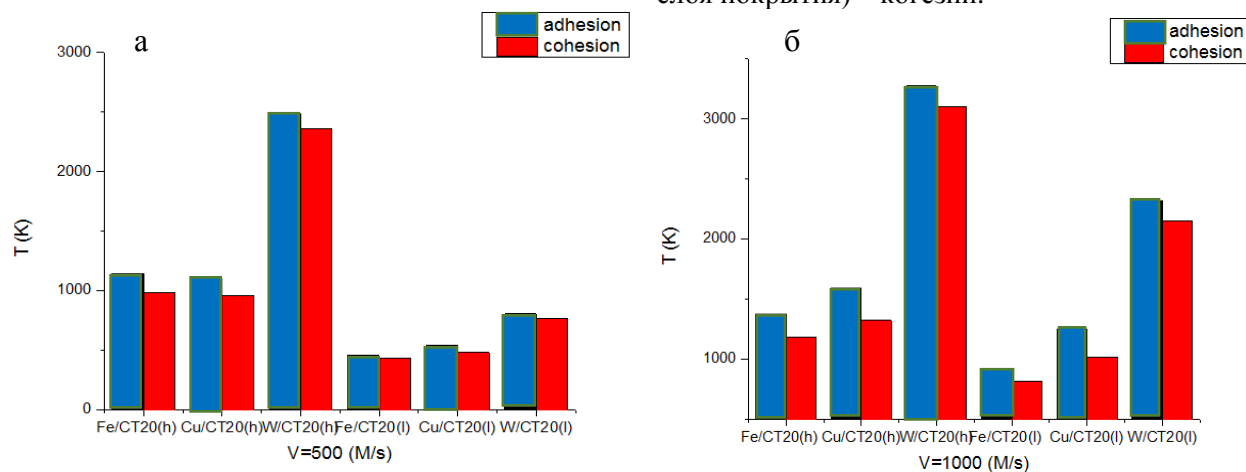


Рисунок 2 – Контактные температуры при ГТН (h) и ХГН (l) в покрытиях при скорости  $V=500$  м/с (а) и  $V=1000$  м/с (б)

Полученные результаты показывают, что при ХГН для получения прочного сцепления покрытия с основой необходимая скорость частиц должна быть выше 1000 м/с.

#### Список литературы

1. Борисов Ю.С., Борисова А.Л. Плазменные порошковые покрытия. – К.: Наукова

- думка, 1986. – 204 с.
2. Алхимов А.П., В.Ф. Косарев, А.В. Плохов. Научные основы холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов. – Изд-во НГТУ, 2006. – 280 с
  3. Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф. Температура вблизи контактной границы при высокоскоростном соударении микрочастицы с поверхностью // Физическая мезомеханика 3 1 (2000) – С. 53–57.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ ИЗ ФИДСТОКА CATAMOLD 420W

ЧЭНЬ ЦЗЯЦЗЮНЬ<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: к.т.н., доцент ТПУ Е.А. Даренская

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

<sup>2</sup>Шэньянский политехнический университет

E-mail: czyaczyun1@tpu.ru

За последние годы, развитие порошковой металлургии было в центре внимания в связи с активным развитием технологии изготовления деталей литьем порошковых смесей под давлением. Инжекционное формование применяется для керамики и пластмасс уже много лет, но только в последнее время технологии инжекционного формования применяется для металлических порошков [1].

В настоящее время в России практически отсутствует производство фидстоков для инжекционного формования. Для разработки новых составов фидстоков необходимо исследовать существующие успешные примеры, например фирмы BASF (Германия), которая производит фидстоки в широком ассортименте.

В связи с этим целью работы является исследование фазового состава и механических свойств изделий, полученных методом инжекционного формования из фидстока Catamold 420W. Для достижения этой цели поставлены следующие задачи: провести металлографический анализ; оценить пористость; исследовать фазовый состав; измерить микротвердость.

Объектами исследования являются фидстоки Catamold 420W и спеченное изделие из этого фидстока. Гранулы фидстока имеют цилиндрическую форму с высотой 2,5 мм и радиусом 4 мм. А спеченное изделие имеет сложную форму, как показано на рисунке 1. В таблице 1 представлен химический состав металлической части фидстока [2].

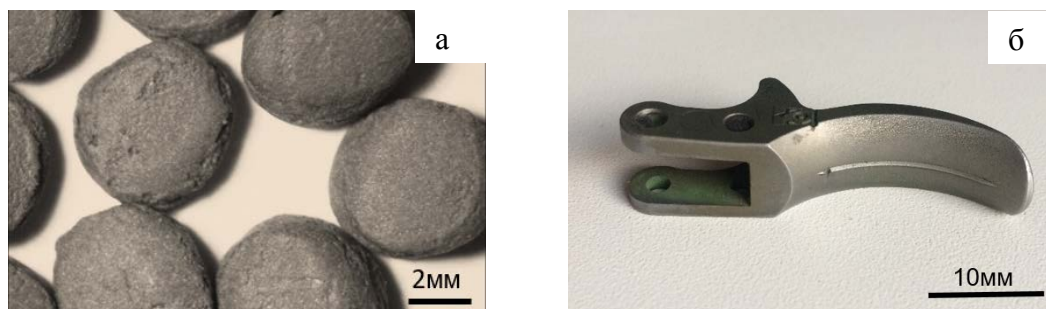


Рисунок 1 – Объекты исследований: а) фидсток; б) спеченное изделие

Таблица 1 – Химический состав металлической части фидстока

С (%)	Cr (%)	Mo (%)	Nb (%)	Ni (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Fe
0,35-0,50	12-14	≤0,65	1,0-2,0	≤0,60	≤1,0	≤1,0	≤0,040	≤0,030	Осн.

Исследование фидстока показало, что металлические порошки в фидстоке имеют сферическую или близкую к ней форму и равномерно распределены по объёму. Средний размер частиц равен 4,5 мкм. Рентгеноструктурный анализ фидстока показывает, что в металлическом порошке присутствуют две фазы, первая с ОЦК решеткой и параметром решетки 2,874 Å и вторая с ГЦК решеткой и параметром решетки 3,609 Å, дифрактограммы представлены на рисунке 2.

Затем были проведены исследования спеченного изделия. Металлографический анализ показал, что изделие имеет мартенситную структуру. Средний размер зёрен равен 70 мкм. Для определения пористости анализировали нетравленные поверхности, получили среднее значение пористости, равное 6 %. Далее рентгеноструктурный анализ спеченного изделия представляет, что в изделии только присутствует фаза с ОЦК решеткой, её параметр равен 2,869 Å.

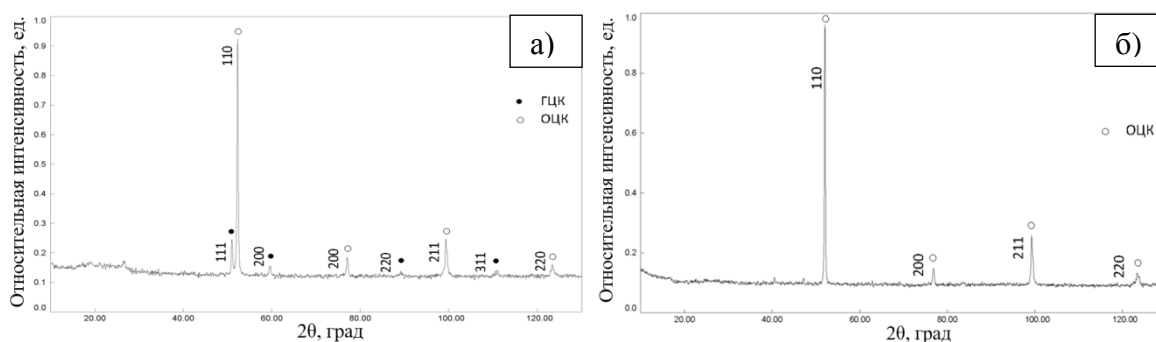


Рисунок 2 – Дифрактограммы: а) с поверхности фидстока Catamold 420W; б) с поверхности спеченного изделия

Результаты рентгеноструктурного анализа фидстока и изделия представлены в таблице 2. Полученные значения параметра решетки  $\alpha$ -железа больше значения параметра решетки для чистого  $\alpha$ -железа (2,86 Å), скорее всего это связано с легированием железа углеродом и хромом. Также на увеличение периода решетки может влиять внутренние напряжения [3].

Таблица 2 – Результаты рентгеноструктурного анализа

Образец	Тип решетки	Параметр решетки
Фидсток	ОЦК	2,874
	ГЦК	3,609
Изделие	ОЦК	2,869

Зная тип решетки, её параметр и межплоскостные расстояния, определили фазовый состав. С помощью картотеки веществ нашли подходящие вещества и идентифицировали фазу с ОЦК решеткой в фидстоке и спеченном изделии как  $\alpha$ -Fe, а фазу с ГЦК решеткой в фидстоке – как  $\gamma$ -Fe. Эти результаты хорошо согласуются с результатами металлографического анализа.

Результаты измерения микротвердости показаны, что среднее значение микротвердости равно 2450 МПа.

По результатам работы можно сделать следующие выводы. Спеченный образец имеет мартенситную структуру со средним размером зёрен 70 мкм. Пористость спеченного образца составляет 6 %. Фазовый состав спеченного изделия определен как  $\alpha$ -железо с параметром решетки 2,869 Å. Микротвердость спеченного изделия равна 2450 МПа.

#### Список литературы

1. Чэнь Чженхуа. Современные технологии порошковой металлургии. – Пекин: Химическая промышленность, 2013.– 488 с.
2. Технические данные для фидстока catamold Catamold 420 W: BASF-2007.

3. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учебное пособие для вузов. 4-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2002. – 360с.

### **ВНЕВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ПОКРЫТИЙ С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ**

*М.В. ПЕРОВСКАЯ<sup>1</sup>, В.В. ШМАКОВ<sup>2</sup>, И.М. ПОЛЕТИКА<sup>1</sup>, Т.А. КРЫЛОВА<sup>1</sup>*

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

634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4

<sup>2</sup> Томский Политехнический университет

E-mail: vasilijjudo2012@rambler.ru

Абразивный износ поверхностей деталей многих машин и механизмов при эксплуатации существенно снижает срок их службы. Для восстановления и упрочнения деталей широко применяется метод электро-дуговой наплавки, аналогом которого является метод электронно-лучевой наплавки на ускорителе электронов, разработанный ИЯФ СО РАН совместно с ИФПМ СО РАН, который характеризуется высоким качеством получаемых покрытий и простотой введения легирующих элементов. В практике электродуговой наплавки высокая твердость и удовлетворительная стойкость против абразивного износа достигается при наплавке карбидом вольфрама. Для повышения износостойкости покрытий, наплавленных карбидом вольфрама, в наплавочные смеси можно вводить никель, обеспечивающий аустенизацию структуры и карбид титана в качестве модификатора для формирования однородной дисперсной структуры. Получаемые покрытия будут защищать изделия одновременно как от износа, так и от коррозии. Дополнительное увеличение износостойкости может быть достигнуто измельчением структуры наплавленного металла путем введения модификаторов.

Наплавку осуществляли на ускорителе электронов ЭЛВ 6 при энергии излучения 1,4 МэВ. На низкоуглеродистую сталь наплавливали смесь порошков WC, Ni и TiC при их относительном содержании 6:3:1. В качестве подложки для наплавки использовали сталь Ст3. Ток пучка  $I$  равнялся 40 мА, а скорость обработки принимала значения  $V$  от 1,45 до 2,0 см/с. Слой порошка толщиной в 1 мм наносили на поверхность образца перед обработкой. Для увеличения площади наплавливаемой поверхности пучок сканировался с шириной магнитной развертки  $l=5$  см. Структуру металла наплавки исследовали на металлографическом микроскопе «Neophot». Рентгеноструктурный фазовый анализ производили на дифрактометре ДРОН-2М. На приборе ПМТ-3 измеряли распределение микротвердости в наплавленных слоях. Проводили испытания на абразивный износ о нежестко закрепленные абразивные частицы, подаваемые в зону трения и прижимаемые к образцу вращающимся резиновым роликом (ГОСТ 23.208-79).

При использовании для наплавки смеси порошков карбида вольфрама, карбида титана и никеля глубина наплавленного слоя  $L$  меняется от 1,5 до 3 мм (рисунок 1а).

Средние значения микротвердости покрытий (рисунок 1б) и коэффициента износостойкости (рисунок 1в) достигают высоких значений, но с увеличением плотности энергии излучения  $W$  уменьшаются. При энергии  $W = 5,6\text{--}6,8$  кДж/см<sup>2</sup> в наплавленном слое фиксируется значительное количество  $\gamma$ -железа, небольшое количество  $\alpha$ -железа, карбид вольфрама  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  и карбид титана  $\text{TiC}$ . Причем, интенсивность линий  $\gamma$ -железа намного превышает интенсивность линий  $\alpha$ -железа, что свидетельствует об образовании аустенитно-мартенситной структуры с большой объемной долей аустенитной фазы и малой объемной долей мартенситной фазы. Никель обогащает твердый раствор.

С увеличением плотности энергии  $W$  интенсивности линий  $\gamma$ -железа и карбидов вольфрама и титана на рентгенограммах уменьшаются, а интенсивности линий  $\alpha$ -железа (мартенсита) увеличиваются. Это свидетельствует об уменьшении объемной доли износостойкой аустенитной фазы. Наблюдаемые изменения связаны с увеличением толщины наплавленного слоя (рисунок 1а) и с уменьшением в нем средней концентрации легирующих элементов, в том числе, и никеля, который стабилизирует аустенит.

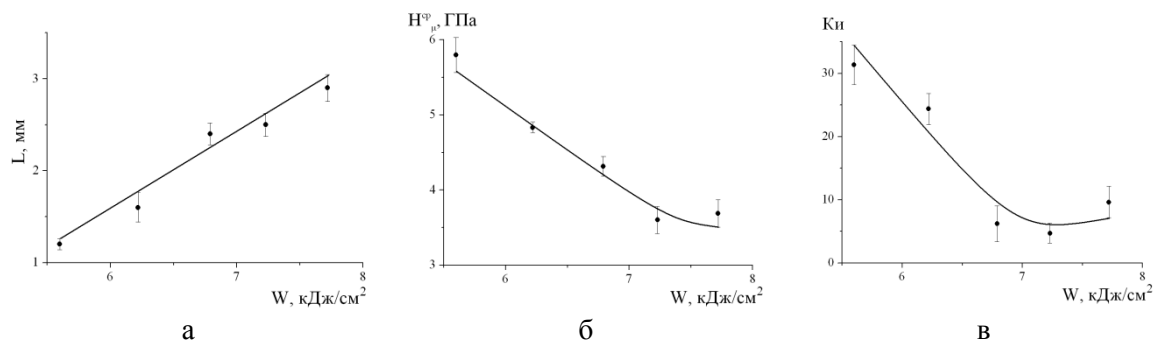


Рисунок 1 - Зависимость толщины слоя наплавки  $L$  (а), средней микротвердости  $H_{\mu}^{cr}$  (б) и коэффициента износостойкости  $K_{И}$  (в) от удельной поверхностной энергии излучения  $W$  при наплавке смесью  $WC+Ni+TiC$

Важной особенностью сформированных покрытий является то, что в них происходит сильное измельчение структуры. На микрофотографиях наплавленных слоев наблюдается существенное уменьшение размера зерна (до 1-5 мкм, рисунок 2а).

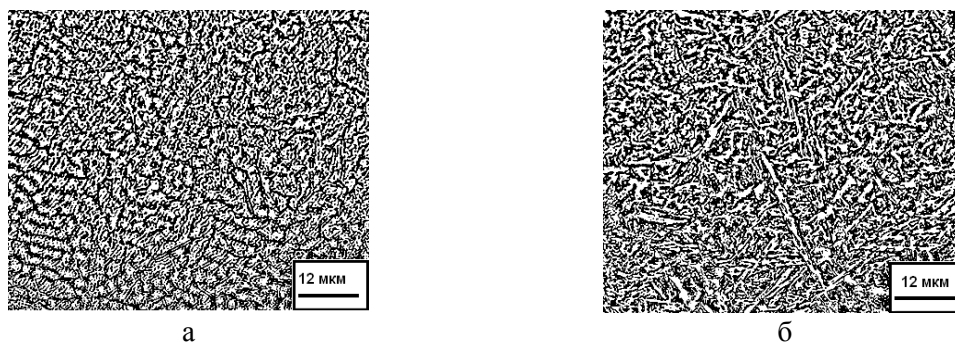


Рисунок 2 - Структура слоя, наплавленного смесью  $WC+Ni+TiC$ :  $W=5,60$  (а) и  $7,72$  кДж/см² (б)

Это связано с тем, что в расплавленном слое выделяется множество дисперсных частиц  $TiC$  ( $T_{пл}=3180^{\circ}C$ ), которые первыми выпадают из расплава, служат множественными центрами кристаллизации и препятствуют росту аустенитного зерна. Кроме того, высокие скорости охлаждения при закалке в области существования твердой фазы способствуют образованию ультрадисперсного пакетного мартенсита. С ростом энергии излучения происходит увеличение размеров аустенитно-мартенситных зерен и размеров пакетов мартенсита (рисунок 2б), что соответствует падению твердости и износостойкости (рисунок 1- в).

### Выводы

Наплавкой на низкоуглеродистую сталь карбида вольфрама в смеси с никелем и карбидом титана получены покрытия с высокой твердостью и износостойкостью. Наблюдаемый эффект связан со способностью никеля стабилизировать износостойкую фазу – аустенит и с выпадением множества дисперсных выделений  $TiC$ , приводящих к формированию ультрадисперсной однородной структуры.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ

*В.В. ШМАКОВ<sup>1</sup>, М.В. ПЕРОВСКАЯ<sup>2</sup>, И.М. ПОЛЕТИКА<sup>2</sup>, Т.А. КРЫЛОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Томский Политехнический университет

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

634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4

E-mail: vasilijjudo2012@rambler.ru

В работе наплавкой на ускорителе ЭЛВ-6 порошковых смесей карбида хрома с хромом и карбидом титана сформированы бифункциональные покрытия, обладающие одновременно высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью, связанной с присутствием в слое хрома. Показано, что эффект существенного увеличения износостойкости связан с образованием вязкой аустенитной структуры в основе наплавленного слоя при введении в него никеля и с модифицирующим влиянием карбида титана, которое выражается в резком измельчении структуры при наличии в ней множества центров кристаллизации в виде дисперсных выделений TiC.

Наплавку осуществляли на ускорителе электронов ЭЛВ 6 при энергии излучения 1,4 МэВ. На Ст 3 наплавливали смесь порошков карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  с хромом и карбидом титана TiC в соотношении 6:3:1. При токе пучка 40 mA скорость поступательного перемещения образца под пучком  $V$  меняли в интервале 0,5-1,2 см/с. Плотность энергии излучения  $W$  на образце варьировалась в пределах 5,6-7,72 кДж/см<sup>2</sup>. Структуру металла наплавки исследовали на металлографическом микроскопе «Neophot». Рентгеноструктурный фазовый анализ производили на дифрактометре ДРОН-2М. На приборе ПМТ-3 измеряли распределение микротвердости в наплавленных слоях. Проводили испытания на абразивный износ о нежестко закрепленные абразивные частицы (ГОСТ 23.208-79). Коррозионную стойкость определяли путем измерения потери массы образца при выдержке в азотной кислоте по методике.

При наплавки смеси порошков  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , Cr и TiC слои меняют свою толщину от 1 до 3 мм.

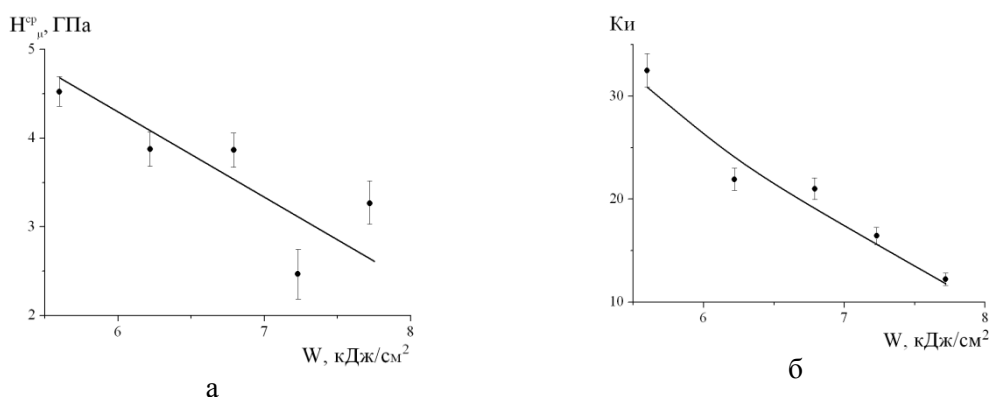


Рисунок 1 - Зависимость средней микротвердости  $H\mu^{cp}$  (а) и коэффициента износостойкости  $K_i$  (б) от удельной поверхностной энергии излучения  $W$  при наплавке смесью  $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Cr}+\text{TiC}$

Твердость покрытий при значении удельной поверхностной энергии  $W=5,6$  кДж/см<sup>2</sup> составляет 4,5 ГПа (рис. 1, а). Износостойкость покрытий, наплавленных данной смесью при испытаниях на абразивный износ достигает значения – 31,4 (рис. 1, б). С увеличением глубины переплавленного слоя структура меняется следующим образом. При малых значениях удельной поверхностной энергии излучения образуется ультрадисперсная доэвтектическая дендритная структура с размером зерна 2-6 мкм (рис. 2 а, б). Высокая износостойкость связана с эффектом существенного измельчения структуры в присутствии



дисперсных карбидов титана, выделением карбидов хрома и износостойкой аустенитной фазы в покрытии. Кроме того, при добавлении TiC в наплавочную смесь получаемая структура становится более равноосной так, что износ не сопровождается хрупким изломом длинных ветвей дендритов.

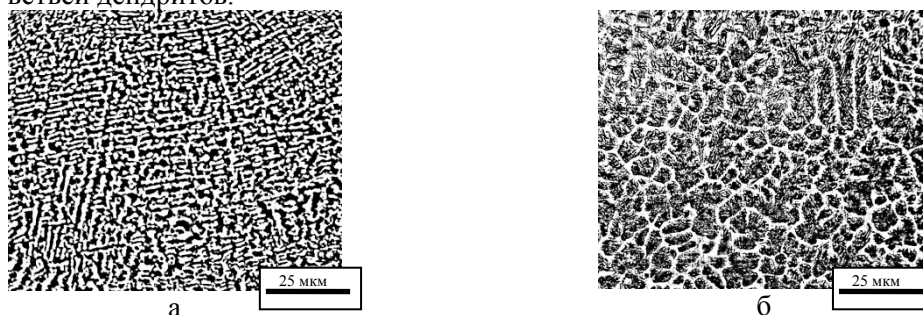


Рисунок 2 - Структура слоя, наплавленного смесью  $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Cr}+\text{TiC}$ :  $W=5,60$  (а) и  $7,72 \text{ кДж/см}^2$  (б)

При больших значениях энергии излучения с увеличением глубины переплавленной зоны происходит рост зерна и огрубление структуры наплавки (2, б), что обусловлено уменьшением концентрации легирующих элементов на единицу объема слоя, и переходом к преимущественно мартенситной, более равновесной, но более хрупкой, по сравнению с аустенитом, фазе в основе слоя. Соответственно твердость и износостойкость уменьшаются (рис. 1, а, б).

Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым при малой глубине слоя наплавки на рентгенограммах фиксируются интенсивные линии карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , соединения которого заключены в аустенитно-мартенситную матрицу с преобладанием аустенитной фазы. Соединения карбида титана методом рентгеноструктурного фазового анализа не обнаружены, очевидно, ввиду их высокой дисперсности. С увеличением толщины слоя интенсивность линий карбидов хрома уменьшается так, что при глубине слоя 5-6 мм эти линии на уровне фона практически не различимы. Одновременно уменьшается интенсивность линий аустенитной фазы. В структуре преобладает  $\alpha$ -железо (мартенсит).

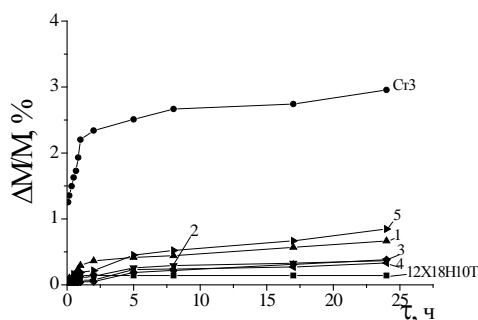


Рисунок 3 - Зависимость относительной потери массы образцов сталей и покрытий, наплавленных смесью  $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Cr}+\text{TiC}$ , от времени выдержки в азотной кислоте:  $W=5,60$  (1);  $6,22$  (2);  $6,79$  (3);  $7,23$  (4);  $7,72 \text{ кДж/см}^2$  (5)

Результаты измерения коррозионной стойкости, полученные при растворении наплавленных покрытий и для сравнения образцов сталей Ст3 и 12Х18Н10Т в концентрированной азотной кислоте, приведены на рис. 3. Видно, во всех случаях испытаний коррозионная стойкость покрытий достигает высоких значений, приближаясь к коррозионной стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Конкретное положение кривых

очевидно зависит от содержания хрома в твердом растворе, из которого он переходит на поверхность металла, образуя там защитную оксидную пленку. При выделении большого количества карбидов хрома в слое коррозионные потери несколько возрастают, что связано с уменьшением содержания хрома в твердом растворе и развитием коррозии по границам раздела фаз.

Таким образом, электронно-лучевой вневакуумной наплавкой на низкоуглеродистую сталь Ст3 порошковой смеси карбида хрома с хромом и карбидом титана получены бифункциональные покрытия с высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью, приближающейся к коррозионной стойкости нержавеющей стали.

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧУГУНОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ ПОСЛЕ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕГО ОТЖИГА**

*К.И. ЭМУРЛАЕВ, Н.В. СТЕПАНОВА, Т.А. ЗИМОГЛЯДОВА, Ю.Ю. РЯПОЛОВА*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: stepanova@corp.nstu.ru

Одно из требований, предъявляемых к материалам, которые используются для изготовления втулок, входящих в пару скольжения, связано с необходимостью обеспечения твердости на уровне, не превышающем твердость вала. Выполнение этого требования предполагает устранение в материале втулки крупных карбидных частиц. Такой подход позволяет снизить износ вала, стоимость которого, как правило, выше чем сопряженной с ним втулки. Техническим решением, позволяющим избавиться от кристаллов первичного цементита и снизить твердость чугуна, является графитизирующий отжиг. Целью данной работы является исследование влияния графитизирующего отжига на чугуны, легированные медью.

Для проведения исследований методом литья в песчано-глинистые формы были получены четыре отливки чугуна, легированного медью (от 0,08 до 14,7 мас. % Cu) и алюминием (0,9 мас. % Al). Термическая обработка легированных медью чугунов была проведена при температуре 1000 °С в течение 2 часов с охлаждением образцов до 300° С вместе с печью и окончательным охлаждением на воздухе.

Для проведения структурных исследований был использован микроскоп Carl Zeiss Axio Observer A1m и растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 50 XVP. Твердость материалов определяли по методу Бринелля. Для определения относительной износостойкости чугунов, легированных медью в качестве эталона использовалась бронза (9 мас. % Al, 3 мас. % Fe, ост. Cu).

В литой структуре чугуна с повышением содержания меди форма графита постепенно изменяется с пластинчатой на вермикулярную (рисунок 1 а, в). При содержании меди в чугуне 14,7 % весь графит располагается в междендритном пространстве.

После термической обработки серых чугунов заметно незначительное увеличение толщины графитовых пластинок. В чугуне, не содержащем меди вокруг пластинок графита, в процессе отжига выделяются новые графитовые включения, имеющие малый размер, порой не превышающий нескольких микрометров (рисунок 1 а, б). Поскольку в чугунах, легированных медью, графит имеет вермикулярную форму, и при высоком содержании меди располагается в междендритном пространстве то за счет увеличения толщины графитовых пластинок происходит их соединение (рисунок 1 в, г).

В структуре металлической основы после отжига увеличивается объемная доля феррита до ~ 5 %. При содержании меди 6,57 % после отжига зерен феррита практически нет (не более ~ 3...5 %), но присутствуют колонии глобулярного перлита. При повышении

содержания меди до 14,7 % объемная доля глобулярного перлита увеличивается, объемная доля зерен феррита не превышает ~ 3 % (рисунок 2).

В чугунах с содержанием меди до 6,57 % крупных включений меди не было замечено. В то время как в образце, содержащем 14,7 % меди, замечены медные включения шаровидной формы, равномерно распределенные по плоскости шлифа. Была определена объемная доля медных включений в структуре чугуна, которая составила 3,27 %. В исследованиях, проводимых ранее [1], приведена классификация частиц фазы на основе меди в зависимости от температуры и условий их образования. Частицы могут иметь размеры от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров. Температура, при которой проводился графитизирующий отжиг, близка к температуре плавления фазы на основе меди. Благодаря этому внешние границы некоторых крупных включений имеют нечеткие очертания. Вероятно, причиной этого послужило частичное оплавление включений и увеличившаяся скорость диффузии меди (рисунок 1 г).

С повышением содержания меди от 0,08 до 14,7 % твердость возрастает с 241 до 302 НВ. После проведения графитизирующего отжига заметно снижение твердости чугунов, как легированных медью, так и не легированных. С повышением содержания меди твердость чугуна увеличивается от 130 НВ при 0,08 % меди до 150 НВ при 14,7 % меди.

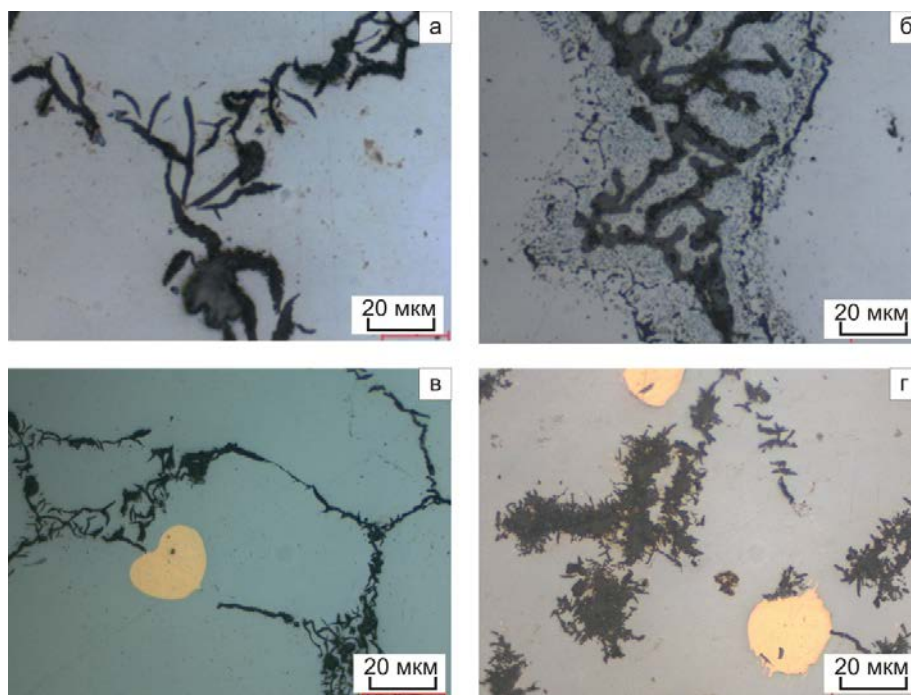


Рисунок 1 - Структура наплавленного слоя возле поверхности (а, б) и возле основного материала (в, г)

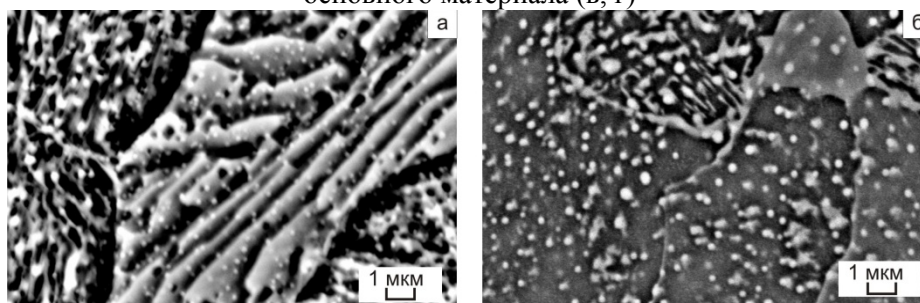


Рисунок 2 - Структура наплавленного слоя возле поверхности (а, б) и возле основного материала (в, г)

При исследовании износа о закрепленные частицы абразива в качестве эталона для сравнения использовалась бронза БрА9Ж3Л. Относительная износостойкость литого чугуна не легированного медью в 2 раза выше износостойкости бронзы БрА9Ж3Л, при этом возрастает с повышением содержания меди до 14,7 % в 3,6 раза. Износостойкость чугуна после графитизирующего отпуска сохраняется на уровне БрА9Ж3Л. Содержание меди от 0,08 до 14,7 % влияния на относительную износостойкость не оказывает.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00230).*

#### **Список литературы**

1. Stepanova, N. V. Structure and mechanical Properties of Cu–alloyed cast iron / N. V. Stepanova, A. A. Razumakov, E. A. Lozhkina // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 178 – 182.

### **ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ПОРОШКОВ**

*ЯН СЯО, Б.С. ЗЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
E-mail: royyang330@outlook.com

Метод «холодного» газодинамического напыления (ХГН) позволяет решить важную проблему получения высокой адгезии покрытия в отличие от газотермического напыления (ГТН) принципиально иным путем, используя в качестве основной не тепловую, а кинетическую энергию напыляемых частиц, ускоряемых «холодным» газом, и при этом нивелировать негативные высокотемпературные эффекты [1]. Сущностью технологии ХГН является то, что покрытия формируются из нерасплавленных частиц размером (50 - 0,01) мкм, ускоряемых в сверхзвуковых аэродинамических установках до скорости 1000 м/с и более, при температуре рабочего газа существенно ниже температуры плавления материала частиц [2]. В настоящее время для получения покрытий используется широкий круг материалов, среди которых отличаются особым поведением экзотермически реагирующие порошки [3].

В работе проводится сравнительный анализ энергетических условий в контакте при взаимодействии термонеutralных и экзотермически реагирующих напыляемых порошков с подложкой при ХГН и ГТН. Для исследования в работе рассматривались порошки системы Ni – Ti. Проведен сравнительный анализ энергетических условий в контакте при взаимодействии термонеutralных Ni, Ti и экзотермически реагирующих (Ni<sub>75</sub>Ti<sub>25</sub>, Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> и Ni<sub>25</sub>Ti<sub>75</sub>) напыляемых порошков с подложкой при ХГН и ГТН. Частицы из данных материалов напыляются на подложку из Ст20. Начальная температура подложки  $T_s = 300\text{K}$ , скорость частиц варьировалась в широких пределах от 100 до 1000 м/с. При ГТН напыляемые частицы нагреты до температуры плавления  $T_{po} = T_m$ , а при ХГН их температура ненамного выше комнатной температуры. Проведен расчет значений температуры в контакте для двух видов напыления ГТН и ХГН при разных скоростях частицы с учетом особенностей ее поведения. Значения теплофизических характеристик для материала подложки соответствуют комнатной температуре, а для разогретой частицы - температуре плавления. Рассмотрим влияние скорости на значения температуры в контакте.

а) В первом случае скорость частицы, нагретой до  $T_{po}$ , низкая, то есть кинетическая энергия, которая переходит в тепловую энергию небольшая, поэтому можно считать, что

температура в контакте ( $T_k$ ) равна температуре в контакте двух различно нагретых тел  $T_s$  и  $T_{p0}$  без учета скорости [4]

$$T_k = T_c^0$$

б) Во втором случае скорость частицы достаточно большая, чтобы влиять на температуру в контакте, поэтому, учитывая нагрев частицы за счет кинетической энергии  $T_p = T_{p0} + \Delta T_v$ , для температуры в контакте имеем

$$T_k = T_c^0 + \Delta T_{кин}$$

где  $\Delta T_{кин}$  – вклад в температуру в контакте за счет кинетической энергии.

с) В случае экзотермической реакции температура частицы  $T_p = T_{p0} + \Delta T_{pv} + \Delta T_{экз}$  (здесь  $\Delta T_{экз}$  – адиабатическое повышение температуры частицы [4]) и температура в контакте определяется уравнением

$$T_k = T_c^0 + \Delta T_{кин} + \Delta T_{ад}$$

На рисунке 1 представлены результаты расчета температуры в контакте при разных скоростях для частиц из выбранных материалов. Значения  $\Delta T_{экз}$  для экзотермически реагирующих порошков взяты из [3]. Полученные данные показывают, что вклад кинетической энергии в температуру в контакте заметно проявляется при скоростях выше 600 м/с. Значения  $T_k$  при ГТН значительно выше чем при ХГН за счет тепловой энергии частиц, особенно для экзотермически реагирующих порошков, в которых данная реакция протекает не зависимо от скорости частиц. При ХГН при высоких скоростях (выше 600 м/с) в трех случаях имеет место резкое увеличение температуры в контакте. При этой скорости при нагреве частиц за счет кинетической энергии в экзотермически реагирующих порошках начинается процесс тепловыделения, что приводит к значительному повышению температуры в контакте.

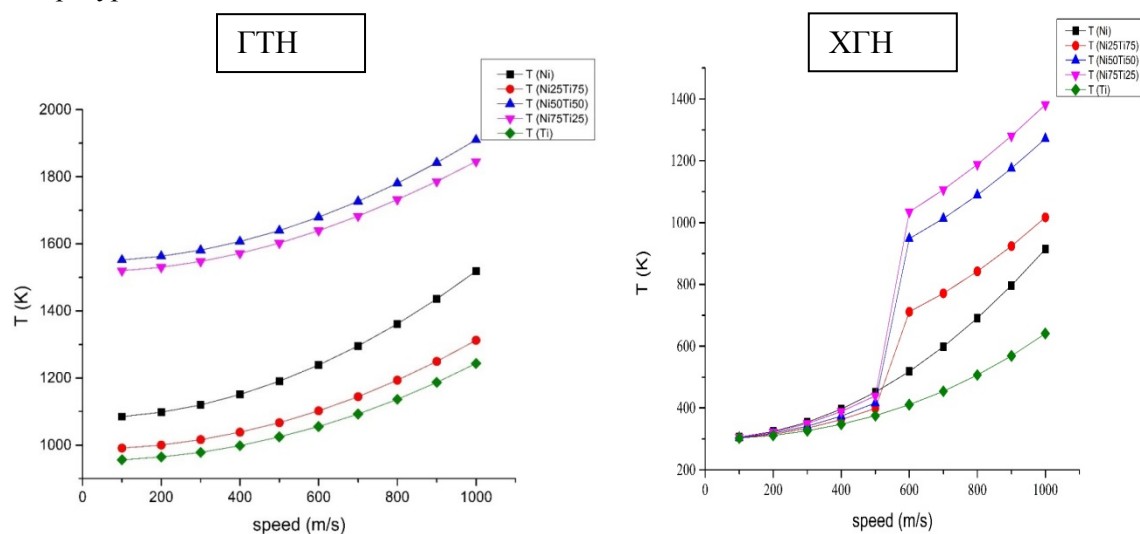


Рисунок 1 - Температура в контакте при разных скоростях напыляемых частиц из порошков системы Ni – Ti

Представленные результаты можно использовать при разработке технологических процессов нанесения напыленных покрытий обеспечивающих высокую адгезию.

#### Список литературы

1. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия – Киев: Техніка, 1986. – 204 с.
2. Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Плохов А.В. Научные основы холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 280 с.
3. Кулик А.Я., Борисов Ю.С., Мнухин А.С., Никитин М.В. Газотермическое напыление

композиционных порошков: - Л.:Машиностроение, 1985. – 199 с.

4. Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф. Температура вблизи контактной границы при высокоскоростном соударении микрочастиц с поверхностью // Физическая мехзомеханика. – 2000. – Т. 3 –№ 1. – С. 53–57.



## **Секция 3**

### **Аддитивные технологии получения новых материалов**

## ЭКСТРУДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ)

*Д.Г.БУСЛОВИЧ<sup>2</sup>, С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, Л.А. КОРНИЕНКО<sup>1</sup>, В.О. АЛЕКСЕНКО<sup>1,2</sup>, Ю.В. ДОНЦОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г. Томск,

<sup>2</sup>НИ Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

E-mail: [dimon\\_261193@mail.ru](mailto:dimon_261193@mail.ru), [svp@ispms.tsc.ru](mailto:svp@ispms.tsc.ru)

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен, обладая приемлемыми характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износ- и химической стойкостью в агрессивных средах, используется для изготовления узлов трения машин и механизмов, а также широко используется в медицине в качестве деталей и узлов ортопедических имплантатов [1-3]. Однако в силу большой длины полимерных цепей он имеет крайне низкий показатель текучести расплава (ПТР - 0.06 г/10 мин), что не позволяет перерабатывать порошковый СВМПЭ традиционными для конструкционных пластиков методами, такими как литье под давлением, шнековая экструзия и др. При этом вопросы повышения технологичности (экструдирруемости) композитов на основе высокомолекулярной матрицы, в частности СВМПЭ, остаются не решенными.

Для получения экструдирруемых, износостойких, твердосмазочных полимерных композитов для использования в аддитивных технологиях производства исследованы механические и триботехнические характеристики полимер-полимерных композиций СВМПЭ с целью дальнейшего их использования в качестве матриц. Исследованы смеси СВМПЭ с привитыми и блок-сополимерами полиэтилена низкого давления (HDPE-g-VTMS, HDPE-g-SMA, HDPE-b-EVA), полипропиленом (ПП), блок-сополимерами полипропилена и полиамида с линейным полиэтиленом низкой плотности (PP-b-LLDPE, PA-b-LLDPE) и блок-сополимером сшитого полиэтилена (PEX-b). Выбор полимерных компонент для сверхвысокомолекулярной матрицы с целью увеличения технологичности (экструдирруемости) СВМПЭ обусловлен поиском доступных (промышленно выпускаемых) и эффективных наполнителей для разработки износостойких экструдирруемых полимерных композитов для 3D технологий производства с целью изготовления прочных и износостойких изделий сложной формы для трибоузлов в машиностроении и медицине [4-7].

Подход, основанный на усилении модифицирующих эффектов за счет образования более прочных связей на границе раздела фаз «полимер-полимер», является эффективным и перспективным на пути расширения перечня доступных износостойких экструдирруемых полимерных материалов для успешного их использования в аддитивных технологиях.

Исследованы механические характеристики, экструдирруемость и износостойкость полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ при сухом трении скольжения в условиях различных скоростей и нагрузок.

Показано, что величина износа полимерных смесей при большой скорости и умеренной нагрузке на образец (60 Н) возрастает по сравнению с чистым СВМПЭ, а при большой скорости и нагрузке на образец до 140 Н происходит кратное возрастание износа СВМПЭ и всех композиций на его основе (в 5-10 раз). Определены условия эксплуатации трибоузлов из композитов на основе СВМПЭ для машиностроения и медицины.

Проанализированы наиболее эффективные наполнители для экструдирруемой матрицы СВМПЭ и показано, что композиты на их основе могут быть использованы в аддитивных технологиях получения изделий в узлах трения в машиностроении и медицине.

### Список литературы

1. Brian J. Briscoe and Sujeet K. Sinha, (2008) Tribological applications of polymers and their composites: Past, present and future prospects, Elsevier, p. 1–14.

2. Steven M. Kurtz, (2004) The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement, Academic press, 379 p.
3. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V., (2007) Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications, Journal of Applied Polymer Science, 104, pp. 4173-4181.
4. Yas Khalil, Adam Kowalski, and Neil Hopkinson. (2016) Influence of laser power on tensile properties and material characteristics of laser-sintered UHMWPE. Manufacturing Rev. 3 (15). pp. 1-9.
5. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии.- 2001 (70), №1, 72-87.
6. Краснов А.П., Саид-Галиев Э.Е., Афоницева О.В. и др. Поведение при трении смесей несовместимых полимеров сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиметилметакрилата, полученных в среде сверхкритического диоксида углерода // Трение и износ.- 2007(28), № 3, 288-295.
7. Панин С.В., Корниенко Л.А., Ваннаси С. и др. Сравнительный анализ влияния нано- и микронаполнителей окисленного Al на фрикционно-механические свойства СВМПЭ // Трение и износ.-2010(31), №5, 353-360.

#### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Г.Е.ДУБИНЕНКО

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [dubinenko.gleb@gmail.com](mailto:dubinenko.gleb@gmail.com)

Аддитивные технологии предполагают изготовление физического объекта (детали) методом послойного нанесения материала, в отличие от традиционных субтрактивных методов формирования детали, за счёт удаления материала из массива заготовки. Послойное формирование представляет собой процесс построения в среде воздуха или инертного газа с нагревом и охлаждением определенных зон материала, либо подачей уже нагретого материала непосредственно в зону построения изделия. К числу широко используемых в настоящее время аддитивных технологий относятся моделирование методом послойного наплавления (FDM), выборочное лазерное плавление (SLM), электронно-лучевое плавление (EBM) [1-5].

При формировании отдельного слоя изделия из объема неуплотненного металлического порошка реализуются уникальные условия соединения контактирующих частиц порошка, обеспечивающиеся спеканием порошинок. Важным условием получения сплошной структуры отдельного слоя с необходимыми конечными свойствами является правильный подбор технологических параметров процесса аддитивного производства. На сегодняшний день существует проблема выбора технологических параметров процесса аддитивного плавления для новых и экспериментальных материалов, производство изделий из которых еще не было отработано [6-8].

Отдельный интерес представляют энергетические условия взаимодействия контактирующих частиц металлического. Источник энергии, подводя тепло непосредственно в область формирования слоя материала, инициирует оплавление частиц порошка, тем самым запуская механизмы соединения между отдельными порошинками. Прочность такого соединения порошинок в отдельном сформированном слое, в совокупности с правильно подобранным гранулометрическим составом порошка, имеет прямое влияние на плотность и пористость конечного изделия, полученного методом аддитивной технологии [4].

Целью работы было изучение процесса формирования отдельного слоя материала методом лазерного аддитивного плавления. Для достижения цели были разработаны физическая и математическая модели процесса, позволившие написать компьютерную программу «Freuja» для выполнения численного моделирования лазерного аддитивного плавления металлического порошка. В качестве модельных материалов использовались чистые металлы: Ti, Al, Ni. На основании полученных результатов численного моделирования было оценено влияние технологических параметров на энергетические условия формирования отдельного слоя. В частности, были выявлены зависимости требуемой для оплавления слоя металлического порошка заданной толщины мощности лазерного излучения от скорости сканирования лазерного луча, толщины слоя металлического порошка, насыпной плотности неуплотненного металлического порошка и коэффициента поглощения лазерного излучения модельными металлами.

#### **Список литературы**

1. Зленко. М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. – М.: ГИЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. – 18-23 с.
2. I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker. Additive Manufacturing Technologies. Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing // Springer Science+Business Media, LLC 2010.
3. Haize Galarraga, Diana A. Ladosa, Ryan R. Dehoffb, Michael M. Kirkab, Peeyush Nandwanab. Effects of the microstructure and porosity on properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM)//Additive Manufacturing. – 2016. - № 10. – С. 47-57.
4. X.P.Lia, K.M. O'Donnellb, T.B. Sercombea. Selective laser melting of Al-12Si alloy: Enhanced densification via powder drying //Additive Manufacturing.2016. -№ 10.- С. 10-14.
5. D.J. Thomas, Z. Tehrani, B. Redfearn. 3-D printed composite microfluidic pump for wearable biomedical applications // Additive Manufacturing. – 2016. – № 9. – С. 30-38.
6. Pavel Hanzl, Miroslav Zetek, Tomas Baksa, Tomas Kroupa. The Influence of Processing Parameters on the Mechanical Properties of SLM Parts // Procedia Engineering. - 2015. - №100. - С. 1405 – 1413.
7. Athanasios Goulas, Russell A. Harris, Ross J. Friel. Additive manufacturing of physical assets by using ceramic multicomponent extra-terrestrial materials // Additive Manufacturing. - 2016. - № 10. - С. 36-42.
8. J.J.S. Dilipa, G.D. Janaki Ramb, Thomas L. Starrc, Brent StuckerdaRapid. Selective laser melting of HY100 steel: Process parameters, microstructure and mechanical properties // Additive Manufacturing. - 2017. - № 13. - С. 49-60.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

*Е. А. ГРИГОРЬЕВА<sup>1</sup>, А. А. ПОПОВ<sup>1,2</sup>, А. А. ОЛЬХОВ<sup>1,2,3</sup>, Н. Н. КОЛЕСНИКОВА<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН

<sup>2</sup>ФБГОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова»

ФГБУН «Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова» РАН

[raraavis171009@rambler.ru](mailto:raraavis171009@rambler.ru)

Накопление полимерных бытовых отходов представляет большую проблему для окружающей среды. Одним из возможных направлений получения биоразлагаемых полимерных материалов является создание композитов на основе смесей синтетических полимеров и веществ природного происхождения, способных разлагаться и усваиваться микроорганизмами, участвовать в круговороте веществ в природе. В данной работе в качестве матрицеобразующего полимера был выбран газонаполненный полиэтилен (ПЭ), в качестве биодеструктирующих компонентов были взяты древесная мука и крахмал. Выбор этих компонентов обусловлен высокой степенью биоразложения и доступностью для микроорганизмов, а также невысокой стоимостью.

Для создания пористой структуры полимера использовался газообразующий агент на основе азодикарбонамида – гидроцерол. В качестве природного компонента использовались древесная мука в сыпучем виде трёх фракций: от 0 до 80мкм, от 0 до 140мкм, от 0 до 200мкм, кукурузный крахмал в виде тонкодисперсного порошка. В исходной навеске каждой композиции (100%) доля гидроцерола составляла 5% либо 15%, доля природного наполнителя 15%, доля полиэтилена 80% или 70% соответственно.

Для получения образцов полиэтилен приводили в состояние расплава на подогреваемых лабораторных вальцах; гидроцерол и природный компонент вводились в расплав полимера в виде порошка. Полимерная масса с включениями частиц наполнителя остывала и затвердевала. Вспенивание пластов отвердевшей массы осуществлялось при температуре 160°C на подогреваемом прессе или в свободном состоянии. В готовом образце гидроцерол отсутствовал, поскольку при нагревании до температуры 160°C он разлагается необратимо с выделением газов, которые вспенивают полимер и формируют пористую структуру.

Для прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов проводились исследования макроструктуры методом оптической микроскопии с помощью микроскопа Axio Imager Z2m Carl Zeiss (Германия) (Центр коллективного пользования ИБХФ РАН «Новые материалы и технологии»). Был рассмотрен поперечный срез образца каждого материала при стократном увеличении. На рисунке 1 показаны микрофотографии срезов некоторых образцов.

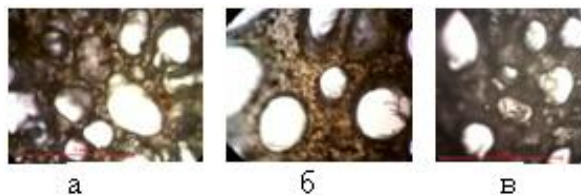


Рисунок 1 - Микрофотографии наполненных образцов композиций (полимер+ гидроцерол+ природный компонент (фракция)) при увеличении  $\times 100$ , а – ПЭ+5%гид.+15%древ. м.(0-140мкм), б – ПЭ+15%гид.+15%древ. м.(0-80мкм), г – ПЭ+15%гид.+15%крахм.

На микрофотографиях видно, что структура материала неоднородная: присутствуют поры правильной сферической или искажённой формы, частицы древесной муки или крахмала закапсулированы в массе полимера.

Полимерные композиционные материалы предлагается использовать для изготовления элементов упаковки товаров, поэтому образцы были подвергнуты

испытаниям на определение прочности, модуля упругости и относительного удлинения при разрыве. Испытания образцов толщиной 4 мм проводили в соответствии с ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» при скорости растяжения 50 мм/мин. Результаты испытаний показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследования прочностных характеристик образцов

Композиции (ПЭ+гидроцеллол+природный компонент (фракция))	Прочность, МПа, ±0,5МПа	Модуль упругости, МПа, ±20%	Относительное удлинение при разрыве, %, ±2%
ПЭ	10,6	160	115,8
ПЭ+5%гид.+15%древ. м.(0-80мкм)	9,0	310	15,1
ПЭ+5%гид.+15%древ. м.(0-140мкм)	9,0	312	15,2
ПЭ+5%гид.+15%древ. м.(0-200мкм)	9,0	312	15,2
ПЭ+5%гид.+15%крахм.	8,5	197	45,3
ПЭ+15%гид.+15%древ. м.(0-80мкм)	10,2	323	24,7
ПЭ+15%гид.+15%древ. м.(0-140мкм)	10,0	293	17,4
ПЭ+5%гид.+15%древ. м.(0-200мкм)	9,6	310	10,0
ПЭ+15%гид.+15%крахм.	8,0	204	59,0

Понижение прочности и относительного разрывного удлинения можно объяснить тем, что пузырьки газа и частицы наполнителя создают неоднородную структуру, их включения ведут к образованию дефектов, которые инициируют разрушение образцов.

Пористая структура композиционного материала обеспечивает проникновение микроорганизмов в толщу материала в условиях окружающей среды. В качестве источников питания они будут использовать природный наполнитель. После выдержки образцов композиционных материалов в почве обнаружен рост и развитие микроорганизмов, разрушение образцов, сопровождающееся потерей массы. На рисунке 3 показана фотография образца, обросшего гифами грибов. На рисунке 4 показаны результаты измерения потери массы образцов после нахождения в почве.



Рисунок 2 – Образец композиции ПЭ+15% гид.+15% древ. м.(0-140мкм) после 12 мес. натуральных испытаний, а – внешний вид образца, б – вид образца при увеличении х 100

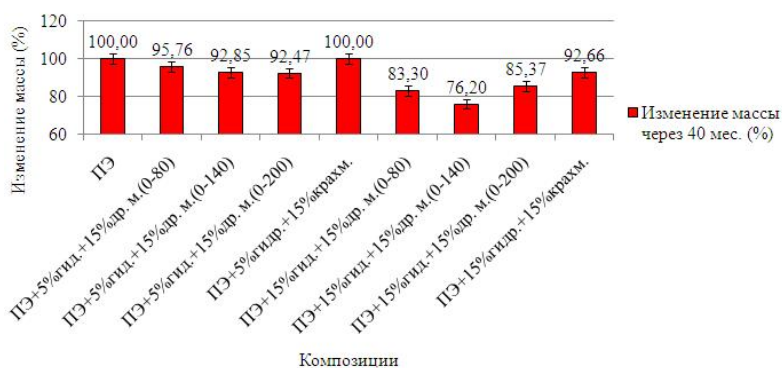


Рисунок 3 – Изменение массы образцов после выдержки в почве в течение 40 мес.

Наличие пор и частиц наполнителя в структуре делает синтетический материал потенциально доступным для воздействия влаги и микроорганизмов. Перспективными наполнителями для полиэтилена являются древесная мука и крахмал, добавка которых придаёт способность к биологическому разложению, а токсичность минимальна.



**МОНОЛИТНЫЕ ОБРАЗЦЫ "СИЛИЦИД ТИТАНА – ТИТАН",  
ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ ПОРОШКА**

*М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1,2</sup>, Г.О. ДАНКОВЦЕВ<sup>1</sup>*

Научный руководитель: доцент, к.т.н., Коростелева Е.Н.

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055  
E-mail: mr.dankovtseff@yandex.ru

Аддитивные технологии на сегодняшний день являются одними из наиболее быстро развивающихся технологий в связи с их высоким потенциалом и возможностью значительно ускорить и удешевить производство сложных металлических, керамических и композиционных изделий. Электронно-лучевое плавление порошка является одним из наиболее развитым на сегодняшний день представителем аддитивных технологий и успешно применяется для изготовления деталей такими фирмами как Boeing, General Electric, Space-X и др. На сегодняшний день композиционные порошковые материалы всё чаще используются в промышленности, приходя на замену дорогим сплавам, поскольку, при значительно более низкой цене, материалы на основе композиционных порошков обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и в контактных парах. В данной работе исследованы монолитные электронно-лучевые наплавки, полученные с применением композиционных порошков состава  $Ti_5Si_3 + Ti$ , с варьированием содержания титановой связки. Наплавленные покрытия исследовали на оборудовании Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН на металлографическом микроскопе (AXIOVERT-200MAT) и микротвердомере (DURAMIN 500).

На полученных наплавках был приготовлен поперечный шлиф, микрофотографии наблюдаемой структуры приведены на рисунке 1.

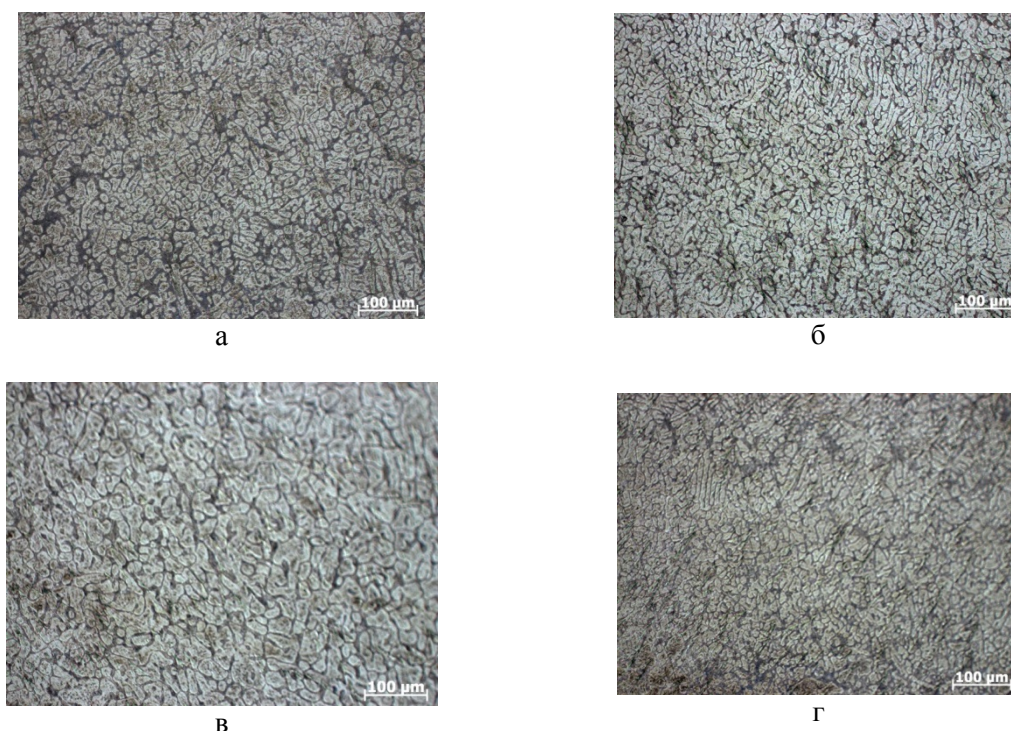


Рисунок 1 - Микрофотографии поперечного шлифа полученных наплавов

$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + x \text{ об. \% Ti}$ , где x: а) - 10; б) - 20; в) - 30; г) - 40

Как видно, наплавка не обладает ярко выраженной композиционной структурой, и с увеличением связки пространство между силицидными частицами в среднем остается неизменным, однако изменяется размер самих частиц. Средний размер частиц во всех полученных наплавках приведен на рисунке 2.

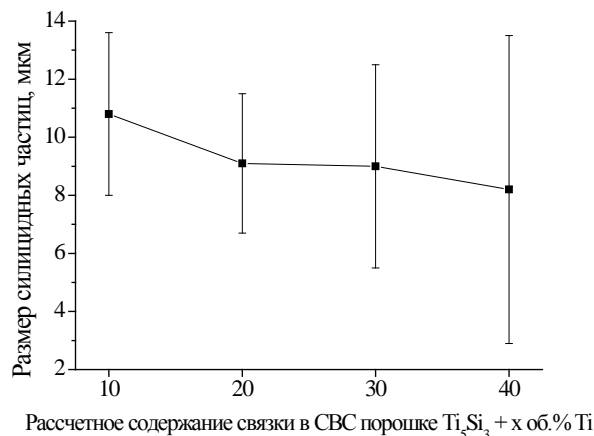


Рисунок 2 - Средний размер силицидных частиц в наплавке  $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + x \text{ об. \% Ti}$

Исходя из полученных данных можно сказать, что в среднем размер частиц монотонно уменьшается с увеличением содержания связки (от 11 мкм в наплавках с 10 об. % Ti до 8 мкм в наплавках с 40 об. % Ti), однако разброс в значениях размера частиц с увеличением содержания связки увеличивается. Так, в наплавках с 40 об. % титановой связки присутствуют силицидные частицы размера как 14 мкм, так и 3 мкм.

Все полученные наплавки были испытаны на износостойкость, также на всех наплавках была измерена микротвердость (рисунок 3).

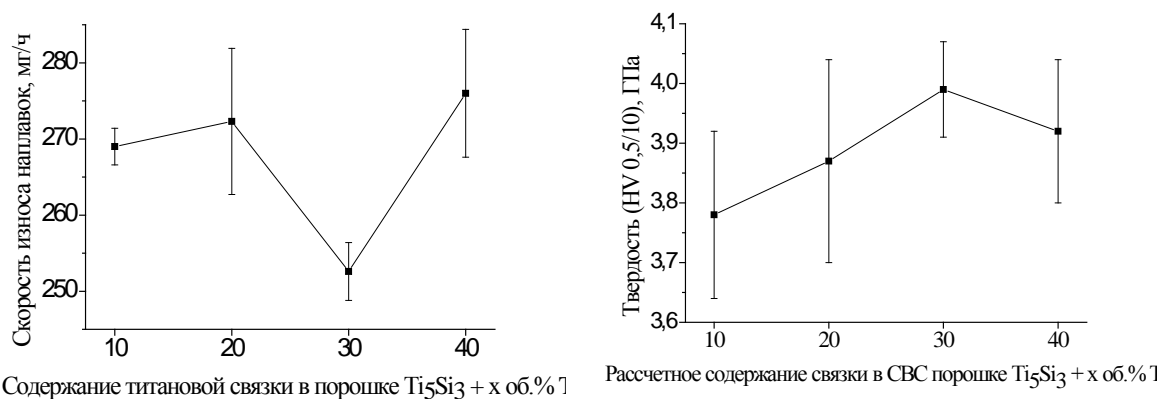


Рисунок 3 - Скорость износа (слева) и микротвердость (справа) наплавки  $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + x \text{ об. \% Ti}$

Наплавки обладают большей твердостью и износостойкостью, чем титан BT1-0, микротвердость которого составляет 190 Hv, а скорость износа 452 мг/ч.

Минимальной скоростью износа (соответственно наибольшей износостойкостью), а также наибольшей твердостью обладают наплавки с содержанием 30 об.% титановой связки. Наименьшей износостойкостью (в связи с наибольшей скоростью износа) обладают образцы с содержанием связки 40 об.%. Это связано с тем, что в этих образцах наряду с мелкими частицами (около 3 мкм) присутствуют достаточно крупные (около 14 мкм), которые при изнашивании уносятся целиком, значительно увеличивая скорость износа.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ "СИЛИЦИД ТИТАНА – ТИТАН" ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

*М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1,2</sup>, Г.О. ДАНКОВЦЕВ<sup>1</sup>*

Научный руководитель: доцент, к.т.н., Коростелева Е.Н.

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055  
E-mail: mr.dankovtseff@yandex.ru

На сегодняшний день композиционные порошковые материалы всё чаще используются в промышленности, приходя на замену дорогим сплавам, поскольку, при значительно более низкой цене, материалы на основе композиционных порошков обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и в контактных парах.

Одно из применений порошковых материалов, актуальное на сегодняшний день - аддитивные технологии. Основу существующих на сегодняшний день порошков для аддитивных технологий составляют порошки чистых металлов и простых сплавов, а порошков, позволяющих «печатать» композиционные изделия катастрофически мало.

Целью данной работы было получить и исследовать композиционный порошок системы Ti-Si. Объемные материалы данной системы характеризуются более высокими значениями механических и теплофизических свойств по сравнению с чистым титаном, обладают стойкостью к окислению при высоких температурах, благодаря чему применяются в качестве защитных покрытий нагревательных элементов и теплоотводов. В данной работе получены и исследованы композиционные порошки состава  $Ti_5Si_3 + Ti$ , с варьированием содержания титановой связки.

Порошки были исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН на металлографическом микроскопе (AXIOVERT-200MAT) и микротвердомере (DURAMIN 500).

Порошки были получены путем поджога смеси порошков Ti и Si. Расчет шихты рассчитывался с учетом получения после протекания реакции силицида титана  $Ti_5Si_3$  и избыточного титана. Порошки предварительно смешивали в смесителе типа "пьяная бочка" в течение 4 часов, после чего прессовали в цилиндрический штаб высотой 100 мм и диаметром 40 мм. Поджог производился путем пропускания большого тока в течение двух секунд через молибденовую спираль.

При сгорании порошка волна горения распространялась тем медленнее, чем больше инертной связки было в порошке. Это объясняется тем, что избыточное содержание титана уменьшает количество областей протекания экзотермической реакции соединения титана и кремния, что приводит к снижению максимальной температуры фронта горения и снижает тем самым скорость сгорания.

Полученные спеки были раздроблены на порошок различной фракции. В среднем размер полученных после размолта частиц композиционного порошка составил от 50 до 350 мкм. При размолте наблюдается следующая тенденция: с увеличением содержания связки размалывать порошок становится труднее, что приводит к формированию по большому формированию более крупной фракции. Для уравнивания фракционного состава, при размолте спеков из порошка с большим содержанием связки, время размолта выбиралось значительно больше, чем при размолте порошков с меньшим содержанием связки.

Для металлографического анализа были выбраны порошки фракционного состава от 65 до 125 мкм, поскольку порошки именно такой фракции наиболее применимы в практике при изготовлении изделий либо нанесении покрытий. Порошки нужной фракции были отсеяны с помощью системы сит и залиты эпоксидной смолой. Микрофотографии наблюдаемой структуры приведены на рисунке 1.

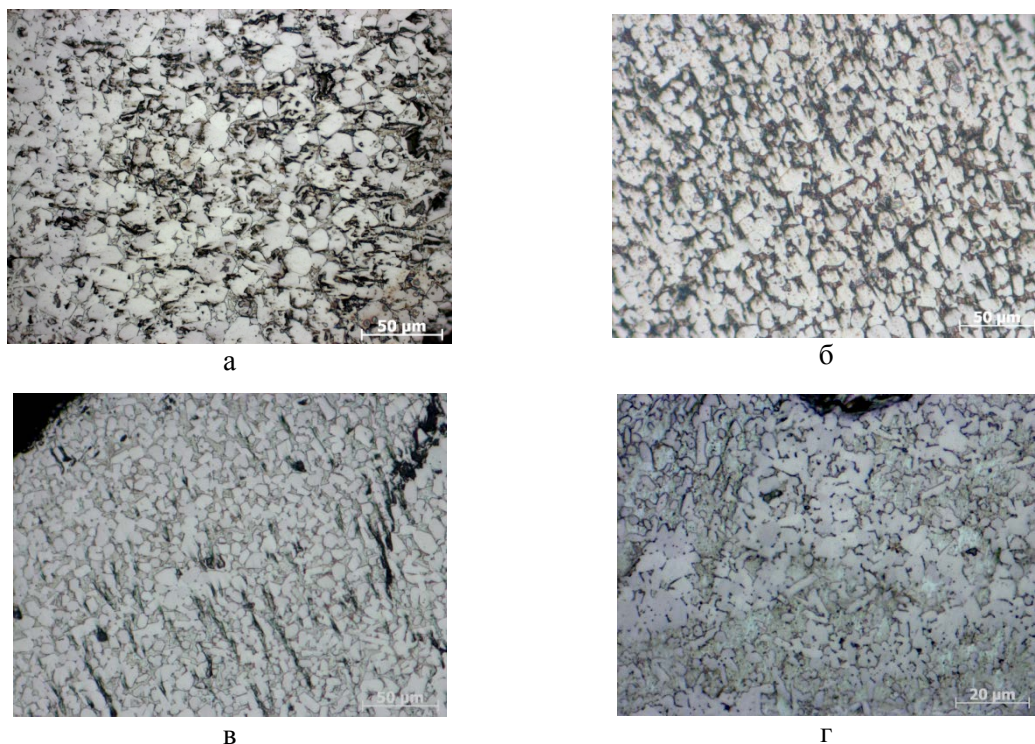


Рисунок 1 - Микрофотографии шлифов полученных порошков  $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + x \text{ об.}\% \text{ Ti}$ , где  $x$ : а) - 10; б) - 20; в) - 30; г) - 40

По данным микрофотографиям был измерен средний размер силицидных частиц в порошке. График изменения среднего размера частиц с увеличением содержания титановой связки приведен на рисунке 2.

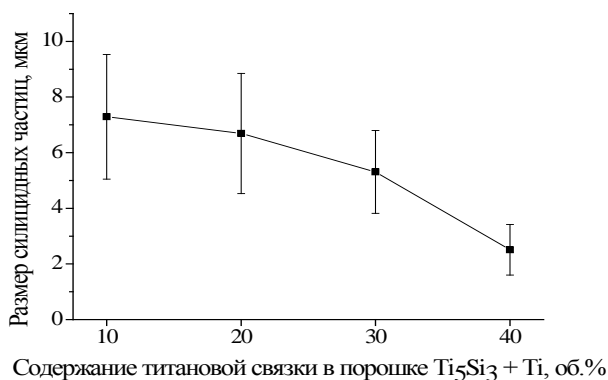


Рисунок 2 - Средний размер силицидных частиц в порошке  $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + x \text{ об.}\% \text{ Ti}$

Исходя из полученных данных можно сказать, что в среднем размер частиц монотонно уменьшается с увеличением содержания связки (от 7 мкм в наплавках с 10 об.% Ti до 3 мкм в наплавках с 40 об.% Ti), также уменьшается и разброс в значениях размера частиц.

По полученным данным о синтезированных композиционных порошках можно сделать вывод о том, что изменяя содержание инертной связки можно в широком интервале изменять морфологию и структуру получаемых порошков, а значит и свойства получаемых из этих порошков изделий.



## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V (ELI), ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ, И ИХ СВЯЗЬ С ОСОБЕННОСТЯМИ ПОСТРОЕНИЯ И СТРУКТУРЫ

*И.В. ЕЖОВ<sup>1</sup>, М.В. ИЛЬИНЫХ<sup>2</sup>, Н.В. КАЗАНЦЕВА<sup>1</sup>, А.С. ФЕФЕЛОВ<sup>2</sup>, М.С. ОГНЕВА<sup>1</sup>, Н.И. ВИНОГРАДОВА<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт физики металлов им А.М. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург  
E-Mail: ezhov@imp.uran.ru

Освоение и развитие методик получения готовых деталей из титановых сплавов с использованием аддитивных технологий. Метод селективного лазерного сплавления (СЛС) очень перспективен, особенно для медицины, поскольку позволяет получать детали сложных конструкций и учитывать персональные особенности человеческого организма. При построении деталей в установке селективного лазерного сплавления являются важными целый ряд характеристик: мощность лазера, качество и размер порошка, расстояние между слоями, качество поверхности подложки [1-2]. Все это оказывает влияние на пористость и уровень остаточных напряжений в материале и, соответственно, на его механические свойства [3-4].

Целью данной работы является исследование связи микроструктуры и прочностных характеристик с геометрией построения детали в установке СЛС.

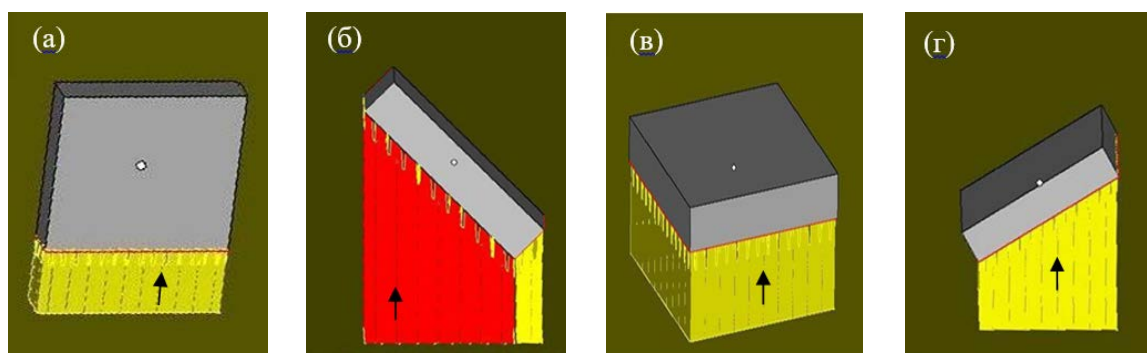


Рисунок 1 - Расположения образцов на рабочем столе установки EOS M280: а) вертикально; б) под углом 45 градусов; в) горизонтально; г) под углом 30 градусов (стрелкой указано направление построения)

Для исследования был взят порошок Ti6Al4V (ELI), произведенный компанией TLS Technik GmbH & Co. Химический состав порошка соответствовал ASTM B348 (Grade 23) стандарту для медицинских применений. Образцы из сплава Ti-6Al-4V были получены методом селективного лазерного плавления (СЛС) под углами 0°, 30°, 45°, 90°, к платформе построения. Расположение образцов на рабочем столе установки EOS M280 приведено на рисунке 1.

Образцы были получены с помощью установки EOSINT M280 (EOS GmbH), оборудованной иттербиевым волоконным лазером, работающим на длине волны 1075 нм (IPG Photonics Corp.) в Региональном инжиниринговом центре, УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Толщина порошкового слоя была 30 мкм, использовалась схема возвратно-поступательного сканирования в атмосфере аргона с расстояниями между полосами 100 мкм, уровень кислорода в камере составил 0.07–0.12%.

В качестве эталона был взят образец из прутка промышленного медицинского сплава Ti-6Al-4V (ELI) (ASTM F136, Grade 5). Механические свойства были измерены в

Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН при комнатной температуре с помощью установки NanoTest, при нагрузке 32 мН и времени приложения нагрузки 10 секунд.

На рисунке 2 представлены результаты наноиндентирования образцов при нагрузке 32мН. Образец, построенный горизонтально, относительно подложки, имеет самую большую микротвердость, а самый низкий модуль упругости имеет образец, выращенный под углом 30 градусов. Результаты расчетов упругих модулей из кривых нагружения наноиндентора хорошо согласуются с результатами механических испытаний [1].

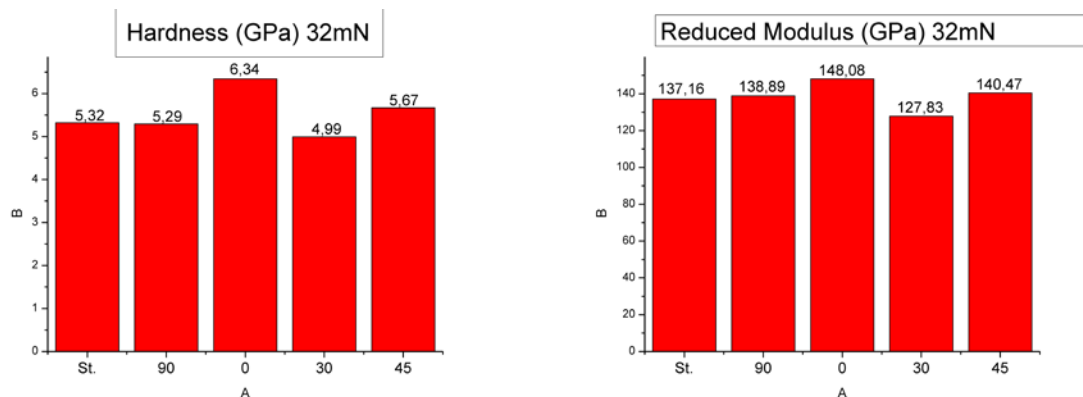


Рисунок 2 - Результаты наноиндентирования образцов при различных нагрузках

Полученные результаты сопоставляются с данными измерения электросопротивления образцов, выращенных под разными углами, относительно платформы построения.

Смещение дифракционных линий альфа фазы на рентгенограммах исследованных сплавов, полученных методом СЛС, относительно положений линий эталона свидетельствует о наличии остаточных напряжений первого рода (термических) в объеме материала, связанных с неоднородностью охлаждения образца.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03-000-84.*

#### Список литературы

1. I.van Zyl, I. Yadroitsava, I. Yadroitsev Residual stress in Ti6Al4V objects produced by direct metal laser sintering //South African Journal of Industrial Engineering. 2016. V. 27(4). P. 134-141.
2. E. Gordon, V. Dhokia Experimental framework for testing the finishing of additive parts // Proceedings of the 13th International Conference on Manufacturing Research (ICMR2015). P 1-6.
3. Yadroitsev I., Bertrand P. & Smurov I. Parametric analysis of the selective laser melting process // Applied Surface Science. 2007. 253(19). P.8064–8069.
4. Simonelli M., Tse Y.Y. and Tuck C. Effect of the build orientation on the mechanical properties and fracture modes of SLM Ti–6Al–4V // Materials Science and Engineering. 2014. A616. P. 1–11.



### ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГРАФОВОЙ МОДЕЛИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КОНСТРУКТОРСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

А.В. ГУРЬЯНОВ<sup>1,3</sup>, А.В. ШУКАЛОВ<sup>1,2</sup>, С.А. ЛЕОНОВЕЦ<sup>2</sup>, И.О. ЖАРИНОВ<sup>1,2</sup>, О.О. ЖАРИНОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>АО «ОКБ «Электроавтоматика»

<sup>2</sup>Университет ИТМО

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения

E-mail: igor\_rabota@pisem.net

Стоимость разработки конструкторской документации (КД) на техническое изделие представляет особый интерес для заказчика. Разработчику необходимо наиболее точно произвести оценку трудоемкости создания каждого документа, входящего в перечень КД, для соблюдения заданных сроков разработки изделий. Как показывает опыт разработки КД, ряд документов оказывается взаимосвязанным друг с другом по содержащимся в них инженерным данным проекта. При внесении изменений в один из документов (выпуск извещения об изменении документа), разработчику приходится, как правило, вручную, корректировать все «зависимые» от него конструкторские документы [1].

Суммарная трудоемкость разработки конструкторской документации на изделие рассчитывается следующим образом:  $\tau_{\text{кд}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s HK$ , где  $n$  – количество разрабатываемых документов;  $s$  – число страниц документа;  $H$  – объем необходимых инженерных данных, заимствованных из «связанных» документов;  $K$  – коэффициент трудоемкости подготовки одной страницы конструкторского документа.

Трудоемкость подготовки КД уменьшается, если разработчику удастся снизить объем данных, заимствованных из взаимосвязанных документов и переносимых в исходный документ «вручную». Эффект автоматизации существенно снижается при использовании для подготовки КД, в пределах которых осуществляется перенос заимствованных инженерных данных, различных систем автоматизированного проектирования (САПР).

Оценка трудоемкости внесения изменений в КД может быть определена следующим образом:  $\tau_{\text{изм}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s CR$ , где  $C$  – трудоемкость внесения изменений в одну страницу  $i$ -го документа при появлении изменений в исходном документе;  $R$  – число появлений изменений в «связанных» документах в результате изменений в одном исходном документе.

Таким образом, задача минимизации трудоемкости разработки комплекта КД на изделие является оптимизационной и имеет вид:

$$\min\{\tau_{\text{комплекта}}\} = \min\left\{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s HK + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s CR\right\} \leq \Delta_{\tau_{\text{комплекта}}}^{\text{ниокр}}.$$

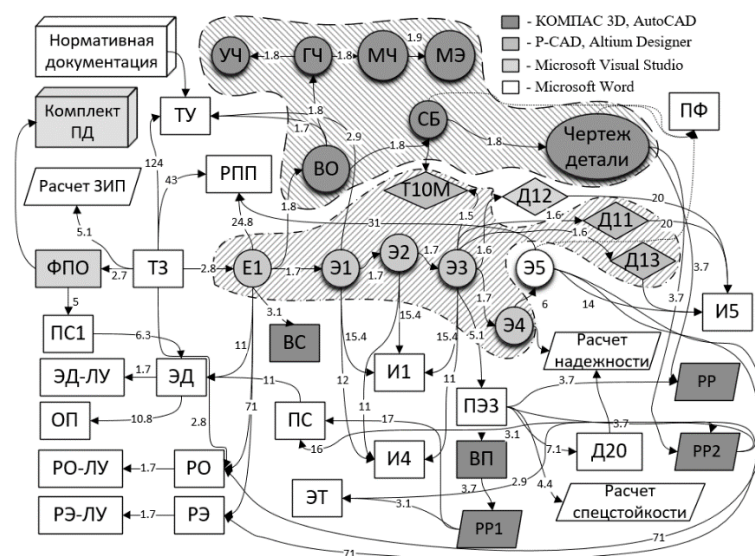


Рисунок 1 - Граф КД, разрабатываемой на программно-управляемое изделие (пример)

Решение задачи оптимизации позволит снизить трудоемкость разработки комплекта КД за счет снижения объема переносимых разработчиком «вручную» инженерных данных между «связанными» КД, разрабатываемыми с использованием различных САПР в различных отделах приборостроительного предприятия. Задача решается на основе разделения графа (см. рис.1) на частично независимые подграфы, каждый из которых содержит вершины — коды документов, подготавливаемых с использованием одной группы САПР. В алгоритм деления графа вводится правило на запрет разрыва связей между кодами документов, разрабатываемых с использованием САПР одной группы, установленной на рабочее место в пределах одного отдела предприятия.

Критерием для распределения автоматизированным способом вершины графа к одному из множеств является вид САПР, с помощью которого разрабатывается КД. Задача разделения графа КД состоит в разделении его вершин на подмножества с минимальным суммарным весом ребер, проходящих между полученными подмножествами вершин. Таким способом устраняется дублирование инженерных данных, передаваемых между САПР, предназначенными для разработки КД различных групп в пределах сети предприятия.

При разделении графа информационная зависимость между подграфами будет существенно меньше, если вершины, коды документов которых принадлежат одному множеству, будут находиться в одном подграфе. Алгоритм деления графа с учетом связности вершин реализует способ разделения графа, последовательно добавляя каждому формируемому подграфу соседние вершины.

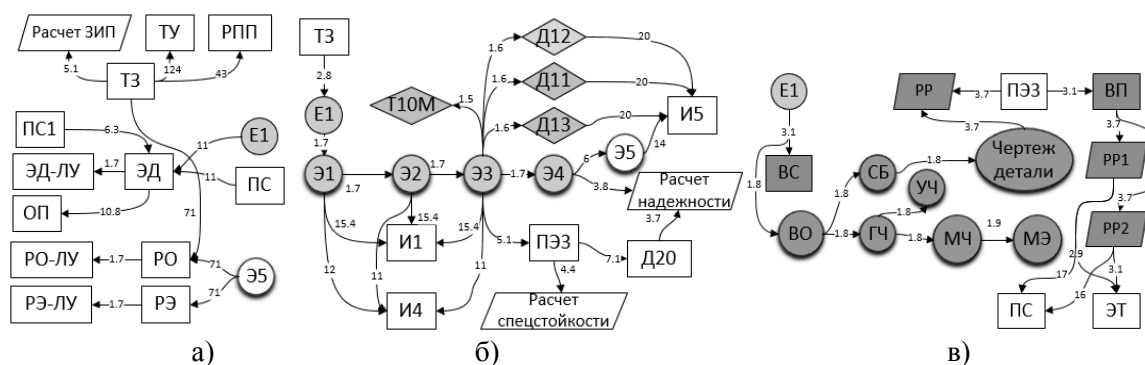


Рисунок 2 - Частично независимые подграфы для САПР:

а) MS Word, б) P-CAD, в) AutoCAD

В результате работы алгоритма получены четыре частично независимых подграфа, которые приведены на рис.2. Такое разделение учитывает профиль каждого из специалистов-разработчиков, участвующих в подготовке КД, и минимизирует объем переносимых данных, требуемых для разработки связанных конструкторских документов.

За счет разделения графа на частично независимые подграфы путем уменьшения количества связей между документами удалось добиться снижения трудоемкости разработки КД на 8,4 %, что подтверждается результатами программного моделирования [2], реализованного на языке C# с использованием инструментальной ЭВМ.

### Список литературы

1. Гурьянов А.В., Шукалов А.В., Жаринов И.О., Леоновец С.А., Диденко Е.Ю. Управление инженерными данными проекта при автоматизации подготовки конструкторской документации // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 182–186.
2. Леоновец С.А., Гурьянов А.В., Шукалов А.В., Жаринов И.О. Программное обеспечение для автоматизации подготовки текстовой конструкторской документации на программно-управляемые изделия // Программная инженерия. – 2017. – Т. 8. – № 3. – С. 129-135.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЛЕМ ОПТИМИЗАЦИИ МЕТОДОВ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ НАНОСТРУКТУР III-N МАТЕРИАЛОВ

А.А. ЖИЛЕНКОВ

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО)

E-mail: zhilenkovanton@gmail.com

Нитриды ряда элементов третьей группы, представляющие такие III-N материалы как AlN, InN и GaN, претендуют сегодня на такую же фундаментальную роль, какую в своё время сыграл кремний [1]. Только с 2000 года технология выращивания кристаллов III-N группы вышла на уровень широкого признания как фундаментальной наукой, так и промышленностью, что привело к созданию многомиллиардного долларового рынка [2]. И это несмотря на достаточно низкий уровень развития технологии производства приборов на основе III-N материалов. Прогресс, произошедший в последнее десятилетие, требует сегодня решения основной проблемы, сдерживающей дальнейшее развитие данной технологии, – обеспечения выращивания III-N структур необходимого качества [3]. Для этого необходимо решить задачи анализа и оптимизации процессов в установках эпитаксиального роста, и, как следствие, оптимизации их конструкций.

Сегодня металлорганическая газофазная эпитаксия (МОГФЭ) нитридов элементов III-группы является основным методом получения приборных структур на этих материалах. В МОГФЭ удачно сочетаются преимущества как хлоридной, так и молекулярно-лучевой эпитаксии. В случае МОГФЭ нитридов III группы, относительно небольшое изменение условий в реакторе (температура, парциальные давления аммиака, водорода и азота) позволяет существенно управлять степенью равновесности процесса и оптимизировать его для каждого из слоев многослойной структуры. В свою очередь, это позволяет влиять на формирование точечных и протяженных дефектов, степень самокомпенсации, достижимые уровни легирования и т.д. [1-2]. С другой стороны, отклонение условий роста от заданных ввиду конструктивных особенностей реакторов, наоборот, приводит к возникновению дополнительных дислокаций и неравномерности свойств выращиваемых структур.

Автором был исследован ряд промышленных реакторов газофазной эпитаксии индукционного нагрева с вращающимся подложкодержателем. Анализ полученных результатов экспериментальных исследований позволил выявить ряд недостатков промышленных установок, отражающихся, в конечном счёте, на качестве выращиваемых структур. К основной проблеме относится значительная неравномерность распределения теплового поля на поверхности подложкодержателя и, как следствие, подложки (рис. 1).

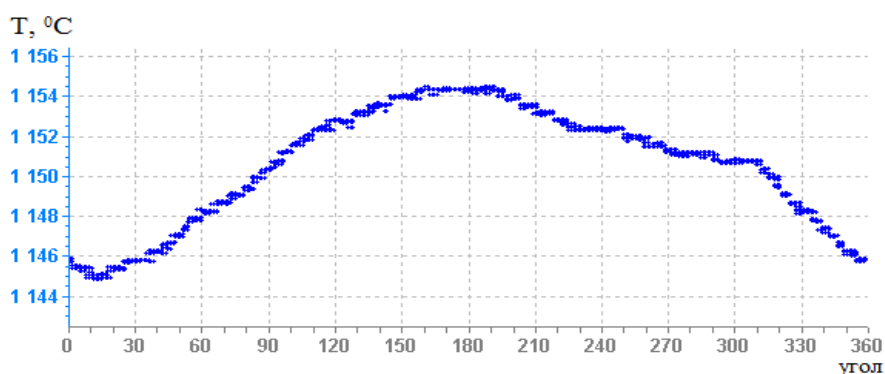


Рисунок 1 - Неравномерность распределения температуры по радиусу подложки  
(в исследованном случае не должна превышать 1 °C)

Неравномерность распределения температур вызывает появление высокого процента дислокаций и неоднородности оптических свойств выращиваемых на одной подложке структур [4].

В докладе представлены результаты анализа проблемы оптимизации процессов выращивания III-N материалов в реакторах газофазной эпитаксии индукционного нагрева с вращающейся подложкой.

Проанализированы причины возникновения указанных неоднородностей. Установлено, что связаны они в первую очередь с неоптимальной конфигурацией потока несущего газа и индуктора. Даны выводы по возможным путям преодоления указанных проблем.

Результаты исследования предлагается использовать в организации процесса повышения эффективности указанных реакторов, что позволит повысить качество выращиваемых структур и сократить время их роста.

#### **Список литературы**

1. B. Beaumont, P. Gibart, J. P. Faurie, Nitrogen precursors in metalorganic vapor phase epitaxy of (Al,Ga)N., Journal of Crystal Growth, 156 (1995) 140-146.
2. H. Sato, H. Takahashi, A. Watanabe, H. Ota, Preparation of GaN films on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition using dimethylhydrazine as nitrogen source, Appl. Phys. Lett, 68 (1996) 3617-3619.
3. D. G. Chtchekine, L. P. Fu, G. D. Gilliland, Y. Chen, S. E. Ralph, K. K. Bajaj, Y. Bu, M. C. Lin, F. T. Bacalzo, S. R. Stock, Properties of low-pressure chemical vapor epitaxial GaN films grown using hydrazoic acid (HN<sub>3</sub>), J. Appl. Phys, 81 (1997) 2197-2207.
4. D.A. Neumayer, A.H. Cowley, A.Decken, R.A. Jones, V. Lakhota, J.G. Ekerdt, New Single-Source Precursor Approach to Gallium Nitride, J. Am. Chem. Soc, 117 (1995) 5893-5894.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ SLS ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА TI-NB-ZR**

В.Ю. ЗДАТЧЕНКО<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики высоких технологий

E-mail: valeria.dances@bk.ru

На данный момент за рубежом проводятся исследования по разработке методики селективного лазерного сплавления титан-ниобиевого, а также добавление циркония порошков и нахождение оптимальных режимов сплавления, позволяющих обеспечить высокую плотность образцов и отсутствие крупных макродефектов.

Данные порошки используются при изготовлении зубных имплантат, причем форма имплантат индивидуальна для каждого пациента. Выявление оптимальных режимов сплавления позволит в дальнейшем использовать их для получения имплантат нужной для каждого конкретного пациента формы из смеси порошков титана, ниобия и циркония при этом снизить их стоимость.

Селективное лазерное спекание (SelectiveLaserSintering – SLS) – метод аддитивного производства, используемый для создания партий готовых деталей или функциональных прототипов. Процесс производства представляет собой запрограммированный цикл действий аддитивной машины. Насадка снимает слой порошка с питателя и равномерно распределяет его по поверхности подложки и возвращается обратно. После чего лазерный луч проходит по поверхности слоя порошка и формирует нужный контур. По окончании сканирования порошкового слоя платформа с изготавливаемым изделием опускается, и процесс повторяется, рисунок 1.



Рисунок 1 - Процесс сканирования порошкового слоя

Для достижения наилучшего качества поверхности необходимо максимально минимизировать толщину слоя наносимого порошка. Кроме того, необходимо обеспечить постоянность слоя наносимого порошка, поскольку после обработки лазером слоя порошка толщиной  $x$  мкм сплавленный порошок занимает толщину  $y$  мкм, которая на  $a$  мкм меньше толщины слоя исходного порошка. Таким образом, для сохранения постоянной толщины сплавленного слоя  $y$  необходимо сохранить толщину слоя порошка  $x$  и после каждой операции сплавления опускать платформу не на высоту  $x$ , а на высоту  $x-a$ .

Перед проведением процесса камера вакуумируется до давления  $\sim 0,9$  Па, при достижении давления  $1,5$  Па включается обогрев стенок камеры. В течение первых 10 минут от момента включения обогрева давление в камере растет до значения  $\sim 3$  Па, что говорит об интенсивном газовыделении. Такая очистка поверхностей камеры, подложки, а также порошка является обязательным при проведении процесса лазерного сплавления. Если работать без предварительного прогрева, то процесс газовыделения происходит уже в процессе сплавления, что приводит к образованию крупных пор в получаемых образцах.

Большинство различных сплавов показывают более высокий модуль Юнга ( $> 70$  ГПа) по сравнению с модулем Юнга кортикальной кости (10-30 ГПа). В-титановые сплавы, системы Ti-Nb-Zn, являются одним из кандидатов для таких применений из-за его низкого Модуля Юнга ( $\sim 52$  ГПа) из-за присутствия высокотемпературной ОЦК-фазы, стабилизированной с высоким содержанием ниобия.

Поиск оптимальных параметров лазерного сплавления порошков является трудоемкой задачей. Связано это с наличием множества параметров, которые возможно менять в широких пределах.

В ходе проведения экспериментов постоянно меняют основные варьируемые параметры, для достижения лучше результатов. Основные варьируемые параметры — это мощность излучения, скорость сканирования, развертка и толщина слоя насыпаемого порошка. Используемые режимы приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Режимы SLS при проведении эксперимента

Параметры	Значения
Мощность лазерного излучения, Вт	125
Диаметр лазерного луча на поверхности, мкм	205
Расстояние между линиями сканирования, мкм	200
Скорость первого сканирования, мм/с	160
Скорость второго сканирования, мм/с	140
Давление инертного газа, атм.	1,6
Толщина слоя, мкм	100

На величину модуля упругости разрабатываемых сплавов сильное влияние оказывает и температура плавления. Чем ниже будет температура плавления, тем меньше будут силы связи атомов в твердом состоянии, а, следовательно, и ниже модуль упругости.

Для получения нужного сплава системы Ti-Nb-Zr, необходимы дальнейшие исследования основных варьируемых параметров аддитивной машины.

#### **Список литературы**

1. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys Materials Transactions, Vol. 44, No. 11 (2003) pp. 2384 to 2390 #2003 The Japan Institute of Metals EXPRESS REGULAR ARTICLE/
2. Journal of Materials Processing Technology 214 (2014) 1852–1860 SLS of a beta-solidifying Ti-Nb-B1 titanium aluminide alloy.
3. Computers Biol. Med. 2013, 43, 1748–1757. Zhuravleva, K.; Bönisch, M.; Scudino, S.; Calin, M.; Schultz, L.; Eckert, J.; Gebert, A.

### **THE DEVELOPMENT OF ADDITIVE TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION OF CERAMIC COMPONENTS AND PARTS OF A NEW TYPE BY MEANS OF SELECTIVE LASER MELTING**

*S.V.KOLMAKOV, S.A.KOITOV*

Company: *EMBD Novator*, JSC

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

Increasing demands for range and intensity of maneuvering hypersonic vehicles at the moment is hampered by the complex dependent factors: weight, heat resistance and mechanical strength of structural materials at elevated temperatures. Existing to date technology of hot pressing and conventional sequential molding followed by sintering of ceramic materials, can not provide the required characteristics of the structural parts for hypersonic vehicles. This is especially true of hollow ceramic parts of cellular structure. Technology of production of ceramic units and parts by selective laser fusion, which refers to the additive technology will enable the engineering industry to solve complex materials science problems and to create a programmable structural material of cellular structure. Therefore, the formation of products on the basis of ceramic materials is developing in the direction of use of the additive technologies.

The significance of the problem being solved with the use of additive technologies from the perspective of overcoming technical, technological, resource, environmental limitations relevant to the areas of development of the country is formed by the set of advantages of additive manufacturing technologies over traditional machining of workpieces. So, for example:

- a significant savings when production is started. The data required to start the production, can be stored digitally, and reproduced without material cost;
- ability to make amendments at any stage by a simple adjustment of the CAD file;
- customization production line: additive technologies allow to make parts, in which every object (item) may be different from the previous one.
- the effectiveness of additive technologies is the increase in utilization of material, reduced weight and lower cost parts through the optimization of the technological cycle.
- ecological purity of production, since the space of additive machines are generally closed and includes in its design the filtration system, all the gases passing through the chamber is filtered from particles of powder. Unused powder during the process is sent back to the head of the production cycle.



It should be noted that the analysis of modern trends of development of the relevant area of science and technology shows a rapidly growing segment of additive manufacturing refers to production technology of ceramic components and parts by means of selective fusing.

Thus, the proposed project is fully consistent with modern trends in the field of additive technologies and the development of the aerospace industry, and contributes to the solution of questions of import substitution in the domestic market and has export potential.

The project will develop new materials micro and nano structured type, which ensures the creation of goods by means of additive technologies for operation in extreme conditions. The materials will be used in new high-tech industries and provide substantial (more than 30 %) to increase the thermal stability of the products.

In addition, the project will be developed production technologies of ceramic components and parts of hypersonic vehicles by means of selective laser melting behaviour and methods of diagnosis of processes and obtained products. The same will determine the best modes of fusing ceramic materials depending on particle size distribution.

In the course of the project it is expected to obtain at least two results, capable of legal protection is itself modified powdered ceramic material and a useful additive model to streamline the installation.

The object of this project is the technology of production of ceramic units and parts by selective laser fusion with the use of innovative methods of diagnostics of processes and obtained products. This technology relates to new processes layer-by-layer combining materials to create the object and, according to foreign classification ASTM F2792-12a, in the course of the project will create a technology called "Powder bed fusion" - the fusion of material into a pre-formed layer.

*Work is performed under support of Federal target program, code: 2016-14-579-0009-027.*

### **ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

*М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup>Томский политехнический университет

E-mail: krinmax@gmail.com

**Введение.** Электронно-лучевые технологии на сегодняшний день помимо всего прочего применяются в технологии трехмерной печати металлических изделий, где деталь формируется за счет послойного сплавления металлического порошка сфокусированным пучком электронов по заданному алгоритму. В процессе воздействия на порошок, особенно при построении крупногабаритных изделий, могут образовываться массивные ванны расплава и возникать явления, приводящие к формированию сложного рельефа поверхности детали, что является недопустимым. Таким образом, при электронно-лучевой обработке поверхности необходимо подобрать такой способ модуляции луча, который бы не приводил к формированию сложного рельефа поверхности, при этом обеспечивал сохранение или повышение значений прочностных свойств. Целью данной работы являлось исследование морфологии поверхности наплавленного электронным лучом многослойного образца из титанового порошка на стальную заготовку, а также морфологии самой заготовки, обработанной электронным лучом и сравнение ее твердости с твердостью необработанной заготовки.

**Материалы и методика эксперимента.** Упрочнение поверхности проводили на подложке из стали 12X18H10T, отдельно на аналогичную подложку наплавливали слой

титанового порошка марки ПТН-9.ВТ1-0 с добавлением 2 вес. % алюминиевой пудры для улучшения предварительного спекания и последующей объемной проводимости металлического порошка. Все эксперименты проводились в вакуумной камере при остаточном давлении  $p=10^{-5}$  торр с последующим остыванием образцов в вакууме в течение получаса. Развертка луча представляла собой пилообразную осциллограмму со случайно появляющейся остановкой раз в 2 периода. Луч попеременно проходил обрабатываемую поверхность в горизонтальном и вертикальном направлении. В работе использовался следующий режим: ток луча  $I_{\text{л}} = 4$  мА, частота  $\nu = 1$  кГц, ускоряющее напряжение  $U = 35$  кВ, время обработки  $\tau=75$  с.

**Результаты эксперимента.** При обработке стальной заготовки без порошка на описанных выше режимах и развертке получается структура кратерного типа, которая визуально воспринимается как матовая. Ровные участки сопровождаются округлыми углублениями диаметром до 250 мкм, что соответствует диаметру электронного луча. Перепад высот на участке обработанной поверхности, измеренный с помощью варьирования фокусного расстояния микроскопа, не превышает 0,01 мм. Кроме того, крайние части обрабатываемой зоны луч проходил только в начале обработки, в связи с чем кратеры здесь более крупные, имеют форму эллипса, перепад высот достигает 0,03 мм.

При обработке в течение 75 секунд помимо кратеров большой вклад в рельеф поверхности вносит шероховатость исходной поверхности заготовки. Соответственно, при высокой начальной шероховатости изделия необходимо продлить обработку. При увеличении длительности обработки до 300 секунд с сохранением остальных параметров наблюдается значительно более гладкая поверхность без образования кратеров, визуально воспринимаемая практически как зеркальная и обладающая характерным металлическим блеском.

Порошковый образец получали в форме куба. При построении использовались те же режимы, что и при обработке чистой стальной заготовки с продолжительностью процесса 75 секунд, однако предварительно проводился прогрев подложки и порошка расфокусированным лучом для предотвращения разлета порошка от сфокусированного луча и увеличения однородности получаемого материала.

На поверхности полученного образца не наблюдается не расплавившихся частиц порошка, нет кратеров, при этом сетка вышедших на поверхность микротрещин значительно крупнее и выделяет зерна размером до 300 мкм, плоскости которых могут находиться на разных высотах, однако перепад высот, измеренный с помощью варьирования фокусного расстояния микроскопа, не превышает 0,01 мм. Внутри зерен также местами наблюдается волнистая структура. По краям образца встречаются участки нерасплавленного припекшегося исходного порошка. Твердость получаемого образца составляет  $23,5 \pm 1,7$  HRC, что находится на уровне монолитного титана ( $\sim 24$  HRC).

Боковая поверхность образца визуально ровная, зеркальная, без видимых границ между слоями. При большом увеличении можно отличить некоторые границы слоев, однако они не локализованы в плоскости, а представляют собой объемные зоны проплава глубиной несколько десятков микрон. Таким образом, смежные слои вплавляются друг в друга, что обеспечивает прочность получаемых изделий.

Для улучшения качества получаемых образцов и для внедрения технологии в реальные производственные процессы необходимо дальнейшее изучение влияния различных режимов сканирования на структуру и свойства получаемых изделий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-58-00116.*

#### **Список литературы**

1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. Ред. Дж.Поут, Г.Фоти, Д.Джекобсон. М.: Машиностроение, 1987, 424 с.

2. Крапошин В. С. Термическая обработка стали и сплавов с применением лазерного луча и прочих прогрессивных видов нагрева. Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1987, Т.21, с.144-206.
3. Марков А. В., Проскуровский Д. И., Ротштейн В. П. Формирование зоны теплового влияния в железе и стали 45 при воздействии низкоэнергетичных сильно точных электронных пучков. Томск: Изд. ТНЦ СО РАН, 1993, 63 с.
4. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов: учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1983. – 232 с.
5. Hall E. O. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results // Proc. Phys. Soc. B. - 1951. - V. 64. - P. 747-753.
6. Кикоин И. К. Справочник физических величин. М.: Металлургия, 1976. – 1008 с.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ SIC МЕТОДОМ ИСКРОПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

<sup>1</sup>М.К. СКАКОВ, <sup>2</sup>Н.М. МУХАМЕДОВА, <sup>1</sup>Ш.Р. КУРБАНБЕКОВ, <sup>1</sup>Е.А. КОЖАХМЕТОВ

<sup>1</sup>Национальный ядерный центр Республики Казахстан

<sup>2</sup>Государственный университет имени Шакарима города Семей

E-mail: [bakayeva@nnc.kz](mailto:bakayeva@nnc.kz)

Проведено исследование материала на основе карбида кремния, полученного методом искроплазменного спекания порошков кремния и графита. Исходный состав исследуемых образцов составил 75 масс. % кремния и 25 масс. % графита (углеродистая основа). Выявлено, что твердость образцов составила от 1163 до 1226 по Виккерсу при нагрузке 800 г. Рентгено-фазовый анализ выявил, что материал имел трехфазную структуру. Методом сканирующей электронной микроскопии определено, что материал имел беспористую структуру.

*Ключевые слова:* порошковая металлургия, карбид кремния, керамика, искроплазменное спекание.

*Объект исследования:* материал, полученный на основе кремния и графита методом искроплазменного спекания.

*Цель работы:* исследование структурно-фазового состояния и механических свойств материала, полученного методом искроплазменного спекания (ИПС).

*Актуальность представленной работы:*

Материалы, на основе карбида кремния обладают уникальным набором физико-химических свойств, такие как низкая плотность, высокая твердость и прочность, химическая стойкость в окислительных средах и термостойкость. Благодаря таким свойствам, эти материалы широко применяются в машиностроении, химической, ядерной и нефтедобывающей промышленности.

В настоящее время применяются различные методы для получения карбида кремния и его модификаций, такие как пропитка углеродной основы расплавленным кремнием, спекание кремнезема с углеродом в графитовой электропечи Ачесона, получение материала «внутренним силицированием» и др. [1-2]. Особое развитие в последнее десятилетие по получению материалов на основе карбида кремния с помощью порошковой металлургии является метод искроплазменного спекания (SPS – Spark Plasma Sintering).

Данный метод позволяет эффективно контролировать пористость спекаемых материалов и получать компактные образцы соединений, обычное прессование которых практически неосуществимо. При проведении процесса SPS не требуется проводить предварительную обработку материала давлением и нет необходимости в использовании специальных связующих компонентов. Изготовление деталей происходит сразу в

окончательной форме. Исходная микроструктура порошков при этом сохраняется. Кроме того, с применением анализируемого метода возможно получение материалов совершенно нового типа, имеющих высокую термическую устойчивость [3-4].

Объектом исследования был выбран материал полученный на основе кремния и углерода. В качестве исходных сырьевых материалов для получения силицированного графита использовались порошки Si (99,9 %), C (99,1 %) / Соотношение порошков в формируемой композиции составляло Si -75 масс.%, C-25 масс.%.

Смешивание порошков проводили в вибрационной микромельнице PULVERISETTE 0 (фирмы FRITSCH).

Спекание порошковых смесей проводили на специальной установке Labox-1575. Механические испытания на твердость проводили на приборе Qness с нагрузкой на индикатор 800 г. Плотность образцов была рассчитана методом гидростатического взвешивания. Результаты представлены в таблице 1.

В исследуемых образцах обнаружены фазы карбидов кремния с кубической и гексагональной кристаллической решеткой. Затруднительно точно произвести выбор между полиморфными модификациями карбида кремния ввиду совпадения положений и относительных интенсивностей основных линий.

Таблица 1 – Свойства образцов

№	Температура спекания, [°C]	Время выдержки, [мин]	m, [г]	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость, [HV 0,8]
1	Прототип	-	4,66	2,8	1800
2	1200	5	3,75	2,4	1181
3	1300	5	3,85	2,5	1560

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Empruеan с управляющей компьютерной системой Rentgen-Master с использованием CuK  $\alpha$ -излучения. Дифрактограммы полученных исследований указаны на рисунке 1.

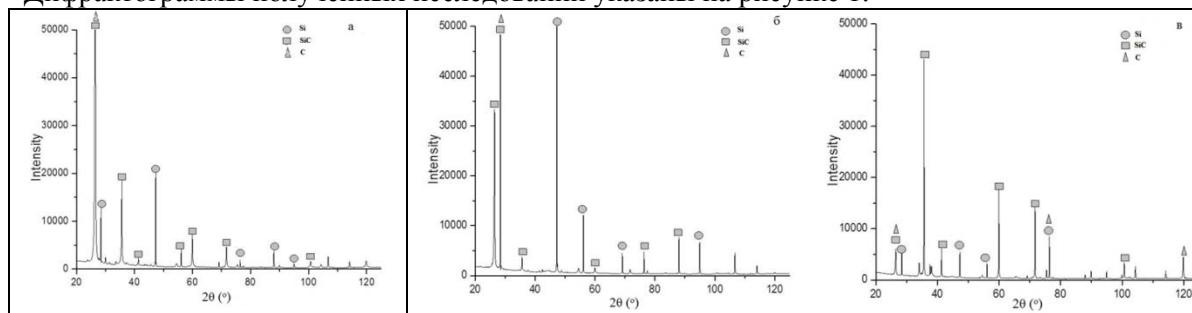


Рисунок 1 - Дифрактограммы, полученных образцов Si -75 масс.% и C – 25 масс.% после спекания при температурах 1300 °C (а), 1200 °C (б), прототип материала (в)

На основании анализа полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

- плотность образцов, полученных методом искроплазменного спекания, для температуры 1200°C составляет 2,4 г/см<sup>3</sup>, а для 1300°C 2,5 г/см<sup>3</sup>;
- методом рентгенофазового анализа, выявлено, что в структуре исследуемого образца три фазы: карбид кремния, кремний и углерод. Карбид кремния (SiC) имеет два типа кристаллической решетки: кубическую и гексагональную, а также в структуре материала также присутствует свободный кремний и углерод;
- установлена твердость полученного образца, которая при нагрузке HV 0,8 составляет от 1000 до 1800 HV.

Опираясь на полученные результаты можно сказать, что порошки, полученные из промышленного лома, могут быть использованы в качестве исходных составляющих для

получения необходимого материала. Метод искроплазменного спекания также является оптимальным для получения материала со свойствами, не уступающими прототипу.

#### Список литературы

1. Bhaumik S. K. Synthesis and sintering of SiC under high pressure and high temperature / Bhaumik S. K., Divakar C., Usha Devi S. // J. Mater. Res. Soc.. - v. 14. - № 3. - P. 901–906.
2. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: учеб.-метод. пособие / Нижегородский государственный университет. – Нижний Новгород, 2012. – 59 с.
3. С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов, М.В. Томкович Получение материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом высокоимпульсного плазменного спекания / Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского, 2013, № 2 (2), с. 107-114.
4. С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов, М.В. Томкович Получение материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом высокоимпульсного плазменного спекания / Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского, 2013, № 2 (2), с. 107-114.

### СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ Ti-Nb СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ СЛС-МЕТОДОМ

*В.А. РУБАНОВ<sup>1</sup>, М.Г. КРИНИЦИН<sup>1,2</sup>, М.А. ХИМИЧ<sup>2,3</sup>*

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Ж.Г. Ковалевская<sup>1,2</sup>

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

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

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

E-mail: [rubanov1994@mail.ru](mailto:rubanov1994@mail.ru)

В последние несколько лет во всем мире наблюдается быстрое развитие аддитивных технологий [1]. Под этими терминами подразумевается изготовление детали путем послойного добавления материала. На сегодняшний день такие технологии различаются друг от друга, как выбором материалов, так и способом их послойного нанесения. Одним из наиболее актуальных методов создания трехмерных изделий является метод селективного лазерного сплавления (СЛС) [2]. Эта технология позволяет создавать из металлических порошков и их композиций объемные изделия с пористостью 0-3 %, что сравнимо с металлическими изделиями, получаемыми традиционными методами.

В центре «Современные производственные технологии» ИФВТ НИ ТПУ разработана экспериментальная установка «Луч», предназначенная для селективного лазерного сплавления металлических порошков. Основные характеристики установки «Луч»: волоконный непрерывный лазер ЛК-5000М мощностью 500 Вт; сканаторная головка LscanH-14-1064 с программным обеспечением LDesigner, размером пятна в фокусе лазерного излучения 205 мкм и фокусным расстоянием 330 мм.

Целью проведенной работы было продолжение исследования образцов из сплава Ti-Nb, полученных на установке «Луч» с варьированием параметров процесса сплавления.

В качестве исходного материала в работе использовался порошок сплава Ti-45Nb, полученный механоактивацией в шаровой мельнице АГО-2С [3]. Образцы получали в герметично закрытой камере при давлении аргона ~1,6 атм. Частицы порошка имели форму окатышей со средним размером 20 мкм. Каждый слой образцов получали в два прохода лазером с одинаковой разверткой, но разной скоростью. Развертка представляла собой параллельные друг другу линии с шагом между ними 200 мкм. Каждый последующий слой развертка поворачивалась на угол 90° для обеспечения высокой плотности получаемого образца. Основными изменяемыми параметрами были мощность излучения, скорость сканирования и толщина слоя (таблица 1).

Таблица 1 – Режимы СЛС

Изменяемые параметры	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Мощность лазерного излучения, Вт	125	250	250
Скорость первого сканирования, мм/с	160	320	320
Скорость второго сканирования, мм/с	140	320	320
Толщина слоя насыпки, мкм	40	40	40 с коррекцией

На рисунке 1 представлено строение поверхности полученных образцов. Как видно, на поверхности образца №1 (рис. 1 а) в процессе плавления и кристаллизации образуются капли кристаллизовавшегося материала. Появление данного эффекта объясняется низкой скоростью сканирования лазера. Поэтому в эксперименте №2 скорость сканирования была увеличена с одновременным увеличением мощности лазерного излучения. Это было необходимо для сохранения энерговклада на прежнем уровне [4]. Как видно из рисунка 1 б, увеличение скорости сканирования и мощности лазера привело к повышению качества поверхности образца №2. Вместо каплеобразных выступов на поверхности формируется рельеф со следами сварочных ванн, образующихся при развертке лазера.

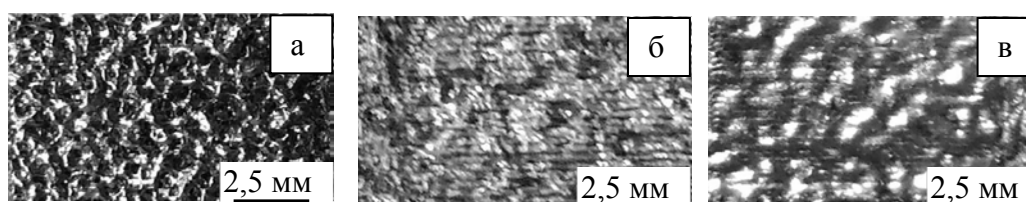


Рисунок 1 – Фотографии образцов, полученных СЛС на установке «Луч»: а – образец №1, б – образец №2, в – образец №3

Образец №3 был получен при тех же параметрах лазерного сканирования, что и образец №2. Различие заключалось в том, что при наращивании образца была учтена усадка порошка при плавлении и, с каждым новым слоем платформа опускалась на меньшую высоту (таблица 1). Как видно из рис. 1 в, поверхность образца №3 имеет вид, близкий к состоянию поверхности образца №2. Видны сварочные ванны, образующие треки в направлении развертки лазера. Но в отличие от поверхности образца №2 нет значительных углублений. Поверхность более гладкая (рис. 1 в).

Результаты металлографического анализа поперечных шлифов трех образцов показали, что СЛС обеспечило формирование монолитного материала с разной пористостью, в зависимости от режима СЛС (рис. 2).

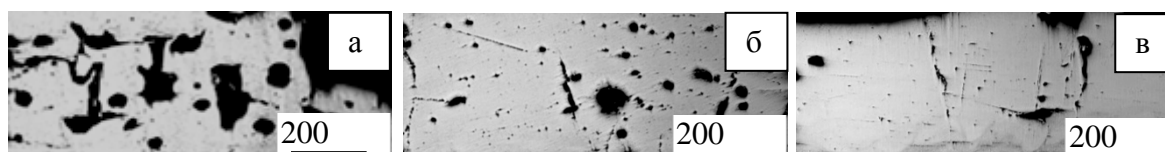


Рисунок 2 – Металлографические изображения поперечного сечения образцов, полученных СЛС на установке «Луч»: а – образец №1, б – образец №2, в - образец №3

У образца №1 пористость составляет 23 % и образуется за счет пор на границе между слоями и внутри слоев (рис. 2 а). Поры образуются в местах, где контактируют каплеобразные участки нижележащего слоя с вышележащим, а также в процессе усадки кристаллизовавшегося материала. У образцов №2 и №3 пористость ниже. Это следствие улучшения качества поверхности формирующихся слоев материала. На двух последних образцах (рис. 2 б, в) наблюдаются в основном округлые поры, образующиеся за счет газовой выделений, сопровождающего процесс высокоскоростного плавления и кристаллизации материала. У образца №2 пористость составляет 8 %, у образца №3 – 1,5 %. Это



свидетельствует о правильном выборе энерговклада лазерного излучения и коррекции толщины слоя порошка, что обеспечило получение материала в оптимальных условиях.

Несмотря на высокую плотность полученных образцов, увеличение энерговклада привело к возрастанию внутренних напряжений и нежелательному трещинообразованию. Поэтому необходима дальнейшая исследовательская работа.

#### **Список литературы**

1. Additive manufacturing / ed. by A. Bandyopadhyay and S. Bose. –Taylor & Francis Group, 2016. – 414 p.
2. Шишковский И. В. Лазерный синтез функциональных мезоструктур и объемных изделий. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 417 с.
3. Шаркеев Ю.П., Ковалевская Ж.Г., Химич М.А., Ибрагимов Е.А., Сапрыкин А.А., Яковлев В.И., Батаев В.А. Исследование строения и фазового состава порошков Ti и Nb после механической активации // Обработка металлов. – 2016. – № 1 – С. 42-51.
4. Yadroitsev I., Krakhmalev P., Yadroitsava I., Johansson S., Smurov I. Energy input effect on morphology and microstructure of selective laser melting single track from metallic powder // J. Mater. Process. Techn.. – 2013. – V. 213. – № 4. – pp. 606-613.

### **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПОДВЕРГНУТОГО ИМПУЛЬСНОМУ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ**

А.Д. ТЕРЕСОВ, Н.Н. КОВАЛЬ, Ю.Ф. ИВАНОВ, Е.А. ПЕТРИКОВА, О.В. КРЫСИНА

Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: [tad514@yandex.ru](mailto:tad514@yandex.ru)

Существует множество технологий, которые можно назвать аддитивными, объединяет их одно: построение модели происходит путем добавления материала в отличие от традиционных технологий, где создание детали происходит путем удаления «лишнего» материала [1, 2].

Аддитивные технологии производства позволяют изготавливать любое изделие послойно на основе компьютерной 3D-модели. Такой процесс создания объекта также называют «выращиванием» из-за постепенности изготовления. Если при традиционном производстве в начале мы имеем заготовку, от которой оптом отсекаем все лишнее, либо деформируем ее, то в случае с аддитивными технологиями из аморфного расходного материала выстраивается новое изделие. В зависимости от технологии, объект может строиться снизу-вверх или наоборот, получать различные свойства.

В настоящее время для выращивания изделий из металла используются 3D-принтеры, использующие для спекания металлического порошка лазерное излучение или электронный пучок. Особенностью данных методов является то, что формирование изделия происходит в тонком (50-100 мкм) слое металлического порошка, где отдельные частицы спекаются под действием лазерного или электронно-пучкового воздействия. В результате на границе изделие-порошок образуется пористый слой с большой шероховатостью ( $R_a=30$  мкм,  $R_z=150$  мкм), обусловленный прилипанием отдельных частиц порошка. Для дальнейшего использования такого изделия необходимо осуществить финишную обработку его поверхностного слоя [3].

Целью настоящей работы являлась финишная обработка интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности поверхностного слоя металлических изделий, полученных методом послойного селективного электронно-пучкового спекания в вакууме титанового порошка марки ВТ6 с размером частиц 40-100 мкм (установка «Arcam A2X» фирмы Arcam (Швеция)). Для этого использовалась

вакуумная электронно-пучковая установка «СОЛО», в состав которой входит электронный источник с плазменным катодом на основе импульсного дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией катодной границы плазмы [4]. Такая система позволяет генерировать электронный пучок в вакууме при давлении  $(2-5) \cdot 10^{-2}$  Па (Ar) с длительностью импульса 20-200 мкс, током пучка до 300 А, энергией электронов до 25 кэВ, частотой следования импульсов  $0,3-20 \text{ с}^{-1}$  и плотностью энергии до  $80 \text{ Дж/см}^2$ . Диаметр автографа электронного пучка на обрабатываемой поверхности составляет 1,5-3 см, в зависимости от параметров облучения.

На примере титанового сплава ВТ6 было показано, что последовательное воздействие импульсного электронного пучка на поверхность образцов, получаемых методами аддитивного производства из металлического порошка, в вакууме при давлении  $3,5 \cdot 10^{-2}$  Па (Ar) в режиме №1 (200 мкс,  $45 \text{ Дж/см}^2$ , 10 имп.) и затем в режиме №2 (50 мкс,  $20 \text{ Дж/см}^2$ , 3 имп.) приводит к значительному уменьшению шероховатости (в 20 раз по  $R_a$ ) и пористости поверхностного слоя материала (рис.1). Сканирующая электронная микроскопия подтверждает, что в результате импульсного электронно-пучкового воздействия профиль поверхности образцов значительно изменяется. В поверхностном слое сплава ВТ6 формируется однородная зёрненная структура, отличающаяся отсутствием видимых отдельных частиц исходного порошка. Микротвёрдость поверхности, коэффициент трения и уровень износа при этом практически не изменяются. Кроме того, по предварительным данным, электронно-пучковая обработка позволяет повысить предел прочности на разрыв в 1,33 раза и увеличить деформацию при растяжении в 1,18 раза. Такой способ полировки является альтернативой традиционным методам подготовки поверхности изделий, получаемых методами аддитивного производства из металлического порошка, для дальнейшего применения в машиностроении, имплантологии, авиакосмической промышленности и других областях.

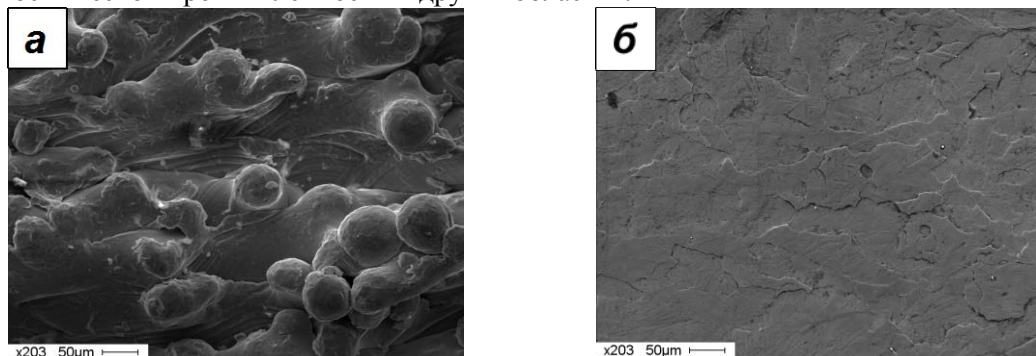


Рисунок 1 - Фотографии поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 до (а) и после импульсной электронно-пучковой полировки (б)

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РНФ (проект №14-29-00091).*

#### Список литературы

1. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трёхмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. – Москва: Техносфера, 2016. – 656 с.
2. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. – Санкт-Петербург: Изд-во Питер, 2015. – 348 с.
3. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. – Москва: РХТУ, 1994. – 190 с.
4. Grigoriev S.V., Koval N.N., Devjatkov V.N., Teresov A.D. The automated installation for surface modification of metal and ceramic-metal materials and products by intensive pulse sub-millisecond electron beam // Proc. 9th Int. Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, 2008. – P. 19–22.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

*А.О. ТОВПИНЕЦ, В.Н. ЛЕЙЦИН, М.А. ДМИТРИЕВА*

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград

E-mail: tovpinets\_a@mail.ru

Для решения задач исследования технологических режимов спекания низкотемпературной керамики требуется развитие подходов компьютерного моделирования материалов с учетом иерархии реологических процессов в порошковых телах и модификации иерархически организованных структур. Локальные характеристики процессов и материалов моделируются на основе классических результатов. Использован подход физической мезомеханики, объединяющий идеологию и инструменты физики твердого тела и микромеханики сред со структурой [1].

В представленной работе исследуются режимы подготовки исходного компакта и спекания низкотемпературной керамики, влияние структурно-механических характеристик исходных компонент на структурно-фазовый состав спекаемого материала. Такая керамика является одним из перспективных классов композиционных материалов, получаемых аддитивными технологиями.

Исходный компакт низкотемпературной керамики формируется послойно из смеси компонентов с заданной пористостью. В процессе спекания композита образуется матрица материала, формируемая легкоплавкими компонентами исходной смеси при температуре, меньшей их температуры плавления.

Эффективные характеристики спеченной керамики определяются макроскопической структурой исходного компакта, распределением в нем твердоплавких, легкоплавких компонентов и пор, неоднородностью концентраций, фазового и фракционного состава исходных компонентов.

Фракционный состав полидисперсной смеси тугоплавких компонентов исходного компакта представлен набором значений размеров частиц и объемными долями каждого такого набора в смеси тугоплавких компонентов. Крупнодисперсные и микрогетерогенные фракции исходных порошковых тугоплавких компонентов различаются размерами и отнесены к «крупным» частицам по способности формировать силовой каркас взаимодействующих частиц. Ультрамикрогетерогенные тугоплавкие фракции присоединяются к дисперсионной среде, формируя и модифицируя её характеристики. В зависимости от характера дискретного модельного распределения прогноз возможности формирования каркаса тугоплавких частиц на макро-, мезо- или миниуровнях определяет прогноз минимальной пористости спеченного тела в соответствии с условиями достижения механического контакта частиц рассматриваемой фракции. Возможность формирования каркасов тугоплавких частиц смеси на любом структурном уровне уменьшается с уменьшением локальной доли тугоплавких компонентов смеси рассматриваемой фракции (с увеличением доли легкоплавкого компонента). Возможность формирования каркаса тугоплавких компонентов на различных иерархически расположенных уровнях структуры вносит решающий вклад в формирование поровой структуры спекаемого образца [2].

Исходный компакт формируется шликерным литьем с последующей просушкой и термодеструкцией связующего. Термодеструкция связующего проходит с образованием газофазных продуктов распада и кристаллического остатка. Фильтрация газовой фазы продуктов термодеструкции связующего приводит увеличению начальной пористости исходного компакта.

Кристаллический остаток термодеструкции является дополнительной тугоплавкой фазой в матрице спекаемых образцов. Это может привести к появлению термических остаточных напряжений, вызванных разностью коэффициентов термического расширения дисперсных компонентов и матрицы.

На рисунке 1 представлены результаты исследований учета образования кристаллического  $\text{SiO}_2$  при оценке остаточных термических напряжений в матрице спеченной керамики наряду с дисперсным тугоплавким компонентом  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Численные оценки производились с использованием характеристик материала компонентов [3]. Рассмотрены 3 модельных состава с различными массовыми содержаниями компонентов исходного компакта: а)  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  – 40 масс.%, боросиликатное стекло – 40 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%; б)  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  – 40 масс.%, боросиликатное стекло – 45 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 15 масс.%; в)  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  – 30 масс.%, боросиликатное стекло – 50 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%.

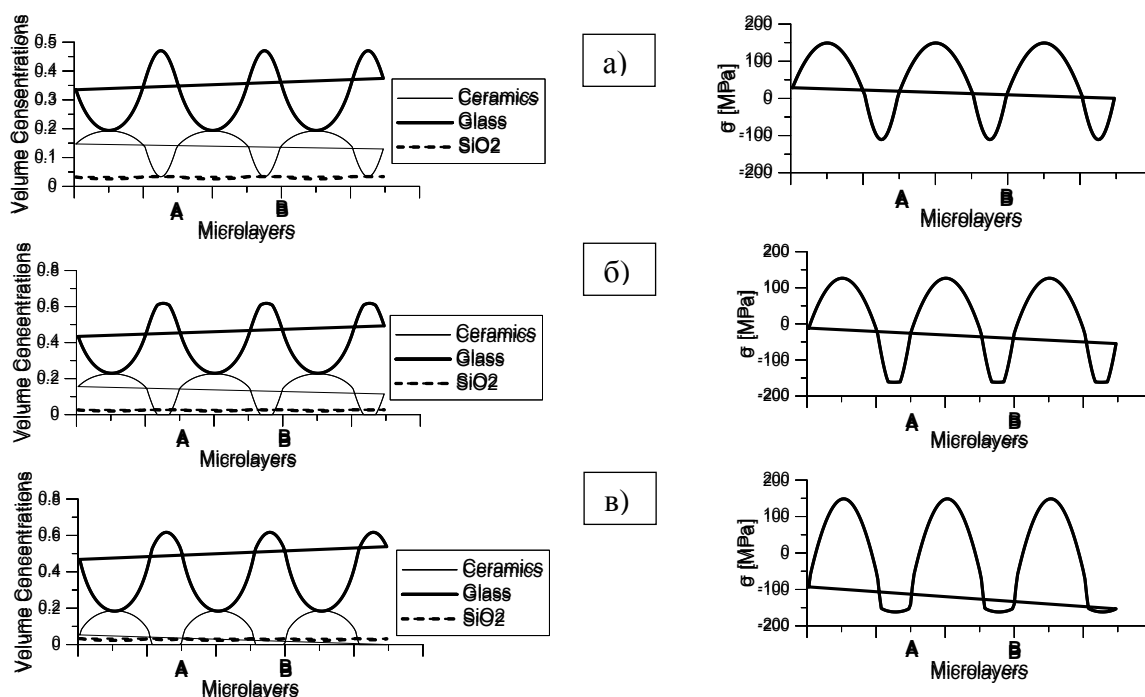


Рисунок 1 – Распределение объемных концентраций компонентов спеченной керамики (слева) и остаточных термических напряжений (справа) по толщине моделируемого слоя при различных массовых составах компонентов смеси в исходном компакте.

Анализ результатов показывает возможное появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спеченной керамики. Изменение значений и знака остаточных напряжений в спеченном материале возможно оптимизацией концентрационного состава исходного компакта компонентов и изменением коэффициента термического расширения легкоплавкого компонента (боросиликатного стекла) за счет варьирования химического состава стекла.

#### Список литературы

1. Vladimir N. Leitsin, Maria A. Dmitrieva, Tatiana V. Kolmakova Governing Factors of Physical and Chemical Behavior of Reactive Powder Materials // Powder Metallurgy Research Trends / Editors Lotte J. Smit and Julia H. Van Dijk. Nova Science Publishers, Inc. NY, 2008
2. Vladimir N. Leytsin, Mariya A. Dmitrieva, Alexandr O. Tovpinets, Ivan V. Ivonin, and Sergey V. Ponomarev. // AIP Conference Proceedings 1783, 020132 (2016).
3. Imanaka Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology, Springer science business media, Inc. (2005). 205 p.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ 3Д-ПЕЧАТИ

*ТОРОПКОВ Н.Е., ПЕТРОВСКАЯ Т.С., ВЕРЕЩАГИН В.И., АНТОНКИН Н.С.*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-Mail: zeroooff@gmail.com

Обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, что остается труднорешаемой задачей. Отсутствие полной геометрической конгруэнтности имплантата с окружающими тканями приводит к локальному отторжению эндопротеза в зонах с недостаточной интеграцией, к объёмным образованиям фиброзной ткани [1].

С этой точки зрения наиболее подходящими материалами для формирования сложных объектов являются термопластичные полимеры карбоновых кислот (масляной, валериановой, молочной), благодаря чему они широко применяются в восстановительной медицине для лечения переломов, в том числе заменяя металлические штифты [1, 2]. Применение кальций-фосфатных компонентов в композите обеспечит высокую биосовместимость и остеоинтеграционный потенциал. Такие композиты, как ожидается, должны контролируемо замещаться костной тканью, с последующим зарастанием дефекта кости [3]. Известны материалы с содержанием гидроксиапатита (ГАП) и полилактид (ПЛА) в отношении 5:95, способные к растворению и врастанию в костную ткань человека-реципиента [4].

**Целью** данного исследования являлась разработка композиционных материалов для 3д-печати (3D-FDM) биоизделий, обладающих физико-химическими свойствами, сопоставимыми со свойствами естественной кости.

Исследуемые композиты на основе ПЛА содержат ГАП в диапазоне от 5 до 30%, и добавки пластификатора от 1 до 4%. Известно, что ГАП сравнительно легко распределяется в растворе ПЛА при введении в количестве до 10% [5].

Важным условием точной печати является постоянство диаметра филамента. Известно, что под воздействием адсорбированной воды ПЛА подвергается деградации в интервале температур плавления [3, 5].

На рисунке 1 приведены прочностные характеристики образцов, полученных при установленных параметрах печати. Прочность образцов из композита при сжатии и изгибе увеличивается от  $64,5 \pm 1,5$  до  $73 \pm 2$  МПа (на 10-18%) при увеличении содержания ГАП от 5 до 30%. Ударная вязкость по Шарпи, характеризующая прочность при ударе, увеличивается на 80% в этом ряду составов и изменяется от  $3900 \pm 50$  до  $5100 \pm 50$  кДж/м<sup>2</sup>.

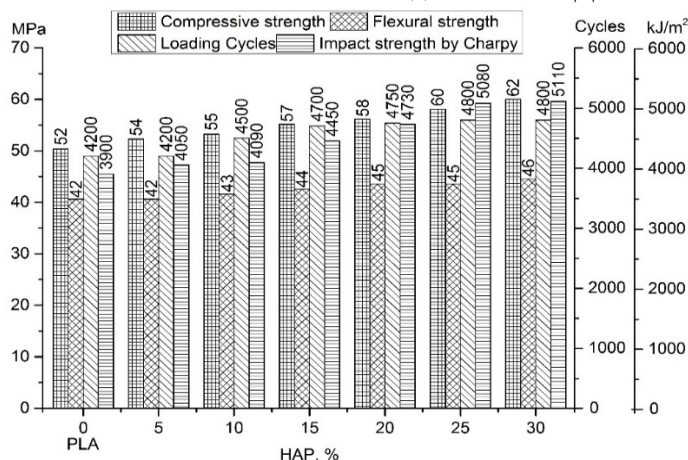


Рисунок 1 - Механические характеристики исследуемых композитов, содержащих ГАП от 5 до 30%, в сравнении с чистым ПЛА.

Важной характеристикой имплантата является усталостная прочность, определяемая в циклах нагружения, поскольку она является индикатором надежности при длительном применении. В ряду исследованных составов число циклов нагружения увеличивается соответственно от  $4200 \pm 100$  до  $4800 \pm 100$ .

Реакция организма на вводимый материал определяется комплексом физико-химических и биохимических процессов, протекающих в период имплантации между материалом имплантата и биохимическими жидкостями организма. Первичное взаимодействие происходит на поверхности имплантата и на первом этапе в большей степени определяется явлением смачивания поверхности имплантата биологическими жидкостями.

На рисунке 2 приведена характеристика угла смачивания для исследуемых композитов в сравнении с ПЛА и керамикой на основе НАР. Известна плохая смачиваемость чистого ПЛА ( $82-85^\circ$ ) физиологическими жидкостями, что, как правило, приводит к воспалительным процессам и вызывает необходимость их подавления. Введение ГАП в ПЛА, как видно из рисунка 2, приводит к уменьшению краевого угла смачивания до  $60^\circ$ .

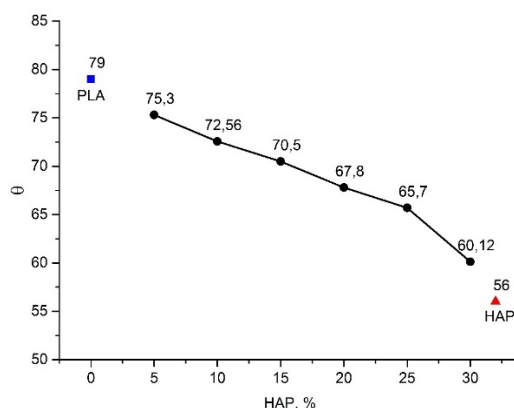


Рисунок 2 - Контактный угол смачивания композитов изотоническим раствором.

### Заключение

Полученные данные показывают, что сочетание ГАП и ПЛА в одном материале, обеспечивают синергию физико-химических свойств исходных материалов и, обеспечивают синергию физико-химических свойств, открывая перспективу их использования в восстановительной медицине.

Проведенные механические испытания показывают перспективность использования исследуемых композитов для использования в объемных структурах, несущих нагрузку.

Каждый из разработанных составов способен конкурировать по комплексу свойств с применяемыми в восстановительной медицине материалами и поэтому может быть взят за основу для изготовления имплантатов.

### Список литературы

1. Ning Xu, Xiaojian Ye, Daixu Wei, Jian Zhong, Yuyun Chen, Guohua Xu, Dannong He. 3D Artificial Bones for Bone Repair Prepared by Computed Tomography-Guided Fused Deposition Modeling for Bone Repair ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6 (17), pp 14952–14963
2. Volova T.G. Polyhydroxyalkanoates – Plastic materials of the 21st century: production, properties, application. NY: Nova Science Pub., 2004. 282 p.
3. Риггз Б.Л., Мелтон Л.Дж. Остеопороз: пер. с англ. СПб.: БИНОМ, Невский диалект, 2000. 560 с.



4. Hallab N.J., Bundy K.J., O'Connor K., Moses R.L., Jacobs J.J. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion // Tissue Eng. 2001; 7: 55–71.
5. Akkouch A, Zhang Z, Rouabhia M. A novel collagen/hydroxyapatite/poly(lactide-co-ε-caprolactone) biodegradable and bioactive 3D porous scaffold for bone regeneration. J Biomed Mater Res A. 2011 Mar 15;96(4): 693-704. doi:10.1002/jbm.a.33033. Epub 2011 Jan 31.

### ОБОСНОВАНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СТАДИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*И.В. ЗЛОБИНА<sup>1</sup>, Н.В. БЕКРЕНЕВ<sup>1</sup>, С.П. ПАВЛОВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,

E-mail: [irinka\\_7 @.ru](mailto:irinka_7@ru)

Одним из наиболее актуальных технологических трендов в настоящее время являются аддитивные технологии, в которых послойное наращивание материала в соответствии с заданной компьютерной твердотельной моделью практически заменяет традиционные процессы резания, прессования и штамповки [1-4]. Основным преимуществом данных технологий является прямое воспроизведение на основе твердотельной модели изделия любой сложности без применения сложного инструмента и дорогостоящего оснащения. Необходимо отметить значительные успехи в использовании аддитивных технологий не только в быстром прототипировании, но и при изготовлении конструктивных элементов действующих технических систем.

Однако, не смотря на активное развитие отрасли полимерных композиционных материалов (ПКМ), использование последних сопряжено с преодолением различных проблем, среди которых можно выделить выраженную анизотропию физико-механических характеристик, определяемую видом и ориентацией армирующих компонентов. Полностью данный недостаток устранить невозможно, но необходимо стремиться к минимизации его влияния посредством управления структурой материала путем распределения упрочняющих компонентов по определенному закону. Необходимого эффекта можно добиться в частности модификацией объекта за счет введения дополнительной стадии в технологическом процессе - электрофизического воздействия, осуществление которого возможно без вмешательства в синтез материала и цикл производства. Такой способ структурирования ПКМ, полученных при использовании аддитивных технологий, на данном этапе является мало изученным, что обуславливает необходимость дополнительных исследований в области создания научных основ технологического обеспечения аддитивного производства изделий из композиционных материалов.

Как было упомянуто выше, предлагаемый метод обработки материала оказывает воздействие на структуру объекта, в связи с чем изучение данного параметра является определяющим при оценке степени влияния электрофизического воздействия.

В экспериментах использовали 3D принтер модели ZPrinter450 и СВЧ установку с магнетроном OM75S(31) с частотой 2450 МГц. Применяли три режима СВЧ мощности: низкий РI, средний РII и высокий РIII. Обработку осуществляли в течение 10 и 60 с. В соответствии с технологией 3DP из диэлектрического порошка марки Zp130 формировали образцы в виде пластин длиной 80 мм, шириной 8 мм и толщиной 1,5 мм. Применяли финишную пропитку для повышения прочности на основе цианокрилата Z-Bond™90. Образцы были получены в соответствии со следующими схемами: I - образец без дополнительной пропитки; II – образец без дополнительной пропитки с СВЧ обработкой

после формирования; III - образец с дополнительной пропиткой; IV - образец с СВЧ обработкой после формирования и последующей дополнительной пропиткой; V - образец с СВЧ обработкой после дополнительной пропитки; VI – образец с СВЧ обработкой до и после дополнительной пропитки. Соответственно исследовали схемы введения СВЧ модифицирования в процесс 3D печати. Поверхность образцов до испытаний и поверхность зоны излома изучали при помощи цифрового микроскопа *Digital Microscope 2.0 MP 1000X*

Изучение структуры образцов на их изломе (Рисунок 1) показало, что применение СВЧ обработки после дополнительной пропитки сформированных образцов (схемы V и VI) вызывает образование микротрещин в связующем, что, очевидно, в последующем может являться причиной снижения предельных изгибных напряжений.

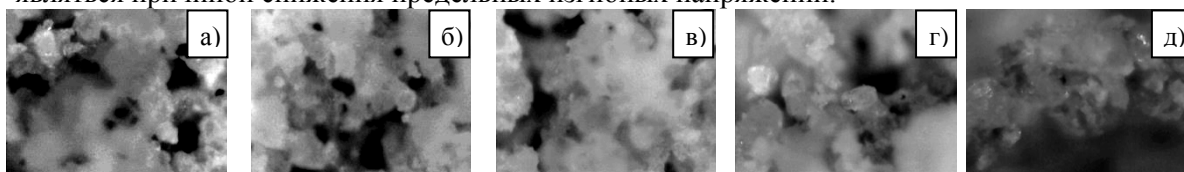


Рисунок 1 – Влияние СВЧ электромагнитного поля и времени обработки на микроструктуру образцов (x400): время 60 с (б, в), время 10 с (г, д) контрольный образец (а); после СВЧ обработки при мощности PI  $\sigma_F = 4,8 \text{ Н/мм}^2$  (б),  $\sigma_F = 4,0 \text{ Н/мм}^2$  (г); при мощности PII  $\sigma_F = 5,3 \text{ Н/мм}^2$  (в),  $\sigma_F = 4,2 \text{ Н/мм}^2$  (д)

Образование микротрещин может быть связано с различными тепло- и электрофизическими характеристиками порошкообразного материала и связующего, приводящими к различному взаимодействию с СВЧ электромагнитным полем и возможному изменению размеров и деформаций отдельных компонентов сформированного композиционного материала. У образца с СВЧ обработкой непосредственно после формирования (схема II) размеры промежутков между частицами (макропоры) снижаются на 9,2 – 24 %, а у образца с пропиткой без СВЧ (схема III) практически не изменяются. При обработке с пропиткой после СВЧ обработки (схема IV) дополнительно повышается однородность структуры – дисперсия размеров пор снижается на 25-32 %. Повышение однородности структуры и уменьшение размеров пор после СВЧ обработки, очевидно, способствует увеличению количества связей между частицами и увеличению предельных изгибных напряжений.

Таким образом, на основе изучения микроструктуры изученных образцов может быть предложен следующий рациональный технологический маршрут при введении операции СВЧ модифицирования в процесс трехмерной печати по технологии 3DP: формирование изделия из порошка на 3D принтере, обработка в СВЧ электромагнитном поле, финишная стабилизирующая пропитка. Для выявления технологических режимов необходимо исследование прочностных характеристик сформированных образцов. Пропитка такой модифицированной структуры очевидно происходит более равномерно, связующее проникает по всему объему в приблизительно равной концентрации «частицы-связующее», что дополнительно увеличивает вероятность равномерного сцепления частиц и формирования однородно прочной (изотропной) композиции.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 17-03-00720 «Методология оптимизационного микроконструирования композиционных материалов для объектов сложной формы повышенной динамической прочности, послойно формируемых электротехнологическими методами».*

#### Список литературы

1. Павлов С.П. Оптимизация формы термоупругих тел / С.П. Павлов, В.А. Крысько. – Монография. – Саратов: Изд-во СГТУ, 2000. – 160 с.

2. Павлов С.П. Оптимальное армирование стержней в задачах кручения / С.П. Павлов, М.В. Жигалов, Т.С. Балабуха // Проблемы прочности элементов конструкций под действием нагрузок и рабочих сред: Межвузовский научн. сб. – Саратов, 2009. – С. 151-157.

3. Павлов С.П. Влияние свойств межфазового слоя на эффективные механические характеристики нано композитов / Павлов С.П., Пальков Р.С. // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-2013): Материалы V междунар. конф. – Москва, 2013. – С. 554-556.

4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1 (34). – С. 3-33.

### **ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ FDM ИЗ ФИДСТОКОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В MIM ТЕХНОЛОГИЯХ**

Б.Б. БАЗАРБАЙ<sup>1</sup>, Ю.В. ДОНЦОВ<sup>1</sup>, К.С. КОСТИКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

E-mail: bauyrzhan\_4@mail.ru

Аддитивные технологии это одно из прорывных направлений развития современной науки и техники. В основе данных технологий лежат научные аспекты поведения материалов при их высокоэнергетической обработке. Получить заданные свойства материала с помощью аддитивных технологий возможно применяя знания материаловедения и понимая какая структура будет сформирована в готовом изделии.

В процессе 3D печати металлических изделий методами SLM и EBM зачастую в изделии формируются внутренние напряжения из-за сильно выраженной неравномерности, происходящих при сплавлении процессов, неравномерного остывания изделий.

Данные особенности технологий послойного сплавления при высокоэнергетическом воздействии на порошок металла диктует необходимость постобработки получаемых изделий для снятия внутренних напряжений в материале. Другими характерными недостатками технологий SLM и EBM является высокая стоимость оборудования и используемого металлического порошка. При этом количество порошка, который необходимо иметь при получении деталей вышеуказанными методами, должно кратно превышать по весу саму деталь. Часть порошка металла в данном случае не подлежит восстановлению и уходит в отход.

С другой стороны, в настоящее время практически в каждый дом, офис, предприятие вошли технологии 3D печати в виде установок, реализующих метод FDM. Эти установки имеют главное достоинство – это их низкая цена и простота использования. Применяемые сырьевые материалы также отличаются низкой стоимостью и высокой доступностью.

Целью данной работы явилось разработка принципиально новой технологии получения металлических изделий сложной формы методом FDM с использованием в качестве сырьевых материалов фидстоков, используемых в MIM (Metal Injection Molding) технологиях.

Реализация данной цели позволит получить комбинацию преимуществ FDM технологии [1] с качеством готовых изделий, получаемых методом MIM.

В качестве исходного сырья в работе планируется применять готовые композиции для MIM фирмы Catamold, а также композиции собственной разработки, представляющие собой смесь металлического порошка и полимерного связующего.

Для реализации вышеуказанной технологии создан специальный 3D принтер, реализующий технологию подачи массы не плунжерным методом, как в традиционном FDM, а шнековую. Этот подход дает ряд преимуществ: повышение плотности получаемых изделий, а также отсутствие необходимости изготовления филамента.

Полученные в после 3D печати изделия, будут проходить традиционные для МІМ технологий стадии термической обработки:

1. Удаление полимерного связующего в специализированных печах.
2. Спекание готовых изделий в условиях вакуума.

Для выявления возникающих в процессе печати и спекания дефектов, отработки режимов, изделия будут подвергнуты металлографическим исследованиям, прочностным испытаниям на разрыв и микротвердость.

#### **Список литературы**

1. Zhong, W. H.; Li, F.; Zhang, Z. G.; Song, L. L.; Li, Z. M. Mater. Sci. Eng. A: Struct. 2001, 301, 125–130



## **Секция 4**

**Силикатные и тугоплавкие  
неметаллические материалы  
из природного и технического сырья**



## АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ

*М.А.БУРЫХИНА, А.П.ПОТАПОВА, Т.В.ВАКАЛОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: milab1994@mail.ru

Среди керамических материалов существенное место занимают алюмосиликатные керамические материалы (на основе бокситов, каолинов, огнеупорных глин, силикатов и гидратов глинозема). При различной степени плотности им необходимо сочетать в себе высокую огнеупорность, повышенную прочность и химическую стойкость. Для решения данной проблемы необходим новый подход к комплексному исследованию сырья с целью получения новых керамических материалов с заданными функциональными свойствами, в том числе керамических пропантов. Керамический пропант – расклинивающий агент, применяемый при добыче нефти и газа методом гидрозрыва пласта.

Основной трудностью при изготовлении керамических пропантов является сохранение их низкой насыпной плотности при высокой прочности. Ранее наработанные данные показали, что основной причиной низкой прочности алюмосиликатных гранулированных образцов после обжига вплоть до температуры полного спекания является полиморфизм их кремнеземистой составляющей, как природного происхождения, так и выделяющегося в процессе муллитизации основного глинообразующего минерала огнеупорного глиносодержащего сырья – каолинита [1].

Бокситы отечественных месторождений в настоящее время для производства огнеупоров используются в небольших объемах. Добыча бокситов осуществляется в основном на Северо-Онежском месторождении, а производство продукции из него осуществляет Боровичский комбинат огнеупоров. Целью данной работы явилась исследование бокситовой породы и аргиллитовой огнеупорной глины.

Ранее было оценено влияние температуры предварительного прокаливания и вида минерализующих добавок (5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 %  $\text{MnO}$ , 2 %  $\text{MgO}$ ) на спекаемость аргиллитовой глины и высокожелезистого боксита. Сопоставительный анализ влияния используемых оксидных добавок на процесс спекания огнеупорной глины показал, что оптимальной упрочняющей добавкой является добавка 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обеспечивающая повышение прочности с 230 до 300 МПа (в 1,3 раза) формованных образцов из глины, термообработанной при 900 °С, обожженных при температуре 1350 °С.

В случае высокожелезистого боксита полученные данные указывают на то, что с позиции упрочнения прессованных образцов из данного боксита оптимальной температурой предварительного прокаливания боксита является температура 980 °С, оптимальной температурой спекающего обжига образцов – 1300 °С, поскольку при температуре обжига 1350 °С велика опасность пережога, остекловывания поверхности образцов и образования спеков и сваров в печи. Сопоставительный анализ влияния используемых оксидных добавок на процесс спекания бокситовой породы показал, что оптимальной упрочняющей добавкой является добавка 2 %  $\text{MnO}$ , обеспечивающая повышение прочности с 130 до 187 МПа (в 1,5 раза) образцов из боксита, термообработанного при 980 °С, обожженных при температуре 1300 °С.

Результаты оценки фазового состава продуктов обжига аргиллитовой глины с оксидными добавками рентгеновским методом показали присутствие на дифрактограммах рефлексов, присущих только муллиту и кристобалиту. Причем, согласно рисунку 1, температура предварительного прокаливания глины без добавок практически не сказалась на изменении интенсивности рефлексов муллита.

Что касается действия оксидных добавок, то наибольшее влияние на активацию процесса синтеза муллита проявила добавка оксида магния при температуре спекающего обжига 1450°С. Причем как в композициях с глиной, предварительно прокаленной при температуре 900, так и при 980°С. Такое действие добавки  $\text{MgO}$ , скорее всего, вызвано ее

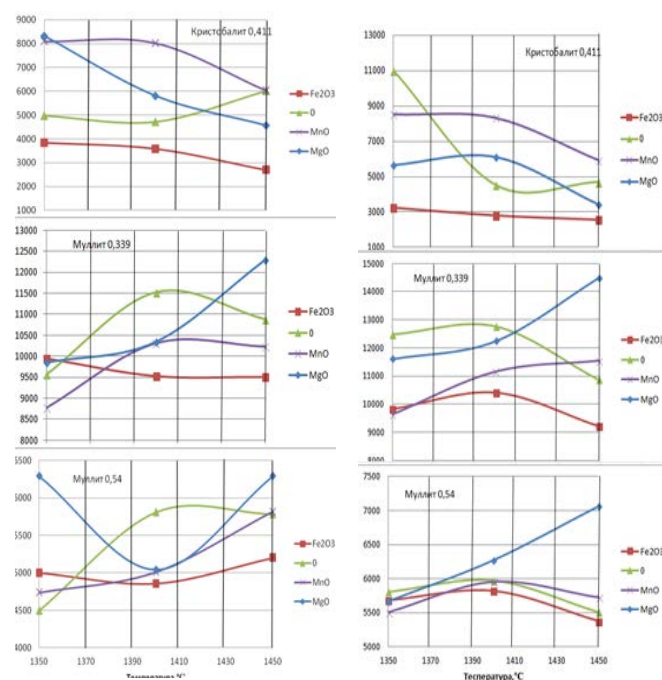


Рисунок 1 – Влияние температуры обжига и вида добавок на фазовый состав образцов из глины

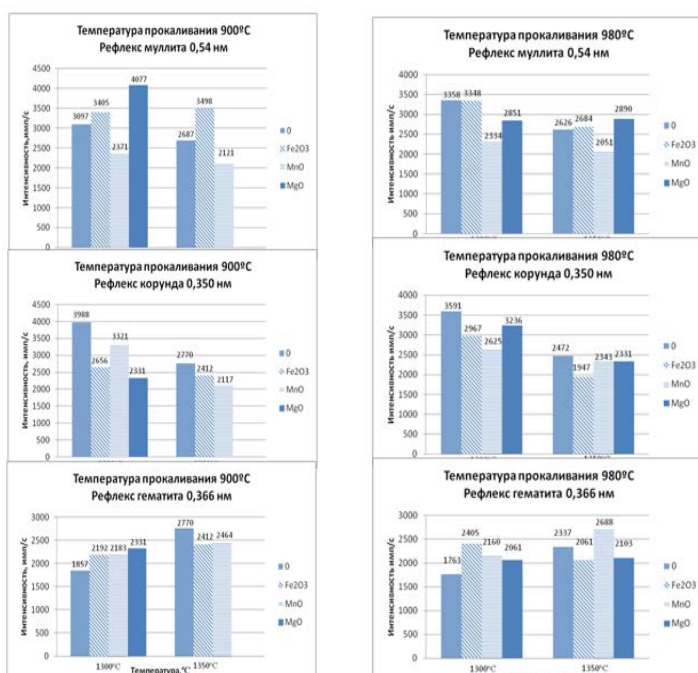


Рисунок 2 – Влияние температуры обжига и вида добавок на фазовый состав образцов из бокситовой породы

влиянием на уменьшение вязкости образующихся к этой температуре (1450°C) силикатных расплавов. Это в свою очередь облегчает условия для протекания процессов перекристаллизации первичного муллита. Уменьшение интенсивности рефлексов муллита в случае введения добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$  связано с формированием дефектных твердых раствором указанных оксидов с муллитом.

В случае бокситовой породы выявлено, что основными фазами, диагностируемыми на дифрактограммах продуктов обжига, являются муллит, корунд и гематит (рисунок 2). Выявлено, что введение используемых оксидных добавок приводит к снижению интенсивностей рефлексов корунда при обеих температурах предварительного прокаливания боксит (900 и 980°C) и обеих температурах спекающего обжига образцов (1300 и 1350°C). Это связано с активизацией процесса вовлечения корунда в реакцию синтеза муллита за счет связывания кремнеземистой составляющей, выделяющейся при термодеструкции глинистой составляющей боксита (каолинита).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о перспективности использования данного алюмосиликатного сырья в технологии высокопрочных алюмосиликатных пропантов.

### Список литературы

1. Vakalova T.V., Govorova L.P., Tokareva A.Y., Maletina L.V. Special Features of Chemical and Mineralogical Composition and Technological Properties of High-Feriferous Wocheinite. - Procedia Chemistry. - 2014 - Vol. 10. - p. 31-35.

## РАЗРАБОТКА СМЕШАННЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И С ДУНИТОВОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ

А.А.ВАСИЛЬЕВА<sup>1</sup>, Л.В.МОСКВИТИНА<sup>1</sup>, С.Г.МОСКВИТИН<sup>1</sup>, Г.Д. ФЕДОРОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физико-технических проблем Севера СО РАН

<sup>2</sup>Северо-Восточный федеральный университет

E-mail:kiir@mail.ru

Разработка смешанных цементов с использованием различных минеральных добавок является одной из актуальных задач строительного материаловедения, так как при этом уменьшается расход портландцементного клинкера, производство которого сопровождается большим расходом электроэнергии и выделением CO<sub>2</sub> в процессе его производства. Использование смешанных цементов сокращает не только стоимость строительных материалов, но и решает экологическую безопасность окружающей среды.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения дунитовой породы месторождения «Инагли» в качестве минеральной добавки к портландцементу.

В данной приведена оценка эффективности исследуемого способа приготовления портландцемента с минеральной добавкой (20%D<sub>3</sub>) и смешанного цемента с минеральной добавкой (40%D<sub>3</sub>), изготовленных двумя способами: механическое перемешивание портландцемента ПЦ 400-Д0 с предварительной измельченной добавкой Д<sub>3</sub>; совместный помол портландцемента ПЦ 400-Д0 и дунитового песка в шаровой мельнице «Активатор 2S».

Удельная поверхность и средний диаметр исходного цемента и смешанных цементов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Удельная поверхность и средний диаметр цементов

Маркировка цементов	Состав цемента	Способ приготовления цемента с добавкой	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /кг	Средний диаметр частиц, мкм
Д0	100%ПЦ 400-Д0	-	3140	6,2
Д20	80%ПЦ + 20% Д <sub>3</sub>	Механическое перемешивание	3840	5,2
Д40	60%ПЦ + 40% Д <sub>3</sub>		4100	5,0
Ддп20	80%ПЦ + 20% ДП	Совместный помол	5570	3,5
Ддп40	60%ПЦ + 40% ДП		5540	3,7

Для определения прочности на сжатие заформованы образцы из цементного теста с В/Ц=0,4 размером 2 х 2х 2 см, которые твердели в камере нормально-влажностного хранения и испытаны в возрасте 3, 7, 14 и 28.

В работе приведены результаты определения плотности и прочности образцов представлены в таблицах 2 и 3.

## Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

Таблица 2 – Плотность цементного камня с В/Ц= 0,4

Маркировка цементов	Состав цемента	Плотность образцов цементного камня на сжатие в кг/м <sup>3</sup> в возрасте, сут			
		3	7	14	28
Д0	ПЦ 400-Д0	1990	2010	2082	2018
Д20	80%ПЦ + 20% Д <sub>3</sub>	1930	1860	1854	1910
Д40	60%ПЦ + 40% Д <sub>3</sub>	1870	1910	1909	1873
Ддп20	80%ПЦ + 20% ДП	2040	1910	1937	1923
Ддп40	60%ПЦ + 40% ДП	1870	1890	1870	1948

Таблица 3 – Прочность на сжатие цементного камня с В/Ц= 0,4

Маркировка цементов	Состав цемента	Прочность образцов цементного камня на сжатие в МПа (% от R <sub>28</sub> ) в возрасте, сут			
		3	7	14	28
Д0	ПЦ 400-Д0	26,0	32,2	43,0	51,0
Д20	80%ПЦ + 20% Д <sub>3</sub>	18,2	18,4	18,2	23,4
Д40	60%ПЦ + 40% Д <sub>3</sub>	13,6	12,9	22,4	20,9
Ддп20	80%ПЦ + 20% ДП	28,7	36,6	41,6	41,7
Ддп40	60%ПЦ + 40% ДП	17,6	24,8	34,3	35,1

Как видно, из таблицы 3, наиболее высокую прочность из них показал вяжущее 80%ПЦ + 20% ДП, изготовленное совместным помолом, равную 41,7 МПа. Полученные результаты также показывают, что дунитовая порода является инертной. По-видимому, повышение прочности по сравнению с ведением молотой минеральной добавки обусловлено высокой удельной поверхностью цемента. Тем не менее, предварительные испытания показали, что совместный помол цемента с дунитовым песком более эффективно, чем введение тонкомолотой минеральной добавки в цемент.

Предварительными экспериментами по изучению возможности применения дунитовых пород месторождения «Инагли» в качестве минеральной добавки к портландцементу на данной стадии исследования установлено, что при совместном помолу цемента и дунитового песка получены более высокие прочности цементов 80%ПЦ + 20% ДП и 80%ПЦ + 20% ДП (соответственно 41,7 и 35,1 МПа), чем при механическом смешивании цемента и минеральной добавки в тех же пропорциях дунитовой добавки (23,4 и 20,9 МПа).

На основании вышеуказанного, рекомендуется проведения комплекса исследований по оптимизации состава смешанных цементов с дунитовой добавкой с целью получения марки цемента ПЦ 400 Д30 и ПЦ 400 Д40 с определением всех нормируемых показателей цемента, в том числе показателя равномерности изменения объема.

### Список литературы

1. Худякова Л.И., Войлошников О.В., Котова И.И. и др. Отходы горнодобывающих предприятий как сырье для получения строительных материалов.- Вестник ДВО РАН.-2010.-№1.- С. 81-84.
2. Бердов Г.И., Ильина Л.В. и др. Влияние вида и количества минеральных добавок на прочность цементного камня//Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.- 2010.- №9.- С.87-91.
3. Мальковри Дж., Пуццолановый портландцемент // Четвертый Международный конгресс по химии цемента. М.:Стройиздат.-1964.-С.576-585.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОНИЦАЕМО ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

*Е.В. ДЬЯКОНОВА, А.И. ЧЕРЕПАНОВА, К.В. КАМЫШИНА, Т.А. ХАБАС*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: habas@yandex.ru

Керамические фильтры в отличие от фильтров из полимеров и металлов имеют ряд преимуществ, в числе которых высокая термо- и химическая стойкость и высокое сопротивление изнашиванию в условиях трения и др. [1]. Керамический материал не является питательной средой для микроорганизмов, а лабиринтная структура порового пространства способствует удалению из фильтруемой среды очень мелких фрагментов. Но актуальной проблемой является улучшение механических свойств керамических фильтров, прочность которых уменьшается с увеличением пористости.

Свойства пористой керамики всех составов зависит от многих факторов, в том числе от вида, количества и качества применяемых порообразователей [2, 3]. В данном исследовании было проведено сравнение свойств пористой керамики на основе кордиерита ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) при введении в шихту традиционно применяемого порообразователя в виде отходов деревообработки (опилки) и специально подготовленного кристаллического органического вещества – карбамида. Оба вещества подвергаются термической деструкции с образованием пор в теле керамики. При этом учитывалось, что фильтрующие элементы должны иметь преимущественно проникаемую канальную пористость. Образование такой пористости облегчается при применении порообразователя с частицами удлиненной игольчатой формы. Поэтому в случае применения древесных отходов были выбраны опилки с коэффициентом формы 5 – 10 (отношение длины к диаметру), проходящие через сито с отверстием 0.2 мм. Карбамид в виде удлиненных кристаллов также был просеян через сито с аналогичным размером ячейки. Форму частиц порообразователей исследовали на электронном микроскопе JEOL 6000 (рис.1), характер пористости готовой керамики определялся методом ртутной порометрии на приборе «Поромер QuantachromePoreMaster 33», проникаемая пористость измерялась методом насыщения образцов водой по соотношению объема впитываемой воды к объему всего материала.

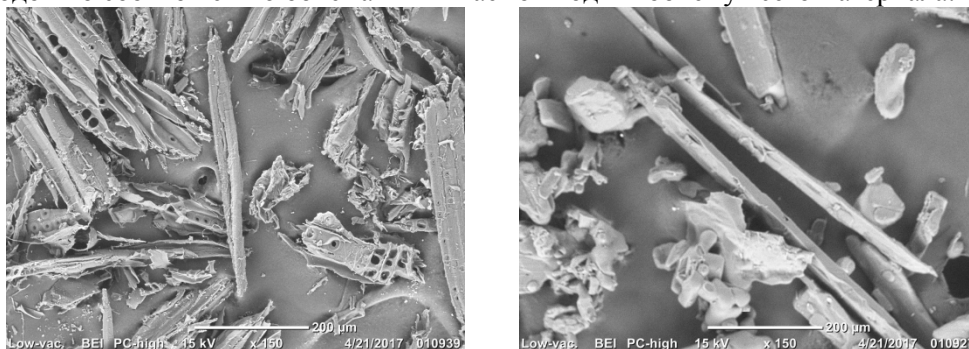


Рисунок 1 - Микрофотография частиц порообразователя: а) карбамид, б) опилки

Оптимальное количество вводимых в шихту опилок было установлено на уровне 2 мас.%, карбамида – 20 мас.%.

Кордиерит для керамических фильтров получали из шихты глина-серпентинит-боксит при температуре синтеза 1300 °С, затем производилось измельчение синтезированного кордиерита до тонины помола 0063, приготовление шихты и формование изделий методом полусухого прессования. Окончательный обжиг проводился так же до конечной температуры 1300 °С.

Микроструктура керамических образцов с порообразователем обоих видов показана на рисунке 2.

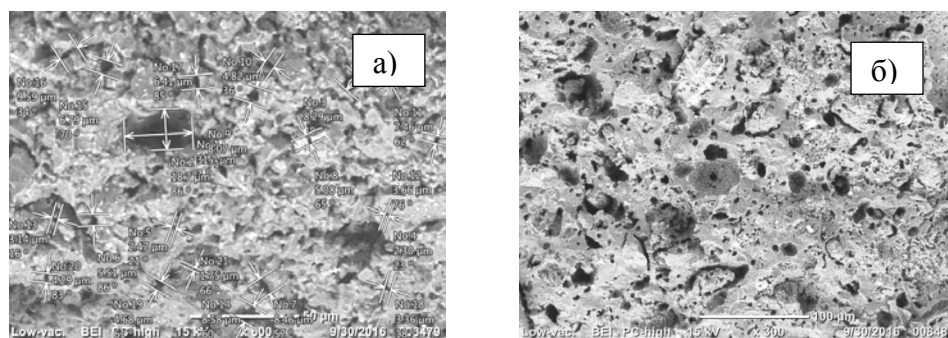


Рисунок 2 - Микроструктура керамики из кордиерита с порообразователем: а) в виде опилок (связка содержит 5% глины) и в) в виде карбамида

Определение характера пористости образцов с помощью ртутной порометрии и путем насыщения керамики водой показало, что объем пор от 3 до 20 мкм от общего объема порового пространства у образцов, полученных с применением порообразователя в виде опилок, составляет 52 – 54 %, карбамида - 60– 63 %. Более мелкие поры (0,7 – 5 мкм) в образце с введением опилок составляют 13 – 15 %, карбамида – до 40 %. Подобное отличие объясняется относительно меньшим количеством древесного порообразователя в шихте по сравнению с образцами, в которые вводился карбамид. Это обусловлено отличием свойств порообразователей. Применяемые в данном исследовании опилки сосны имеют плотность 450 кг/м<sup>3</sup> и насыпную плотность 116 кг/м<sup>3</sup>; карбамид, соответственно, 1335 кг/м<sup>3</sup> и 304 кг/м<sup>3</sup>. Из чего следует, что при одинаковой массе опилки занимают больший объем, чем карбамид, и, кроме того, они более упруги, чем карбамид. В образцах с опилками уже на стадии формования возникают многочисленные дефекты, которые отчетливо проявляются при спекании. Положительно сказывается на морфологии образцов этой группы добавление связки, содержащей сырую глину, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС). Наиболее пластичные массы, дающие бездефектную прессовку получились при введении в шихту небольшой добавки (не более 0,5 мас.%) наноразмерного порошка алюминия, полученного электрическим взрывом проводника. Карбамид более плотный, не обладает такой сопротивляемостью упругим деформациям, какую имеет дерево, поэтому может быть введен в состав шихты в значительно большем количестве. Прочность пористой кордиеритовой керамики с порообразователем в виде карбамида превышает прочность керамики с опилками в шихте не менее чем в шесть раз.

#### Список литературы

1. Кордиерит - перспективный керамический материал / Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев.- Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, 1999. – 165 с.
2. J. G. Ayala-Landeros, V. Saucedo-Rivalcoba, S. Bribiesca-Vasquez, V.M. Castaño, A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos. Influence of Corn Flour as Pore Forming Agent on Porous Ceramic Material Based Mullite: Morphology and Mechanical Properties// Science of Sintering, 48 (2016) 29-39.
3. Ye Li, Wei Cao, Lunlun Gong, Ruifang Zhang, Xudong Cheng. Properties of highly porous cordierite ceramic obtained by direct foaming and gelcasting method// Ceramics-Silikáty 60 (2), 91-98 (2016).

## ПЕНОСТЕКЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

*М. Р. КАЙМОНОВ<sup>1</sup>, К. В. ДОРОЖКИН<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Томский государственный университет

E-mail: [snoopmax01@yandex.ru](mailto:snoopmax01@yandex.ru)

Пеностекло – материал, представляющий собой ячеистое стекло, состоящее из множества герметически замкнутых пузырьков сферической или гексагональной формы размером 0,5-0,2 мм, с истинной пористостью до 85-95 %. Основная область применения пеностекла – теплоизоляция. В сравнении с другими теплоизоляционными материалами, например, такими как пенопласт, пеноплекс, минплита, вспененный полипропилен, пеностекло обладает рядом преимуществ. К достоинствам материала относятся негорючесть, химическая и биологическая устойчивость, долговечность, а также простота механической обработки [1, 2]. Помимо данных характеристик, пеностекло, полученное с углеродсодержащим газообразователем, обладает способностью снижать уровень отраженного и проходящего через материал электромагнитного излучения [3]. Однако по эффективности радиопоглощения пеностекло уступает эффективным видам поглотителей. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на улучшение данных характеристик, особенно в крайне высокочастотной области (свыше 100 ГГц), которая относится к малоизученным.

Цель работы – повысить коэффициент поглощения электромагнитного излучения пеностекла в диапазоне крайне высоких частот 120 – 260 ГГц путем введения в его состав многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ).

Выбор МУНТ в качестве модифицирующей добавки обусловлен известными свойствами нанотрубок: прочность, гибкость, проводимость. Данные свойства обеспечивает каркасная структура материала. При взаимодействии электромагнитной волны с МУНТ она равномерно распределяется по всей поверхности материала. В работе использованы МУНТ с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г и диаметром 10 нм, синтезированные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск).

Ранее было установлено, что модификацию пеностекла МУНТ можно осуществлять объемным и поверхностным способом. В случае, когда трубки вводятся в пенообразующую смесь, происходит их частичное выгорание и нарушается равномерность их распределения в материале, достигнутая на стадии приготовления смеси. В данной работе рассмотрен вариант введения МУНТ путем нанесения на пеностекло покрытия, содержащего трубки в количестве 0,5 мас. %. Объектом исследования выбрано промышленное блочное пеностекло, полученное с использованием сажи. Измерения коэффициентов отражения, прохождения и поглощения образцов проводились на спектрометре терагерцового диапазона STD-21 «Центра радиоизмерений ТГУ».

Композиция для покрытия готовилась на основе жидкого стекла с добавлением определенных компонентов. Для равномерности распределения трубок в покрытии использована ультразвуковая ванна. Продолжительность ультразвуковой обработки определялась экспериментальным путем и составила 20 минут. Гелеобразная композиция наносилась на образцы пеностекла тонким слоем, с последующей сушкой при комнатной температуре.

По результатам исследования электромагнитных характеристик образцов пеностекла в зависимости от частоты излучения установлено следующее. Максимальное значение коэффициента поглощения имеет образец с покрытием (0,98 от. ед.), причем коэффициент не изменяется во всем исследуемом диапазоне частот, в отличие от пеностекла без покрытия (рис.1). Для образца с покрытием коэффициент поглощения увеличился в 4,75 раз на частоте 120 ГГц и в 1,75 раз на частоте 260 ГГц, а коэффициент прохождения уменьшился в 78 раз на частоте 120 ГГц и в 42 раз на частоте 260 ГГц.



Таким образом, пеностекло с покрытием, содержащим углеродные нанотрубки, обладает улучшенными радиопоглощающими характеристиками. Кроме того, экспериментальным путем для образцов пеностекла определено значение диэлектрической проницаемости, так для пеностекла без покрытия она составила 1,18, а для пеностекла с покрытием – 1,27, также для данного образца измерена микротвердость по Виккерсу, значение которой составило  $H_V \approx 68$ .

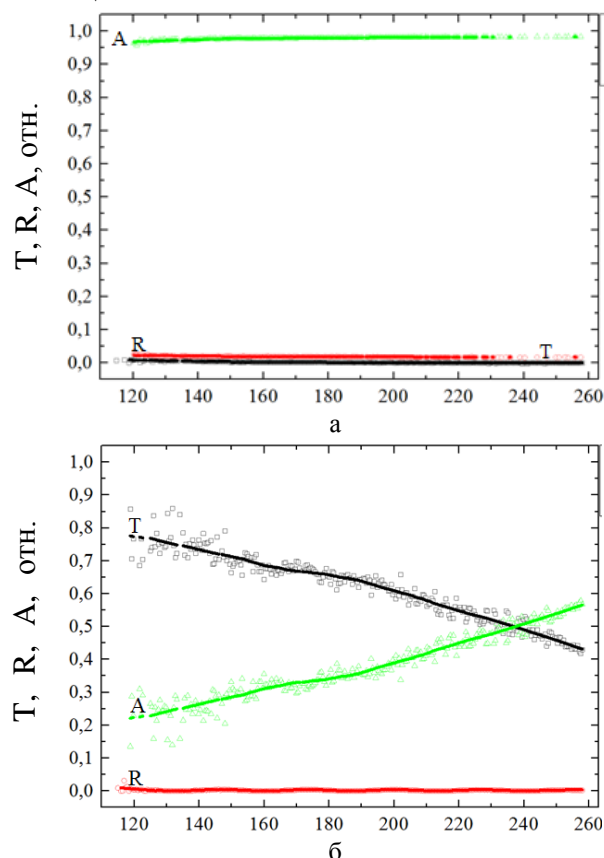


Рисунок 1 – Параметры электромагнитного отклика пеностекла с покрытием (а) и без покрытия (б):  $T$  – коэффициент прохождения;  $R$  – отражения;  $A$  – поглощения

Проведенное исследование показало, что поверхностная модификация пеностекла МУНТ повышает его радиопоглощающую способность в диапазоне высоких частот 120 – 260 ГГц. Низкая диэлектрическая проводимость стекольной матрицы, пористая структура, а также модификация нанотрубками показывают перспективность использования данного материала в качестве эффективного радиопоглотителя. Учитывая, что исследуемый диапазон частот имеет огромные перспективы использования в медицине для диагностики различных заболеваний, в системах безопасности, для обнаружения взрывчатых веществ, в промышленности для выявления скрытых дефектов в продукции, пеностекло может принести пользу в самых разнообразных сферах.

#### Список литературы

1. Bernardo Enrico, Scarinci Giovanni, Hreglich Sandro // Glass Sci. and Technol.: Internat. Journal of the German Society of Glass Technology (DGG). – 2005. № 1. – С. 7-11.
2. Wu J.P., Boccaccini A.R., Lee P.D., Rawlings R.D. // European Journal of Glass Science and Technology, Part A Glass Technology. – 2007. 48 (3). С. – 133 – 141.
3. Суляев В.И., Казьмина О.В., Семухин Б.С., и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. Т.55. №9/2.–С. 312-314.

## ХИМИЧЕСКОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ БОКСИТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ОГНЕУПОРОВ

*В.А. БОРИСОВ<sup>1,2</sup>, А.А. РЕШЕТОВА<sup>3</sup>, А.Д. КИСЕЛЕВ<sup>3</sup>, Л.Н. АДЕЕВА<sup>4</sup>, Т.В. ВАКАЛОВА<sup>3</sup>,  
А.Б. АРБУЗОВ<sup>1</sup>, Р.И. КРАЙДЕНКО<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет

<sup>3</sup>Томский политехнический университет

<sup>4</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

E-mail: [borisovtiger86@mail.ru](mailto:borisovtiger86@mail.ru)

В настоящее время около 70 % огнеупоров в мире производится в Китае [1]. Россия располагает огромными запасами месторождений бокситов, однако низкое качество отечественного сырья требует создания новых технологий обогащения высококремнистого и высокожелезистого боксита. Примесь железа больше остальных влияет на огнеупорные качества, получающихся из боксита изделий. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сырье для керамики должно быть ниже 2% [2]. В настоящее время всё чаще используются методы на основе химических или биологических процессов. Одним из наиболее перспективных методов может послужить хлораммонийное удаление железа, в силу относительно мягких условий протекания процессов и легкости регенерации вскрывающего агента – хлорида аммония [3]. Целью данной работы является поиск оптимальных условий хлораммонийного удаления железа из боксита и исследования полученного концентрата.

В данной работе проведена оптимизация степени удаления железа из боксита с использованием ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента (ОЦКП).

В работе использовался боксит Гавриловского участка Барзасского месторождения Кемеровской области РФ (табл. 1).

Таблица 1 - Химический состав исследуемого боксита

Содержание, масс.%								
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	в пересчете на $\text{K}_2\text{O}$	в пересчете на $\text{Na}_2\text{O}$	ппп
33,6	45,1	3,9	3,5	1,3	0,2	0,3	0,4	11,7

В предварительных экспериментах были выявлены 3 наиболее значимых фактора, влияющих на удаление железа: масса хлорида аммония ( $X_1$ ), продолжительность ( $X_2$ ) и температура хлораммонийной обработки ( $X_3$ ). В работе использовался ОЦКП, построенный на основе полного факторного эксперимента  $2^3$ . Все факторы варьировались на 5 уровнях: -1,4712; -1; 0; +1; +1,4712. В соответствии с этим массу  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $X_1$ ) задавали: 1,69; 1,74; 1,84; 1,94; 1,99 г. Продолжительность хлораммонийной обработки ( $X_2$ ) задавали: 21'20"; 21'30"; 22'30"; 23'30"; 23'58". Температуру хлораммонийной обработки ( $X_3$ ) задавали: 390; 395; 405; 415; 420 °С. Использовали фракции боксита и хлорида аммония с размерами частиц  $-0,2 \div +0,1$  мм. В тигли помещалась тщательно перетертая в агатовой ступе смесь, состоящая из 3 г боксита и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  согласно матрице планирования эксперимента (таблица 2). Тигли помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до заданной температуры и выдерживали необходимое время. Содержимое тиглей выщелачивали, осадок отфильтровывали, в полученных образцах определяли содержание железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2 - Результаты, полученные по методике ОЦКП.

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	Степень удаления $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %
1	+	+	+	2,14	45,1
2	-	+	+	3,56	8,7
3	+	-	+	3,20	17,9
4	-	-	+	2,90	25,6

#### Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

5	+	+	-	3,20	17,9
6	-	+	-	2,85	26,9
7	+	-	-	2,76	29,2
8	-	-	-	2,18	44,1
9	0	0	0	1,50	61,5
10	0	0	0	1,44	63,1
11	0	0	0	1,54	60,5
12	0	0	0	1,55	60,3
13	0	0	0	1,41	63,8
14	+1,4712	0	0	1,64	57,9
15	-1,4712	0	0	2,10	46,2
16	0	+1,4712	0	2,15	44,9
17	0	-1,4712	0	2,63	32,6
18	0	0	+1,4712	2,94	24,6
19	0	0	-1,4712	3,16	19,0

Математическая модель и оптимальные условия были рассчитаны в программе Microsoft Office Excel 2003. Полная модель второго порядка, включающая все эффекты взаимодействия:

$$Y_f = 62,0 + 3,57X_1 - 0,02X_2 - 2,04X_3 + 12,5X_1X_2 + 13,1X_1X_3 + 9,70X_2X_3 - 9,78X_1^2 - 22,1X_2^2 - 37,7X_3^2$$

Расчетные и экспериментальные данные имеют хорошую корреляцию, незначимые коэффициенты  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ). Упрощенная модель (представительная) является адекватной.

$$Y_e = 62,0 + 12,5X_1X_2 + 13,1X_1X_3 + 9,70X_2X_3 - 9,78X_1^2 - 22,1X_2^2 - 37,7X_3^2$$

здесь  $Y_f$  - это репрезентативная полная (full) модель второго порядка, а  $Y_e$  это представительная (established) модель второго порядка. Из данной модели видно, что центр плана находится в непосредственной близости с точкой оптимальных условий. Поэтому дальнейшее увеличение степени извлечения железа не возможно, но т.к. мы достигли содержания оксида железа ниже 2%, дальнейший поиск не требуется.

По результатам химического анализа обработанного боксита (Табл. 3) можно сделать заключение об эффективности удаления железа из боксита спеканием с хлоридом аммония.

Таблица 3 - Химический состав концентрата

Содержание, масс. %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	в пересчете на K <sub>2</sub> O	в пересчете на Na <sub>2</sub> O
38,8	54,9	1,4	3,4	1,2	0,2	0,4	0,2

ИК спектроскопия концентрата и исходного боксита показала, что полосы поглощения связей О-Н оксидных соединений железа в области 440-620 см<sup>-1</sup> значительно уменьшаются [5].

Можно сделать заключение, что, согласно математической модели, дальнейшее увеличение степени удаления железа невозможно при использовании исследованных факторов. В оптимальных условиях: масса NH<sub>4</sub>Cl 1,84 г, время обработки 22,5 минуты, температура 405 °С – степень удаления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 64 %. Полученный концентрат может использоваться в качестве сырья для производства огнеупорных материалов.

#### Список литературы

1. M.Xin, S.Pan, L.Fu e.a China's Refractories Production and International Trade/ // China's Refractories. – 2011. – №3. – P. 1-5.
2. Nymphodora Papassiopi, Katerina Vaxevanidou, Ioannis Paspaliaris Effectiveness of iron reducing bacteria for the removal of iron from bauxite ores // Minerals Engineering 23 (2010) 25–31
3. Дьяченко, А.Н., Крайденко, Р.И. Патент РФ № 2314354, 10 января 2008.

## МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАКАССКИХ СЕРПЕНТИНИТОВ

*А.С. КИСНЕР, Н.В. ПАЩЕНКО, Т.В. ВАКАЛОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [kiss.nutka@gmail.com](mailto:kiss.nutka@gmail.com)

Среди керамических материалов значимое место занимают магнийсиликатные керамические материалы различной степени плотности, сочетающие в себе высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность. Ужесточение требований к керамическим материалам обуславливает необходимость увеличения доли керамики из синтетического сырья. Решение указанных проблем требует разработки новых подходов к комплексному исследованию такого сырья с целью создания новых видов керамических материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, в т.ч. керамических пропантов – расклинивающих агентов, применяемых при добыче нефти и газа методом гидроразрыва пласта.

Отечественная и зарубежная практика получения пропантов свидетельствует о том, что основные трудности, с которыми сталкиваются при создании современных керамических пропантов, независимо от их разновидности, обусловлены требованиями, предъявляемыми к эксплуатационным свойствам пропантов, к которым относятся такие взаимно конкурирующие свойства гранулированного материала, как сохранность низких значений насыпной плотности при его высокой прочности.

Целью данной работы явилось комплексное исследование магнезиально – силикатного сырья на основе серпентинитовых пород, включая их изменения при нагревании.

Условия службы определяют основные функциональные свойства пропантов, которые должны выдерживать высокие пластовые давления, противостоять корродирующему действию агрессивной среды (кислых газов, солевых растворов), а также обеспечивать максимальную скорость перемещения добываемого нефтепродукта сквозь пропантную пачку. В последнее время пропанты, изготовленные из магнийсиликатного сырья, занимают все большую долю рынка. Это обусловлено дешевизной и доступностью сырьевых материалов, а также тем, что по основным эксплуатационным характеристикам (гранулометрическому составу, сферичности, округлости, сопротивлению раздавливанию, плотности, проницаемости, растворимости в кислотах и запыленности) они не уступают, а по ряду параметров превосходят другие виды расклинителей.

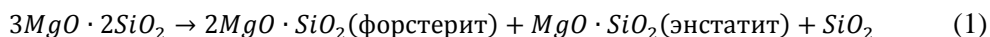
Согласно международному стандарту качество пропанта определяется такими показателями, как сферичность и округлость, растворимость в кислотах, насыпная плотность, сопротивление раздавливанию. К физическим характеристикам пропантов, которые влияют на проводимость трещины, относятся такие параметры, как прочность, размер гранул и их гранулометрический состав.

Прочность является основным критерием при подборе пропантов для конкретных пластовых условий с целью обеспечения длительной проводимости трещины на глубине залегания пласта. В глубоких скважинах минимальное напряжение — горизонтальное, поэтому образуются преимущественно вертикальные трещины. С глубиной минимальное горизонтальное напряжение возрастает приблизительно на 19 МПа/км. Поэтому по глубине пропанты имеют следующие области применения: кварцевые пески — до 2500 м; пропанты средней прочности — до 3500 м; высокой прочности — свыше 3500 м.

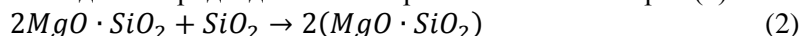
Основные проблемы при получении магнезиально-силикатных пропантов из композиций серпентинитов, оливинитов и дунитов (их природных смесей) связаны с трудностями процесса спекания гранулированного материала на их основе. Это вызвано тем, что основная кристаллическая фаза, формирующаяся при обжиге из такого природного сырья, представляет собой трудноспекающийся ортосиликат магния – форстерит. Это

сказывается на относительно невысокой прочности керамического материала, особенно в гранулированном состоянии, а также обуславливает необходимость повышения температуры обжига, что влечет за собой повышение энергоемкости процесса. Решение указанных проблем невозможно без комплексного исследования особенностей химико-минералогического состава исходного сырья и его структурно-фазовых изменений при термической деструкции [1, 2].

Процесс термического разложения серпентинита можно разделить на два этапа – низкотемпературный и высокотемпературный. Высокотемпературные процессы (1) сопровождаются формированием новых кристаллических соединений - форстерита и энстатита:



Поскольку основными кристаллическими фазами, образующимися при термическом разложении серпентина являются трудноспекающийся форстерит и более легкоспекающийся энстатит, то для улучшения спекания серпентинитовой породы рассматривалась возможность активации процесса спекания переводом форстерита в энстатит за счет подшихтовки исходной породы добавками кремнеземистого сырья (2).



В данной работе в качестве исходного сырья использовалась серпентинитовая порода Хакасского месторождения предварительно прокаленная при 900 и 1100°C. В качестве кремнеземистой добавки опробовался кварцевый песок в количестве 20 и 30 мас.%. Обжиг образцов полусухого прессования проводился при температуре 1200, 1250 и 1300°C. Исследование физико-химических процессов, протекающих при обжиге композиций серпентинита с добавками кварцевого песка, проводилось рентгеновским методом (рисунок 1).

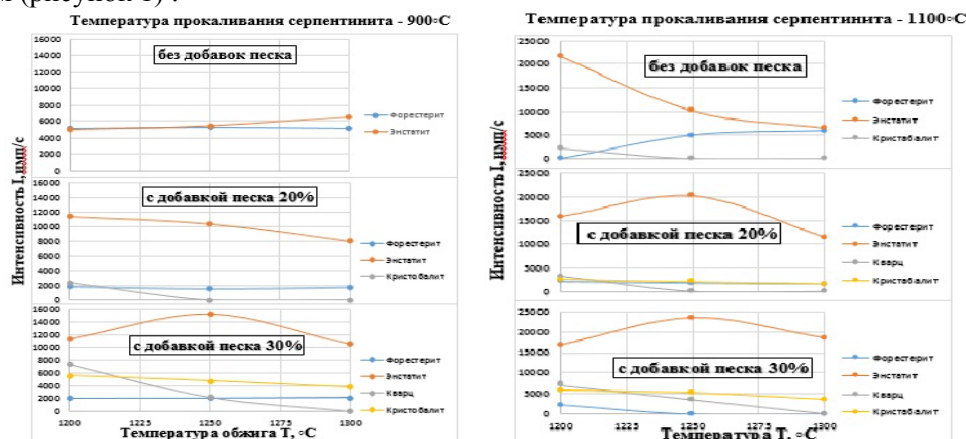


Рисунок 1 – Влияние температуры обжига и количества добавки песка на минералогический состав образцов магниально-силикатных керамических материалов на основе хакасских серпентинитов, предварительно прокаленных при 900 и 1100°C

Сопоставительный анализ полученных данных свидетельствует о том, что наиболее активно процессы минералообразования (судя по интенсивности рентгеновских рефлексов основной фазы – энстатита) протекают в смесях кварцевого песка с серпентинитовой породой, предварительно прокаленной при 1100°C. При этом оптимальное содержание добавки песка составляет 20%.

#### Список литературы

1. Вакалова Т.В., Говорова Л.П. и др. Структурно-фазовые изменения при нагревании дунитовых пород Северного Урала. - Новые огнеупоры. - 2016 - №. 2. - С. 6-11
2. Вакалова Т.В., Говорова Л.П., Токарева А.С. Дунитовая порода Иовского (Кытлымского) месторождения - перспективное сырье для керамических пропантов. - Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2014 - Т. 57 - №. 11. - С. 33-36.

## СИЛИКАТНАЯ КРАСКА, ПОЛУЧЕННАЯ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СТЕКЛОБОЯ

*А.А. КОБЯКОВА, Е.Ю. ЛЕБЕДЕВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [alinka\\_kobyakova@mail.ru](mailto:alinka_kobyakova@mail.ru)

В настоящее время проблема переработки стеклобоя в России остается нерешенной и является актуальной задачей в силу того, что данный отход практически не разрушается под действием природных факторов, таких как солнечная радиация, осадки и перепады температур. Использование стеклобоя в производстве других материалов позволит не только решить экологические задачи, но и экономически целесообразно. Это связано с тем, что производство стекла относится к высоко энерго- и материалоемким технологиям. По результатам различных исследований известно, что использование одной тонны стеклобоя позволяет сэкономить 126 тонн природного сырья, используемого для производства стекла.

Одним из широко используемых в различных отраслях продуктов стекольной промышленности является жидкое стекло. Данный материал получают либо обработкой в автоклаве кремнезёмсодержащего сырья концентрированным раствором гидроксида натрия, либо путем сплавления кварцевого песка с карбонатом натрия. И в том и другом случае требуются значительные затраты энергетических ресурсов [1]. Поэтому активно проводятся исследования, направленные на разработку новых способов получения жидкого стекла. Например, известен способ получения жидкого стекла, где в качестве кремнезёмсодержащего вещества используют промытый кремнеземный осадок, полученный при разложении нефелинового концентрата азотной кислотой [2]. Также известен способ получения жидкого стекла путем активации и растворения в растворе гидроксида натрия порошка стеклобоя [3]. Согласно результатам данного патента силикатный модуль синтезированного жидкого стекла составляет 2,47.

Цель работы – получить на основе порошка стекла жидкостекольную композицию, которая с добавлением дополнительных компонентов пригодна для использования в качестве силикатной краски.

Известно, что силикатные покрытия обладают такими преимуществами перед другими видами красок как экологичность, безопасность и долговечность [4]. Традиционная силикатная краска состоит из жидкого стекла и порошкообразного наполнителя, в состав которого входят цинковые белила, углекислый кальций, тальк и кремнеземистый компонент. Процесс приготовления жидкостекольной композиции и ее хранение не должны сопровождаться гелеобразованием, что сокращает жизнеспособность краски. Поэтому содержание кремнезема должно быть оптимальным как с точки зрения эксплуатационных характеристик краски, так и сохранения ее вязкости и текучести [5]. Синтезируемый раствор заменяет в данной композиции жидкое стекло и кремнезем.

Для получения жидкого стекла из стеклобоя опробованы два состава. Первый состав синтезировался из стеклобоя и твердого гидроксида натрия, путем активации смеси в вибромельнице в течение 15 минут, с последующим добавлением горячей воды, щелочи и дополнительной активации в жидкой среде в течение 1,5 часов (состав 1). Во втором составе использован фторид аммония, который совместно со стеклобоем и некоторым количеством твердого гидроксида натрия активировали в планетарной мельнице 30 минут, после чего к смеси приливалась вода и активация продолжалась 1,5 часа (состав 2). На выходе получена однородная суспензия светло-серого цвета.

Основной характеристикой жидкого стекла является силикатный модуль, представляющий собой соотношение оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Водно- и атмосферостойкие силикатные покрытия получают на основе жидкого стекла с силикатным модулем не ниже 2,75. Результаты определения силикатного модуля для полученных композиций приведены в таблице 1. Экспериментальным путем установлено, что композиция первого состава

## Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

имеет низкий модуль 0,76, что является недостаточным для приготовления краски. Кроме того, данная суспензия не устойчива, наблюдается расслоение. Во втором случае, значение силикатного модуля составило 1,95, суспензия отличалась устойчивостью и отсутствием расслоения.

Таблица 1 – Состав исходной смеси и значение силикатного модуля композиции

Состав	Содержание компонентов в композиции, мас. %				Силикатный модуль
	стеклобой	NaOH	NH <sub>4</sub> F	H <sub>2</sub> O	
1	35,7	14,3	-	50	0,76
2	30,2	14,3	1,5	54	1,95

Композиция, соответствующая второму составу, была использована для приготовления силикатной композиции. Отношение компонентов состава приведено в таблице 2. Было приготовлено четыре образца, один из которых являлся стандартным (КС<sub>1</sub>), а другие были приготовлены с заменой 10, 15 и 20 % промышленного жидкого стекла соответственно и полной заменой кремнеземистого компонента. Полученные композиции по основным характеристикам, таким как степень меления, укрывистость и вязкость, аналогичны композиции из промышленного стекла с дополнительно введенным кремнеземистым компонентом, что указывает на возможность использования данных составов в производстве силикатной краски.

Таблица 2 – Состав сырьевой смеси получаемой силикатной краски

Обозначение	Содержание компонентов, масс. %					
	Оксид цинка	Тальк	Мел	Глицерин	Жидкое стекло промышленное	Жидкое стекло синтезированное
КС <sub>1</sub>	6,0	5,5	8,5	5,0	75,0	-
КС <sub>2</sub>					67,5	7,5
КС <sub>3</sub>					63,75	11,25
КС <sub>3</sub>					60,0	15,0

В результате проведенной работы установлена принципиальная возможность получения силикатной краски на основе жидкостекольной композиции, синтезированной из порошка стеклобоя. Данный способ является привлекательным, т.к. позволяет частично (до 15 %) заменить промышленное жидкое стекло и полностью исключить из состава кремнеземистый компонент.

### Список литературы

1. Корнеев В.И. Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
2. Черкасова Т.Н., Таук М.В., Николаева И.В. Патент РФ № 2480409. Способ получения жидкого стекла. Оpubл. 27.04.2013 г.
3. Арсентьев В. А., Вайсберг Л. А., Кнатько М. В., Кнатько В. М., Крапивский Е. И. Патент РФ № 2291106. Способ производства жидкого стекла, Оpubл. 10.01.2007.
4. Разговоров П.Б. Создание неорганических композиций на основе модифицированных водорастворимых силикатов. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 3-12.
5. Лебедева Е. Ю. Композиционные силикатные краски с улучшенными технологическими свойствами / Е. Ю. Лебедева, О. В. Казьмина // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Томск: Изд-во ТПУ, 2015. — С. 131-135.



## ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ SI-C ОТ ДАВЛЕНИЯ СРЕДЫ КАМЕРЫ-РЕАКТОРА

*А.Р. НАСЫРБАЕВ, С.О. ПОГОРЕЛОВА, Д.С. НИКИТИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [arn1@tpu.ru](mailto:arn1@tpu.ru)

Карбид кремния вызывает большой интерес для многих сфер деятельности. Широкая запрещенная зона (2,4-3,2 эВ), высокий рабочий температурный диапазон дают материалам, изготовленным из карбида кремния, большое преимущество в силовой электронике [1]. Широкое применение получили керамики на основе карбида кремния в связи с их высокими технологическими свойствами, такими как температура плавления, теплопроводность, стойкость к окислению и механическая прочность.

Установлено, что, материалы, произведенные на основе наночастиц и порошков, показывают более высокие характеристики, чем их аналоги, полученные на крупнозернистой основе [2]. Карбид кремния не исключение. Современные методы получения нанопорошков, в том числе и карбида кремния, недостаточно эффективны ввиду ряда факторов, таких как дороговизна прекурсоров (золь-гель) [3], а также недостаточная чистота синтезируемого продукта (метод Ачессона) [4].

В данной работе использовался метод, разработанный в ТПУ – плазмодинамический синтез в коаксиально-магнитоплазменном ускорителе (далее КМПУ). Такой тип получения наноразмерного порошка Si-C заключается в прямом динамическом синтезе в гиперсверхзвуковой струе углеродно-кремниевой плазмы. Струя плазмы генерируется КМПУ с графитовыми электродами. При этом в камере-реакторе возникают достаточные условия для синтеза кубического SiC [5].

Были проведены эксперименты при разном давлении камеры-реактора ( $p = 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 3,0, 5,0$  атм.). Питание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя энергии ( $C = 6$  мФ,  $U = 3$  кВ). В результате экспериментов были получены порошкообразные продукты серого цвета, которые собирались после полного осаждения частиц на поверхность камеры-реактора. После сбора продукт синтеза исследовался методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) и электронной микроскопии (ТЕМ). Изучался структурно-фазовый и гранулометрический состав продуктов, определено, что продукт нанодисперсный.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма синтезированного порошка, полученного в опыте с давлением  $p = 1,5$  атм. В состав порошка входит кристаллическая фаза карбида кремния, которой соответствует максимум интенсивности на дифрактограмме, также присутствуют фазы непрореагировавших кремния и углерода в виде графита. Анализ дифрактограмм показал, что увеличение давления атмосферы камеры-реактора пагубно влияет на содержание SiC в синтезируемом продукте. При давлении, равном  $p = 1,5$  атм., полученный порошок имеет наибольшее содержание кубического карбида кремния (96,8%). Последующее повышение давления атмосферы влечет за собой повышение содержания непрореагировавших частиц кремния и графита.

Методом электронной просвечивающей микроскопии были получены визуальные доказательства синтеза нанодисперсного карбида кремния. Скопление частиц синтезированного продукта представлено на рисунке 2. Судя по совокупности микростраников, частицы карбида кремния разнообразны по форме, принимая вид шестиугольников, треугольников с усеченными вершинами и других.

Таким образом, в настоящей работе был проведен плазмодинамический синтез нанодисперсного карбида кремния в КМПУ. Синтезированный продукт был изучен методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) и электронной просвечивающей микроскопии (ТЕМ). В результате чего было доказано, что продукт нанодисперсный. Была установлена зависимость состава синтезируемого продукта от давления атмосферы камеры-реактора.

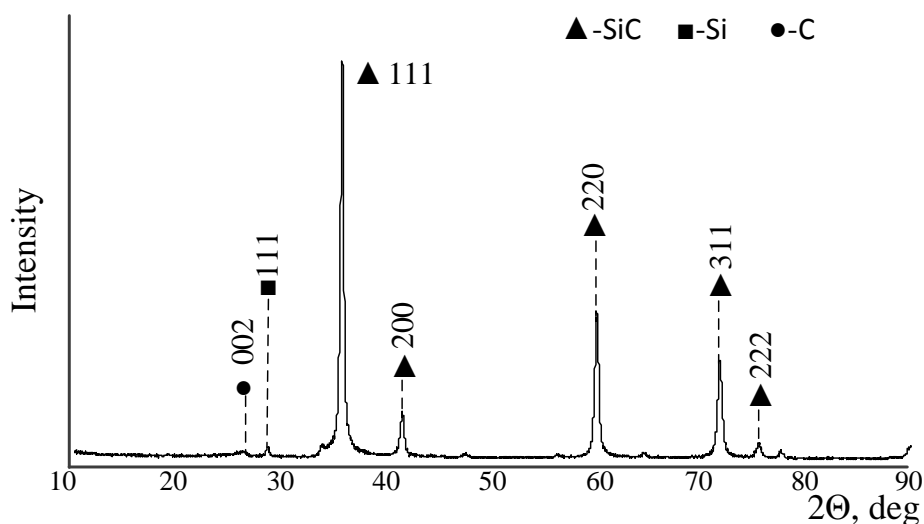


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма порошка, полученного в опыте с давлением атмосферы камеры-реактора  $p = 1,5$  атм.

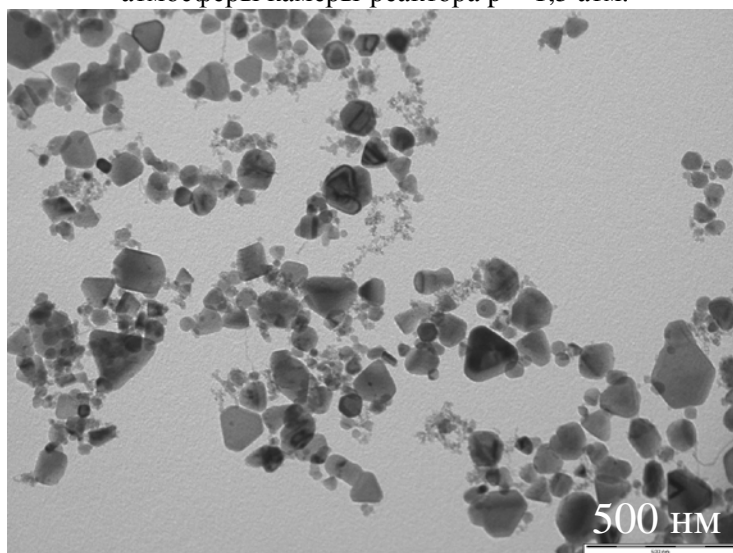


Рисунок 2 – Типичный снимок просвечивающей микроскопии синтезируемого продукта

#### Список литературы

1. Андриевский Р. А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства //Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – №. 9. – С. 889-900.
2. Гусев, А. И. Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
3. Jin G. Q., Guo X. Y. Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide //Microporous and mesoporous materials. – 2003. – Т. 60. – №. 1. – С. 207-212.
4. Acheson, G. (1893) U.S. Patent 492 767 «Production of artificial crystalline carbonaceous material».
5. Сивков А. А. и др. Получение ультрадисперсного кристаллического карбида кремния методом плазмодинамического синтеза //Сверхтвердые материалы. – 2013. – №. 3. – С. 11-18.

## СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА ОБЪЕМНОГО ОКРАШИВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИЙ РАЗНОРОДНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

*М.Т.НУРГАЛИЕВА, М.М.ТЕМИРТАС, Т.В.БАКАЛОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [makpal--94@mail.ru](mailto:makpal--94@mail.ru)

Развитие отечественного промышленного и гражданского строительства обуславливает необходимость увеличения производства экологически чистых и конкурентоспособных строительных керамических материалов. Расширение отечественной сырьевой базы строительной керамики за счет комплексного использования месторождений глинистого сырья в настоящее время является весьма перспективным. В производстве керамических материалов на основе глинистого сырья особую роль занимает изготовление лицевого строительного кирпича, черепицы, облицовочной керамической плитки. Для строительной отрасли основным спросом пользуется облицовочный керамический кирпич и фасадная керамическая плитка светло-желтого цвета [1]. Однако глинистое сырье, дающее после обжига керамический материал желтого цвета, достаточно дефицитно. Возникает необходимость изыскания способов получения керамики желтой окраски из более доступных красножгущихся глин и суглинков.

В данной работе проводилось исследование химического и минералогического состав белого, рыжего и красного глинистого сырья Корниловского месторождения Томской области.

Одним из главных факторов при применении глин в строительстве и производстве строительных материалов являются их химический и минералогический составы. Химический состав глин характеризуют обычно содержанием оксидов в процентах (по массе). Для анализа химического состава были отобраны пробы глинистого сырья Корниловского месторождения: проба Б – проба светло-серого цвета; проба Р – проба рыжего цвета; проба К – проба бурого цвета. Химический анализ исследуемых проб проводился согласно ГОСТ 2642- 81. Характеристика исследуемых глин по химическому составу приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика исследуемых глин по химическому составу

Шифр	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Классификация	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Классификация породы	CaO+ MgO
проба Б	70,87	21,98	полукислая	1,26	1,43	со средним содержанием красящих оксидов	2,29
проба Р	62,82	22,67	полукислая	1,61	7,30	с высоким содержанием красящих оксидов	2,04
проба К	71,21	16,06	полукислая	1,18	6,19	с высоким содержанием красящих оксидов	1,85

Таким образом, с позиций специфики химического состава анализируемая красная проба глины перспективна в технологиях керамического кирпича, белая и рыжая пробы, помимо технологии керамического кирпича, перспективны также для получения гончарных и терракотовых изделий. Кроме того, белая проба представляет интерес для получения тонкой керамики со светлоокрашенным черепком.

Известно, что особенности минералогического состава глинистых пород определяют их высокую чувствительность к сушке и обуславливают необходимость корректировки составов керамических масс на их основе. Минералогический состав исследуемых проб глинистого сырья устанавливался с помощью рентгеновского и термического методов анализа.

Сопоставление рентгеновских дифрактограмм исследуемых проб и их расшифровки свидетельствует о том, что все три пробы (проба Б, проба Р, проба К) представляют собой полиминеральные глинистые породы, непластичная часть которых сложена в основном

кварцем. Результаты качественного минералогического состава исследуемого сырья по данным рентгеновского анализа представлены на рисунке 1 и в таблице 2.

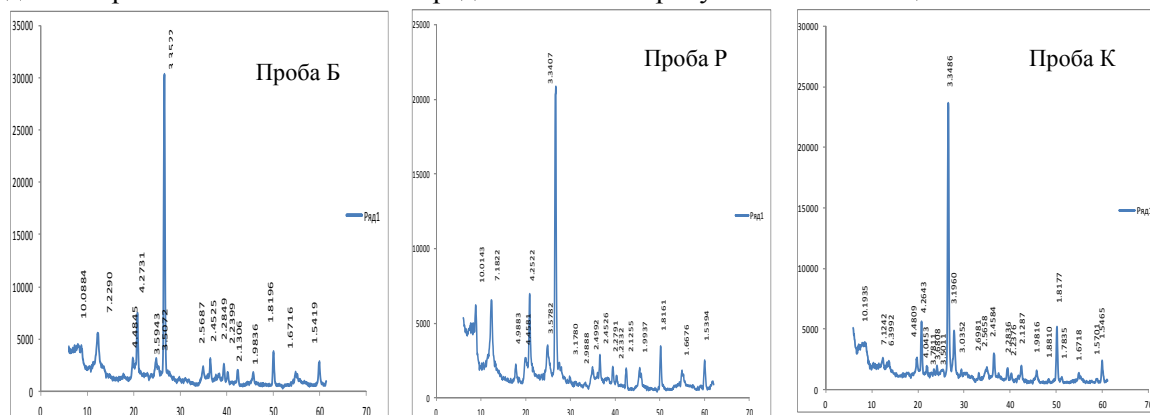


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых глин

Таблица 2 - Качественный минералогический состав исследуемого сырья по данным рентгеновского анализа

Шифр пробы	Глинистая часть	Неглинистая часть
проба Б	каолинит, гидрослюда	кварц, ортоклаз, альбит
проба Р	монтмориллонит, каолинит, гидрослюда	кварц, ортоклаз, альбит, гематит
проба К	монтмориллонит, гидрослюда, каолинит	кварц, ортоклаз, альбит, гематит

Причем, необходимо отметить, что рентгеновские рефлексы, характерные для кварцевой составляющей, во всех исследуемых пробах отличаются весьма большой интенсивностью, что указывает на повышенное содержание его (кварца) в данной глинистой породе. Однако, судя по данным дисперсионного анализа, для анализируемого глинистого сырья характерно практически полное отсутствие песчаной фракции (размером от 1 до 0,06 мм) в белой и рыжей пробах, и относительно невысокое содержание (8,5 %) в красной разновидности. Это указывает на то, что в данной глинистой породе кварцевый компонент сосредоточен в более тонкодисперсных фракциях (в пылеватых и, возможно, в глинистых фракциях).

Термический анализ исследуемых проб выполнялся на термоанализаторе системы NETZSCH STA при следующих условиях съемки: скорость поднятия температуры – 30 град. в мин., среда – воздушная, тигли – корундовые, навеска –20 – 40 мг. Результаты обработки исследуемых проб ТГ-кривых в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты обработки ТГ- кривых проб глинистых пород

Шифр пробы	Потери массы, % в интервале температур, °С				
	20 – 200	200 - 400	400 - 600	600-800	суммарные
Проба Б	1,68	0,48	4,10	0,72	6,99
Проба Р	3,31	0,9	4,05	0,5	8,76
Проба К	3,15	0,65	1,42	0,5	5,72

Проведенный анализ полученных кривых дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализов подтверждают выше приведенные выводы о каолинито-гидрослюдистом составе белой пробы корниловской глины, монтмориллонито-каолинито-гидрослюдистом составе рыжей пробы и монтмориллонито-гидрослюдисто-каолинистовом составе красной пробы.

#### Список литературы

1. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. Перспективы расширения отечественной сырьевой базы строительной керамики за счет комплексного использования месторождений глинистого сырья // Вестник науки Сибири. -2012. - № 1 (2). -С. 339-347.

# РАЗРАБОТКА СОСТАВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОСНАСТКИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕЧЕЙ

*А.С. ОРЕХОВ, А.А.ДИТЦ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

## Введение

На сегодняшний день огнеупорные материалы, благодаря своим особым свойствам, стали незаменимы для многих отраслей промышленности, где требуется использование высоких температур и агрессивных сред [1]. С развитием высокотехнологичных областей промышленности в нашей стране все большую роль играют керамические изделия функционального назначения с повышенным уровнем физико-механических свойств. Производство таких изделий требует специальной огнеупорной оснастки на операциях синтеза материала и обжига изделий.

В связи с этим цель работы разработка состава высокотемпературной керамики для изготовления оснастки для высокотемпературных печей.

## Эксперимент

Анализ литературы и публикаций показал, что на сегодняшний день оснастка для высокотемпературных печей изготавливают в системах  $\text{BN}_{\text{cub}}$ ,  $\text{AlN}$ - $\text{BN}_{\text{cub}}$ ,  $\text{SiC}$ .

Выбор компонентов шихты производили, руководствуясь требованиями к огнеупорной оснастке: огнеупорная оснастка должна выдерживать не менее 50 теплосмен в режиме от комнатной температуры до 1650 °С и более; приемы формования огнеупора должны позволять изготавливать огнеупорную оснастку различной конфигурации и габаритов; огнеупорные изделия не должны иметь дефектов в виде выпловок, окрашивающих легкоплавких пятен; высокая термомеханическая стойкость при температурах более 1650 °С; инертность к спекаемым материалам [2].

В работе в качестве материалов были использованы промышленные порошки нитрида алюминия, оксида иттрия производства фирмы Н.С. Starck (Германия), порошок нитрида кремния производства фирмы МП «Комплекс» (Россия).

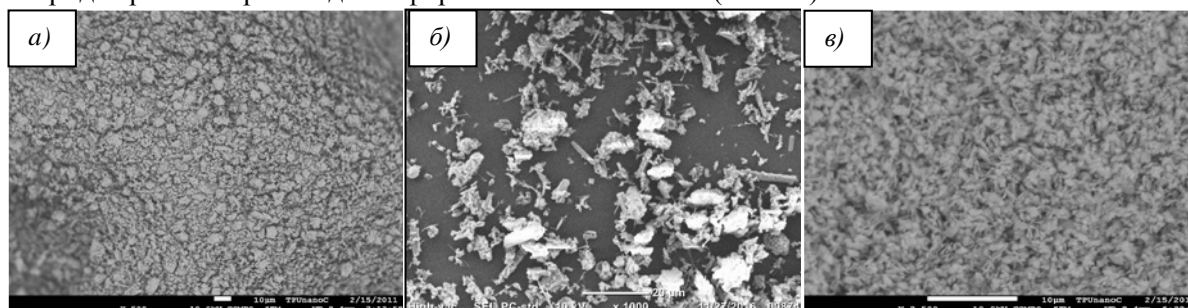


Рисунок 1 – Микрофотографии исходных порошков а) порошок нитрида алюминия  $\times 20000$ ; б) порошок нитрида кремния  $\times 500$ ; в) порошок оксида иттрия  $\times 20000$

По данным РЭМ рисунок 1а порошок нитрида алюминия представлен агрегатами неправильной обломочной формы размером 1-2 мкм, по данным РФА на рентгенограмме присутствуют только рефлексы, принадлежавшие нитриду алюминия. По данным РФСА порошок нитрида алюминия содержит следующие примеси: марганец, железо, никель и вольфрам. Нитрид кремния представлен частицами вытянутой призматической формы размером от 5 до 8 мкм, по данным РФА представлены бетта фазой, и содержит примеси металлического кремния и оксида кремния. Порошок оксида иттрия рисунок 1в представлен чешуйками, размер которых от 0,5 до 1 мкм. По данным РФА и РФСА в порошке не обнаружено примесей.

В работе образцы готовили методом одноосного прессования, при удельном давлении 200 МПа. В качестве технологической связки применяли р-р поливинилбутирала, содержание 5 мас.%, схема приготовления приведена в работе [3, 4].

Составы приготовленных шихт представлены в таблице 1, на рисунке 2 представлены данные об относительной плотности спрессованных образцов.

Таблица 1- Составы шихт

Шифр состава	Содержание в об. %			$\rho_{\text{теор.}}$ г/см <sup>3</sup>
	AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A	63,82	28,82	7,36	3,472
B	72,27	21,76	5,97	3,442
C	79,82	15,45	4,73	3,412

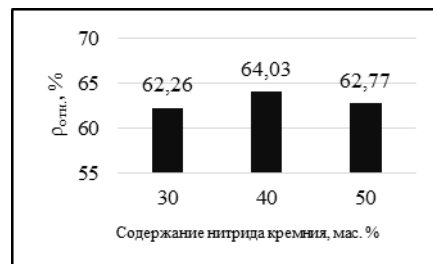


Рисунок 2 – Относительная плотность прессовок

После прессования из образцов удаляли временную связку в муфельной печи при нагревании на воздухе и выдержке в течение 30 мин при температуре 500 °С. Дальнейшее спекание проводили в высокотемпературной вольфрамовой печи при разных временах выдержки 2,4,6 ч.

Таблица 2 – Данные определения свойств спеченной керамики

Шифр состава	Время выдержки, ч											
	2				4				6			
	Усадка, %	$\rho_{\text{отн.}}, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{сж.}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{изг.}}, \text{МПа}$	Усадка, %	$\rho_{\text{отн.}}, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{сж.}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{изг.}}, \text{МПа}$	Усадка, %	$\rho_{\text{отн.}}, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{сж.}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{изг.}}, \text{МПа}$
A	8,64	50	160	19	7,21	62,57	172	13	6,76	60	200	22
B	10,43	59	113	21	8,90	57,86	115	31	8,27	63	98	20
C	10,94	66	182	24	8,44	59,52	117	28	9,36	62	165	44

**Выводы:** Получены образцы высокотемпературной керамики со следующими характеристиками: прочность на сжатие: 200 МПа; относительная плотность: 61%.

Полученные результаты показали, что мелкодисперсные частицы порошка нитрида кремния. Они равномерно распределены в объеме, менее загрязнены примесями, и спекаются до более высоких относительных плотностей.

Использование порошков нитрида алюминия и нитрида кремния при высоких температурах приводит к синтезу нитевидных кристаллов, при этом расходуется эвтектический расплав и процесс спекания замедляется, о чем свидетельствуют низкие значения относительной плотности.

Появление нитевидных кристаллов приводит к эффекту армирования керамики, повышая ее прочностные характеристики при этом уменьшается относительная плотность.

Определены зависимости влияния времени и температуры на формирование структуры и свойств предложенных составов.

#### Список литературы

1. Кашеев, И. Д. Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кашеев. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.
2. Пивинский, Ю. Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. В 2-х т. т. 1. – СПб: Стройиздат, 2003. – 242 с.
3. Obtaining high thermally conductive materials by pressing from the granulate // A. Ditts, I. Revva, Y. Pautova. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 71, Issue 1, 2015, (doi:10.1088/1757-899X/71/1/012059).
4. Obtaining high thermally conductive materials by the method of compaction of granulate // A.A. Ditts, I.B. [Revva](#), V.M. Pogrebenkov. Conference Proceedings - 2014 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2014 Volume 2, 14 November 2014, p. 394-401 (DOI: 10.1109/APEDE.2014.6958284).



## ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИБОРИДА ТИТАНА И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

*С.О. ПОГОРЕЛОВА, А.Р. НАСЫРБАЕВ, Д.С. НИКИТИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [sop2@tpu.ru](mailto:sop2@tpu.ru)

Моноборид (TiB) и диборид титана (TiB<sub>2</sub>) вызывает высокий интерес у исследователей ввиду наличия у материала многочисленных уникальных физическо-химических характеристик, среди которых исключительно высокая твердость, которая позволяет использовать диборид титана в качестве режущих и абразивных инструментов; хорошая теплопроводность и электропроводность для использования в качестве электродов для плавления металла; нейтронопоглощающие свойства для применения в атомной энергетике в качестве нейтронопоглощающего материала; износостойкость и коррозионная устойчивость для применения в машиностроении и металлургии; высокая температура плавления и огнеупорность для использования в качестве термопар или в авиационно-космической промышленности [1,2,3]. Дополнительного улучшения свойств материала можно добиться при использовании наноструктурированной керамики, так как вещество в таком состоянии способно проявлять уникальные сочетания свойств.

Таким образом, становится актуальной проблема синтеза диборида титана в нанодисперсном состоянии. Методы синтеза диборида титана весьма многочисленны: механосинтез, золь-гель метод, помол в шаровой мельнице, однако способы для получения нанодисперсного порошка в промышленном объеме при малых энергозатратах и времени синтеза, получения продукта, удовлетворительного по фазовому составу и дисперсности, до сих пор не предложены.

Один из способов получения диборида титана является прямой динамический синтез в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы. Для генерации плазменного потока используется импульсный сильноточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) с титановым ускорительным каналом. Возможность использования устройства КМПУ для получения нанопорошков и покрытий была неоднократно показана в литературе, в том числе в системе с титаном [4].

С целью синтеза нанодисперсного диборида титана было проведено 3 опыта с различным способом инициирования дугового разряда: 1) с использованием титановых проводников; 2) с использованием углеволокон; 3) с использованием графитового аэрозоля (графитизация). Электропитание КМПУ осуществлялось от импульсного источника - высоковольтного накопителя энергии с емкостью конденсаторных батарей 9,6 мФ, заряженного до 3,75 кВ; таким образом, достигалось значение подведенной энергии 67,5 кДж. Выделившаяся энергия в различных экспериментах составляла 35 кДж. В качестве прекурсоров синтеза использовались порошок аморфного бора, который закладывался в зону формирования плазменной структуры, и эродируемый с внутренней поверхности ускорительного канала титан. Возникала плазменная перемычка между центральным электродом и электродом-стволом, обеспечивая инициирование дугового разряда. Образовавшийся поток плазмы со сверхзвуковой скоростью истекал в герметичный объем камеры-реактора, заполненный аргоном.

Собранный продукт без предварительной обработки был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Результатом проведения экспериментов являлось получение порошкообразного продукта массой до 2,2 г. В таблице 1 приведены основные параметры серий опытов. Из таблицы видно, что в продукте синтеза преимущественное содержание имеют фазы моноборида и диборида титана, которые изменяются в зависимости от способа инициирования разряда. Наибольший выход диборида титана достигается в эксперименте с использованием графитового аэрозоля, содержание TiB<sub>2</sub> составило 93,2%.



Таблица 1 – Параметры и результаты экспериментов

№	Способ инициирования	$m_{\text{пор}}$ , г	$U_{\text{раб}}$ , кВ	$P_{\text{max}}$ , кВт	$W$ , кДж	Фазовый состав, %	
						TiB <sub>2</sub>	TiB
1	Ti-проводник	2,20	1,40	201	38,3	26,8	66,2
2	углеволокно	1,90	1,34	174	36,8	62,1	21,2
3	графитизация	1,45	1,26	182	33,9	93,2	6,8

На основе синтезированных порошков была получена керамика методом искрового плазменного спекания. Преимуществами данного метода является эффективность и быстрота процесса, которая позволяет подавлять рост зерна микроструктуры образца [4]. Для получения керамики использовалась установка искрового плазменного спекания SPS-10-4, Thermal Technology. Керамические образцы были получены при следующем режиме: давление прессования  $P = 60$  МПа, температура  $T = 1800^\circ\text{C}$  и время выдержки  $t_T = 5$  минут. Плотность полученной керамики для каждого из экспериментов составляла: 1)  $\rho = 3,40$  г/см<sup>3</sup>; 2)  $\rho = 3,88$  г/см<sup>3</sup>; 3)  $\rho = 4,45$  г/см<sup>3</sup>. Данные образцы обработали на шлифовально-полировальной установке для подготовки шлифов Forcipol 1V. Шлифы измерили на микротвердость на установке-твердомере Galileo. Значения полученной микротвердости составили: 1)  $P = 24,7$  Гпа; 2)  $P = 28,3$  Гпа; 3)  $P = 30,3$  Гпа.

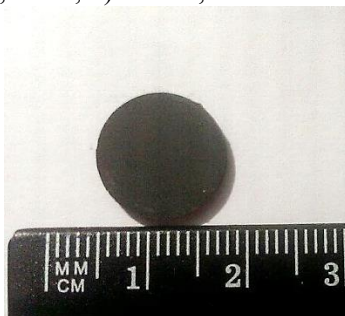


Рисунок 1 - Образец керамики, полученный из нанопорошка с использованием графитизации

Таким образом, методом плазмодинамического синтеза были получены нанопорошки моноборида и диборида титана. Количественный анализ образцов показал, что значения фазового состава порошков изменялись в зависимости от способа иницирования дугового разряда. На основе синтезированных образцов была получена керамика методом искрового плазменного спекания. Полученная керамика показала достаточно высокие значения твердости, которые зависят от фазового состава исходного порошка, а значит и способа получения порошкообразного продукта.

#### Список литературы

1. Andrievski R. Nanostructured titanium, zirconium and hafnium diborides: the synthesis, properties, size effects and stability // Russian Chemical Reviews. – 2015. – V.84 (5). – P. 540-554.
2. Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics // Int Mater Rev. – 2012. – V.57 (1). – P. 61–72.
3. H. Xiang, Z. Feng, Z. Li and etc. Temperature-dependence of structural and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>: A first principle investigation // J. Appl. Phys. – 2015. –V. 117. – P. 225902
4. Евдокимов А. А. Дисс. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного нитрида титана и получение TiN-керамики методом искрового плазменного спекания канд. тех. наук. – Томск: НИ ТПУ, 2013. – 216 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

*А.П. СЕМКЕ., О.В. КАЗЬМИНА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

В настоящее время ситуация по хранению и утилизации техногенных отходов в России привела к масштабному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и, как следствие, к значительному экономическому ущербу. Одним из видов многотоннажных отходов являются золошлаковые отходы тепловых электростанций. Мировая и отечественная практика показывают, что данный вид отходов экономически целесообразно использовать в производстве строительных материалов. В частности, одним из способов переработки золошлаковых отходов является получение на их основе пористых теплоизоляционных материалов [1]. В тоже время нерешенным остается вопрос снижения энергозатрат в производстве пористых заполнителей. Поэтому актуальными остаются исследования, направленные на разработку пористых материалов по энергоэффективным технологиям. В данной работе рассматривается одностадийная технология получения пористого заполнителя, где в качестве щелочного компонента использован агрессивный компонент в виде гидроксида натрия. Гидроксид натрия не только снижает температуру синтеза стеклофазы, но и выступает в роли газообразующего агента. Необходимо учитывать, что повышенное содержание щелочи (свыше 20 %) приводит к уменьшению водостойкости готового материала и ограничивает его применение в строительных композитах.

Цель работы – разработка состава смеси на основе золошлаковых отходов с содержанием гидроксида натрия не более 20 %, пригодной для получения пористого заполнителя по одностадийной низкотемпературной (не более 950 °С) технологии.

В качестве объекта исследования выбраны золошлаковые отходы ТЭЦ г. Северска, образующиеся при совместном гидроудалении золы и шлака, скапливающегося в нижней части топочного пространства. Отходы содержат достаточно высокое количество оксидов кремния и алюминия, в среднем до 83 мас. % и относительно низкое количество оксида кальция, не превышающее 5 мас. %. Это позволяет отнести данные золошлаковые отходы к группе низкокальциевых. По гранулометрическому составу отходы представляют собой полидисперсную смесь с размером частиц, не превышающих 300 мкм. Для получения пористого материала отходы предварительно измельчали до среднего размера частиц не более 50 мкм.

Моделирование состава смеси для получения пористого заполнителя осуществляли с учетом известных теоретических данных в области стеклообразования и ранее полученных экспериментальных результатов по диаграмме состояния  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Для протекания реакций силикатообразования в смесь отхода с NaOH дополнительно вводили кремнеземистый компонент в виде трепела. Рассчитанный компонентный состав смеси удовлетворяет требованиям, необходимым для процесса вспенивания, а именно, при рассматриваемых температурах вспенивания (850 – 950 °С) образуется достаточное количество расплава (не менее 70 %), который обладает необходимой вязкостью в данном температурном интервале ( $10^6$  –  $10^8$  Па·с). Состав, отвечающий данным условиям, приведенный в таблице 1, включает 60 % отхода, 20 % трепела и 20 % гидроксида натрия.

Оценку вспенивающей способности смеси проводили по значениям коэффициента вспенивания, который показывает степень увеличения объема образца в процессе его термообработки. Для его определения использовали формулу (1). Данная методика позволяет относительно быстро определить для смеси определенного состава оптимальный режим вспенивания, который изменяли от 850 до 950 °С с выдержкой 6, 12, 18 минут [2].

$$K_v = \frac{V_k - V_n}{V_n} \quad (1)$$

## Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

где,  $V_k$ ,  $V_n$  – объем вспененного и начального образца, мм<sup>3</sup>.

Таблица 1 - Компонентный состав исходной смеси

№ состава	Компонентный состав исходной смеси, масс. %				
	трепел	NaOH	отход	сажа	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
С-1	20,0	20,0	60,0	-	-
С-2	20,0	20,0	59,9	0,1	-
С-3	19,8	19,8	59,4	-	1,0
С-4	19,7	19,7	59,1	0,5	1,0

Установлено (табл. 2), что для состава (С-1) коэффициент вспенивания имеет очень низкие значения независимо от температурного режима, что указывает на необходимость его корректировки. С этой целью в состав добавлен газообразователь в виде сажи в количестве 0,1 %, который, как известно, является активным газообразователем в рассматриваемом температурном интервале. Однако для данного состава наблюдается незначительное увеличение коэффициента вспенивания. Поэтому для активации окислительно-восстановительных реакций, протекающих на стадии вспенивания, в состав смеси с сажой дополнительно введен окислитель в виде сульфата натрия (С-4). Для сравнения опробован состав с одним окислителем (С-3). Результаты определения коэффициента вспенивания показали, что значение коэффициента увеличилось в четыре раза при температуре 950 °С с выдержкой 6 минут. При этом сам вспененный материал имел высокую плотность. Для организации эффективного вспенивания необходимо не только присутствие оптимального количества окислителей и восстановителей, но и наличие достаточного количества расплава определенной вязкости. Очевидно, что при данных температурах для рассматриваемых составов смесей не достигается необходимого количества расплава. Поэтому полученный на стадии смешивания полуфабрикат дополнительно обрабатывался в автоклаве, что позволило увеличить в нем содержание гидросиликатов натрия. Из обработанных гранул при температуре 850 °С с выдержкой 12 минут получен вспененный материал, при этом значение коэффициента вспенивания возросло до четырех. Таким образом, установлена принципиальная возможность получения пористого заполнителя из смеси на основе золошлаковых отходов с содержанием гидроксида натрия 20 %, включая дополнительную стадию автоклавирования.

Таблица 1 – Зависимость коэффициента вспенивания от температуры

Режим вспенивания		Коэффициент вспенивания для составов, отн. ед.			
Температура, °С	Выдержка, мин	С-1	С-2	С-3	С-4
850	6	0,37	0,67	0,29	0,85
900	6	0,25	0,57	0,41	0,49
950	6	0,23	0,34	0,41	0,87
850	12	0,07	0,37	0,51	0,84
900	12	0,26	0,65	0,25	0,44
950	12	0,19	0,47	0,14	0,51
850	18	0,30	0,61	0,51	0,39
900	18	0,30	0,41	0,23	0,47
950	18	0,04	0,26	0,29	0,23

### Список литературы

1. Yliniemi, J., Tiainen, M., Illikainen, M., Microstructure and Physical Properties of Lightweight Aggregates Produced by Alkali Activation-High Shear Granulation of FBC Recovered Fuel-Biofuel Fly Ash // Waste and Biomass Valorization 2016 7(5), pp. 1235-1244
2. Кузнецова Н.А., Казьмина О.В. Влияние окислительно-восстановительных характеристик пенообразующей смеси на основе золы на процессы вспенивания при получении пеностекла // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20. – № 1. – с. 4-9.

## СМЕШЕННЫЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ

*СТАРОСТИН Н.М., ОХЛОПКОВА А.В., МИТИНА Н.А.*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

В настоящее время наиболее распространенным типом гидравлического цемента является портландцемент. Это достаточно хорошо известное и широко используемое вяжущее, применяемое в строительных технологиях. Производится портландцемент путем обжига при температуре до 1450 °С цементной сырьевой смеси, состоящей из карбонатного, глинистого компонентов и корректирующих добавок. После помола цементного клинкера с необходимыми добавками получают товарный продукт портландцемент различных марок. Это весьма энергоемкий процесс и сопровождается значительным выделением углекислого газа в атмосферу. Подсчитано, что 5 % всего антропогенного углекислого газа поступает из цементной промышленности. Поэтому производители и потребители вяжущих материалов нацелены на разработку более энергоэффективных способов производства и на разработку новых вяжущих материалов, получаемых при более низкой температуре и обладающих требуемыми характеристиками для производства эффективных строительных материалов.

Один из способов решения данной проблемы – это использование магнезиальных цементах. Хлормagneзиальный цемент или цемент Сореля был известен еще с середины девятнадцатого века, а оксисульфатные магнезиальные вяжущие были впервые разработаны в 1930-х годах. Эти вяжущие обладают уникальными свойствами: высокой прочностью на сжатие, безусадочностью, но имеют один большой недостаток – низкую водостойкость, что делает их непригодными для наружного применения. Это явление связано с получением при гидратации и твердении таких цементах водорастворимых продуктов – гидрооксихлоридов и гидрооксисульфатов магния.

В качестве альтернативы учеными ТПУ разработаны цементные композиции на основе оксида магния [1] не содержащие оксихлорид или оксисульфат магния. В основе разработки лежит использование в качестве жидкости затворения водного раствора бикарбоната магния, в результате чего структуру твердения образуют гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$  и гидрокарбонаты магния с общей формулой  $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$  и  $MgCO_3 \cdot xH_2O$ . Получаемые вещества являются нерастворимыми в воде.

Учеными Великобритании [2] установлено, что при добавлении к каустическому магнезиту  $MgO$  искусственно синтезированных гидрокарбонатных кристаллических веществ, таких как гидромагнезит  $4Mg(CO_3) \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ , несквигонит  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  и дипингит  $4Mg(CO_3) \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ , и затворении этой смеси водой, можно получить гидравлический магнезиальный цемент с прочностными характеристиками до 29 МПа (в случае применения пластификаторов – до 60 МПа).

Целью настоящей работы является исследование свойств композиций из каустического магнезита с природными гидрокарбонатами магния при затворении водой и раствором бикарбоната магния.

В качестве основного компонента смеси использовали каустический магнезиальный порошок марки ПМК-75 производства ООО «Сибирские порошки», изготовленный из магнезиальной породы Савинского месторождения (Иркутская область). Для получения смешанного гидрокарбонатного вяжущего применяли добавку гидромагнезитовой породы Халиловского месторождения. Химический состав исходных материалов представлен в таблице 1. В качестве затворителя использовали воду и раствор бикарбоната магния (БКМ). Водный раствор бикарбоната магния готовили с помощью искусственной карбонизации суспензии каустического магнезита.

Для проведения эксперимента по получению смешанного гидравлического магнезиального вяжущего готовились композиции, состав которых представлен в

## Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

таблице 2. Сухая смесь затворялась водой или раствором БКМ до получения цементного теста нормальной густоты. Формовались образцы-кубики 2×2×2 см, которые предварительно выдерживались на воздухе в течение 1 сут, а далее твердели в различных условиях: воздух, воздушно-влажные и вода. После 28 сут твердения образцы испытывали на прочность при сжатии и определяли коэффициент гидратационного твердения  $K_{ГТ}$ , который определяется как отношение прочности при сжатии образцов, твердевших в воде, к прочности образцов, твердевших на воздухе. Этот коэффициент показывает возможность твердения вяжущей композиции не только на воздухе, но и в воде, то есть наличие гидравлических свойств. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 1 Химический состав компонентов смеси

Материал	Содержание оксидов, мас. %							
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	$\Delta m_{пр}$	Сумма
Каустический магнезит	75,64	3,18	0,62	4,24	0,83	0,32	16,85*	100
Гидромагнезиальная порода Халиловского месторождения	43,32	9,86	0,69	0,52	1,17	0,029	45,33	100,91

\*- потери при прокаливании каустического магнезита, обожженного при 800 °С, связаны с наличием неразложившегося MgCO<sub>3</sub> с дефектной структурой.

Таблица 2 Состав и свойства композиций смешанного гидрокарбонатного вяжущего

Содержание гидромагнезита, % мас.	Прочность при сжатии, МПа							
	Жидкость затворения – вода				Жидкость затворения – БКМ			
	возд	возд-вл	вода	$K_{ГТ}$	возд	возд-вл	вода	$K_{ГТ}$
0	24,2	33,2	34,7	1,43	19,2	32,1	37,5	1,2
5	22,7	32,4	34,3	1,51	21,8	25,6	31,5	1,44
10	25,2	23,8	26	1,03	16,8	18,7	24,4	1,45
15	15,6	20	22	1,41	16,5	17,3	19,4	1,18
20	17,8	19,9	19,6	1,1	17,6	18,6	21,1	1,19
25	14,7	18,1	15,3	1,04	16,2	17,3	17	1,05
30	16,5	13,8	16	0,96	13,2	11,2	12,1	0,92
35	15,6	14,8	17,4	1,12	15,7	16,3	16,2	1,03
40	12,4	9,6	11,4	0,92	13,3	14,3	15,1	1,03

В результате проведенных испытаний магнезиальных вяжущих композиций установлено, что при использовании в качестве жидкости затворения воды и раствора БКМ прочность образцов достаточно высокая, при введении добавки до 40 % прочность составляет более 10 МПа. Коэффициент гидратационного твердения практически у всех образцов больше 1, что свидетельствует о том, что исследуемые композиции смешанного гидрокарбонатного цемента можно отнести к классу гидравлических вяжущих веществ, способных твердеть и эксплуатироваться как на воздухе, так и во влажных условиях.

### Список литературы

1. Митина Н. А., Лотов В. А., Сухушина А. В. Жидкость затворения для магнезиального вяжущего // *Строительные материалы*. 2015. №. 1. С. 64-68.
2. Process for producing cement binder compositions containing magnesium. Patent US 20130213273A1, Nikolaos Vlasopoulos, May 8, 2013.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

*Е.В. ТЫРЫШКИНА., А.С. ШУЛЬЖЕНКО, И.Б. РЕВВА, А.А. ДИТЦ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [tyryshkina95@mail.ru](mailto:tyryshkina95@mail.ru)

Оксинитрид алюминий (AlON) является твердым раствором в псевдо-бинарной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ . Состав AlON согласуется с формулой  $\text{Al}_{(64+x)/3} \square_{(8-x)/3} \text{O}_{32-x} \text{N}_x$ , где состав с  $x=5$  является единственной устойчивой фазой в области  $\gamma$ -AlON. Таким образом, его стехиометрическая формула –  $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$  [1]. Из-за превосходной оптической прозрачности, прочности и твердости, оптическая керамика AlON находит перспективу для применения во многих областях гражданской и военной техники. В гражданских областях AlON применяется как керамика, прозрачная для инфракрасного излучения в области волны миллиметрового диапазона, для окон сканеров [2]. Изготавливают прозрачный AlON различными методами: реакционное спекание, горячее прессование и метод СВС. Среди них, наиболее распространенным способом является реакция спекания AlN и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высокой температуре. При производстве AlON остаточную пористость необходимо свести к минимуму. Этого можно достигнуть за счет использования спекающих добавок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и MgO.

В работе применяли порошки:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Almatiss 3000 (Германия), с содержанием оксида алюминия 99,7 %; AlN марки СВС-И (Россия), с содержанием нитрида алюминия 97,7 %;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (производства Германии, H.C. Starck g C); MgO (Россия), с содержанием оксида магния 98 %. Фазовый состав исходных порошков и продуктов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония), для расшифровки использовали базу данных ICDD PDF-2. Согласно полученным данным, используемый порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлен единственной фазой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF 000-11-0661), порошок нитрида алюминия сложен фазой AlN (PDF 000-08-0262).

Площадь удельной поверхности порошка определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Nova 2200-е Quantachrome (США). По полученным данным порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет удельную поверхность  $4,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр частиц  $2,3 \text{ мкм}$ . Для порошка нитрида алюминия удельная поверхность составила  $1,55 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц –  $3,1 \text{ мкм}$ .

На рисунке 1 представлены данные электронной микроскопии исходных порошков, выполненные на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6000. На микрофотографиях видно, что частицы порошка нитрида алюминия имеют округлую форму и близкий размер. При этом встречаются конгломераты размером не более  $5 \text{ мкм}$ , сложенные более мелкими частицами, средний размер которых не превышает  $0,5 \text{ мкм}$ . Порошок оксида алюминия также сложен частицами округлой формы размером не более  $5 \text{ мкм}$ .

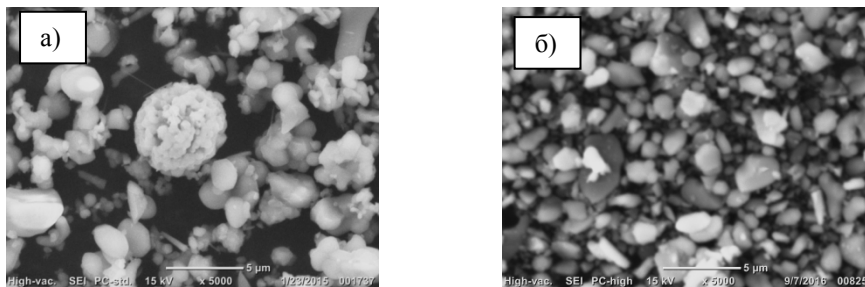


Рисунок 1 - Микрофотографии исходных порошков: а) AlN, б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Для получения оксинитрида алюминия заданного состава  $\gamma$ -AlON рассчитывали соотношение исходных компонентов согласно фазовой диаграмме AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (состав Б) [1].



В качестве спекающих добавок в данной работе использовали MgO (составы М-1 и М-2) и  $Y_2O_3$  (И-1, И-2) вводили сверх 100 % в количестве 0,1 и 0,2 мас. %.

С целью равномерного распределения добавок и получения однородной смеси исходных компонентов необходимые навески порошков смешивали в планетарной мельнице по мокрому способу. В качестве инертной среды смешения использовали изопропиловый спирт. Смесь перемешивали в течение 10 мин. со скоростью 350 оборотов в минуту. Для удаления среды смешения приготовленную суспензию высушивали при температуре 60 °С. Для обеспечения более полного контакта между частицами формовали образцы в виде дисков диаметром 30 мм и высотой 3 – 4 мм. Спекание проводили в токе азота при температурах 1850 и 1900°С с выдержкой при максимальной температуре в течение 6 часов.

Фазовый состав обожженных образцов оценивали с помощью рентгенофазового анализа. Основными фазами во всех образцах со спекающими добавками (рис. 2) являются: оксинитрид алюминия ( $\gamma$ -AlON, PDF 010-80-2171), нитрид алюминия (AlN, PDF 000-08-0262) и углерод (C, PDF 000-23-0064). Присутствие углерода объясняется особенностями обжига, проводимого в графитовых тиглях.

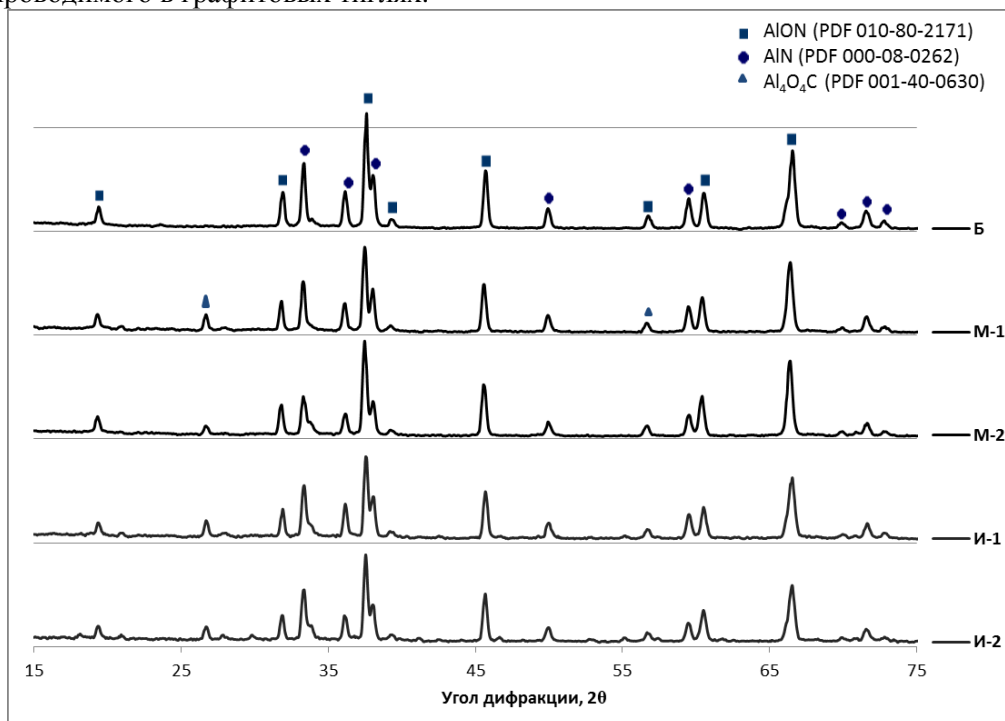


Рисунок 2 - Дифрактограммы образцов, обожженных при температуре 1850°С

Количество образующегося  $\gamma$ -AlON оценивали по интенсивности основных пиков. Установлено, что введение любых спекающих добавок, не зависимо от их химического состава, приводит к снижению количества образующегося  $\gamma$ -AlON. Данный эффект обусловлен образованием фазы оксикарида алюминия, на образование которого расходуется оксид алюминия. При этом повышение температуры обжига и количества вводимых добавок способствует увеличению количества оксинитрида алюминия.

#### Список литературы

1. McCauley J. W. and Corbin N. D., Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON). J. Am. Ceram. Soc., 62, 476–479. 1979.
2. Feng Chen, Fang Zhang\*, Jun Wang, Hailong Zhang, Run Tian, Zhao Zhang, Shiwei Wang. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with  $Y_2O_3/La_2O_3$  additives. Journal of Alloys and Compounds. 650. 753 – 757. 2015.



## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ СТЕКЛОФАЗЫ НА СПЕКАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Д.О. ТЮТЮНЬКОВА, Д.А. ПАШКОВ*

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет

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

Низкотемпературные материалы совместного спекания (LTCC – low temperature co-fired ceramic) появились как усовершенствование высокотемпературной корундовой керамики, путем введения в ее состав легкоплавких свинцовых стекол. Дальнейшее усовершенствование этих композиционных материалов ведется в направлении использования различных наполнителей (циркона, оксида кремния, титаната бария и пр.) [1]. Однако в различных работах зарубежных ученых используются стеклокомпоненты с различной дисперсностью, либо порошки со средним размером частиц 1-3 мкм, либо с размером около 10 мкм. Дисперсность стеклокомпонента оказывает существенное влияние на процесс жидкофазного спекания.

Целью данной работы является исследование влияние различных размеров частиц стеклофазы на спекание композиционных материалов с техническим глиноземом и сравнение свойств этих материалов.

Спекание – это процесс уплотнения и упрочнения пористых порошковых изделий под влиянием термической обработки, который сопровождается увеличением плотности и усадки, уменьшением пористости (вплоть до полного исчезновения), изменением механических и физико-химических характеристик [2]. При изготовлении изделий со стеклообразующими добавками необходимо учитывать количество образующегося расплава, его смачивающую способность, температуру образования расплава, скорость растворения твердой фазы, состав и строение расплава [3].

Для исследования были выбрано боросиликатное стекло из системы  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CBS), состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1. Массовое содержание компонентов в исследуемых стеклах.

Оксиды в составе стекла	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
Содержание в стекла CBS, мас. %	58,00	17,00	2,00	19,00	0,20	3,80

Варку стекла содержащего оксид кальция затрудняет большое количество карбонатов (основной сырьевой материал  $\text{CaCO}_3$ ), разлагающихся в диапазоне 850-1000 °С, которые вспениваются при значительном количестве расплава (более 10 %). Для декарбонизации необходим очень плавный нагрев от 800 до 1000 °С и изотермическая выдержка в 1 час. Дальнейший нагрев до температуры варки можно вести достаточно быстро 120-150 °С/час.

Измельчение синтезируемого стекла проводилось в планетарной мельнице с мелющими телами и футеровкой из  $\text{ZrO}_2$ . Определение размера частиц проводилось с помощью прибора Л.С. Соминского и Г.С. Ходакова (ПСХ-2).

В результате были получены стекла с различной дисперсностью материала:

1. Стекло с размером частиц 3 мкм;
2. Стекло с размером частиц 8,25 мкм.

Для составления композиции использованы технический глинозем (марки Nabalox с более 98 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Размер частиц корунда составил 2,4 мкм. Смешение компонентов композиции проводилось в мини-мельнице вибрационного типа с мелющими телами и футеровкой из  $\text{ZrO}_2$ . Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температуре 850 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин и выдержкой 30 минут. Образцы содержат от 50 до 60 % стекла с шагом в 5 %. Результат

зависимости относительной плотности спекания образцов от содержания стекла, а также от дисперсности стекла, при температуре обжига 850 °С представлены на рисунке 1.

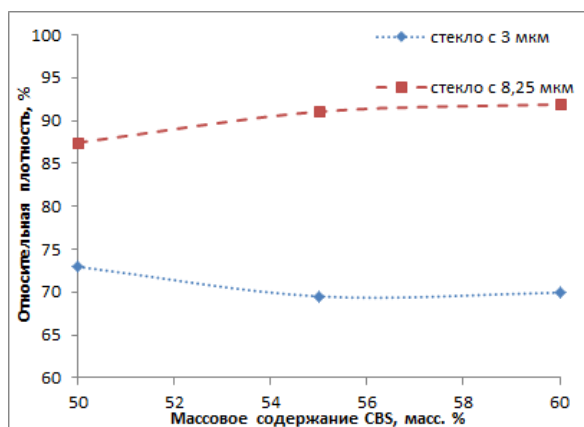


Рисунок 1- Зависимость относительной плотности от содержания стекла при температуре 850 °С

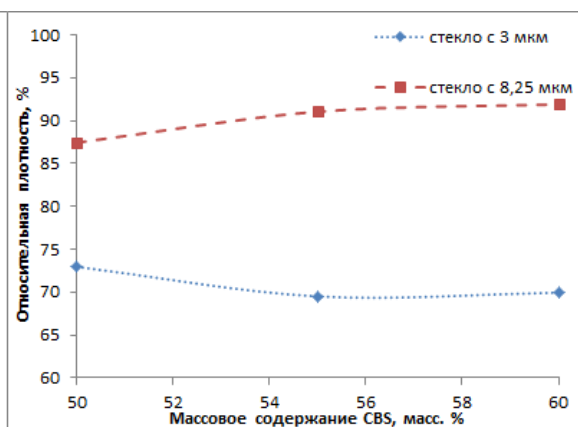


Рисунок 2- Зависимость усадки от содержания стекла при температуре

Полученные результаты свидетельствуют о лучшем спекании композиционных стеклокерамических материалов LTCC при большем размере частиц стеклофазы 8,25 мкм, по сравнению со стеклом 3 мкм, при размере частиц корунда 2,4 мкм. Эксперимент был проведен при содержании стеклофазы 50-60 мас.%, лучший результат относительной плотности составил около 90 % при огневой усадке 7,6 % для композиции содержащей 60 % стеклокомпонента с размером частиц 8,25 мкм. Относительная плотность композиций по сравнению с 3мкм порошком стекло/глинозем повысилась в среднем на 25 %.

Лучшее спекание материалов содержащих наименее дисперсный порошок стекла связан с жидкофазным механизмом спекания и вязкостью стекла в диапазоне спекания. Поры между частицами материала при использовании стеклокомпонента с размером частиц 8,25 мкм больше, чем при использовании стекла с размером частиц 3 мкм и их удаление происходит легче в процессе жидкофазного спекания.

#### Список литературы

1. Yong Jun Seo, Jin Hyun, and Yong Soo Cho. Influences of Particle Size of Alumina Filler in an LTCC System. J. Am. Ceram. Soc., 90[2] 649–652 (2007) // DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01438.x
2. Поляков А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов. - М.: Радио и связь, 1989.
3. Гузман И.Я. Химическая технология керамики// Учебное пособие. – М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003 – 496 с.

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА $ZrO_2$ -КЕРАМИКУ

А. В. ФЕЛОФЬЯНОВА, Н. Ю. ЧЕРКАСОВА, Р. И. КУЗЬМИН, Р. С. ВОРОБЬЕВ

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: aniytka1993@mail.ru

Диоксид циркониевая керамика обладает относительно высокой трещиностойкостью, высокой прочностью и низкой теплопроводностью, благодаря чему он используется в различных областях промышленности. Легирование оксидом иттрия позволяет стабилизировать тетрагональную модификацию диоксида циркония, но сопровождается сегрегацией легирующего элемента из объема зерна к границе в процессе спекания. Подобное явление приводит к сдерживанию роста зерен в процессе спекания и, с одной стороны, формированию мелкозернистой структуры, но в то же время, к сохранению в материале дефектов в виде пор и трещин, сформировавшихся на этапе прессования [1, 2]. Дефектность компактов зависит от характеристик пресс-порошка, которыми можно управлять, варьируя технологические добавки. В частности, интерес представляет использование высокомолекулярных полиэтиленгликолей (ПЭГ) [3, 4]. Целью данного исследования является оценка влияния ПЭГ различной молекулярной массы на получение высокоплотной высокопрочной диоксид циркониевой керамики.

В качестве исходного материала был использован диоксид циркония, стабилизированный 3 мол. % оксида иттрия ( $3Y-ZrO_2$ ), марки PSZ-5.5YS (Stanford Materials). Технология изготовления экспериментальных материалов включала в себя стадии диспергирования, гранулирования, прессования, спекания. Перед гранулированием в суспензию вводились органические добавки: ПЭГ 6000, ПЭГ 1500, ПЭГ 400. Обоснование применяемых режимов технологических переделов представлено в работе [5].

Микроструктурные исследования были проведены на растровом электронном микроскопе CarlZeiss EVO 50. Плотность спеченных экспериментальных образцов оценивали методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409-95. Прочностные испытания по схеме трёхточечного нагружения проводили по ГОСТ 24409-80 на универсальной испытательной установке Instron 3369.

С целью оценки влияния молекулярной массы связующего было подготовлено 4 серии пресс-порошков, из которых были получены экспериментальные образцы, характеристики которых представлены в таблице 1. Детальный анализ структуры показал, что в материалах 1-3 серии наблюдается наличие клиновидных и сферических пор, как показано на рисунке 1 а, б, в. В материале 4 серии присутствуют дефекты в виде тройных стыков гранул.

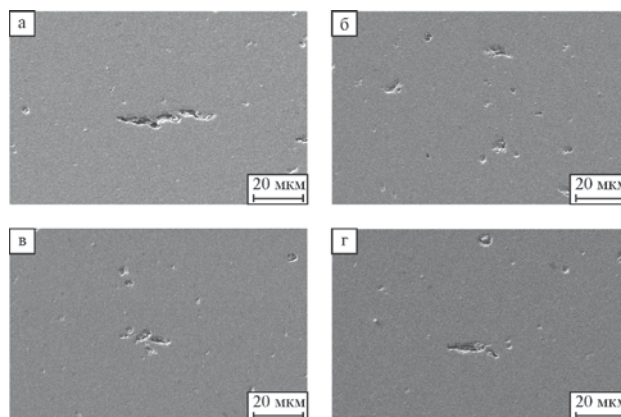


Рисунок 1 – Микроструктура образцов: а – 1 серия; б – 2 серия; в – 3 серия; г – 4 серия.

Зафиксировано, что молекулярная масса технологических добавок не оказала влияния на плотность компактов и спеченных образцов.

Прочностные испытания показали, что наибольшей прочностью обладает материал 2 серии, при подготовке которого использовали ПЭГ 6000 в количестве 2 масс. %. Материал 4 серии, в структуре которого зафиксировано наличие тройных стыков гранул, показал наиболее низкую прочность.

Таблица 1 – Характеристики экспериментальных серий

№	Технологическая добавка	Относительная плотность компактов, % от теор.	Относительная плотность спеченных образцов, % от теор.	Предел прочности на трехточечный изгиб, МПа
1	ПЭГ 1500 2 масс. %	$50 \pm 1$	$96 \pm 1$	$815 \pm 50$
2	ПЭГ 6000 2 масс. %	$50 \pm 1$	$95 \pm 1$	$905 \pm 50$
3	ПЭГ 6000 1 масс. % + ПЭГ 400 1масс. %	$50 \pm 1$	$95 \pm 1$	$875 \pm 50$
4	ПЭГ 1500 1 масс. % + ПЭГ 6000 1 масс. %	$50 \pm 1$	$95 \pm 1$	$530 \pm 50$

По результатам проведенных исследований установлено, что дефектность микроструктуры коррелирует с показателями прочности спеченного материала. Поры сферической формы оказывают меньшее влияние на снижение прочности, чем клиновидные трещины. Использование ПЭГ 6000 позволяет получить достаточно упругие гранулы для равномерного распределения в пресс-форме и, в то же время, достаточно хрупкие гранулы для полного разрушения в процессе прессования. Предположительно, гранулы пресс-порошков 4 серии обладают чрезмерной упругостью и давления прессования в 100 МПа оказалось недостаточно для их полного разрушения.

*Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г.).*

#### Список литературы

1. Веселов С. В. и др. структура и механические свойства керамических материалов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2016. – №. 4. – С. 207-217.
2. Goto T., Fu Z., Zhang L. Grain boundary segregation-induced phase transformation and grain growth in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  polycrystals // Key Engineering Materials. – 2014. – V. 616 – pp. 8-13.
3. Adolfsson E., Shen Z. Effects of granule density on strength and granule related defects in zirconia // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. - № 32. – pp. 2653-2659.
4. Baklouti S., Chartier T., Gault C., Baumard J. F. The effect of binders on the strength and young's modulus of dry pressed alumina // Journal of the European Ceramic Society. – 1997. - № 18. – pp. 323-328.
5. Белоусова Н. С., Веселов С. В., Черкасова Н. Ю., Кузьмин Р. И., Фелюфьянова А. В., Перепелкин М. Ю. Получение плотной оксидной керамики путем управления влажностью пресс-порошка // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: Сборник трудов Международной конференции. – Томск, 2016. – Т. 1. – С. 191-195.

## ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИД ГАЛЛИЯ

*Д.Н. ЧЕРЕПАНОВА, А.П. ИЛЬИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: cher.darya.n@ya.ru

Многие направления микроэлектроники основаны на уникальных свойствах нитрида галлия, в частности, с помощью светодиодов на его основе можно получить преобразование электрической энергии в световую с высоким КПД до 45 % [1]. В то же время, получение нитрида галлия является сложной технической проблемой, поэтому необходим поиск наиболее простых и эффективных способов получения последнего.

Нитрид галлия является полупроводником с шириной запрещенной зоны от 3,25 до 3,60 эВ [2]. В настоящее время известны следующие способы получения нитрида галлия. 1) нагревание  $Ga_{(м)}$  в токе  $NH_3$  при температуре 1200 °C; 2) разложение  $(NH_4)_3GaF_6$  ( $GaCl \cdot NH_3$ ) в токе  $NH_3$  при температуре 900 °C; 3) азотирование галлия. Трудность последнего способа заключается в том, что легкоплавкий галлий образует зеркало расплава, что вызывает сокращение реакционной поверхности и уменьшение скорости реакции. Во избежание этого используются разрыхлители ( $(NH_4)_2CO_3$  и др.), которые, разлагаясь, выделяют газы, перемешивающие  $Ga_{(ж)}$  и облегчающие тем самым доступ агента азота; 4) восстановление оксида галлия с азотированием:  $Ga_2O_3 + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2O$  (1100 -1200°C) [3].

Известен способ синтеза нитрида галлия сжиганием смеси порошкообразного оксида галлия с нанопорошком алюминия в атмосфере воздуха [4]. Оксид галлия сначала механически смешивают с нанопорошком алюминия, после чего инициируют горение свободнонасыпанной смеси порошков. Данная смесь сгорает в самоподдерживающемся режиме в воздухе с образованием целевого продукта – нитрида галлия. Затем проводят его выделение путем химической обработки в растворах серной или соляной кислот.

Данный синтез GaN основан на явлении химического связывания азота воздуха с образованием стабильных кристаллических фаз нитридов. Процесс горения идет в две стадии [5], на первой (низкотемпературной) происходит выгорание абсорбированного водорода, температура процесса составляет от 800 до 1200 °C. На второй стадии (высокотемпературной) идет образование нитридов при 2000 – 2400 °C.

Для приготовления смеси металлического галлия с нанопорошком алюминия, полученным в условиях электрического взрыва алюминиевого проводника в аргоне, смесь подогревали до 30-35 °C и перемешивали механически. В экспериментах использовали смесь со следующим массовым соотношением компонентов галлий - алюминий: 2:4, 3:3, 4:2, 5:1. Сжигание свободнонасыпанной смеси порошков. Процесс горения для образцов с массовым соотношением Ga – Al 2:4, 3:3 проходил в одну стадию, для образцов с массовым соотношением Ga – Al 4:2 – в две стадии, горение образца с массовым соотношением Ga – Al 5:1 протекало слабо, преимущественно точечно. РФА продуктов сгорания изучаемых смесей показал, что в условиях горения в воздухе нитрид галлия не образуется, то есть эксперименты, представленные в [4] не удалось воспроизвести. Возможно, что нитрид галлия образуется в качестве промежуточного продукта при горении в воздухе, но при высокой температуре в волне горения он разлагается (нестабилен термически).

Согласно термограмме при нагревании до 470 °C масса образца уменьшалась, при 500 °C наблюдалось увеличение веса с относительно высокой скоростью с последующим замедлением при 600 °C. После медленной стадии окисления (600 °C – 735 °C) наблюдалась вторая стадия окисления до 950 °C с меньшей скоростью. Таким образом, процесс окисления (горения) смеси 2:2 проходил в 2 стадии, как и для нанопорошка алюминия без добавок. Особенностью процесса является десорбция при начальном нагревании (3,3781 wt.%).

Таким образом, воспроизвести синтез нитрида галлия согласно патенту [4] не представилось возможным. Процесс окисления смеси нанопорошка алюминия в смесях с оксидом галлия (III) проходил в 2 стадии аналогично окислению нанопорошка алюминия согласно РФА, но кристаллическая фаза нитрида галлия не стабилизировалась.

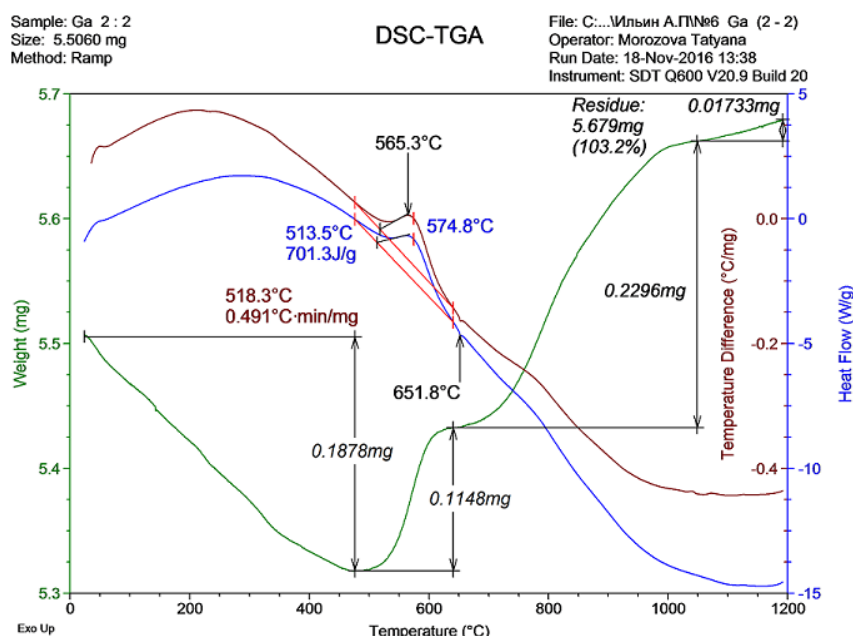


Рисунок 1 - Термограмма смеси нанопорошка алюминия с оксидом галлия (III): масса навески 5,5060 мг, скорость нагрева 10 С/мин, атмосфера – воздух, соотношения порошков в смеси 2:2 (мол.)

На данный момент времени подавляющее большинство методов синтеза нитрида галлия основано на реакции взаимодействия аммиака с галлийсодержащим компонентом, но применение таких методов в широких масштабах может быть затруднено их большой энергоемкостью и длительностью процесса. Перспективным методом синтеза может являться высокотемпературное горение смеси порошкообразного оксида галлия с нанопорошком алюминия в атмосфере воздуха. Основными преимуществами данного метода являются низкие энергозатраты и короткое время синтеза.

#### Список литературы

1. Туркин А.Н. Полупроводниковые светодиоды: история, факты, перспективы //Полупроводниковая светотехника. – 2011. – Т. 1. – № 5. – С. 28–33.
2. Wang Y. Fabrication and Characterization of Gallium Nitride Based Diodes. PhD dissertation. Auburn University, Auburn, 2011.
3. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев.: Наукова думка, 1969. – 380 с.
4. Пат. 2319667 РФ. МПК51 С01G 15/00. Способ получения ультрадисперсного порошка нитрида галлия / А.А. Громов. Заявлено 26.06.2006; Оpubл. 20.03.2008, Бюл. № 8. – 4 с.
5. Ильин А. П., Роот Л. О. Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха //Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – №. 3.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

*Н. Ю. ЧЕРКАСОВА, Р. И. КУЗЬМИН, Н.А. НЕУПОКОЕВ, Я. Г. КАЛУГИНА*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Алюмоциркониевая керамика отличается сочетанием высоких показателей прочности и твердости в сравнение с другими керамическими материалами. Также следует отметить, что диоксид циркония обладает повышенной трещиностойкостью. Однако его применение в композиционном материале позволяет поднять значения трещиностойкости лишь до определенного уровня. На основании литературных данных [1-3] известно, что целесообразным является получение сложноупрочненной керамики, в состав которой входят дополнительные соединения с высоким соотношением сторон. К таким соединениям относят усы, волокна, пластины, в частности,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Гексаалюминат стронция обладает уникальной пластинчатой слоистой структурой, состоящей из чередующихся слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -шпинельного блока и зеркальных плоскостей симметрии, в которых расположены большие катионы Sr [4]. При распространении в материале трещины ее путь отклоняется при столкновении с зернами гексаалюминатов, обладающих слабой границей раздела с матричным материалом.

В данной работе проведена оценка эффективности применения 3 вес.% пластин  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  для повышения показателей трещиностойкости в композиционных материалах на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 20 и 50 вес. % содержания  $\text{ZrO}_2$ . При этом в качестве материала сравнения были подготовлены серии образцов, не содержащие гексаалюминат стронция.

В качестве исходных компонентов были использованы высокочистые порошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (марки СТ3000, Almatis, чистота  $\geq 99,7\%$ ),  $3\text{Y-ZrO}_2$  (марки Stanford Material Corporation, чистота  $\geq 99,8\%$ ), субмикронный SrO. Экспериментальные образцы были подготовлены по технологии изостатического формования гранулированного порошка с последующим свободным спеканием. Оксид стронция вводили на этапе подготовки суспензии. В работах [5-7] подробно представлены технологические этапы получения материала.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на  $\theta$ - $\theta$  дифрактометре ARLX'TRA с применением медной рентгеновской трубки в качестве источника рентгеновского излучения (напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе CarlZeiss EVO 50. Прочностные испытания по схеме нагружения трехточечным изгибом проводили в соответствии с ГОСТ 24409-80. Критический коэффициент интенсивности напряжений, характеризующий трещиностойкость, определяли методом нагружения четырех точечным изгибом балки с заранее нанесенным концентратором напряжений в соответствии с ISO 15732:2003.

В результате рентгенофазового анализа было определено, что в материалах без стронциевой добавки, присутствуют рефлексы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $t\text{-ZrO}_2$ . В материалах, в исходную суспензию которого был введен оксид стронция, помимо  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $t\text{-ZrO}_2$ , зафиксированы рефлексы  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ .

На рисунке 1 представлена структура материала с превалирующим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (темные зерна), 20 вес. %  $\text{ZrO}_2$  (светлые зерна) и пластинами  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (вытянутые зерна). В среднем длина пластин гексаалюмината стронция составляет 2 мкм, толщина порядка 0,3 мкм.



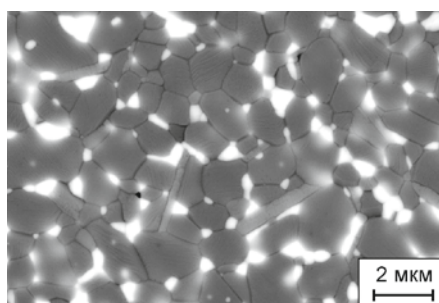


Рисунок 1 – Микроструктура керамики, содержащей  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

Механические испытания показали, что наличие в материале  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  приводит к снижению прочности в среднем на 15 % (таблица 1). С другой стороны, наблюдается увеличение показателя критического коэффициента интенсивности напряжений на 30 %.

Таблица 1 – Механические характеристики экспериментальных материалов

№	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , вес. %	Исходная добавка	Содержание $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , вес. %	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	$K_{\text{IC}}$ , МПа*м <sup>1/2</sup>
1	80-20	-	-	700±40	4,2±0,3
2		SrO	3	620±45	5,4±0,2
3	50-50	-	-	950±50	6,6±0,3
4		SrO	3	780±50	8,7±0,4

Поведенные исследования показали, что гексаалюминат стронция является эффективной добавкой, позволяющей значительно повысить показатели трещиностойкости, что, по литературным данным, связано с реализацией механизма отклонения трещины. Снижение прочности объясняется низкой адгезией пластин с зернами матричного материала.

#### Список литературы

1. Melk L. et al. Nanoindentation and fracture toughness of nanostructured zirconia/multi-walled carbon nanotube composites //Ceramics International. – 2015. – Т. 41. – №. 2. – С. 2453-2461.
2. Wachtman J. B., Cannon W. R., Matthewson M. J. Mechanical properties of ceramics. – USA: Wiley. – 2009. – 479 p.
3. Chen P. L., Chen I. W. In-Situ Alumina/Aluminate Platelet Composites //Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Т. 75. – №. 9. – С. 2610-2612.
4. Бухтиярова М. В. и др. Фазовый состав и текстура Sr (La) Mn-Гексаалюминатов //Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – №. 6. – С. 858-863.
5. Veselov S.V., Cherkasova N.Y., Timarevskiy R.S. The influence of zirconia powder dispersion technique on microstructure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ceramic // Applied Mechanics and Materials, 2014, vol. 682, pp. 109-112.
6. Belousova N., Veselov S., Anufrienko D., Goryainova O. Evaluating the effectiveness axial and isostatic pressing methods of ceramic granular powder. – Applied Mechanics and Materials. - Vol. 698. – 2015. – P. 472-477.
7. Веселов С. В. и др. структура и механические свойства керамических материалов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  //Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2016. – №. 4. – С. 207-217.

Научное издание

# **СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ**

Сборник трудов  
международной конференции  
с элементами научной школы для молодежи

Компьютерная верстка *И.Э.Васильева*

**Зарегистрировано в Издательстве ТПУ  
Размещено на корпоративном портале ТПУ**

Подписано к печати 20.10.2017. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 40,25. Уч.-изд. л. 36,40.

Заказ 273-17.

---

**ИЗДАТЕЛЬСТВО**

**Томский политехнический университет**