МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

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

25–28 апреля 2023 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 1. Physics

Abstracts
XX International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 25–28, 2023

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Национальный исследовательский Томский государственный университет

FIRMITAS · UTILITAS · VENUSTAS
ТГАСУ

ТУСУР | TUSUR UNIVERSITY
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ТОМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Томск 2023

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 25–28 апреля 2023 г.) : в 7 томах. Том 1. Физика / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 442 с.

П27

ISBN 978-5-4387-1137-7 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1136-0

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

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

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0

Редакционная коллегия

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

ISBN 978-5-4387-1137-7 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1136-0

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023

Tomsk International Science Program (TISP)
«Molecular engineering»





The program is related to biological systems engineering. With the application of the concepts and methods of biology (and, secondly, physics, chemistry, mathematics and computer science) to solve actual problems related to the sciences of living organisms or their applications, using analytical and synthetic methodologies of engineering. Biological engineering mainly uses the rapidly developing field of molecular biology and chemoinformatics to study and develop the applications of living organisms.

Studying under this educational program is carried out in the form of full-time studying, including online studying and distance learning technologies. The program is based on problem-based learning (PBL) approach, which is more effective than traditional way of education. Students will actively acquire knowledge and skills needed for your career prospects, your future. With PBL, students are solving complex, interdisciplinary and real-life academic problems.

Full-time form of education

Duration of study - 4 years

Areas of professional activity: healthcare, food industry, chemical, chemical-technological production, cross-cutting professional activities in industry

Study language - English

Tuition fees: 289,510 rubles a year

Admission exams: 2 exams, of which mathematics (mandatory) and a choice of chemistry, physics or computer science. Taking exams online from January to August 2022

Program Application Deadlines: January 10 - August 20, 2022. Application Link https://admissions.tsu.ru/

Objective of the program: Training of a specialist in the field of molecular engineering, capable of conducting applied research focused on development for a specific task of the enterprise. The program is aimed at training specialists with good mathematical, chemical, biological and IT fundamental background.

Basic disciplines: chemistry, biology, bioinformatics, biochemistry, mathematics, computer science and basic programming, metabolomics, organic synthesis, biomaterials science, applied medical biotechnology, large workshop on medical biotechnology.

The objects of professional activity of graduates are: microorganisms, cellular structures of animals and plants, viruses, enzymes, biologically active chemicals; devices and equipment for studying the properties of used microorganisms, cellular structures and substances obtained with their help in laboratory and industrial conditions; plants and equipment for biotechnological processes; means of quality control of raw materials, semi-finished products and finished products. The field of activity of graduates extends from the creation of artificial organs using technical means or the search for ways to grow organs and tissues using regenerative medicine methods to compensate for reduced or lost physiological functions (biomedical engineering) and to the development of genetically modified organisms, for example, agricultural plants and animals (genetic engineering), as well as molecular design of compounds with desired properties (chemoinformatics, protein engineering, engineering enzymology).

Places for internships for students and subsequent employment of graduates:

Pharmaceutical companies, biotechnology companies, Research Medical Centers, scientific laboratories. Graduates of the undergraduate program can continue their studies at the master's program at TSU or other universities. From the 4th year there is a selection for the double degree program (TSU-France, ParisTech University) «Translational chemical and biomedical technologies» of the master's level.

tisp.tsu.ru/apply/

tisp_tsu

tisp.tsu

tsuTISP

Национальный исследовательский
Томский государственный университет

Химический факультет

SM&T
САЕ Институт «Умные материалы и технологии»

АВТОНОМНАЯ МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА «ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИОМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Направление подготовки	Химия
Факультет	Химический факультет
Форма обучения	Смешанный формат обучения
Продолжительность программы	2 года
Язык обучения	Русский
Бюджетные места	20

Условия приёма

Приём на первый курс магистратуры проводится на конкурсной основе по заявлениям лиц, имеющих высшее образование. Победители и призеры олимпиад «Магистр ТГУ», «Химия биотехнологий», «Я - профессионал» имеют возможность получить максимальный балл за вступительный экзамен.

Вступительные испытания: экзамен по химии, собеседование.

Магистерская программа включает возможность обучения по программе двойного диплома совместно с университетом Chimie ParisTech (Франция). За период обучения по одной программе магистратуры можно получить дипломы двух Университетов, углублено освоить курсы химической технологии и инженерии материалов.

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОГРАММЫ

- Обучение на базе научных центров ТГУ и Томского НИЦМ, университетов Гейдельберга и Мюнстера (Германия)
- Ведущие зарубежные и российские специалисты
- Индивидуальная образовательная траектория
- Более 30% учебных дисциплин составляют курсы по выбору
- Виртуальные лаборатории Labster (Технический университет Дании)
- Востребованность специалистов по трансляционным химическим и биомедицинским технологиям

КЛЮЧЕВЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ ПРОГРАММЫ

- **Основы общей иммунологии**
- **Введение в медицинскую биологическую химию**
- **Молекулярные методы в биомедицинских исследованиях**
- **Основы клеточной биологии и диагностики клеточных систем**
- **Химические технологии в медицине**
- **Основы биоинформатики**
- **Биоматериаловедение**
- **Прикладная биоинформатика**
- **Физико-химические методы анализа органических соединений и фармацевтических субстанций**
- **Молекулярная онкология**

ВЕДУЩИЕ ПРЕПОДАВАТЕЛИ



Курзина Ирина Александровна
Руководитель магистерской программы;
д.ф-м.н., доцент, заведующая базовой кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.



Кжышковска Юлия Георгиевна
Соруководитель магистерской программы;
д.б.н., профессор, зав. лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.
Университет Гейдельберга, Медицинский факультет, Заведующая Отделом Врожденного Иммунитета и Иммунологической Толерантности Института Трансфузионной Медицины и Иммунологии, Маннгейм, Германия.



Рябов Вячеслав Валерьевич
д.м.н., заместитель директора по научной и лечебной работе НИИ кардиологии Томского НИМЦ, и. о. руководителя отделения неотложной кардиологии, профессор кафедры кардиологии ФПК и ППС СибГМУ, в. н. с. лаборатории трансляционной и клеточной биомедицины НИ ТГУ.



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



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

Магистратура «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» – ЭТО:

- междисциплинарные знания на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины
- компетенции по проведению доклинических и клинических испытаний, разработка технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта
- стажировки в ведущих мировых университетах
- диплом международного уровня
- работа с новыми технологиями
- освоение полного цикла получения продукта: синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

КОНТАКТЫ

Менеджер программы: **Шаповалова Елена, +7 (953) 928 15 49, egshapovalova@yandex.ru**
Заявки оставляйте на сайте: **chembiomed.ru или через telegram-бота @smti_tsu_bot**

chembiomed.ru **chembiomed**





Westfälische Wilhelms-Universität Münster · Universität Heidelberg · Universiteit Leiden · Chimie ParisTech · Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук · ИФАР · АЛФАРМ · ООО «АЛФАРМ» (г. Москва)

Solagift · Фармконтракт группа компаний · ОРГАНИКА · ЛПиКМ · Лаборатория трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины · Лаборатория физико-химических методов анализа · BIOCAD Biopharmaceutical Company

Инженер-технолог

Инженер-разработчик

Инженер-исследователь



СОРБЕНТЫ • ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА • НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ • НОВЫЕ ТИПЫ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНЫЙ КУРС • ВИРТУАЛЬНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Дополнительная профессиональная образовательная программа профессиональной переподготовки по теме

«МЕТОДЫ РАЗРАБОТКИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА»

- Основана на компетентностном подходе
- Использует вариативно-модульный принцип построения образовательного процесса
- Выбор модуля обеспечивает формирование требуемых профессиональных компетенций
- Содержание программы разработано в соответствии с потребностями предприятий-производителей катализаторов и сорбентов.

Руководитель программы:
Курзина Ирина Александровна
Kurzina99@mail.ru
Томский государственный университет
САЕ Институт «Умные материалы и технологии»
г. Томск, пр. Ленина, 36

National Research Tomsk State University

SM&T САЕ Институт «Умные материалы и технологии»

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ
Группа РОСНАНО

г. Томск

СОДЕРЖАНИЕ

СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr–1Nb С Cr/Mo ПОКРЫТИЕМ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ В ПОТОКЕ ВОДЯНОГО ПАРА
А.В. Абдульменова 15

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОДВЕРНУТОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ ТИТАНОМ
Е.В. Абдульменова 18

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ СО ВРЕМЕНЕМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
Е.Б. Акимова, Е.А. Казанцева, Е.Г. Комарова 21

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВЫСОКОДЕФЕКТНУЮ МИКРОСТРУКТУРУ РЕАКТОРНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ
С.А. Аккузин, А.В. Ким 24

МАКЕТ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННИЕ СТЕНКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
К.А. Алкенова, С.Е. Ручкин, Д.А. Ашихмин 27

ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА ГАЛЛИЯ
Д.А. Алмаев 30

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ИСТОЧНИКА ПОЗИТРОНОВ CU-64 ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Е.Д. Анжигатова, А. Кругляков 33

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА-НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА $V_{75}TI_{10}ZR_{7,5}CR_{7,5}$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ДУГОВОГО ПЛАВЛЕНИЯ В СРЕДЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ
Е.Д. Анжигатова, И. Саквин 36

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СМАЧИВАЕМОСТЬ МОНОЛИТНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА
С.Г. Аникеев, С. Пахолкина 39

ОПТИМИЗАЦИЯ АТОМНОПОДОБНОГО БАЗИСА И ОШИБКА СУПЕРПОЗИЦИИ БАЗИСНОГО НАБОРА: ВЛИЯНИЕ НА МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА
Е.В. Аникина, М.В. Каплун 42

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ
В. Анорин, М. Козадаева 45

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПУЛЬСАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЛАМЕН В НЕРЕГУЛЯРНЫХ ЗЕРНИСТЫХ СРЕДАХ
Д.С. Астахов 48

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО КОЛЛЕКТОРА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ МОЩНОСТИ ДОЗЫ ВТОРИЧНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕНЕРАТОРА СИНУС-350
К.В. Афанасьев, А.Н. Синяков 51

РАСЧЁТ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ ВАКУУМНОГО СТЕНДА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННИЕ СТЕНКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
Д.А. Ашихмин 54

ВОЗБУЖДЕНИЕ ГИГАНТСКОГО ДИПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ИЗЛУЧЕНИЕМ (110) КАНАЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ SI
Н.А. Ашурко, О.В. Богданов 57

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГИСТРИРУЕМОГО ЭХО-СИГНАЛА УЛЬТРАЗВУКОВОГО НЕРАЗРУЩАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ С ПОМОЩЬЮ ФУРЬЕ И ВЕЙВЛЕТ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ И ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА
И.Д. Балданова 60

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРИУМА С ЖЕРТВЕННЫМ МАТЕРИАЛОМ ЛОВУШКИ РАСПЛАВА СО СВИНЦОВЫМ СЛОЕМ В УСЛОВИЯХ ТЯЖЕЛОЙ АВАРИИ
М.К. Бекмулдин, А.А. Туркач 63

ПОИСК ТЕХНОЛОГИЙ ПО СОЗДАНИЮ СПИРАЛЬНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВИНТОВЫМ ВОЛНОВЫМ ФРОНТОМ ОТ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА
Н.С. Бердников, А.А. Григорьева 66

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК 2,45 ГГЦ ЭЦР-ИСТОЧНИКА ИОНОВ
К.И. Берестов, С.Л. Богомолов, К.И. Кузменков 69

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ ПОКАЗАНИЙ ЛЮМИНОМЕТРОВ HFET И BCM1FPCVD ОТНОСИТЕЛЬНО ЛЮМИНОМЕТРА HFOC В ЭКСПЕРИМЕНТЕ CMS
Н.Р. Бикметов 72

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СИНХРОНИЗАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЬНЫХ И РЕГИСТРИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ТРАССЫ
И.М. Бирюков 75

СТРУКТУРА И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАРЕЮЩЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Ti–50.9 АТ. % Ni
С.М. Биттер, К.А. Жеронкина 78

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-ВОДОРОД: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
И.В. Богданов 81

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВСПЛЫТИЯ ОДИНОЧНОГО ПУЗЫРЬКА И ГРУППЫ ПУЗЫРЬКОВ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ РЕЖИМЕ
С. Богданов 84

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИМПЛАНТОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Т.П. Бокиев, А.В. Ветрова, Э.С. Джелилов 87

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА
К.А. Бурлаков, Р.Р. Эльман 90

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИСЛЛЕДОВАНИЯ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ ГЛИН КАОЛИНИТ, БЕНТОНИТ, ВЕРМИКУЛИТ
Цайлунь Ван, Д.Д. Шукшина, С.А. Огородников 93

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА НА ПРИМЕРЕ C_2H_4
Ван Шипэн 96

ЧИСЛЕННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОЯТ ВВЭР-1200: МОДЕЛИРОВАНИЕ В MCNP6.2, WIMS-D5B, SOURCES-4C
Д.Г. Веретенников 99

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МИКРОПРОВОЛКИ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА
А.В. Ветрова, М.А. Ковалёва, Д.Н. Тупицина 102

КАЛИБРОВКА НАПЯРЯЖЕНИЯ УСКОРЯЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ЦИКЛОТРОНА ДЦ-280
П.И. Виноградов, К.А. Верламов, А. Исатов 105

РАЗРАБОТКА ШИХТЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ TINI, TI, NI ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО СПЕКАНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ
М.Н. Волочаев, С.Г. Аникеев, С. Пахолкина 108

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕРОВ МАГНЕТРОНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТЕХИОМЕТРИЮ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ
Е.Д. Воронина 111

ПОИСК РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ИТТРИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
Е.Д. Воронина 114

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА СВЯЗЬ ВОДОРОД-МЕТАЛЛ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ Zr-H И Cr-H
Д.Б. Врублевский, Д.В. Терентьева 117

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗУМУЩЕНИЙ: АСИММЕТРИЧНЫЙ ВОЛЧОК
Вэн Линь 120

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ АТМОСФЕРЫ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА ОТ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ, КОНТРОЛИРУЕМОГО ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ
А.В. Гавриленко, М.Е. Конищев 123

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА
М.Р. Галстенкова, Ю.Р. Мухортова 126

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА HMS (M=32,33,34) В РАЙОНЕ ПЕРВОЙ ДЕКАДЫ: ПОЛОЖЕНИЯ ЛИНИЙ, ИНТЕНСИВНОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОУШИРЕНИЯ
Е.В. Гаппель, Т.Е. Ерсин 129

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ БИПОЛЯРНОГО ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ Ti-AL-Ta-N
Ю.А. Гаранин, Е.Д. Кузьминов 132

ВЛИЯНИЕ КОНТАКТНОЙ ТОЧЕЧНОЙ СВАРКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОВОЛОКИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА
А.С. Гарин, А.А. Шишелова, М.А. Ковалева 135

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПУЧКА НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ УСКОРИТЕЛЯ Р-7М
М.В. Гладких, Н.В. Смольников, А.Е. Овсенёв 138

МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В α-TI
Н.Д. Горев, А.В. Бакулин 141

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВДОЛЬ СТЕНКИ ПЛОСКОГО КАНАЛА ПРИ ДВИЖЕНИИ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ГАЗА
А.С. Груздев, С.А. Тыртышный 144

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ТИПА XY_4 (Td)
Ц. Гун 147

НАВОДОРОЖИВАНИЕ КОНТАКТНО-СТЫКОВЫХ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ЗАЩИТНЫМ ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ
К.С. Гусев, Н. Курдюмов 150

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СТАРЕНИЯ НА РАЗВИТИЕ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В [001]-МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$
М.С. Дмитриенко, М.В. Жердева 153

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ-ПИГМЕНТОВ ZnO, SiO_2, Zn_2SiO_4
А.Н. Дудин, В.Ю. Юрина 156

ПРОГРАММА УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО ГРАФИТОВОГО РЕАКТОРА
О.М. Жанболатов, А.С. Сураев 159

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Ni_{44}Fe_{19}GA_{27}Co_{10}$
М.В. Жердева 162

РАЗРАБОТКА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА
Ж.Г. Забанов, Е.Б. Кашкаров, Н.С. Пушилина 165

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ ПЛАНАРНОГО МАГНЕТРОНА
Д.Д. Зайцев 168

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ ZR СПЛАВА В СРЕДЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ «CR – ZR СПЛАВ»
К.А. Зиньковский 171

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ
Н.Н. Золоторёв 174

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА
П.В. Исхакова 177

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННО-КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ УЗ/МДО КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ СКРЕТЧ ТЕСТИРОВАНИЯ
Е.А. Казанцева, Е.Г. Комарова, П.В. Уваркин 180

ПОГРЕШНОСТЬ РАСЧЕТОВ DFT ДЛЯ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХ РАЗНЫХ СУПЕРКОМПЬЮТЕРОВ
М.В. Каплун, Е.В. Аникина 183

РАСЧЕТЫ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В-ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
С.О. Каспарян, А.В. Бакулин 186

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ
А.В. Ким, С.А. Аккузин 189

ИЗНОС ИНСТРУМЕНТА ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА ПРИ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКЕ АДДИТИВНО ПОЛУЧЕННОГО КОМПОЗИТА CU-FE
Е.О. Княжев, А.О. Панфилов 192

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ТОНКОЙ НИКЕЛИД ТИТАНОВОЙ ПРОВОЛОКИ НА ЕЁ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
М.А. Ковалёва, Г.А. Байгонакова, А.В. Ветрова 195

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЕНИЯ ТРАДИЦИОННЫХ ЗАРЯДОВ В УСЛОВИЯХ СОПЛОВОЙ БОМБЫ
А.Д. Кодякова 198

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ Ti-42Nb СПЛАВА МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ
М. Козадаева, И. Ю. Грубова 201

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА TI-6A1-4V, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ
М.А. Кругляков 204

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОСТЕННОГО ИЗДЕЛИЯ ИЗ СТАЛИ ER70S-6, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ ПЕЧАТИ
А.Е. Кузнецова 207

НЕКОГЕРЕНТНОЕ ФОТОРОЖДЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНО-ЗАРЯЖЕННОГО ПИ-МЕЗОНА НА ВЭПП-3
А.С. Кузьменко, М.Я. Кузин, Б.И. Василишин 210

СЛУЧАЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ: $H_2C = CD_2$, СОСТОЯНИЯ ($v_2 = 1$, A1) / ($v_7 = 2$, A1)
Д.А. Кузьминов, П.А. Глушков 213

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ И НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ TI-AL-TA-N, ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ
Е.Д. Кузьминов, Ю.А. Гаранин 216

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ
А.Е. Кульчманов, Е.В. Форат 219

IN-SITU ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ MIL-101
Н. Курдюмов, Р.Р. Эльман 222

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$
И.Д. Курлевская, А.Б. Тохметова 225

АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ РАЗЛИЧНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА МИКРОТРОНА ТПУ
М.А. Лаппо 228

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА
В.А. Лариков, Г.А. Байгонакова, В.С. Турская 231

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО СОСУДИСТОГО ТРАНСПЛАНТАТА ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ TISIN ПОКРЫТИЙ
А.А. Лаушкина, Д.В. Сиделёв 234

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА Z-ТИПА
В.В. Лемешов, Р.Д. Капитанов 237

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР MIL-101
Е.С. Леонова, Н. Курдюмов. Р.Р. Эльман 240

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СВЕТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ
Цзысюань Ли 243

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ТРЕХСЛОЙНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО МАТЕРИАЛА
Ю.В. Ли 246

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ОБРАБОТОК НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ КРУЧЕНИЕМ
В.В. Лобань, Ф.А. Дьяченко 249

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ИЗДЕЛИЙ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ14, ПОЛУЧЕННЫХ ПРОКАТКОЙ И МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
Т.А. Лобова 252

БИОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА
Н.А. Лугинин, В.В. Чебодаева, А.Е. Резванова 255

АНАЛИЗ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ
Д.А. Лушников 258

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ C_{60} В ГАЗЕ
Д.В. Мамонтов, А.С. Челнокова, О.Д. Носырев 261

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛАМИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ $NB/TI_3AL(SI)C_2$-TIC, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
Ю.Р. Мингазова, Е.Б. Кашкаров, Д.Г. Кроткевич, А.В. Абдульменова 264

МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ: ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
А.И. Мусин 267

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ
А.В. Николаева 270

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТОК НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА КАНТОРА
А.С. Нифонтов, М.Ю. Панченко, Е.А. Загибалова 273

ТЕПЛОВАЯ МАШИНА НА ВРАЩАЮЩИХСЯ ФУЛЛЕРЕНАХ
О.Д. Носырев, Р.А. Ибрагимов, Д.В. Мамонтов 276

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМ СПЛАВОМ NB-NI-TI-ZR-CO: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
С.О. Огнев, Л.А. Святкин 279

АДСОРБЦИЯ АТОМА КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ (001) И (110) СОЕДИНЕНИЙ TiN, TaN, AlN: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
С.О. Огнев 282

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА БАЛЛИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
М.П. Орлова 285

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА ПРИ ПЛАНЕТАРНОМ ВРАЩЕНИИ ПОДЛОЖКИ
Э.Э. Оруджов 288

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА АЗОТА НА СВОЙСТВА CRALN ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ С ПЛАЗМЕННЫМ АССИСТИРОВАНИЕМ
Е. С. Осипова, Д.В. Сиделёв 291

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В ЗОНЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ОЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ И АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ РАЗЛИЧНОМ ЧИСЛЕ ПРОХОДОВ В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ
А.О. Панфилов, Е.О. Княжев 294

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ CU/AL С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ
А.О. Панфилов 297

СТРУКТУРА ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TINI

С.А. Пахолкина, С.Г. Аникеев, О. Мамазакиров 300

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЖИДКОСТИ ЭЖЕКЦИОННОЙ ФОРСУНКОЙ
К.Г. Перфильева, Н.Н. Золоторёв 303

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ TiC ДЛЯ СТЕРЖНЕЙ УПРАВЛЕНИЯ НЕЙТРОНАМИ ИЗ HfHx
А.В. Пирожков 306

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИСПАРИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПУЧКОВ ИОНОВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ
Д.С. Подойников 309

ЛЮМИНОФОРНЫЙ ЭКРАН ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА МИКРОТРОНЕ ТПУ: ПРОЕКТИРОВАНИЕ
Д.А. Поломошнова 312

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СВОЙСТВА «ЗАКРУЧЕННОСТИ» ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В РАДИОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ
Д.Е. Понамарев 315

ФОРМИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН DLC ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ
Е.А. Просецкая, А.А. Рунц, Ю.Н. Юрьев 318

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЫ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ УСКОРЯЮЩИХ СИСТЕМ ЦИКЛОТРОНА ДЦ-280
А.А. Протасов, П.И. Виноградов, И.Г. Пищальников 321

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТНЫХ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ
А. Прядко, Л.Е. Шлапакова, Р.В. Чернозём 324

ЗАЩИТНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ Cr/Al_2O_3 ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ
С.Е. Ручкин 327

РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИЧЕСКОГО ПУСКА РЕАКТОРА ИВГ.1М
Р.Р. Сабитова, И.В. Прозорова, Е.Б. Нуржанов 330

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Nb_3Sn МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
А.И. Савельев 333

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ГЕОМЕТРИИ ТЕПЛООБМЕННИКА В МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ СИСТЕМЕ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА
А.К. Саядян, Р.Р. Эльман 336

IN SITU ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
А.К. Саядян, Р.Р. Эльман 339

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПОЛОСЫ V_2+V_3 МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛХЛОРИДА CH3CL: ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АБСОЛЮТНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ
С.С. Сидько 342

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ПРИМЕСЬЮ ТИТАНА В ГИДРИДЕ МАГНИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
Лян Синьюй 345

О ДЕТОНАЦИИ В ЗОНЕ ГОРЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
А.А. Старосельцева 348

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РЕАКТОРА ИГР ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
А.С. Сураев, О.М. Жанболатов 351

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА Ag_2-Pb НА ПОВЕРХНОСТЯХ (111) И (423) СЕРЕБРА
Д.В. Терентьева 354

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ВОЛЬФРАМОМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТА НИКЕЛИДА ТИТАНА
В.С. Турская, Е.А. Кушнарев, В.Л. Лариков 357

ЦИКЛИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В СОСТАРЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ Ni50,7Ti49,3 С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
И.Д. Фаткуллин, А.С. Ефтифеева 360

ИЗМЕРЕНИЕ ПОТОКА ПРОТОНОВ НА ЦИКЛОТРОНЕ U-120M
Д.С. Флусова 363

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕТЕКТОРА ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ TIMEPIX В СРЕДЕ ALLPIX SQUARED (AP^2)
Д.С. Флусова, Д.К. Чумаков, А.С. Гоголев 366

МОДЕЛЬ ПОЭТАПНОЙ ПРОЦЕДУРЫ ПОСТРОЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ДАВЛЕНИЕ-СОСТАВ МАТЕРИАЛА НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА НА АППАРАТЕ ТИПА СИВЕРТСА
Д.Е. Халеев 369

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА НА ПРИМЕРЕ GeH_4
Хань Тай 372

ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СКОРОСТИ НАГРЕВА НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА ИЗ ПАЛЛАДИЯ
Ху Юйфань 375

ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ ПО ЦВЕТУ (Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ ПЕРОВСКИТНЫЙ ЛЮМИНОФОР ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК
М.Ш. Цай 378

ВЛИЯНИЕ ИОННО- И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ОБРАБОТОК НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА TiNi ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ ИЗГИБОМ
Д.В. Чепелев1, Ф.А. Дьяченко 381

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕДНОГО СПЛАВА БрОФ6,5-0,15 ПРИ МНОГОПРОХОДНОЙ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКЕ
А.М. Черемнов, Е.О. Княжев, Н.В. Семенчук 384

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» МИКРОВОЛНОВЫМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ
П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем 387

МЕХАНИЗМЫ МИГРАЦИИ КИСЛОРОДА В СИЛИЦИДЕ ТИТАНА Ti_5Si_3
Л.С. Чумакова1, А.В. Бакулин, Б.М. Елфимов 390

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ФИЛЬТР ЧАСТИЦ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ТРЕКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ
Д.К. Чумаков 393

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДЬЮ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ AlN
Д.С. Шихов 396

БИОСОВМЕСТИМОЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ПОДЛОЖКЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА
А.А. Шишелова, К.М. Дубовиков, В.А. Лариков 399

ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ НИОБИЕМ МОДУЛИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
Д.А. Шпанов, В.И. Шин, С.А. Воробьёв 402

ВЛИЯНИЯ ИОННО- И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И УРОВЕНЬ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ TINI
С.И. Южакова, М.Г. Остапенко 405

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА ИЗ ПАЛЛАДИЯ
Ян Вэньсинь 408

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ АДДИТИВНО ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОГО СПЛАВА ВТ6 И ИХ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
А.А. Яхин 411

NUCLEAR REACTOR MODELING USING «COMSOL MULTI-PHYSIC» FOR NUCLEAR FUEL ELEMENT
Y. Ghoneim 144

FEATURES OF THERMAL-HYDRAULIC CALCULATION OF SUBCOOLED WATER REACTOR VVER-1200
C.J. Odii 417

SURFACE TREATMENT AND FOUR-POINT PROBE METHOD FOR ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS
A.M. Salman 420

THE MODEL OF BEAM OVERLAP FOR BEAMS WITH Q-GAUSSIAN DISTRIBUTION
M.A. Abed 423

TAILORING OF OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-ENTROPY CERAMIC THIN FLMS PREPARED BY HIPIMS SPUTTERING
V.A. Bulakh, A.S. Mitulinsky 427

INVESTIGATION OF MICROPOROUS AND TERRACED SURFACE OF BIOCOMPATIBLE TiNi-BASED ALLOYS PORE WALLS
O. Mamazakirov, S. Pakholkina 430

CALCULATION OF METHANE BUBBLE OPTIMUM DIAMETER IN A BUBBLE REACTOR
S.S. Polisadov 433

MODELING OF THE CORIUM AND METALS – COOLERS INTERACTION IN A CORE CATCHER OF A LIGHT WATER REACTOR
K.O. Toleubekov, G.S Nurpaissova, A. Yediluly 436

THE IMPACT OF ULTRASONIC POST-MANUFACTURING ON THE MICROSTRUCTURE OF THE METALLIC SHEET-BASED TRIPLY PERIODIC MINIMAL SURFACES MANUFACTURED BY ELECTRON BEAM MELTING
D. Khrapov 439

УДК 621.039.546

СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr–1Nb С Cr/Mo ПОКРЫТИЕМ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ В ПОТОКЕ ВОДЯНОГО ПАРА

А.В. Абдульменова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ava75@tpu.ru

RESISTANCE OF Cr/Mo-COATED Zr–1Nb ALLOY UNDER HIGH-TEMPERATURE STEAM OXIDATION

A.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., E.B. Kashkarov

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

E-mail: ava75@tpu.ru

Abstract. *The resistance of Cr/Mo-coated Zr–1Nb zirconium alloy under high-temperature steam oxidation was investigated. The bilayer Cr (8 μm)/Mo (3 μm) coatings were produced by magnetron sputtering. High-temperature tests were carried out at 1200, 1330 and 1400 °C at different oxidation durations. The Mo sublayer limits the mutual diffusion of Cr-Zr at 1200 and 1330 °C for at least 2000 and 720 s, respectively. The weight gain of sample at 1400 °C was comparable to the single-layer Cr coating.*

Введение. Будущие ядерные реакторы нуждаются в новых материалах, поскольку непокрытые циркониевые сплавы быстро теряют свою целостность из-за высокотемпературного окисления в водяном паре [1]. Хром привлекает огромное внимание ученых в качестве потенциального материала для защитных покрытий циркониевого сплава [2]. Основным преимуществом выбора данного покрытия является то, что он образует защитный оксидный слой Cr_2O_3 на поверхности циркониевого сплава при высокотемпературном окислении. Данный поверхностный слой является барьером для диффузии кислорода в циркониевый сплав. Тем не менее, при температурах свыше 1200 °C происходит активная взаимная диффузия между Cr и Zr, которая впоследствии может привести к постепенному растрескиванию и разрушению защитного покрытия. Соответственно, необходимы промежуточные слои, подавляющие взаимную диффузию хрома и циркония. Ранее было показано, что использование молибденового подслоя может эффективно предотвращать взаимную диффузию Cr-Zr при температуре 1100 °C на воздухе [3]. Целью настоящей работы является исследование барьерных свойств и стойкости при высокотемпературном окислении в потоке водяного пара двухслойного покрытия Cr/Mo, нанесенного на циркониевый сплав Zr-1Nb методом магнетронного распыления.

Экспериментальная часть. Нанесения покрытий осуществлялось на ионно-плазменной установке, разработанной в ТПУ, методом магнетронного распыления. В настоящей работе было выполнено осаждение двухслойного покрытия Cr (8 мкм)/Mo (3 мкм). Для сравнения поведения образцов с Cr/Mo покрытием дополнительно использовались образцы с однослойным покрытием из хрома.

Высокотемпературные испытания в потоке водяного пара при 1200 °C проводились на установке LOCA345 в течение 1000 и 2000 с. Окисление в водяном паре при более высоких температурах было осуществлено на установке GASPAR. Образцы окислялись при 1330 °C в течение 120, 300 и 720 с. Также было проведено высокотемпературное испытание при 1400 °C в течение 120 с. Массу образцов до и после окисления измеряли на аналитических весах CP 124S. Микроструктура и элементный состав образцов после окисления были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3. Фазовый состав был исследован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-7000S. Для определения фазового состава образцов использовалась база данных PDF4+ 2021 и программное обеспечение SIeve.

Результаты. Образцы с Cr и Cr/Mo покрытиями после 2000 с сохраняли свое защитное состояние, поскольку их привес был на порядок ниже в сравнении с образцом без покрытия. Более того, Cr/Mo покрытие показало наименьший удельный привес – 1,51 и 2,28 мг/см^2 после окисления в течение 1000 и 2000 с, соответственно. После 120 с окисления при 1330 °C образцы с покрытием демонстрируют удельный привес в 2–3 раза меньше в сравнении с непокрытым циркониевым сплавом (8,5 мг/см^2) (рис. 1). Однако, уже после 300 с окисления удельный привес образца с хромовым покрытием становится соизмеримым с непокрытым образцом (~16 мг/см^2). Циркониевый сплав с Cr/Mo покрытием на протяжении всего времени окисления имеет наименьший удельный привес и демонстрирует хорошую стойкость к окислению до 720 с. Увеличение температуры окисления до 1400 °C не значительно сказывается на разнице в удельных привесах образцов с покрытиями и без (10–12 мг/см^2), что указывает на слабые защитные свойства покрытий при данной температуре.

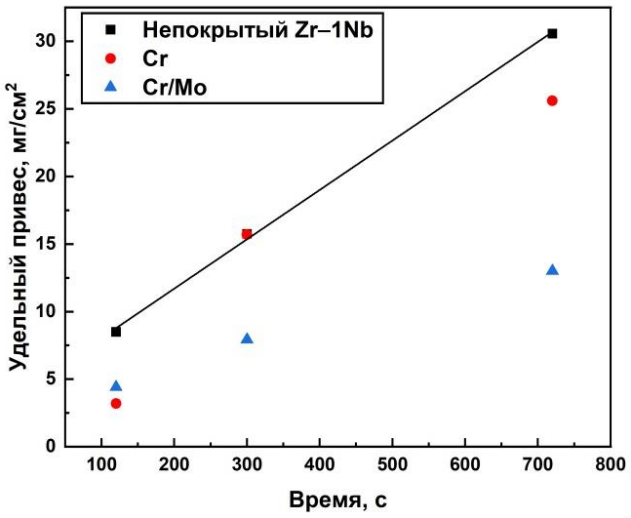
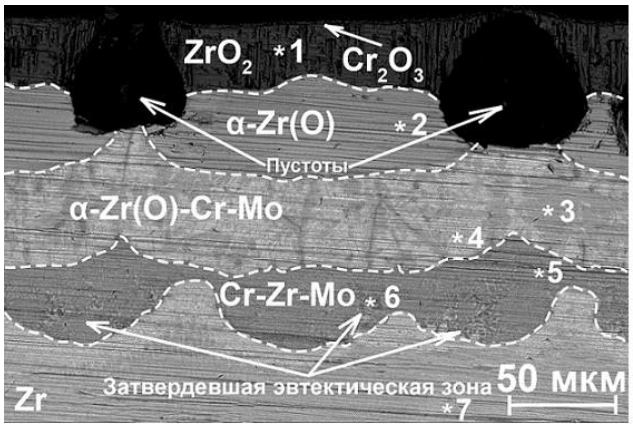


Рис. 1. Удельные привесы непокрытого циркониевого сплава и с покрытиями Cr и Cr/Mo после окисления при 1330 °C

Данные рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии не показали выпадение эвтектической фазы Cr-Zr при температуре 1200 и 1330 °C на протяжении всего времени окисления. Таким образом, барьерный молибденовый подслой, нанесенный между циркониевым сплавом и внешним защитным хромовым покрытием, подавляет взаимную диффузию хрома и циркония при 1200 °C в течение как минимум 2000 с и при 1330 °C в течение не менее 720 с.

Однако высокотемпературное окисление в условиях закритической температуры 1400 °C в течение 120 с приводит к существенному изменению микроструктуры и элементного состава образцов (рис. 2). Видно, что под тонким слоем оксидного слоя образовался толстый слой ZrO_2, а также междиффузионные слои с присутствием Cr, Mo и Zr. Кроме этого, видны пустоты на границе раздела ZrO_2/α-Zr(O). Следовательно, при 1400 °C применение молибденового подслоя не позволяет эффективно подавлять взаимную диффузию Cr и Zr в течение 120 с. Молибден активно диффундирует вглубь циркониевого сплава при указанной температуре, в результате чего теряет свои барьерные свойства.



(а)

Точка	Cr	O	Zr	Mo
1	-	67	33	-
2	-	35	65	-
3	6	17	76	1
4	2	15	82	1
5	27	12	56	5
6	-	19	81	-

(б)

Рис. 2. (а) СЭМ изображение поперечного сечения и (б) элементный состав (в ат.%) окисленного образца циркониевого сплава с Cr/Mo покрытием при температуре 1400 °C в течение 120 с

Заключение. На основе данных удельного привеса, СЭМ, и РФА циркониевого сплава с Cr/Mo покрытием при высокотемпературном окислении было установлено, что применение молибденового барьерного подслоя (толщиной 3 мкм) позволяет подавлять взаимную диффузию хрома и циркония при высокотемпературном окислении при 1200 °C в течение 2000 с, а также при 1330 °C в течение 720 с. После окисления при 1400 °C в течение 120 с образец с Cr/Mo покрытием показал удельный привес, соизмеримый с однослойным Cr покрытием. Существенная диффузия молибдена в циркониевый сплав указывает на потерю барьерных свойств осажденного подслоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 501. – P. 13-30.
2. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 895, No. 162450 – P. 1-23.
3. Syrtanov M.S., Kashkarov E.B., Abdulmenova A.V., Sidelev D.V. High-temperature oxidation of Zr–1Nb zirconium alloy with protective Cr/Mo coating // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 439. – P. 128459.

УДК 54.055: 621.762.01:66.094.25

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОДВЕРНУТОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ ТИТАНОМ

Е.В. Абдульменова
Научный руководитель: профессор, д.т.н., С.П. Буякова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru

ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF TITANIUM NICKELIDE POWDER SUBJECTED TO MECHANOCHEMICAL ALLOYING WITH TITANIUM

E.V. Abdulmenova
Scientific Supervisor: Prof., Dr., S. P. Buyakova
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/4, 634055
E-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru

Abstract. *It has been studied a electrochemical hydrogenation of Ti-Ni powder subjected to mechanochemical alloying with titanium. After mechanochemical alloying, Ti-Ni powder contained TiNi (B2, B19`) and two Ti_2Ni phases. The cell size of Ti_2Ni (I) phase after alloying with titanium remained unchanged and was equal to 1.1283 ± $5 \cdot 10^{-4}$ nm. The cell size of Ti_2Ni (II) phase decreased as the Ti content in Ti-Ni powder during alloying increased. The Ti_2Ni (I) cell volume increased by 0.3 %, and the Ti_2Ni (II) cell volume increased by 17.6 % due to hydride formation. Hydrogenation of the Ti-Ni – Ti (15 wt %) powder mixture for 360 min hydrogenation yielded $Ti_2NiH_{2.8}$ hydride.*

Введение. Развитие и внедрение водородных технологий в энергетику связано с выбором эффективного материала-носителя для хранения, аккумулирования и транспортировки водорода.

Наибольшей стойкостью к окислению среди металлических материалов, способных обратимо адсорбировать водород, характеризуется сплав на основе Ti_2Ni. Получают сплав на основе Ti_2Ni разными способами, такими как химическое восстановление, сплавление и электродеокисление. Однако, использование традиционных способов получения сплава на основе Ti_2Ni приводят к ряду проблем: образование оксидных слоёв, нарушающих диссоциацию водорода, что затрудняет его сорбцию, и формирование необратимых гидридов, которые ухудшают разрядную ёмкость электродов [1, 2]. Улучшить гидрирующие свойства сплава на основе Ti_2Ni возможно при использовании новых способов получения сплавов. Так на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные по получению сплава на основе Ti_2Ni методом механохимического легирования титаном полифазной системы Ti-Ni и его сорбционных способностях к водороду.

Цель настоящей работы – исследовать электрохимическое гидрирование порошка Ti-Ni, подвернутого механохимическому легированию титаном.

Экспериментальная часть. Механохимическое легирование промышленного порошка Ti-Ni марки ПН55Т45 титаном марки ПТО-1 (АО «Полема») состояло из высокоинтенсивной механической

обработки и гомогенизирующей термической обработки. Высокоинтенсивную механической обработку проводили в планетарной шаровой мельнице «АГО-2» в течение 300 секунд (1820 об./мин). Содержание введённого титана в порошковых смесях (Ti-Ni) – Ti варьировалось от 7 до 25 % масс. термическую обработку порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti проводили в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 при 1000 °C с выдержкой 30 минут. Насыщение водородом проводили электрохимическим методом, описанным в [3] в течение 360 минут. Распределение частиц по размерам определяли по снимкам, полученным на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 3SBH. Фазовый состав изучали при помощи рентгеновской дифракции при Cu-K_α излучении. Параметры кристаллической ячейки определяли экстраполяцией по аппроксимирующей функции $\cos^2(\theta)$.

Результаты. На рис. 1 приведена зависимость среднего размера частиц от содержания введённого Ti в порошковую смесь с Ti-Ni после механической обработки и последующей за ней термической обработки. Средний размер частиц порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti после механической обработки не зависел от содержания в них титана и составлял 9,5 мкм, что меньше среднего размера частиц в порошке Ti-Ni после механической обработки. Присутствие титана в смеси с порошком Ti-Ni препятствует агрегированию в процессе механической обработки. После термической обработки порошковых смесей средний размер частиц возрастал с увеличением в них титана в результате консолидации частиц.

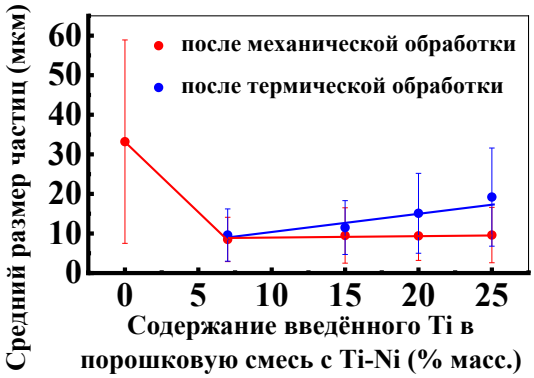


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от содержания введённого Ti в порошковую смесь с Ti-Ni после механической обработки и последующей за ней термической обработки

Наибольшее относительное содержание фазы Ti_2Ni в порошковых смесях (Ti-Ni) – Ti, определённое по отношению суммарных интегральных интенсивностей фаз TiNi (B2, B19`) и Ti_2Ni, наблюдалось при введении 15 % масс. титана. На рис. 2 представлены рентгенограммы порошка Ti-Ni после термической обработки, порошковой смеси Ti-Ni – Ti (15 % мас.) после механохимического легирования и после гидрирования этого состава. После термической обработки порошка Ti-Ni на рентгенограмме присутствуют дифракционные линии фаз TiNi (B2, B19`), $Ti_2Ni$ и $Ni_3Ti$. После механохимического легирования на рентгенограмме порошка состава Ti-Ni – Ti (15 % мас.) присутствовали дифракционные линии, принадлежащие фазам TiNi (B2, B19`) и Ti_2Ni. При этом для дифракционных линий с индексами отражения 422, 511 и 440 присутствуют расщепление рефлексов вследствие присутствия двух фаз Ti_2Ni с разными параметрами решеток. Параметр ячейки фазы Ti_2Ni (I) составил 1,1285 ± $5 \cdot 10^{-4}$ нм и сохранялся без изменений при введении титана в порошковую смесь с Ti-Ni. Параметр элементарной ячейки фазы Ti_2Ni (II) уменьшился до 1,1275 ± $5 \cdot 10^{-4}$ нм. На рентгенограмме порошковой смеси Ti-Ni – Ti (15 % мас.) после гидрирования в течение 360 мин,

присутствуют дифракционные линии, принадлежащие кубической фазе гидрида Ti_2NiH_x. Параметр ячейки фазы Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования увеличился от 1,1275 ± $5 \cdot 10^{-4}$ до 1,1902 ± $5 \cdot 10^{-4}$ нм (ΔV = 17,6 %), указывающее на образование гидрида $Ti_2NiH_{2.8}$. Элементарная ячейка фазы Ti_2Ni (I) не претерпела столь значительных изменений, и в процессе гидрирования составила 1,1263± $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Достигнутое увеличение объема элементарной ячейки (17,6 %) Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования порошковой смеси состава Ti-Ni – Ti (15 % мас.) превышает данные ранее опубликованных работ (9,5-14,1 %) [2, 4].

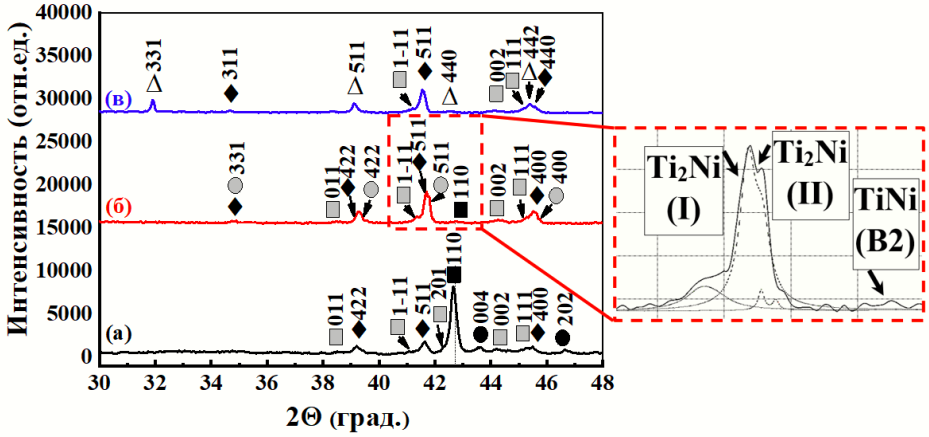


Рис. 2. Рентгенограммы порошков: Ti-Ni после термической обработки; порошковой смеси состава Ti-Ni- Ti (15 % мас.) после механохимического легирования (б); порошковая смесь (б) подвергнутая гидрированию в течение 360 мин (в): Вставка на рентгенограмме порошковой смеси состава Ti-Ni-Ti (15 % мас.) после механохимического легирования демонстрирует появление расщепления рефлексов 511■ – TiNi (B2); ■ – TiNi (B19`); ♦ – Ti_2Ni ($E9_3$) (I); ● – Ni_3Ti ($D0_{24}$); ● – Ti_2Ni ($E9_3$) (II); Δ – Ti_2NiH_x

Заключение. Таким образом, показано, что при механохимическом легировании в порошковой смеси присутвует две фазы Ti_2Ni. Объем элементарной ячейки Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования в течение 360 мин увеличился на 17,6 %, что указывает на образование гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИФПМ СО РАН проекта FWRW-2021-0005 и проекта FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X., Ma L., Yao Y. Ti_2Ni alloy: a potential candidate for hydrogen storage in nickel/metal hydride secondary batteries // Energy & Environmental Science. – 2010. – V. 3., № 9. – P. 1316–1321.
2. Luan B., Cui N., Zhao H. et. al. Mechanism of early capacity loss of Ti_2Ni hydrogen-storage alloy electrode // Journal of Power Sources. – 1995. – V. 55., № 1. – P. 101–106.
3. Abdulmenova E.V. Kulkov S.N. Mechanical high-energy treatment of TiNi powder and phase changes after electrochemical hydrogenation // International journal of hydrogen energy. – 2021. – V. 46. – P. 823–836.
4. Zhao X., Ma L., Ding Y., Shen X. Structural evolution and electrochemical hydrogenation behavior of Ti_2Ni alloy // Intermetallics. – 2010. – V. 18., №. 5. – P. 1086–1090.

УДК 538.9

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ СО ВРЕМЕНЕМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Е.Б. Акимова[1, 2], Е.А. Казанцева[2, 3], Е.Г. Комарова[2]

Научный руководитель: к.т.н., Е.Г. Комарова[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: eba2@tpu.ru

REGULARITIES OF THE FORMATION OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF CALCIUM PHOSPHATE COATINGS DURING MICRO-ARC OXIDATION

E.B. Akimova[1, 2], E.A. Kazantseva[2, 3], E.G. Komarova[2]

Scientific Supervisor: PhD., E.G. Komarova[2]

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/4, 634055

[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina pr., 36, 634050

E-mail: eba2@tpu.ru

Abstract. *It was found that an increase in the MAO process duration from 2 to 10 min led to a change in the elemental composition of calcium phosphate coatings: the calcium concentration increased in the range of 3.2 – 5.5 at.%, the titanium amount decreased in the range of 13.6 – 8.9 at.%, the phosphorus and oxygen amounts remained constant in the ranges of 15.4 – 16.2 at.% and 67.1 – 69.7 at.%, respectively.*

Введение. Кальций-фосфатные (КФ) покрытия благодаря своему химическому составу, схожему с таковым костной ткани, придают биоактивные свойства поверхности костных металлических имплантатов. Микродуговое оксидирование (МДО) является технологичным методом осаждения на поверхности титана и его сплавов КФ покрытий с развитой морфологией поверхности и объемной пористостью. В настоящее время установлены зависимости формирования структуры и состава КФ покрытий от параметров процесса МДО, таких как величина приложенного напряжения, состав электролита и материал подложки [1], однако недостаточно выявлены закономерности формирования покрытий со временем нанесения. Целью настоящей работы было изучение изменения элементного состава КФ покрытий со временем процесса МДО.

Экспериментальная часть. На образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 наносили КФ покрытия методом МДО на установке «Micro-Arc 3.0» в электролите-суспензии (H_3PO_4 – 27 мас. %, $CaCO_3$ – 7 мас. %, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 5 мас. %, остальное вода) при постоянном анодном напряжении 200 В в течение 1, 2, 4 и 10 мин, остальные параметры МДО описаны в работе [2]. Шероховатость (R_a) покрытий измеряли на

контактном Профилометре 296. Толщину покрытий определяли с помощью РЭМ изображений поперечных изломов покрытий на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss LEO EVO 50 (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Элементный состав исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на встроенном в РЭМ модуле INCA Oxford Instruments.

Результаты. Исследования методом ЭДС показали, что состав всех МДО КФ покрытий представлен следующими элементами: кальций, фосфор, кислород и титан. При этом, длительность нанесения покрытий существенно влияла на морфологию и структуру покрытий, как было описано ранее в работе [2], что также повлияло на количественный элементный состав покрытий. Исследования методом РЭМ показали [2], что в течение 1 мин процесса МДО формировались тонкие неоднородные по толщине (толщина ~ 15,5 мкм) и по морфологии КФ покрытия (рис. 1 а, г). На соответствующих РЭМ-изображениях поверхности образцов основную часть занимают области, содержащие многочисленные кратерообразные микропоры, но также присутствуют локальные области, содержащие структурные элементы полусферической формы с внутренними порами. ЭДС картирование иллюстрирует, что в первой области содержится преимущественно титан, а кальций и фосфор практически отсутствуют (рис. 1 г). Локальный количественный микроанализ показал следующий элементный состав в первой области: Ca 0,8 ат. %, P 6,1 ат. %, O 67,6 ат. %, Ti 25,5 ат. %, и во второй области: Ca 3,5 ат. %, P 15,7 ат. %, O 68,8 ат. %, Ti 12,0 ат. %. Полученные результаты косвенно указывают на то, что в течение 1 мин МДО по всей поверхности образца формируется модифицированный оксидный подслой TiO_2, а в локальных областях начинает сформироваться тонкий КФ слой.

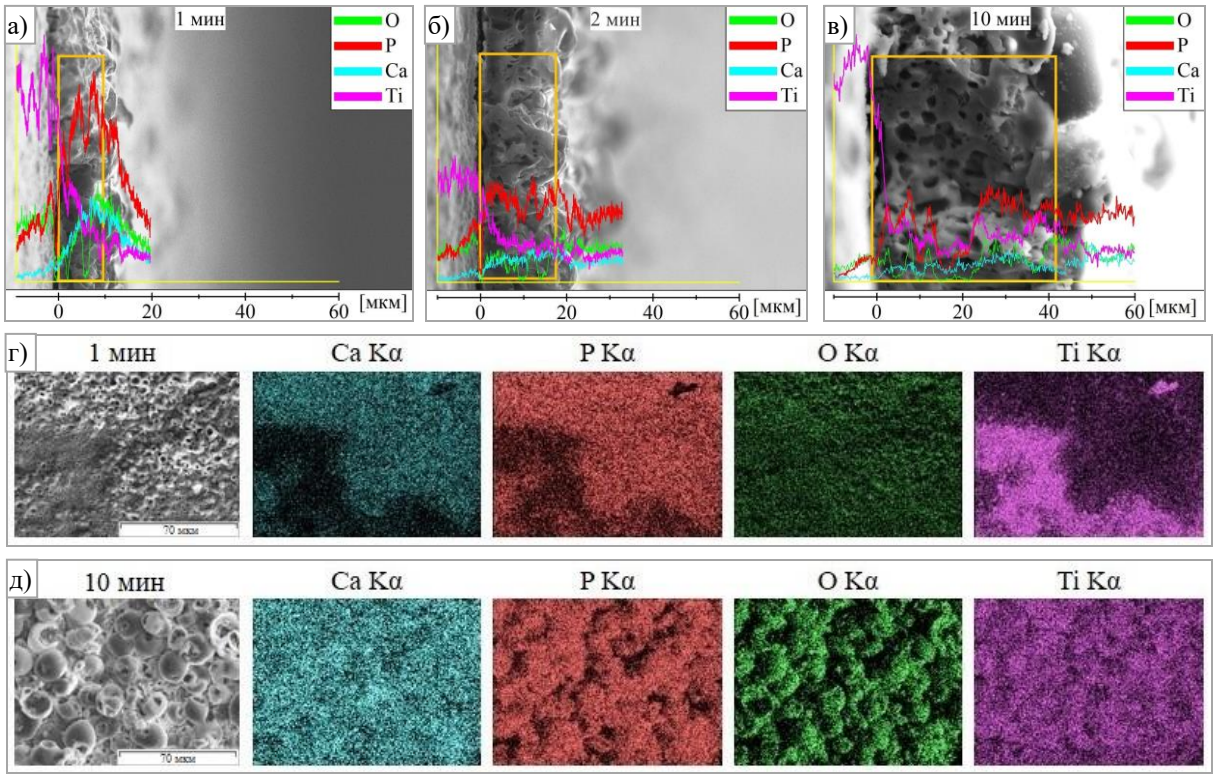


Рис. 1. РЭМ-изображения, треки и карты элементов (Ca, O, P и Ti) в поперечном изломе (а-в) и на поверхности (г, д) покрытий, нанесенных в течение (мин): 1 (а, г), 2 (б), 10 (в, д)

Исследования методом РЭМ показали [2], что уже в течение 2 мин МДО на поверхности титана формируется однородное по толщине КФ покрытие с типичной морфологией поверхности, а дальнейшее

увеличение длительности МДО до 10 мин сопровождается увеличением его толщины от 28,6 до 55,5 мкм. Подобные морфологические трансформации в КФ покрытиях сопровождаются следующим изменением их элементного состава: количество кальция увеличивается от 3,2 до 4,2 ат. % во внутреннем объеме и от 3,8 до 5,5 ат. % на поверхности, количество титана обратно уменьшается от 13,6 до 11,5 ат. % во внутреннем объеме и от 12,0 до 8,9 ат.% на поверхности, количество фосфора и кислорода остается неизменным соответственно в интервалах 15,4 – 16,2 ат. % и 67,1 – 69,7 ат. % как в объеме, так и на поверхности покрытий (табл. 1). Кроме того, для каждого покрытия, нанесенного при различной длительности МДО, характерны идентичные тренды распределения элементов при переходе от внутренних слоев, расположенных вблизи подложки, к поверхностному слою покрытия (рис. 1 а-в). В то время как, на поверхности данных КФ покрытий все элементы распределены однородно, повторяя сложный шероховатый рельеф покрытий (рис. 1 д).

Следует отметить, что для всех КФ покрытий характерно низкое количество кальция и, как следствие, низкое соотношение Ca/P, не превышающее 0,3. Мы связываем это с приложением анодного напряжения на образец при синтезе покрытий, в результате чего на подложку осаждаются преимущественно отрицательно-заряженные ионы (PO_4^{3-}, OH^- и т.д.) и частицы из электролита.

Таблица 1

Элементный состав КФ покрытий, сформированных при различной длительности процесса МДО

Область сканирования	Время нанесения, мин	Толщина покрытий, мкм	Ca Kα, ат. %	P Kα, ат. %	O Kα, ат. %	Ti Kα, ат. %	Ca/P
Внутренний объем покрытия	1	15,5 ± 1,1	0,8 ± 0,4	6,1 ± 1,0	67,6 ± 2,2	25,5 ± 1,1	0,3
	2	28,6 ± 2,0	3,2 ± 0,3	16,1 ± 0,4	67,1 ± 2,8	13,6 ± 0,7	0,2
	4	35,6 ± 2,5	3,5 ± 0,3	15,9 ± 0,8	68,3 ± 3,4	12,3 ± 0,5	0,3
	10	55,5 ± 3,9	4,2 ± 0,2	16,2 ± 0,7	68,1 ± 4,9	11,5 ± 1,1	0,3
Поверхность покрытия	1	15,5 ± 1,1	2,8 ± 0,9	10,3 ± 1,7	68,9 ± 2,8	18,0 ± 2,5	0,4
	2	28,6 ± 2,0	3,8 ± 0,1	15,4 ± 0,9	68,7 ± 2,6	12,0 ± 0,5	0,3
	4	35,6 ± 2,5	4,8 ± 0,4	15,7 ± 0,7	69,6 ± 2,2	9,9 ± 0,5	0,3
	10	55,5 ± 3,9	5,5 ± 0,2	15,9 ± 0,6	69,7 ± 5,2	8,9 ± 0,3	0,3

Заключение. Установлено, что увеличение длительности процесса МДО от 2 до 10 мин приводит к изменению элементного состава КФ покрытий: концентрация кальция увеличивается в интервале 3,2 - 5,5 ат. %, количество титана уменьшается в интервале 13,6 – 8,9 ат. %, количество фосфора и кислорода остается неизменным соответственно в интервалах 15,4 – 16,2 ат. % и 67,1 – 69,7 ат. %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ponomarev V.A., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Dependence of Morphology, Structure, Composition and Biocompatibility of Ca- and P-Doped TiO2 Coatings on PEO Process Parameters // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – V.62. – № 5. – P. 618-628.
2. Казанцева Е.А., Акимова Е.Б., Комарова Е.Г. Влияние длительности микродугового оксидирования на морфологию и структуру кальций-фосфатных покрытий // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 апреля 2022. – Томск: ТПУ, 2022. – Т. 1. – С. 83-85.

УДК: 669.018.2:539.4.016.3:544.022

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВЫСОКОДЕФЕКТНУЮ МИКРОСТРУКТУРУ РЕАКТОРНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

С.А. Аккузин[1], А.В. Ким[2]
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.Ю. Литовченко[1]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: s.akkuzin@ispms.ru

EFFECT OF ANNEALING ON THE HIGHLY DEFECTIVE MICROSTRUCTURE OF REACTOR AUSTENITIC STEEL

S.A. Akkuzin[1], A.V. Kim[2]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.Yu. Litovchenko[1]
[1]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/4, 634055
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: s.akkuzin@ispms.ru

Abstract. *This paper presents the results of the effect of thermomechanical treatment, consisting of plastic deformation at T = 600°C, and subsequent annealing at T = 800°C, on the microstructure of austenitic steel. It is shown that warm deformation by rolling (e = 2, where e is the true deformation) leads to a significant fragmentation of the steel grain structure. The grains are stretched in the rolling direction and those are flattened in the rolling plane. The subsequent annealing of a highly defective steel microstructure, depending on the duration, makes it possible to implement the processes of recovery, polygonization, and recrystallization.*

Введение. В настоящее время в Российской Федерации для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов на быстрых нейтронах (БН-600, БН-800 и др.) применяют аустенитные стали типа ЭК-164 [1]. Такие стали обладают рядом привлекательных свойств – высокая пластичность, повышенная жаропрочность, отсутствие склонности к низкотемпературному охрупчиванию в сравнении с другими конструкционными материалами. Перед использованием указанные стали подвергают холодной деформации прокаткой (до $e = 0{,}2–0{,}4$). Это позволяет сформировать субструктуру стали, состоящую из деформационных двойников и повышенной (относительно обработки на твердый раствор) плотности дислокаций. Увеличение степени холодной деформации (до $e > 0{,}5$) способствует более интенсивному развитию деформационного двойникования, о чем свидетельствует высокая плотность пакетов микродвойников и полос локализации деформации, а также значительное снижение пластичности стали [2]. При этом возможности применения термомеханических обработок, использующих горячую и теплую пластическую деформацию прокаткой и высокотемпературные отжиги, для формирования субмикрокристаллической структуры и повышения

механических свойств в реакторных аустенитных сталях является малоизученным перспективным направлением исследований.

В связи с этим, настоящая работа направлена на изучение влияния высокотемпературных отжигов на деформированную микроструктуру аустенитной стали ЭК-164.

Экспериментальная часть. В настоящей работе исследована реакторная хромоникелевая аустенитная сталь ЭК-164 (Fe–15,93Cr–17,92Ni–2,4Mo–1,74Mn–0,68Si–0,4Ti–0,28Nb–0,12V–0,03Al–0,07 C, вес. %). Исходное состояние получено закалкой T = 1100 °C, 1 час. Размер образцов стали перед деформацией составлял ~ 54×11×11 мм^3. Термомеханическая обработка состояла из теплой пластической деформации прокаткой на двухвалковом стане. Предварительно образцы стали нагревали в трубчатой печи до T = 600 °C и выдерживали в течении 10 минут. Затем, достав их из печи, помещали в прокатный стан (без дополнительного подогрева) и после деформации закаливали в воду. Суммарно за 6 таких проходов общая степень деформации составила e = 2 (финальная толщина образцов составляла 1,35 мм). Последующие отжиги проводили при T = 800 °C длительностью 10, 30 и 60 минут. После отжигов образцы закаливали в воду. Исследование микроструктуры стали проводили на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM-12 при ускоряющем напряжении 120 кВ. Тонкие фольги готовили методом электролитической полировки на плоских электродах в электролите, содержащем 450 мл ортофосфорной кислоты и 50 г хромового ангидрида.

Результаты. В исходном состоянии в стали наблюдается равноосная зеренная структура; средний размер зерна составляет ≈ 19,3 мкм. Внутри зерен наблюдается множество границ специального типа, соответствующих двойникам отжига. Более подробно исходное состояние представлено в [3]. После теплой деформации при T = 600 °C происходит фрагментация зерен и увеличение плотности высоко- и малоугловых границ. Границы специального типа переходят в границы общего типа. Зерна аустенита вытягиваются и сплющиваются в направлении прокатки, становясь похожими по форме на вытянутые пластины (рис. 1 а). Средняя ширина таких пластин составляет 150 нм.

Последующий отжиг при T = 800 °C воздействует неоднородно на деформированную структуру. Большая часть структуры сохраняется сильнодеформированной, в отдельных областях структуры были обнаружены признаки развития процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации. При длительности отжига в 10 минут наблюдается процесс возврата (рис. 1 б) – размеры и форма пластин (зерен) сохраняется, происходит незначительное снижение плотности дислокаций (за счет перераспределения и аннигиляции дислокаций различного знака).

Отжиг длительностью в 30 минут способствует развитию (помимо возврата) процесса полигонизации (рис. 1 в). В этом случае дислокации, перемещаясь под воздействием температуры внутри пластин (зерен), скапливаются в определенных участках и образуют малоугловые границы (стенки дислокаций). В основном объеме пластин (зерен) сильно снижается плотность дислокаций.

Длительность отжига в 60 минут приводит к развитию первичной рекристаллизации – среди вытянутых пластин, раздробленных внутри малоугловыми границами, обнаружены зерна равноосной формы (рис. 1 г). Границы таких зерен часто имеют муаровый узор. Зерно, представленное на рис. 1 г, имеет практически бездефектную структуру, внутри которого обнаружены наноразмерные карбиды. Подобные зерна были обнаружены и после отжига в 30 минут, но их количество было незначительным.

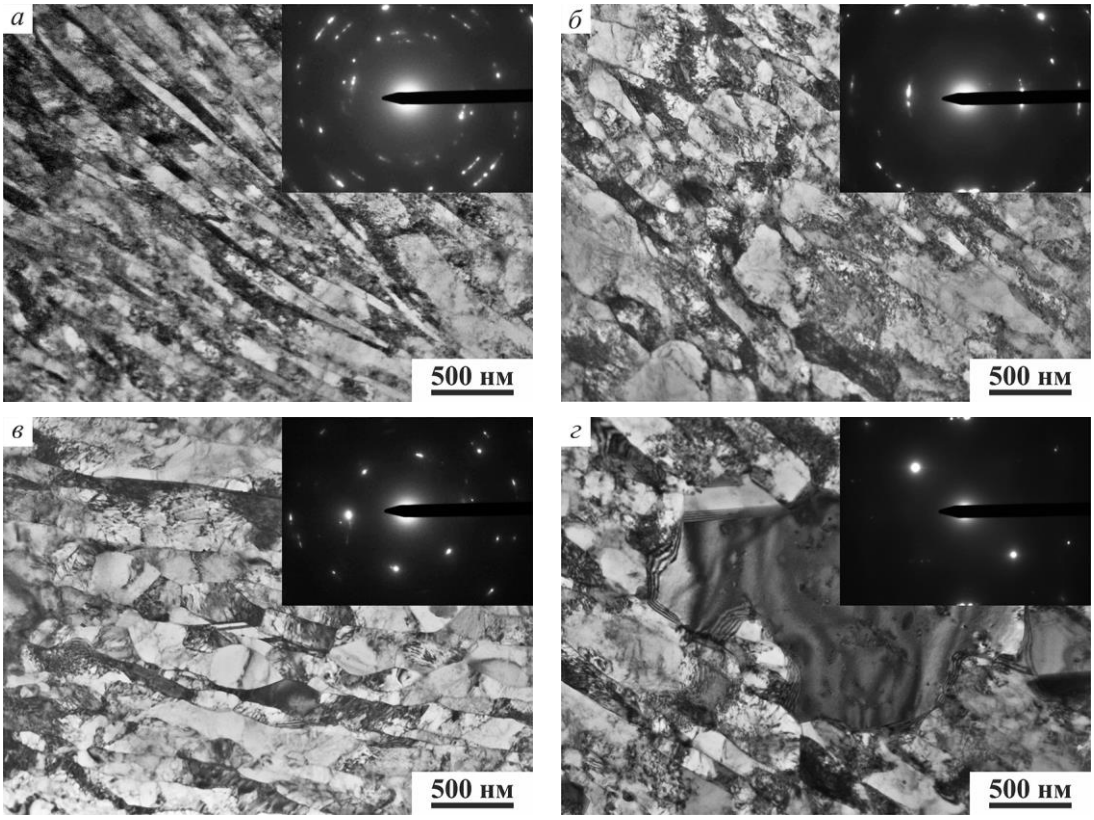


Рис. 1. Микроструктура стали ЭК-164 после теплой деформации при T = 600 °C, e = 2 и последующего отжига: а) 0 минут; б) 10 минут; в) 30 минут; г) 60 минут

Заключение. Исследовано влияние высокотемпературного отжига на микроструктуру аустенитной стали ЭК-164 в деформированном состоянии. Показано, что при отжиге длительностью в 10 и 30 минут развиваются процессы возврата и отжига, а при длительности отжига в 60 минут локально развивается первичная рекристаллизация – формируются бездефектные равноосные зерна в дефектной пластинчатой структуре. Внутри пластин (зерен) снижается плотность дислокаций.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митрофанова Н.М., Чурюмова Т.А. Сталь ЭК164 – конструкционный материал оболочек ТВЭЛов реакторов БН // Вопросы атомной науки и техники. Серия материаловедение и новые материалы. – 2019. – Вып. 2 (98). – С. 100-109.
2. Аккузин С.А., Литовченко И.Ю. Влияние температуры пластической деформации на микроструктуру и механические свойства аустенитной стали ЭК-164 // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – №2. – С. 7-14.
3. Akkuzin S., Litovchenko I., Polekhina N., Almaeva K., Kim A., Moskvichev E., Chernov V. Effect of multistage high temperature and mechanical properties of austenitic reactor steel // Metals. – 2022. – Vol. 12(1). – P. 63.

УДК 533.9.07

МАКЕТ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННИЕ СТЕНКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

К.А. Алкенова, С.Е. Ручкин, Д.А. Ашихмин

Научный руководитель: доцент, к.т.н., Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: kaa18@tpu.ru

MODEL OF VACUUM ION-PLASMA INSTALLATION FOR DEPOSITION OF PROTECTIVE COATINGS ON INNER WALLS OF CYLINDRICAL PRODUCTS

K.A. Alkenova, S.E. Ruchkin, D.A. Ashikhmin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., D.V. Sidelev

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

E-mail: kaa18@tpu.ru

Abstract. *Cylindrical products are widely used in energy, chemical, oil and gas industries. Steel is usually applied as a based material due to suitable mechanical properties and cost However, a surface of inner walls of cylindrical steel products are subject to corrosion in various aggressive environments. A one possible solution for this problem is applying protective coatings on the surface of inner walls of cylindrical products. As a result, a model of vacuum ion-plasma installation is constructed and tested to deposit protective coatings on inner walls of cylindrical products.*

Введение. Цилиндрическая арматура широко применяется в энергетике, химической, нефтегазовой промышленности. Для её производства обычно используют стали, которые обладают необходимыми механическими свойствами. Однако, внутренние стенки стальных цилиндрических изделий подвержены коррозии и эрозии в различных средах. По этой причине могут быть применены защитные покрытия на поверхности внутренних стенок цилиндрических изделий.

Например, исследование по нанесению алмазоподобных покрытий (DLC) на внутреннюю поверхность круглой металлической трубки методом плазмохимического осаждения из паровой фазы (CVD) показало, что данные метод может быть эффективен для производства труб с покрытиями в промышленном масштабе [1, 2]. Несмотря на то, что вышеописанный метод характеризуется высокой скоростью осаждения покрытий, он применим только для получения углеродных (DLC) покрытий [3-5]. Главным недостатком таких покрытий может быть высокая пористость, хрупкость, они защищают основной материал (сталь) от агрессивного воздействия только в определённых средах, из чего следует, что срок эксплуатации таких покрытий будет достаточно мал. Есть работы, где на внутренние стенки стальных и титановых трубок были нанесены плёнки нитрида титана и тантала методом ионно-лучевого распыления металлов в виде конических мишеней, которые двигались вдоль центральной оси труб [6]. Было определено, что коррозионная стойкость полученных плёнок в уксусной и азотной кислотах достаточно высока и метод катодного распыления обеспечивает эффективную защиту внутренних

поверхностей труб от коррозии. Таким образом, для получения защитных покрытий на внутренней поверхности труб ионно-плазменными методами требуется специальное вакуумное оборудование, позволяющее получать образцы для натурных испытаний материалов в агрессивных средах. Создание макета вакуумной установки по нанесению защитных покрытий на внутренние стенки цилиндрических изделий выполняется в Томском политехническом университете, чему и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть. Макет ионно-плазменной вакуумной установки, предназначенный для получения защитных покрытий из различных материалов, состоит из вакуумной системы, обрабатываемой трубы, которая выполняет функцию разрядной камеры, катодного узла с вращающейся магнитной системой, системы подачи рабочего газа, систем охлаждения.

Вакуумная система состоит из форвакуумного пластинчато-роторного насоса (НВР-4,5Д, АО «Вакуумаш», Россия) и высоковакуумного диффузионного насоса (НВДМ-100, АО “Вакууммаш», Россия), средств измерения вакуума и напуска атмосферы.

В качестве камеры вакуумной установки выступает обрабатываемая труба, диаметром Ø108 мм со стенкой 3 мм, на которую осаждается материал мишени катодного узла. Предполагается, что обрабатываемая труба фиксируется, используя стандартные вакуумные соединения, поэтому возможна её замена на трубную арматуру других типовых размеров.

Катодный узел представляет собой мишень в форме трубы, внутри которой располагается вращающаяся магнитная система в непрерывном потоке воды. Необходимость использования перечисленных элементов заключается в том, что создание магнитного поля позволяет удерживать электроны, которые ионизируют рабочий газ, необходимый для распыления материала мишени с целью последующего нанесения этого материала на поверхность трубы.

В настоящий момент в качестве рабочего газа выбран инертный (аргон), так как он позволяет получать покрытия на основе металлов. Ниже представлены данные о статусе разработки установки.

Результаты. Разработана принципиальная схема ионно-плазменной вакуумной установки, она представлена в виде 3D–модели на рисунке 1.

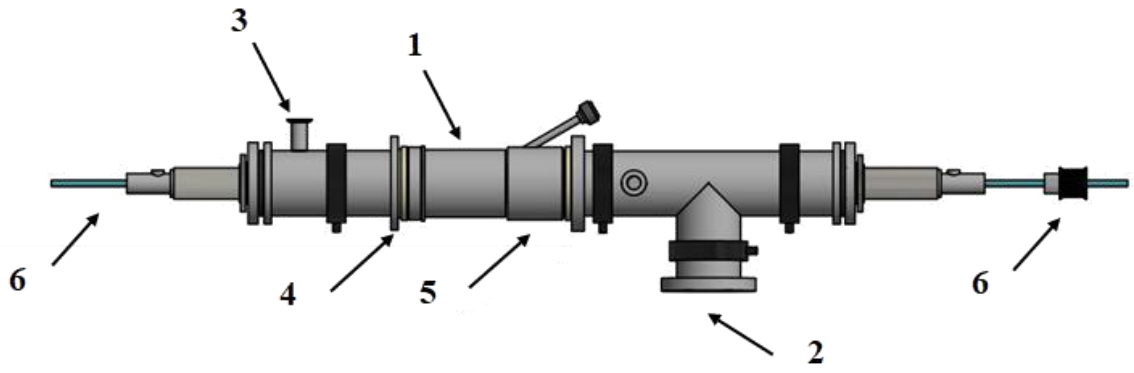


Рис 1. 3D модель вакуумной установки: 1 – обрабатываемая труба; 2 – фланец ISO-K 160 для линии откачки; 3 – система подачи рабочего газа; 4,5 – стандартные вакуумные соединения для фиксации обрабатываемой трубы (с изоляторами); 6 – катодный узел (состоящий из вращающейся магнитной системы, мишени в форме трубы и системы охлаждения)

Принципиально данная установка работает следующим образом. С использованием вакуумной линии откачки необходимо получить давление порядка 10^{-2} Па. После этого в камеру напускается рабочий газ, необходимый для формирования газового разряда вокруг трубного катода. Для удержания плазмы в области катода имеется вращающаяся магнитная система. Таким образом, происходит распыление поверхности трубного катода ионами рабочего газа и их дальнейшее осаждение на внутренних стенках обрабатываемой трубы. За счёт вращения магнитной системы должна происходить однородная выработка материала мишени по её диаметру.

В настоящий момент создана необходимая вакуумная арматура и подобрано специальное оборудование (вакуумные насосы, датчики измерения давления, система передачи вращения мишени-трубы, система охлаждения и т.д.), необходимое для создания установки.

Заключение. В результате работы была разработана принципиальная модель установки для нанесения покрытий на внутренние стенки цилиндрических изделий, произведены расчеты магнитной системы катодного узла, её изготовление и сборка вакуумной установки. Следующий этап работы состоит в тестировании разработанного макета установки на примере осаждения металлического покрытия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhengyu Liu, Pingmei Yin, Xubing Wei, Qi Ding, Xueqian Cao, Guangan Zhang, Qunji Xue, Simultaneous deposition of DLC film on the internal surface of multiple pipes, Diamond and Related Materials, 127, 2022, 109187
2. Hiroshi Fujiyama, Inner coating of long-narrow tube by plasma sputtering, Surface and Coatings Technology, 131, Issues 1–3, 2000, Pages 278-283
3. E. J. d. D. M. Pillaca, M. Ueda and K. G. Kostov, Investigation of Plasma Immersion Ion Implantation Process in Magnetic Mirror Geometry, IEEE Transactions on Plasma Science, 39, no. 11, pp. 3049-3055, Nov. 2011
4. Samantha de Fátima Magalhães Mariano, Mario Ueda, Rogério Moraes Oliveira, Elver Juan de Dios Mitma Pillaca, Nazir Monteiro dos Santos, Magnetic-field enhanced plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) of diamond-like carbon films inside tubes, Surface and Coatings Technology, 312, 2017, Pages 47-54
5. M. Ueda, C. Silva, A.R. Marcondes, H. Reuther, G.B. de Souza, Recent experiments on plasma immersion ion implantation (and deposition) using discharges inside metal tubes, Surface and Coatings Technology, 355, 2018, Pages 98-110
6. W. Ensinger, Corrosion and wear protection of tube inner walls by ion beam sputter coating, Surface and Coatings Technology, Volumes 86–87, Part 1, 1996, Pages 438-442, ISSN 0257-8972.

УДК 621.382

ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА ГАЛЛИЯ

Д.А. Алмаев

Научный руководитель: к.ф.-м.н., А.В. Алмаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: almaev001@mail.ru

GAS SENSITIVITY OF HEXAGONAL GALLIUM OXIDE

D.A. Almaev

Scientific Supervisor: PhD., A.V. Almaev

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

E-mail: almaev001@mail.ru

Abstract. *The structural and gas-sensitive properties of ε(κ)-Ga_2O_3 films obtained by halide vapor phase epitaxy (HVPE) under the exposure to CO, H_2 and NH_3 were studied. The temperature and concentration dependences of the response and their analysis were presented. A gas sensitivity mechanism was proposed.*

Введение. В настоящее время уделяется большое внимание поиску перспективных материалов для полупроводниковой электроники, так как традиционные полупроводники приблизились к пределу своей эффективности и не удовлетворяют современным требованиям. Последние несколько лет наиболее перспективным считается оксид галлия (Ga_2O_3), который может быть использованы в приборах силовой электроники, оптоэлектроники и газовой сенсорики. Большая часть исследований посвящена стабильному моноклинному β-Ga_2O_3, но с развитием методов роста появилась возможность исследовать метастабильные, но более перспективные политипы Ga_2O_3 [1-3]. В связи с этим данная работа посвящена исследованию структурных и газочувствительных свойств пленок гексагонального ε(κ)-Ga_2O_3.

Экспериментальная часть. Пленки ε(κ)-Ga_2O_3 толщиной 500 нм были получены в ООО «Совершенные кристаллы» методом HVPE. Рост проходил на сапфировых подложках c-plane толщиной 430 мкм при температуре T = 500 °C. Специальное легирование пленок в процессе роста не проводилось. Для исследования электрофизических свойств на поверхности пленок методом магнетронного распыления через маску были сформированы Pt контакты с межэлектродным расстоянием 1 мм.

Фазовый состав образцов исследовался методом рентгенодифракционного анализа (РДА), для этого использовался дифрактометр Буревестник «ДРОН 6» в режиме CuK_α (λ = 1.5406 Å) излучения в стандартной θ–2θ конфигурации. Исследования микрорельефа поверхности пленок и установление их химического состава проводились при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования газочувствительных свойств проведены в широком интервале T от 30 °C до 550 °C при постоянном смещении U = 2 В, с использованием микрозондовой установки фирмы Nextron и источника-измерителя Keithley 2636A. Процесс измерений был автоматизирован при помощи программ, разработанных в среде Lab View. В качестве целевых газов были выбраны H_2, NH_3 и CO. Источником

чистого сухого воздуха являлся генератор ГЧВ-1.2-3.5 фирмы НПП Химэлектроника. Поток целевого газа в смеси с воздухом задавался с точностью ± 0.5 % при помощи генератора газовых смесей Микрогаз Ф-06 фирмы Интера.

Результаты. Анализ спектра РДА пленок Ga_2O_3 (рис. 1, a) показал наличие пиков при 2θ = 40°, 86° и 2θ = 39°, 60°, соответствующих к(ε)-Ga_2O_3 и α-Ga_2O_3. Наличие пиков от α-Ga_2O_3 объясняется использованием данного материала в качестве буферного слоя, а низкая интенсивность пиков от к(ε)-Ga_2O_3 характерна для поликристаллических структур. Кроме основных пиков присутствуют отражения с высокой интенсивностью от сапфировой подложки, соответствующие семейству плоскостей (0001). поверхность плёнки ε(к)-Ga_2O_3 (рис. 2, b) имеет гетерогенную, зернистую структуру с диаметром зерен D_g = 200–600 нм.

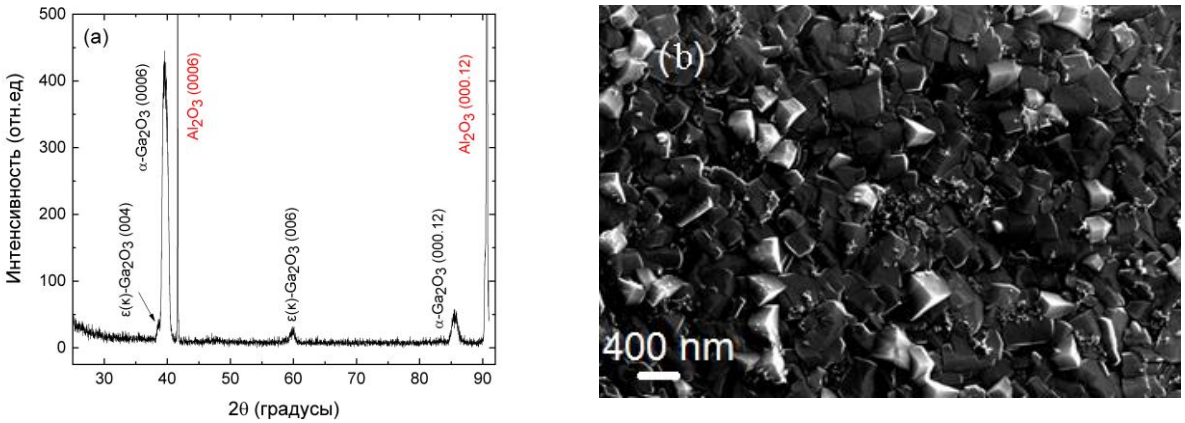


Рис. 1. Спектр РДА (a) и снимок СЭМ (b) пленок ε(к)-Ga_2O_3 на сапфировых подложках

Воздействие целевых газов приводило к обратимому уменьшению сопротивления пленок R. В таком случае, для определения значений отклика S было выбрано следующее отношение: $S=R_{air}/R_g$, где R_{air} и R_g – квазистационарные значения сопротивлений образцов в воздухе и при воздействии газов, соответственно.

На кривых $S(T)$ (рис. 2, a) достаточно четко видны значения температуры максимального отклика T_{max}, до достижения которых значения S растут, а после – уменьшаются. Для пленок Ga_2O_3 чувствительность наблюдалась при T>400 °C. При воздействии CO и H_2 пленки Ga_2O_3 на участке T=450-550 °C демонстрирую слабую температурную зависимость отклика. Скорость протекания реакций (сумма времени отклика t_{res} и восстановления t_{rec}, методика определения которых подробно описана в [3]) на поверхности Ga_2O_3 увеличивается при воздействии рассмотренных газов следующим образом: H_2→NH_3→CO. Низкое быстродействие пленок Ga_2O_3 при воздействии H_2 обусловлено высокими значениями t_{res}, которые на порядок больше, чем для In_2O_3. Концентрационные зависимости отклика пленок Ga_2O_3 при воздействии CO, NH_3 и H_2 были получены при T_{max} (рис. 2, b). Данные зависимости являются степенными $S \sim n_g^m$, где n_g – концентрация газа; m – показатель степени. Из анализа вольт-амперных характеристик пленок Ga_2O_3, который детально рассмотрен в работе [4], были получены температурные зависимости дебаевской длины экранирования L_D. Значения L_D оказались больше D_g, что свидетельствует о преобладании канального механизма газовой чувствительности. В таком случае зерна Ga_2O_3 соединены каналами, вдоль которых осуществляется обмен электронами. Реакции, протекающие на поверхности пленок с целевыми газами, приводят к увеличению ширины канала d и уменьшению

ширины области пространственного заряда W, образованной хемосорбированным ранее кислородом. Продукты данных реакций десорбируются с поверхности в виде молекул H_2O, N_2 и CO_2, а канальная составляющая проводимости $G_к$ растет, $G_к \sim d/W$ [5].

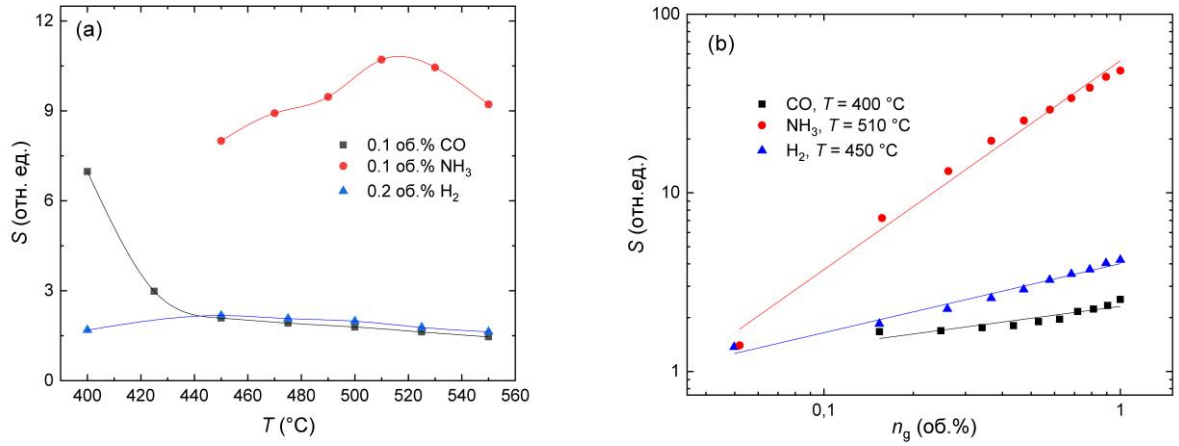


Рис. 2. Температурные (a) и концентрационные (b) зависимости отклика пленок Ga_2O_3

Заключение. Исследована газовая чувствительность пленок ε(κ)-Ga_2O_3 толщиной 500 нм, полученных методом HVPE, к CO, H_2 и NH_3 в широком интервале концентраций газа и рабочих температур. Показано, что пленок Ga_2O_3 обладают высокой чувствительностью ко всем рассмотренным газам в интервале температур от 400 °C до 550 °C. Максимальный отклик и наибольшее быстродействие характерны при воздействии NH_3 и CO, соответственно. Концентрационные зависимости являются степенными и не выходят на насыщение вплоть до концентрации газов в 1 об.%. Установлено, что в пленках Ga_2O_3 преобладает канальный механизм газовой чувствительности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu J., Xu Z., Ha S., Li D., Zhang K., Zhang H., Feng J. (2022). Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review. Materials, no.15, pp. 7339.
2. Pearton S.J., Cary P. H., Ren F., Kim J., Tadjer M. J., Mastro M. A. (2018). A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. Applied physics reviews, no. 5, pp. 011301 (1-56).
3. Almaev A.V., Butenko P.N., Yakovlev N.N., Sinyugin I.M. [et al]. (2022). Gas sensors based on pseudohexagonal phase of gallium oxide // Physica Status Solidi B: Basic Research, no. 259 (2), pp. 2100306 (1-11).
4. Yakovlev N.N., Almaev A.V., Kushnarev B.O., Butenko P.N. [et al] (2023). Low-resistivity gas sensors based on the In_2O_3-Ga_2O_3 mixed compounds films // Materialstoday Communications, no, 34, pp. 105241.
5. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.

УДК 536.24

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА-НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА $V_{75}TI_{10}ZR_{7,5}CR_{7,5}$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ДУГОВОГО ПЛАВЛЕНИЯ В СРЕДЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Е.Д. Анжигатова, И. Саквин
Научный руководитель: к.т.н., В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eda5@tpu.ru

SYNTHESIS OF HYDROGEN STORAGE MATERIAL $V_{75}TI_{10}ZR_{7.5}CR_{7.5}$ BY ELECTRON-ARC MELTING IN AN INERT GAS ENVIRONMENT

E.D. Anzhigatova, I. Sakvin
Scientific Supervisor: PhD., V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eda5@tpu.ru

Abstract. *During the work, the samples $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ was synthesized using an electric arc furnace at three different current modes. The results of the scanning electron microscope show the separation of the phase composition and the separation of the $TiCr_2$ phase and the $ZrCr_2$ phase. The phase composition of the alloy changes slightly during annealing at 1100°C during 50 hours. However, annealing leads to relative homogenization of the alloy.*

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

Экспериментальная часть. Для синтеза материала $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$, использовались чистые порошки (не менее 99.9 масс. %): ванадия, титана, циркония и хрома. Перед синтезом порошки были предварительно спрессованы холодным статическим одноосным методом в закрытой пресс-форме. Плавку 8 г навесок производили в дуговой печи 5SA Centorr Vacuum Industries с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поде в атмосфере аргона (содержание Ar не менее 99,998 об. %) при силе тока от 150 до 300 А, время выдержки при максимальной температуре составляло от 15 до 30 сек. Для гомогонизации состава образцов слитки переплавили от 3 до 8 раз. С целью придания сплавам однородной структуры и избавления сплавов от примесей производился отжиг образцов при температуре 1100 °С в течении 50 часов.

Результаты. ИМС $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ изготавливали с помощью электродуговой печи при трёх режимах спекания (Таблица 1) в г. Екатеринбург.

Таблица 1

Режимы спекания исследуемых образцов

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

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

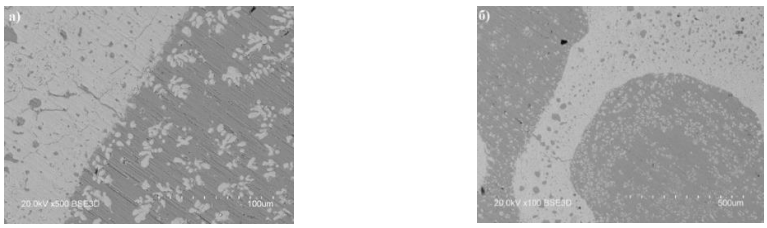


Рис. 1. Микроструктура образца N1 при увеличении: а) 100 мкм; б) 500 мкм

На рис.1а изображена микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать разделение две области. Первая область – это матрица циркония (светло-серый) с вкраплениями ванадия (темно-серый), и вторая область матрица ванадия (темно-серый) с вкраплениями циркония (светло-серый). Рис. 1б демонстрирует глобулярное включение ванадия (темно-серый), окруженное слоем циркония (светло-серый). Аналогичная картина наблюдается и для образца N2 (рис. 2).

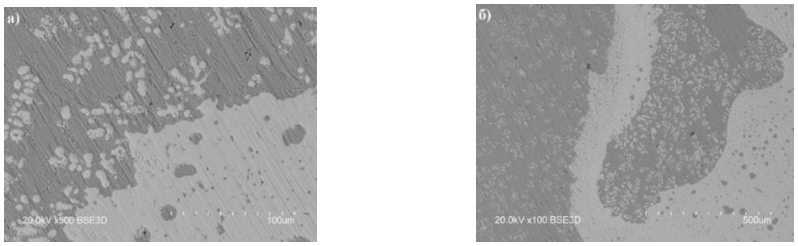


Рис. 2. Снимки микроструктуры ИМС N2: а) увеличение 100 мкм; б) увеличение 500 мкм

На рис. 3 изображены снимки микроструктуры образца N3.

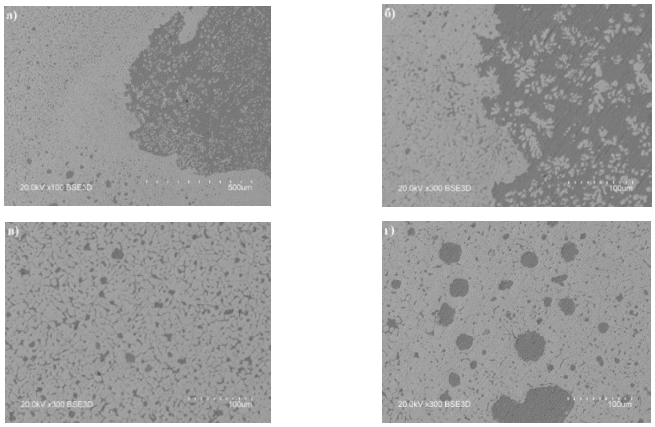


Рис. 3. Снимки микроструктуры ИМС: а) увеличение 500 мкм; б) увеличение 100 мкм; в) увеличение 100 мкм; г) увеличение 100 мкм

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

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

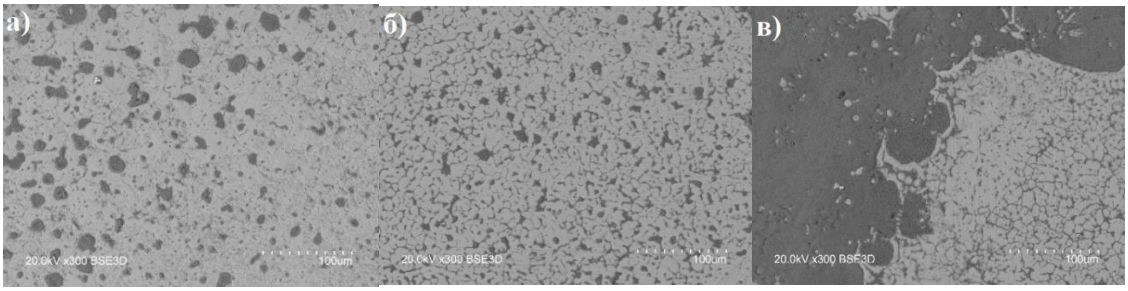


Рис. 4. Снимки микроструктуры ИМС: а) образец N1; б) образец N2; в) образец N3

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viano A.M. et al. Hydrogenation of titanium-based quasicrystals // Physical Review B. – 1995. – V. 51., №. 7. – P. 12026.
2. Lys A. et al. Enhancing the hydrogen storage properties of AxBy intermetallic compounds by partial substitution: a short review // Hydrogen. – 2020.– V. 1., №. 1. – P. 38-63.

УДК 536.24

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ИСТОЧНИКА ПОЗИТРОНОВ CU-64 ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Д. Анжигатова, М.А. Кругляков
Научный руководитель: к.т.н., В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eda5@tpu.ru

DEVELOPMENT AND TESTING OF THE CU-64 POSITRON SOURCE FOR IN SITU RESEARCH OF STRUCTURAL AND FUNCTIONAL MATERIALS

E.D. Anzhigatova, M.A. Kruglyakov
Scientific Supervisor: PhD., V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eda5@tpu.ru

Abstract. *In this paper, the flooded material of the BT1-0 brand is considered using a positron source based on the Cu-64 isotope. The annealing temperature has a strong influence on the formation of various types of defects.*

Введение. Проблема взаимодействия водорода с материалами существует уже долгие годы. Причем проблема распространяется как на исследования материалов накопителей водорода, так и на конструкционные материалы, которые при эксплуатации с ним взаимодействуют [1, 2]. Общей проблемой является развитие водородной хрупкости, что сопровождается выделением стабильных гидридов и развитием водород-индуцированных дефектов [3]. В этом случае водород оказывает сильное влияние на характеристики сорбции водорода. Поэтому необходимо понимание того, как происходит эволюция дефектной структуры. Одним из чувствительных методов исследования дефектной структуры является метод аннигиляции позитронов, который позволяет исследовать структуру в режиме *in situ*. Целью данной работы является создание и аппробация источника позитронов на основе Cu-64.

Экспериментальная часть. Для получения источника позитронов Cu64 была использована медная фольга толщиной 10 мкм и массой 1 мг. Данная фольга была облучена потоком тепловых нейтронов 10^{13} нейтрон/см^2·сек в течение 3 часов. Облучение проводилось в исследовательском ядерном реакторе Томского политехнического университета ИРТ-Т. Активность на момент начала эксперимента составляла ~ 40 МБк. Материалом для аппробации выступал титан марки ВТ1-0.

Результаты. Сбор спектров ДУАЛ производилось в ручном режиме при нагреве и наводораживании. На рис.1 представлены спектры ДУАЛ, на которых показана кинетика изменения импульсного распределения аннигиляции позитронов при нагреве до 550 °С и наводороживании до концентрации 860 ppm. Спектры нормированы на одинаковую площадь.

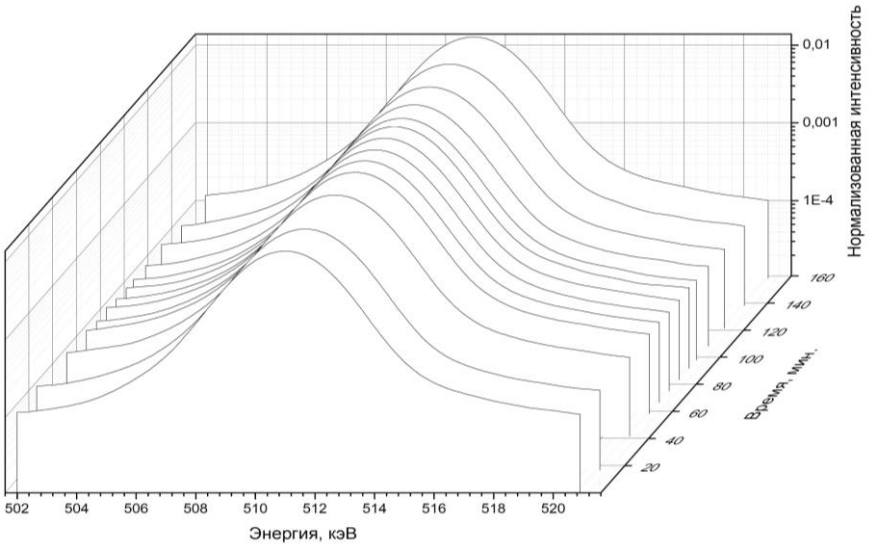


Рис. 1. Кинетика изменения импульсного распределения аннигиляции позитронов при нагреве до 550 °C

На рис.1 можно наблюдать нелинейное изменение импульсного распределения аннигиляции позитронов, это связано с изменением дефектной структуры материала и характеристик системы рис.2. Кинетика изменения S и W параметров ДУАЛ при нагреве и наводороживании титана ВТ1-0 до концентрации 860 ppm с учетом коррекции активности источника представлены на рис.2.

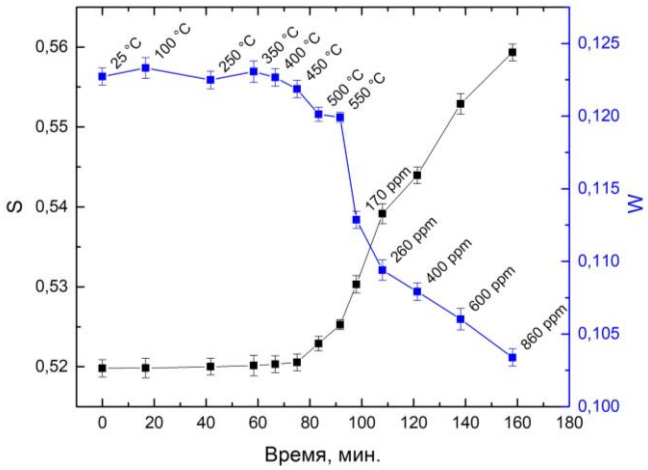


Рис. 2. Кинетика изменения S и W параметров ДУАЛ при нагреве до 550 °C

Как видно из рис.2 при нагреве до температуры 350 °C S и W параметры остаются практически неизменными. В диапазоне от 350 до 550 °C происходит снижение W параметра и при этом S параметр остается постоянным до температуры 450 °C и начинает увеличиваться до 550 °C, что может обуславливаться отжигом остаточных дислокаций и формированием термических вакансий.

Дальнейшее наводороживание осуществлялось при температуре 550 °C. Как видно из рис. 2 накопление водорода сопровождается интенсивным ростом параметра S и снижением W, что свидетельствует об образовании дефектов вакансионного типа.

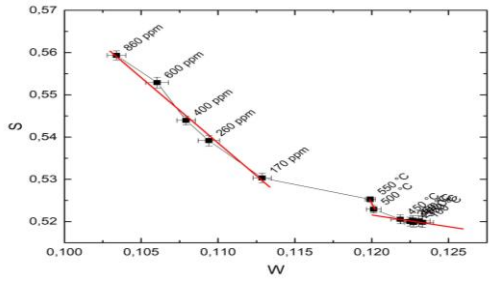


Рис. 3. Графическое представление R-параметра как функции S =f (W)

На рис.3 приведено графическое представление R-параметра как функции *S =f (W)* в титане марки ВТ1-0 при нагреве до 550 °С и наводороживании до концентрации 860 ppm. Анализ графического представления R-параметра как функции *S =f (W)* позволяет выделить три участка: (25÷450) °С, (500÷550) °С, (170÷860) ppm (рис.3). На выделенных участках разный наклон аппроксимирующих прямых, что свидетельствует о различных типах дефектов. Согласно данным ВРАП, дефектами первого диапазона являются дислокации, которые отжигаются до 500°С. Для второго диапазона характерно накопление термических вакансий. Образование вакансий, как и водород-вакансионных комплексов приводит к увеличению S параметра и снижению W [4, 5], однако поскольку угол наклона прямых R-параметра отличается для второго и третьего диапазона, можно заключить, что и превалирующие типы дефектов отличаются. Таким образом, на поглощении водорода титаном ВТ1-0 в диапазоне концентраций (170÷860) ppm формируются водород-вакансионные комплексы.

Заключение. В ходе работы было проведено экспериментальное исследование *in situ* позитронной спектроскопии технически чистого титана марки ВТ1-0 при водородном воздействии. После технологического отжига при температуре 650 °С в материале присутствует лишь один тип дефектов - дислокации, плотность ~ $3 \cdot 10^{12}$ м$^{-2}$. *In situ* анализ импульсного распределения аннигиляции позитронов при нагреве до 350 °С и наводороживании при 860 ppm изменений не наблюдается, увеличение температуры с 350 °С до 550°С сопровождается отжигом остаточных дислокаций и формированием вакансий. При наводороживании ВТ1-0 в диапазоне концентраций (170÷860) ppm приводит к формированию водород-вакансионных комплексов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson W.H. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids: 281 // Nature. Nature Publishing Group. – 1875. – Vol. 11, № 281. – P. 393-393.
2. Jena P. Materials for hydrogen storage: past, present, and future // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – Vol. 2, №. 3. – P. 206-211.
3. Sculley J., Yuan D., Zhou H.C. The current status of hydrogen storage in metal–organic frameworks—updated // Energy & Environmental Science. – 2011. – Vol. 4, №. 8. –. P. 2721-2735.
4. Laptev R.S. et al. Positron annihilation spectroscopy of defects in commercially pure titanium saturated with hydrogen // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – P. 134-140.
5. Bordulev I. et al. Positron annihilation spectroscopy study of defects in hydrogen loaded Zr-1Nb alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 798. – P. 685-694.

УДК 539, 538.91

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СМАЧИВАЕМОСТЬ МОНОЛИТНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

С.Г. Аникеев, С. Пахолкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: anikeev_sergey@mail.ru

EFFECT OF ELECTRON-BEAM TREATMENT ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND WETTABILITY OF A MONOLITHIC TINI-BASED ALLOY

S.G. Anikeev, S. Pakholkina

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

E-mail: anikeev_sergey@mail.ru

Abstract. *The influence of electron-beam treatment on the structural characteristics and wettability of monolithic plates with a chemical composition of 49,0-49,5 at. % Ni obtained by rolling from ingots produced by induction melting of spongy Ti and electrolytic Ni plates was studied in the course of this study. The correlation between the modes of electron-beam treatment and its influence on the features of the phase-chemical composition of the investigated samples has been established.*

Введение. Создание новых материалов для регенерации структуры поврежденных костных тканей является одной из важнейших задач медицинского материаловедения. Высокие физико-механические свойства монолитных сплавов на основе никелида титана их биохимическая и биомеханическая совместимость с живыми тканями организма позволяют создавать имплантаты с различными величинами развиваемых усилий при эффектах памяти формы и высоким уровнем прочностных свойств, при изменении формы и многократных механических воздействиях [1].

Создание на их основе комбинированных имплантатов, которые состоят из пористой и монолитной частей и формируются путем припекания порошка никелида титана на монолитные пластины на сегодняшний день является перспективным направлением исследования [2]. На основе пористо-монолитных композиций TiNi создают эндопротезы для замещения резецированных фрагментов ребер, устранения дефектов нижней челюсти и стоматологические дентальные имплантаты. Монолитная часть необходима для повышения деформационно-прочностных характеристик в условиях знакопеременных нагрузок, а пористая часть увеличивает параметры приживаемости имплантируемой конструкции за счет прорастания биологическими тканями различной природы (соединительная, хрящевая, костная) [1]. В процессе создания таких конструкций решается серьезная проблема создания качественного переходного слоя от монолитной части к пористой. Известно, что электронно-пучковая обработка монолитного сплава на основе никелида титана, приводит к формированию более однородной структуры поверхности материала по сравнению с исходной макро- и микроструктурой. В условиях электронно-пучковой обработки происходит формирование принципиально новой структуры

поверхностного слоя монолитного образца, свободной от примесей и выделений вторичных фаз типа Ti_2Ni и Ti_4Ni_2(O, N, C) [2]. Растворение частиц вторичных фаз Ti_2Ni и Ti_4Ni_2(O, N, C) в процессе перекристаллизации в перспективе должно положительно повлиять на коррозионные свойства материала [3, 4]. Кроме того, использование различных режимов электронно-пучковой обработки создаст предпосылки для разработки эффективного инструмента для управления параметрами шероховатости в широком диапазоне значений. Поэтому задача комплексного исследования влияния электронно-пучковой обработки на структурные характеристики и смачиваемость монолитного сплава на основе никелида титана в перспективе его дальнейшего использования в медицинской практике является актуальной темой исследования.

Экспериментальная часть. Монолитные слитки с химическим составом 49,0–49,5 ат. % Ni получены путем индукционной плавки губчатого Ti и пластин электролитического Ni, далее они прокатаны на двухвалковом прокатном стане до толщины 1,5–2 мм. В эксперименте участвовали три серии образцов в виде пластин (исходный образец после прокатки с массивным оксидным слоем, исходный образец после химического травления, вышеперечисленные образцы после электронно-пучковой обработки). Химическое травление образцов было выполнено в растворе азотной, плавиковой кислот и воды ($3H_2O+2HNO_3+1HF$). Обработка электронным пучком выполнена в специальном режиме при энергии электронов 30 кэВ, что соответствует плотности энергии Es≈6 Дж/см^2, количество импульсов обработки – 15.

Структурные особенности сплавов исследовали методом растровой электронной микроскопии на микроскопе (SEM) в режиме вторичных (SE) и обратно-отраженных электронов (BSE) Quanta 200 3D с энергодисперсионным спектрометром EDAX ECON IV. Для оценки смачиваемости поверхности исследуемых образцов использовался анализатор формы капли (Easy Drop DSA 20, Krüss, Гамбург, Германия) с использованием программного обеспечения для анализа формы капли, версия 1.92.1.1 (Krüss, Гамбург, Германия). В качестве жидкости для измерения краевого угла смачиваемости поверхности использовали дистиллированную воду. Для этого на поверхность каждого исследуемого образца наносились капли дистиллированной воды по 3,0 мкл. Измерения повторялись пять раз. Поверхностные энергии были рассчитаны с использованием метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кельбле (OWRK).

Результаты. Анализ структурных особенностей, исследуемых сплавов методом микрорентгеноспектрального анализа показал, что на поверхности монолитных образцов после прокатки присутствуют фазы TiO_2, Ti_2Ni, Ti_4Ni_2O, а также установлено наличие большого количества примесных элементов Si, Fe, которые попадают в состав материала в процессе термомеханических обработок при прокатке. Фаза Ti_2Ni характеризуется некогерентным сопряжением с матрицей. Размер частиц от 1-4 мкм. Исходя из диаграммы состояния системы TiNi, образование фазы, обогащенной по титану Ti_2Ni, происходит во время кристаллизации по перитектической реакции. Образование в матричной фазе TiNi(B2) крупных частиц Ti_2Ni в большом количестве приводит к изменению химического состава матрицы и обогащению ее по никелю. Отличить фазы Ti_4Ni_2O от выделений фазы Ti_2Ni чаще всего невозможно в силу малой разницы кристаллических решеток Ti_2Ni–11,278 Å, Ti_4Ni_2(O, N, C)–11,328 Å. Однако частицы с содержанием элементов внедрения имеют крупные размеры и прямоугольную, ромбовидную или треугольную формы, в то время как частицы Ti_2Ni имеют меньшие размеры и неправильные округлые контуры.

Травление прокатанных образцов в растворе азотной, плавиковой кислот и воды приводит к гомогенизации сплава по химическому составу и полному удалению примесных элементов Si, Fe. Наряду с матричной фазой TiNi обнаружены крупные частицы Ti_2Ni. Химический состав соединения TiNi (48,08 ат. % Ti–51,92 ат. % Ni).

В результате дальнейшей электронно-пучковой обработки исходного образца после прокатки с массивным оксидным слоем поверхность монолитного сплава никелида титана наследует химический состав исходного материала с примесными элементами (55,86 ат. % Ti–1,94 ат. % Fe–42,20 ат. % Ni). Авторы полагают, что данный факт может существенно отразится в дальнейшем на физико-механических свойствах материалов. Возможно снижение как прочностных, так и пластических свойств. Электронно-пучковая обработка образца подверженного травлению приводит к формированию более однородной структуры поверхности материала по сравнению с исходной микроструктурой. Состав фазы TiNi близок к эквиатомному (49,82 ат. % Ti –50,18 ат. % Ni).

Основную роль в смачивании играют поверхностные свойства как жидкости, так и твердого тела. В зависимости от сочетания этих свойств для исследуемых материалов наблюдаются различия в степени смачивания. Установлено, что угол смачиваемости для исходного образца и химически обработанного менялся в диапазоне 68,3–74,9° соответственно. После электронно-пучковой обработки этих образцов угол смачиваемости меняется в интервале 117,9–102,9° соответственно.

Заключение. В результате проведенных исследований проведено качественное описание влияния электронно-пучковой обработки на структурные характеристики и смачиваемость монолитного сплава на основе никелида титана. Установлено, что травление образцов после прокатки приводит к выравниваю структуры исследуемых образцов по химическому составу, а также полному растворению примесных элементов. Электронно-пучковая обработка способствует дальнейшему растворению крупных частиц Ti_2Ni, Ti_4Ni_2O.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10045, https://rscf.ru/project/19-79-10045/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: Издательство МИЦ, 2011. – 534 с.
2. Anikeev S.G., Kaftaranova M.I., Khodorenko V.N., Artyukhova N.V., Garin A.S., Gyunter V.E. Effect of titanium additions on structural aspects of porous TiNi-based materials prepared by diffusion sintering // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56., № 9. – P. 918-923.
3. Мейснер С.Н., Мейснер Л.Л., Нейман А.А., Панин С.В., Власов И.В. Усталостные свойства никелида титана и их повышение с использованием низкоэнергетического сильноточного электронного пучка // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64., № 5. – С. 79–87.
4. Ozur G.E., Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P. A mechanism of microcrater formation in metallic material irradiated by a low-energy high-current electron beam // Technical Physics Letter. – 2016. – V. 42., № 3. – P. 328–331.

УДК 004.942-539.2

ОПТИМИЗАЦИЯ АТОМНОПОДОБНОГО БАЗИСА И ОШИБКА СУПЕРПОЗИЦИИ БАЗИСНОГО НАБОРА: ВЛИЯНИЕ НА МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Е.В. Аникина, М.В. Каплун
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., В.П. Бескачко
Южно-Уральский государственный университет,
Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080
E-mail: anikinaev@susu.ru

ATOMIC-LIKE BASIS SET OPTIMIZATION AND BASIS SET SUPERPOSITION ERROR: INFLUENCE ON HYDROGEN ADSORPTION MODELING

E.V. Anikina, M.V. Kaplun
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., V.P. Beskachko
South Ural State University, Russia, Chelyabinsk, Lenin str., 76, 454080
E-mail: anikinaev@susu.ru

Abstract. *We investigated the influence of atomic-like basis set optimization on the basis set superposition error, which can considerably change both geometrical and energy characteristics of hydrogen physisorption on pristine graphene. We showed that default pseudo-atomic basis set with quite short orbital cutoff radii predicts H_2 configuration too close to graphene, yields considerable value of counterpoise correction and high alteration of H_2-graphene distance after taking into account basis set superposition error. Therefore, for correct calculations of hydrogen binding energy we strongly recommend to optimize the atomic-like basis set as well as to take account of corrections to basis set superposition error (both for H_2-host geometry and binding energy).*

Введение. Одна из технологических проблем, стоящих на пути коммерциализации «водородной экономики», – разработка мобильных и недорогих хранилищ водорода для использования в транспортных средствах. Твердотельные накопители водорода могут стать безопасными и эффективными аналогами распространенных сейчас технологий (сжижение газа или хранение под давлением) [1], но экспериментальный поиск необходимого материала может привести к значительным затратам ресурсов из-за огромного числа возможных вариантов структур. Поэтому на данном этапе эффективным будет использование методов компьютерного моделирования, которые позволят перебрать множество материалов и отобрать только те, которые обладают всеми необходимыми свойствами.

С помощью теория функционала электронной плотности (DFT) можно достаточно точно оценить водородную емкость материала и температуру десорбции водорода. Но для этого необходимо корректного рассчитать энергию связи водорода, что потребует тщательного тестирования параметров моделирования. Ключевой момент в подготовительных расчетах – определение вида и размера конечного базисного набора, в котором представляется волновая функция системы. Для систем с большим объемом вакуума (что не редкость при моделировании адсорбции) атомноподобный базис весьма эффективен, т.к. дает достаточно точные результаты при небольших тратах компьютерных ресурсов [2]. Но такой базис, в отличие от плоских волн, подвержен достаточно заметной (в случае

слабосвязанных систем) ошибке суперпозиции базисного набора, оказывающей влияние не только на энергетические характеристики системы (энергию связи молекулы водорода, например), но и на её геометрию [3]. Чтобы оценить влияние этой ошибки суперпозиции на физическую сорбцию водорода на материалах и найти способы её уменьшения, была промоделирована сорбция водорода на монослое графена при использовании обоих типов базиса (плоские волны и атомноподобные орбитали).

Экспериментальная часть. Расчетные ячейки содержали 12 элементарных ячеек графена (всего 24 атома углерода) и до одной молекулы водорода (максимальное число атомов в ячейке – 26). В направлении, перпендикулярном графену, было взято не менее 20 Å вакуума. DFT расчеты с периодическими граничными условиями был проведены с помощью пакетов SIESTA [4] и VASP [5]. Для учета дисперсионного взаимодействия, играющего существенную роль в слабосвязанных системах, использовались полуэмпирические поправки Гримме второго поколения DFT-D2 [6]. Оптимизированные параметры для атомноподобного базиса, используемого в пакете SIESTA, были взяты из [7]. С параметром Meshcutoff [4] 360 Рб для и разбиением *k*-точек 19x19x1 в пакете SIESTA и с разбиением *k*-точек 17x17x1 в пакете VASP точность вычисления энергии связи молекулы водорода с монослоем не превышала 5 мэВ. Геометрия оптимизировалась методом сопряженных градиентов.

Результаты. Сначала моделировалась сорбция одной молекулы водорода в базисе плоских волн. Структура после оптимизации изображена на рис. 1*а*. Энергия связи рассчитывалась по формуле $E_{\text{bind}} = E_{\text{графен}} + E_{H_2} - E_{\text{графен+}H_2} + E_{CP}$, где $E_{\text{графен}}$ – полная энергия графена, E_{H_2} – полная энергия изолированной молекулы водорода, $E_{\text{графен+}H_2}$ – полная энергия графена с адсорбированной молекулой водорода, E_{CP} – поправка Бойса-Бернарди (для базиса плоских волн равна 0). Затем конфигурация H_2, которая получилась в VASP моделировалась в SIESTA (в каждом расчете из серии фиксировалось расстояние *d*, т.е. на релаксацию системы накладывались ограничения). Результаты расчета E_{bind} представлены на рис. 1*б*.

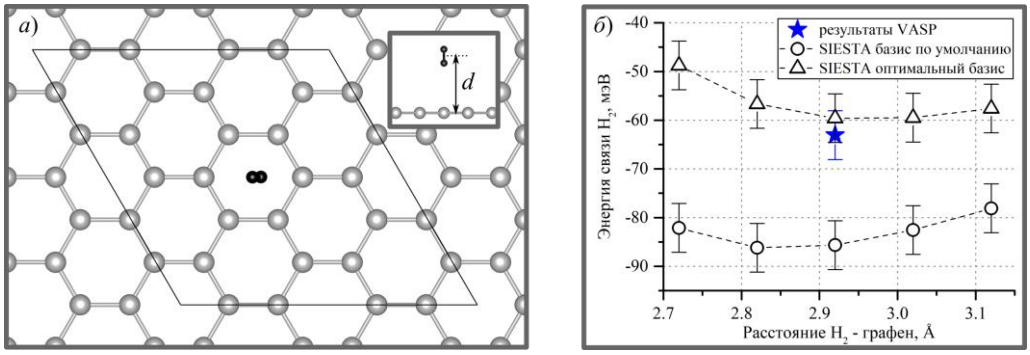


Рис. 1. Сорбция молекулы водорода на графене: а) геометрия после релаксации в VASP и б) зависимости энергии связи водорода от расстояния d

Сразу заметно, что энергию связи как в расчете с базисом плоских волн можно получить и в базисе атомноподобных орбиталей, но после оптимизации этого базиса и учета поправки Бойса-Бернарди. Базис по умолчанию дал завышенные оценки величины E_{bind}, которые нельзя объяснить даже с помощью погрешности вычисления энергии связи.

Теперь посмотрим, как поменяется ситуация, если разрешить полную оптимизацию геометрии в пакете SIESTA. В табл. 1 приведены характеристики адсорбции молекулы водорода для полной оптимизации геометрии в атомноподобном базисе (энергия связи, величина поправки Бойса-Бернарди и расстояние между центром молекулы H_2 и графеном) и те же параметры, которые наблюдались в точке минимальной полной энергии структуры в расчетах с рис. 1*б*.

Таблица 1

Характеристики сорбции водорода на графене для разных атомноподобных базисов

Конфигурация молекулы H_2	Базис по умолчанию			Оптимизированный базис		
	E_{bind}, мэВ	$\lvert E_{CP}\rvert$, мэВ	d, Å	E_{bind}, мэВ	$\lvert E_{CP}\rvert$, мэВ	d, Å
Из расчета VASP	-86	163	2,87	-60	33	2,95
Релаксация без ограничений	-60	217	2,54	-66	36	2,87

Очевидно, что оптимизация базиса позволила получить результаты, близкие к VASP, даже до учета ошибки суперпозиции базисного набора в геометрии. А базис по умолчанию, наоборот, дал высокие значения поправки Бойса-Бернарди (в несколько раз больше, чем итоговая энергия связи) и не смог одновременно хорошо предсказать геометрические и энергетические характеристики молекулы водорода, адсорбированной на монослое графена.

Заключение. Для корректного моделирования физической сорбции водорода на графене при использовании базиса атомноподобных орбиталей необходимо было оптимизировать этот базис, учитывать поправку Бойса-Бернарди и при расчете энергии связи H_2, и при вычислении расстояния между молекулой водорода и графеном. Соблюдение этой процедуры позволило получить такие же результаты (с учетом погрешности вычисления), как и в базисе плоских волн, где отсутствует ошибка суперпозиции базисного набора. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ЮУрГУ (НИУ) № FENU-2023-0011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lai Q.W., Paskevicius M., Sheppard D.A. et al. Hydrogen storage materials for mobile and stationary applications: current state of the art // ChemSusChem. – 2015. – V. 8, Iss. 17. – P. 2789-2825.
2. Junquera J., Paz Ó., Sánchez-Portal D., Artacho E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64, Iss. 23. – P. 235111.
3. Lee K., Yu J., Morikawa Y. Comparison of localized basis and plane-wave basis for density-functional calculations of organic molecules on metals // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75, Iss. 4. – P. 045402.
4. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // Journal of Physics-Condensed Matter. – 2002. – Vol. 14, no. 11. – P. 2745–2779.
5. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54, Iss. 16. – P. 11169–11186.
6. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // Journal of Computational Chemistry. – 2006. – V. 27, Iss. 15. – P. 1787-1799.
7. Kaplun M.V., Anikina E.V., Beskachko V.P. Ab initio modelling of a bilayer graphene // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics, – 2022. – Vol. 14, Iss. 2. – P. 64-71.

УДК 539.231

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ

В. Анорин, М. Козадаева
Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев, доцент, к.ф.-м.н., М.А. Сурменева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

THE STUDY OF COATINGS FROM MAGNESIUM-SUBSITUTED HYDROXYAPATITIS OBTAINED BY THE METHOD OF HIGH-FREQUENCY MAGNETRON SPUTTER DEPOSITION

V. Anorin, M. Kozadayeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr., R.A. Surmenev, Assoc. Prof., PhD., M.A. Surmeneva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

Abstract. *Hydroxyapatite (HA) is a common coating used for metal bone implants. In this work, small amount of magnesium was used as a doping agent to enhance HA osteoblast activity. The method of high-frequency magnetron sputtering is used to fabricate coatings from magnesium-substituted hydroxyapatite. The analysis of the phase composition was carried out using the XRD method, with further refinement by the Rietveld method. A decrease of the HA lattice parameters was observed, which indicates the incorporation of magnesium into the lattice.*

Введение. При изготовлении биосовместимых покрытий на имплантатах большое распространение в качестве биоматериала получил гидроксиапатит кальция (НА) из-за своей схожести со структурным и элементным составом человеческой кости. Гидроксиапатит кальция активирует остеорепаративные процессы в области травмы [1]. Для увеличения биологической активности гидроксиапатита часто используются катионные замещения различными металлами. На сегодняшний день, одним из перспективных материалов для замещения является магний. Известно, что данный материал увеличивает время биологической активности гидроксиапатита, способствует усваиванию кальция и участвует в костном метаболизме [2]. Однако, магний затрудняет процессы кристаллизации и приводит к значительному ингибированию структуры гидроксиапатита, что приводит к ухудшению важных для имплантатов свойств [2]. Для решения данной проблемы необходимо определить метод, позволяющий создавать покрытия из магний-замещенного гидроксиапатита без существенных потерь кристалличности материала и сохранением замещений в кристаллической структуре. Таким методом может являться высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление. К преимуществам данного метода относятся отличная возможность контролирования однородности и толщины пленки, хорошая адгезия пленки и подложки, возможность нанесения пленок на термочувствительные имплантаты [1].

Экспериментальная часть. Синтез порошков, использующихся для изготовления мишени, проводился механохимическим методом. Синтез проходил по реакции [3]:

$$5CaHPO_4 + 4{,}5CaO + 0{,}5\ Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2 + 4{,}5H_2O$$

Мишень изготавливалась путем прессования порошка, смешанного с 10 вес. % ПВС, на гидравлическом прессе с максимальным усилием 9,2 МПа. Полученная после прессовки мишень подверглась обжигу при температуре 1100 °С со скоростью нагрева 5 град/мин и выдерживалась при данной температуре 1 час. Диаметр готовой мишени составил 220 мм. Напыление полученной мишени проводились при мощности 500 Вт в течение пяти часов. В камере магнетронной распылительной системы устанавливалось давление $4 \cdot 10^{-2}$ Па. В качестве рабочего газа использовался аргон. Исследование образцов при помощи метода рентгеновской дифракции проводилось на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с источником рентгеновских лучей Cu$K\alpha$, функционирующем при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Рентгенограмма была получена в диапазоне двойного угла θ от 20 до 60° с шагом 0,1º и скоростью сканирования 1 град./мин. Дифрактограммы, полученные в работе, сравнивались со стандартной дифрактограммой для незамещенного гидроксиапатита (ICDD 09-0432), рисунок 1.

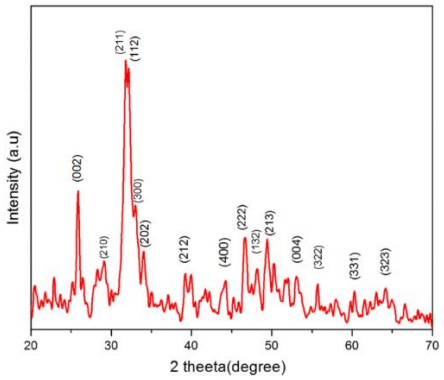


Рис. 1. Шаблон дифрактограммы гидроксиапатита [4]

Результаты. На полученной дифрактограмме покрытия (рис. 2) наблюдаются характерные пики гидроксиапатита при значении 2θ = 25,9° (200); 31,8° (211); 32,2° (112); 32,9° (300). Можно также заметить сдвиг по оси 2θ характерных пиков фазы гидроксиапатита по сравнению с карточкой чистого НА. Это свидетельствует о наличии микронапряжений в соответствующих кристаллических плоскостях.

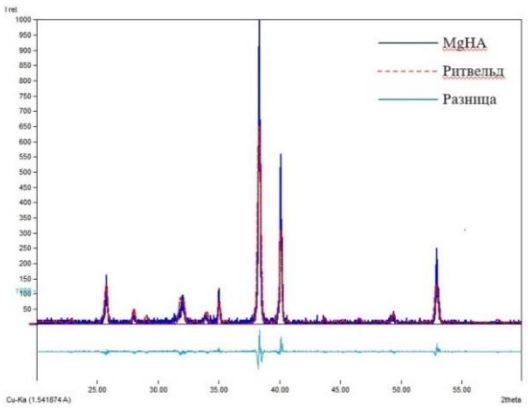


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия, полученного при времени напыления 5 часов

Наряду с фазой гидроксиапатита, наблюдается фаза β-TCP ($Ca_3(PO_4)_2$) в порошках (30,3%) и в мишени (23,6%). Наличие данной фазы объясняется дестабилизирующим действием магния на структуру гидроксиапатита. Однако в покрытии данной фазы обнаружено не было.

Для полученной дифрактограммы в программе Match! был проведен уточняющий расчет методом Ритвельда с целью точного определения постоянных решетки. Данные значения сравнивались с результатами расчета для дифрактограмм порошков и мишени. Все результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки для порошка, материала мишени и покрытия

	Стандарт (COD ID 96-900-2217)	Порошок	Мишень	Покрытие
a, Å	9,42320	9,41780	9,40868	9,38815
c, Å	6,88330	6,87780	6,87745	6,91987
V, Å	529,327	528,298	527,249	528,188

Заключение. Исследованы параметры решетки для порошка, мишени и покрытия из магний-содержащего гидроксиапатита. Уменьшение данных параметров относительно незамещенного НА свидетельствует о встраивании ионов магния в кристаллическую решетку. Это связано с тем, что ионный радиус магния Mg^{2+} (0,069 нм) меньше, чем у кальция Ca^{2+} (0,099 нм) [3]. Также, наблюдаемое смещение пиков по оси 2θ на дифрактограмме свидетельствует о наличии микронапряжений в кристаллической структуре, что также является признаком замещения ионов кальция на ионы магния. Исследование покрытия показали, что при помощи метода ВЧ магнетронного распыления можно получить покрытия из магний-замещенного гидроксиапатита с сохранением кристаллической структуры.

Авторы выражают благодарность Журавлеву О. Б. за помощь в подготовке образцов и напылении покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-43-04430.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Safavi M.S. et al. RF-magnetron sputter deposited hydroxyapatite-based composite & multilayer coatings: A systematic review from mechanical, corrosion, and biological points of view // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 3. – P. 3031–3053.
2. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review // Ceram Int. Elsevier. – 2015. – Vol. 41, № 8. – P. 9203–9231.
3. Bulina N.V. et al. Mechanochemical synthesis of strontium- and magnesium-substituted and cosubstituted hydroxyapatite powders for a variety of biomedical applications // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, № 23. – P. 35217–35226.
4. Prasanna A.P.S., Venkatasubbu G.D. Sustained release of amoxicillin from hydroxyapatite nanocomposite for bone infections // Prog Biomater. SpringerOpen. – 2018. – Vol. 7, № 4. – P. 289–296.

УДК 536.464

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПУЛЬСАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЛАМЕН В НЕРЕГУЛЯРНЫХ ЗЕРНИСТЫХ СРЕДАХ

Д.С. Астахов
Научный руководитель: к.ф.-м.н., И.А. Яковлев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: den_astakhov@mail.ru

NUMERICAL SIMULATION OF UNSTABLE OSCILLATING FLAMES IN IRREGULAR PACKED BEDS

D.S. Astakhov
Scientific Supervisor: Dr., I.A. Yakovlev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: den_astakhov@mail.ru

Abstract. *Porous burners demonstrate oscillatory flame behavior at low flow rates. It similar to unstable combustion in narrow channels, but accompanied by complex dynamics due to the irregular porous structure, the flow field and the temperature gradient formed as a result of heat recuperation. This work is a numerical study of combustion at the pore scale, in a two-dimensional pseudo-irregular compacted layer of particles generated using the Voronoi tessellation algorithm with a constant pore diameter. The results obtained demonstrate the region of existence of unstable flame oscillations, such as a flame with repeated attenuation and ignition (FREI) depending on the variation in pore diameter and flow rate. A pulsating transient flame between stable normal flame and FREI was detected. The amplitude and intensity of such pulsations monotonically increase with a decrease in the flow rate in a narrow range. In the area of very low speeds, a mode with a stable weak flame was found.*

Введение. Технология сжигания предварительно перемешанных газовых смесей в режиме фильтрации активно исследуется как альтернатива традиционным технологиям из-за возможности сжигания сверхбедных и сверхбогатых смесей, высокой скорости пламени и малым выбросам оксидов азота [1]. Такие преимущества обусловлены механизмом рекуперации тепла по пористому каркасу за счет его теплопроводности и излучения. При относительно малых скоростях подачи топливной смеси в средах, в виде упаковок частиц размером около 5 мм, реализуется режим низких скоростей фильтрационного горения [2], когда фронт пламени находится в сильной тепловой связи с пористым каркасом.

При этом при снижении скорости фильтрации до малых значений, когда условия горения приближаются к критическим, возникает эффект неустойчивого поведения пламени, сопровождающегося пульсациями фронта в области градиента температуры твердой фазы [3]. Механизм таких осцилляций был изучен по аналогии с пульсациями в подогретом канале в виде кварцевой трубки: при достижении скорости фильтрации значения меньше критического, топливо-воздушная смесь распространяется навстречу потоку в область низких температур стенок каркаса, где происходит его гашение; затем канал заполняется свежей смесью, и, по достижении области высоких температур стенок, поджигается вновь.

В мировой литературе такой режим неустойчивого горения именуется как «пламя с повторяющимся затуханием и поджигом» или «flame with repetitive extinction and ignition, FREI». Несмотря на существенное сходство процесса, в пористых средах определяющую роль будет играть локальная динамика течения, геометрия каналов и тепловой градиент, по сравнению с капиллярным горением.

Целью данной работы является параметрическое исследование горения бедной метана-воздушной смеси в условиях близких к формированию пульсационной неустойчивости для ряда диаметров частиц засыпки от 1 до 5 мм в рамках подхода с явным учетом геометрии модельного двухмерного зернистого слоя, сгенерированного методом преобразования Вороного. Результаты моделирования суммированы в виде режимной диаграммы процесса в координатах диаметр – скорость.

Экспериментальная часть. Расчетная область представляет собой гексагональную плотно упакованную решетчатую структуру с постоянным размером сечения каналов. Такая структура генерировалась с помощью преобразования Вороного, которое применялось к массиву кругов, диаметром d_p, положение которых рандомизировалось в диапазоне от 0 до d_p, что позволило получить нерегулярность укладки и извилистость каналов.

Математическая модель на масштабе пор описывает течение метано-воздушной предварительно подготовленной смеси, проходящей через зернистый слой с учетом теплопроводности твердых частиц с условием сопряженного теплообмена на межфазной границе и теплопередачей излучением. Полная математическая постановка задачи доступна в [4], где рассматривалась идентичная математическая модель. В постановке имеются следующие допущения: поток ламинарный, излучением газа пренебрегаем, поверхность частиц является серой и рассеивающей, отсутствуют поверхностные реакции.

Результаты. Наблюдаемые режимы горения, формируемые в зернистых слоях с различным диаметром частиц d обобщены на рис. 1 с в виде режимной диаграммы или карты стабильности. Можно заметить, что пламя демонстрирует неустойчивое колебательное поведение в выпуклой области в форме острова, ограниченной кривой, представляющей порог стабильности как критическое значение скорости, при котором пламя начинает колебаться с различной амплитудой.

Рассмотрим переход между режимами в последовательном порядке, используя стабильное пламя с φ = 0,6 в качестве отправной точки. Снижение скорости на входе, близкое к порогу устойчивости (см. стрелку 1 на рис.1), приводит к затуханию колебаний пламени, затем снова к стабилизации. Дальнейшее уменьшение скорости приводит к увеличению времени затухания (10–20 колебаний до стабилизации пламени), затем, начиная с определенного значения, колебания становятся устойчивыми, но пламя все еще остается зажженным. Только дальнейшее уменьшение скорости потока вызывало колебания пламени с повторяющимся затуханием и воспламенением (FREI). Была обнаружена область, где при понижении скорости осцилляции пламени не сопровождается полным его угасанием (см. стрелку 2 на рис.1).

При горении стехиометрической смеси (φ = 1) имеет место проскока пламени в холодную область без затухания для больших диаметров канала. Это объясняется тем, что объемного тепловыделения в области горения становиться достаточно для поддержания горения горючей смеси в области холодного каркаса (см. стрелку 6 на рис.1). Напротив, в области достаточно малых диаметров пор, на рассматриваемом диапазоне скоростей не наблюдался ражим нестабильного, колеблющегося пламени (см. стрелку 5 на рис.1).

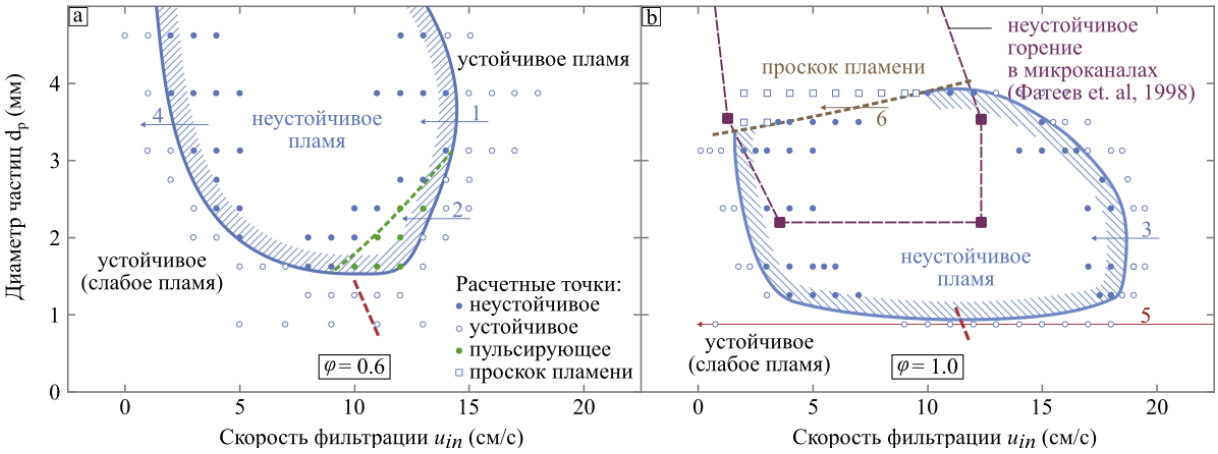


Рис. 1. Диаграмма режимов горения в пространстве переменных d_p и u_{in} для эквивалентного соотношения φ = 0,6 (а) и φ = 1,0 (б). Кругами отмечены расчеты при соответствующих параметрах. Квадратными метками показан экспериментально полученный порог стабильности горения метановоздушной смеси в микроканалах с внешним нагревом [3]

Заключение. В данной работе была изучена неустойчивость колебательного горения в рамках подхода к моделированию в масштабе пор, в модельной пористой среде с акцентом на характер перехода от стабильного пламени к нестабильному. Был сделан подробный анализ динамики и физических механизмов колебаний пламени в пористых средах, при умеренных и низких скоростях потока как для обедненных, так и для стехиометрических составов метановоздушный смеси. Колебательная неустойчивость была выявлена для обоих рассмотренных смесей – позиции с φ = 0,6 и 1. Область имеет форму острова, правая граница которой относится к переходу от стабильного нормального племени к FREI. Приближаясь к левой границе, FREI снова стабилизируется как слабое пламя, которое в случае естественного температурного градиента в волне горения можно рассматривать как не самоподдерживающееся, что означает образование распространяющейся вниз по потоку волны или угасание пламени на долгосрочном интервале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellzey J.L., Belmont E.L., Smith C.H. Heat recirculating reactors: Fundamental research and applications // Progress in Energy and Combustion Science. – 2019. – V. 72. – P. 32-58.
2. Babkin V.S. Filtrational combustion of gases. Present state of affairs and prospects //Pure and Applied Chemistry. – 1993. – V. 65., №. 2. – P. 335-344.
3. Fateev G.A., Rabinovich O.S., Silenkov M.A. Oscillatory combustion of a gas mixture blown through a porous medium or a narrow tube // Symposium (International) on Combustion. – Elsevier. – 1998. – V. 27., №. 2. – P. 3147-3153.
4. Яковлев И.А., Замбалов С.Д., Пичугин Н.С. Численное моделирование пульсационной неустойчивости фронта пламени в нерегулярном зернистом слое // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13., №. 4. – С. 37-48.

УДК 539.16

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО КОЛЛЕКТОРА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ МОЩНОСТИ ДОЗЫ ВТОРИЧНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕНЕРАТОРА СИНУС-350

К.В. Афанасьев, А.Н. Синяков
Научный руководитель: д.ф-м.н. В.В. Ростов
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-mail: afanasiev@lfe.hcei.tsc.ru

APPLICATION OF A CARBON COLLECTOR TO REDUCE THE SECONDARY X-RAY DOSE RATE FOR THE GENERATOR SINUS-350

K.V. Afanasiev, A.V. Sinyakov
Scientific Supervisor: Dr., V.V. Rostov
Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/3, 634055
E-mail: afanasiev@lfe.hcei.tsc.ru

Abstract. *In this work the dose rate of secondary X-ray radiation for the microwave radiation source based on the SINUS-350 generator have been investigated. The main goal of the work is to show that the use of a collector leads to a significant decrease in the dose rate. studies were carried out for different thicknesses of the collector, as well as for two types of materials (Al and C). It has been shown that the use of collectors made of aluminum and graft makes it possible to reduce the dose of secondary X-ray radiation by almost half. As a research tool, we used a software package GEANT4.*

Введение. Радиационная защита является одним из важнейших аспектов, сопровождающих разработку и эксплуатацию источников ионизирующих излучений. Наиболее распространенный тип таких источников – это ускорители электронов с энергией до 1 МэВ. При этом, независимо от цели и метода использования пучка электронов, работа таких ускорителей сопровождается повышенным радиационным фоном вокруг работающей установки. К таким ускорителям относятся источники СВЧ-излучения. Принцип работы таких установок основан на замедлении ускоренных электронов где, проходя через замедляющую структуру, электронный пучок становится источником коротко-волнового излучения (1-100 ГГц).

Для наиболее продуктивного исследования влияния различных параметров на радиационный фон, удобно иметь модель установки, которая чувствительна как к геометрии ускорителя, так и к параметрам пучка электронов. Такую возможность предоставляет программный пакет GEANT4. Помимо вышесказанного, GEANT4 позволяет учесть все виды излучения, необходимые при моделировании радиационных поглощенных доз в каком-либо физическом объеме. Подобная модель была разработана для источника СВЧ-излучения на основе генератора СИНУС-350 [1, 2]. Цель данной работы заключается в следующем: с применением разработанной ранее модели определить оптимальные параметры коллектора для минимизации мощности дозы вторичного рентгеновского излучения исследуемой установки.

Экспериментальная часть. Один из наиболее эффективных методов снижения мощности дозы вторичного рентгеновского излучения – это применение коллектора для отработанных электронов. Суть

метода состоит в том, что место утилизации электронов изготавливается из материала, который наиболее подходит для поглощения электронов с энергией от нескольких десятков кэВ до единиц МэВ. Это материалы с относительно небольшим z. При этом материал должен быть устойчив к высокой температуре. Из наиболее подходящих – это алюминий (z = 13) и углерод (z = 12).

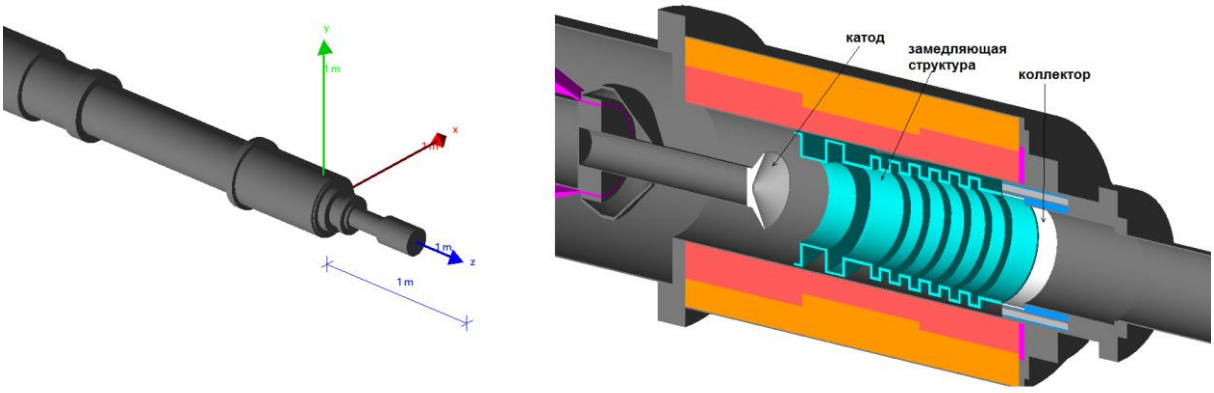


Рис. 1. Слева - общий вид ускорителя. Справа детально показана часть ускорителя, где происходит ускорение и утилизация электронов

Исследуемая установка была собрана и введена в эксплуатацию в 2021 году в Институте Сильноточной электроники СО РАН. Энергия ускоренных электронов – 400 кэВ, ток пучка – 5 кА, частота импульсов – 500 имп./сек. Общий вид установки с указанием положения системы координат показан на рисунке 1. Подробное описание принципа работы и устройств на основе генератора СИНУС-350, разрабатываемых в ИСЭ СО РАН, можно найти в работе [3]. В основе модели лежит задание конструкции ускорителя и параметров электронного пучка [1, 2]. Для определения геометрии и материалов мы использовали конструкторскую документацию на исследуемый ускоритель. На рисунке 1 детально показана та часть, где происходит утилизация электронов. Внешний радиус этой части установки – 180 мм.

Используемая модель позволяет зарегистрировать вторичное рентгеновское излучение за пределами внешнего корпуса установки. Очевидно, что подавляющая часть этого излучений находится в передней части (z >0). Однако, для получения наиболее достоверного результата, мы регистрировали поглощенную дозу целиком вокруг установки. Таким образом, можно говорить об абсолютном изменении вторичного рентгеновского фона для ускорителя. Следует отметить, что модификация коллектора скажется только на тех электронах, которые захватываются магнитным полем соленоида и оседают на коллекторе. Примерно 13% электронов выпадает из общего потока и оседает на внутренней стенке замедляющей структуры. Такие электроны создают дополнительный источник вторичного рентгеновского излучения, который очень сложно подавить.

Результаты. На рисунке 2 приведены результаты зависимости дозы вторичного рентгеновского излучения для разных толщин коллектора. Такие зависимости мы привели для двух видов материала: Al и C. Именно эти два материала можно изготовить в твердотельном виде и поместить внутрь камеры. При этом они имеют относительно большой срок жизни в условиях повышенной температуры. Вопрос с перегревом коллектора на данный момент остается открытым. Один из методов снижения температурной нагрузки на коллектор – это увеличить площадь попадания электронов на коллектор.

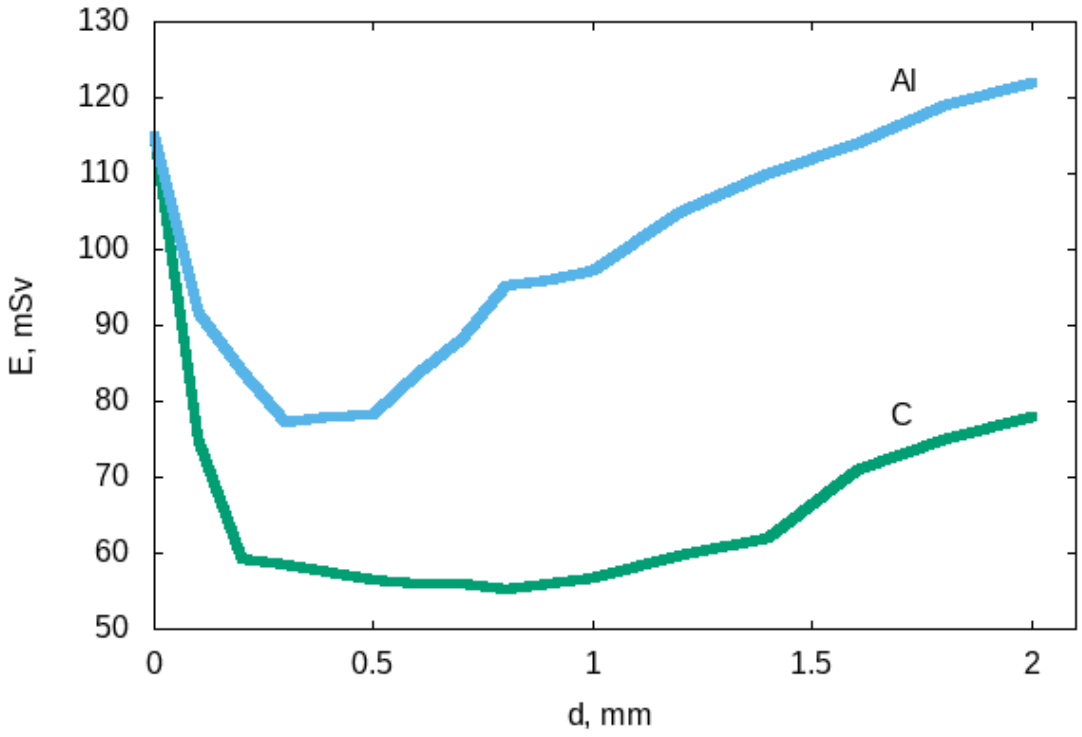


Рис. 2. Зависимость поглощенной дозы от толщины коллектора для алюминия и графита. Результаты получены для одного импульс

Заключение. В работе приведены результаты моделирования дозы вторичного рентгеновского излучения для СВЧ-источника на основе генератора СИНУС-350 для разной толщины коллектора электронов. Показано, что применение коллектора значительно снижает радиационную дозу от вторичного рентгеновского излучения. Оптимальная толщина коллектора из графита составляет 0,8 мм, для алюминия – 0,3 мм. Если сравнивать между собой результаты для алюминия и графита, то более эффективным является алюминий. С применением коллектора из графита мощность дозы вторичного рентгеновского излучения для исследуемой установки на основе генератора СИНУС-350 можно снизить более чем в два раза.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 22-29-01278.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afanasiev K.V. et al. GEANT4 simulation of parasitic X-ray radiation for backward wave oscillator SINUS-350 // Radiation Physics and Chemistry – 2022. – V. 195. – P. 110059.
2. Afanasiev K.V. et al. Radiation dose simulation for high-current repetitively pulsed electron accelerator // Radiation Physics and Chemistry – 2023. – V. 204. – P. 110713
3. Totmeninov E. and Rostov V. Generation of a Sequence of Powerful Ultrashort Microwave Pulses Based on the Effect of Superradiance of a Relativistic Backward-Wave Oscillator with Reflectors at the Ends of the Interaction Space // Technical Physics Letters. – 2021. – V. 47. – P. 46.

УДК 538.9

РАСЧЁТ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ ВАКУУМНОГО СТЕНДА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННИЕ СТЕНКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Д.А. Ашихмин
Научный руководитель: доцент, к.т.н., Д.В. Сиделёв
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: daa39@tpu.ru

CALCULATION OF MAGNETIC SYSTEM OF VACUUM INSTALLATION FOR DEPOSITION OF PROTECTIVE COATINGS ON INNER WALLS OF CYLINDRICAL PRODUCTS

D.A. Ashikhmin
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., D.V. Sidelev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: daa39@tpu.ru

Abstract. *In this study was performed the calculation of magnetic system of the cathode assembly of the vacuum installation for deposition of protective coatings on inner pipes surface. The results were compared with data measured using a teslameter. The possibility of creating an arched magnetic field using the studied magnetic system is shown.*

Введение. Изделия цилиндрической формы широко применяются в энергетике, химической и нефтегазовой промышленности для транспортировки различного рода веществ. Однако, поскольку транспортируемой средой в трубопроводных системах в основном являются жидкости и газы, существует большой риск коррозионного разрушения цилиндрических изделий изнутри. Один из вариантов защиты от коррозии - нанесение покрытий на их внутреннюю поверхность [1-3]. Крайне эффективно для этого показывают себя магнетронные распылительные системы, где задействованы скрещенные электрическое и магнитное поля, за счёт этого удаётся достичь низкого рабочего давления и высокой скорости осаждения покрытия [4]. Для поисковых и исследовательских работ по нанесению защитных покрытий на внутренние стенки цилиндрических изделий в Томском политехническом университете разрабатывается специальный вакуумный стенд. Ключевым элементом установки является катодный узел, внутри которого расположена магнитная система. Настоящая работа направлена на расчёт магнитной системы вакуумного стенда, сравнение результата моделирования с экспериментальными данными по измерению значения величины индукции магнитного поля натурного катодного узла.

Экспериментальная часть. Первоначально было выполнено моделирование магнитной системы вакуумного стенда в программном пакете Comsol Multiphysics (версия 6.1), позволяющем описывать физические процессы путём решения уравнений в частных производных методом конечных элементов [5]. Расчёты проводились на основании уравнения (1):

$$\boldsymbol{H} = -\nabla V_m, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{H}$ – вектор напряжённости магнитного поля, V_m – объём магнитопровода.

В данной работе использовались постоянные магниты NdFeB марки N35 с остаточной намагниченностью 1,21 Тл, материал магнитопровода – сталь ст3 с относительной магнитной проницаемостью около 300. В качестве среды моделирования использовался воздух. Геометрия магнитной системы определялась на этапе конструирования катодного узла вакуумного стенда. На втором этапе работы, после изготовления и сборки катодного узла, было выполнено измерение распределения вектора магнитной индукции с помощью тесламетра ТП2-2У. Далее проводился сравнительный анализ расчётов с экспериментальными данными.

Результаты. Для сравнения результатов моделирования с экспериментом построены графики зависимости величины индукции магнитного поля от расстояния (рис. 1). Эмпирические кривые имеют схожую тенденцию с расчётными, однако теоретическое значение незначительно отличается от замеренного тесламетром (самое большое отклонение - около 20 мТл). Различия экспериментальных и теоретических значений, вероятно, связаны с тем, что расчётная модель является идеализированной, а линия, вдоль которой велось измерение, могла отклоняться при проведении эксперимента.

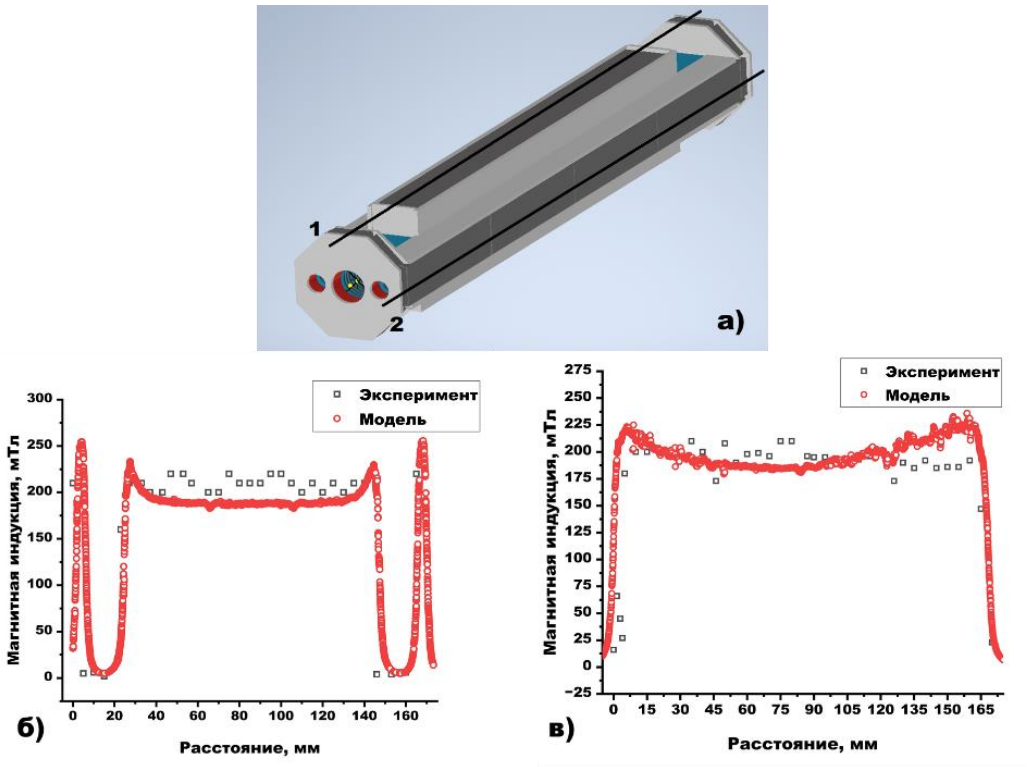


Рис. 1. 3D-модель магнитной системы (а) и сравнительные кривые расчёта и эксперимента (б – распределение магнитного поля вдоль линии 1 на 3D-модели, в – вдоль линии 2 на 3D-модели)

На рис. 2 показано распределение силовых линий магнитного поля в поперечных и продольных сечениях системы катодного узла. Расчётная модель показала, что исследуемая магнитная система позволяет создать арочное магнитного поле. Величина индукции магнитного поля вблизи поверхности магнитов во всех областях за исключением случая поперечного сечения в районе внешней грани магнитной системы не превысила 0,45 Тл. Эта величина достаточна для формирования магнитной ловушки для электронов в системах магнетронного распыления (обычно используется в диапазоне 0,1-0,4 Тл).

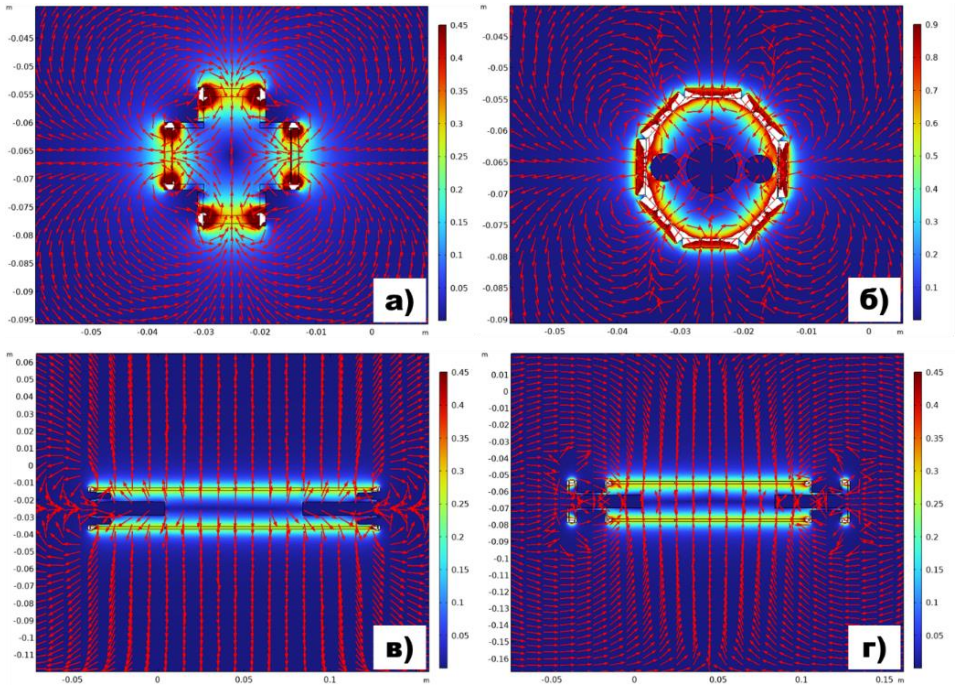


Рис 2. Распределения силовых линий магнитного поля в поперечном (а - в центре и б – вблизи внешней грани) и продольном сечениях (в – проходящем через линию 2, г - через линию 1).

Заключение. Выполнено сравнение результатов моделирования магнитной системы катодного узла вакуумного стенда, используемого для нанесения защитных покрытий на внутренние стенки цилиндрических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murmu P.P. et al. (2014). 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, V. 85, no. 8, pp. 085118.
2. Samantha de Fátima Magalhães Mariano, Mario Ueda, Rogério Moraes Oliveira, Elver Juan de Dios Mitma Pillaca, Nazir Monteiro dos Santos. (2017). Magnetic-field enhanced plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) of diamond-like carbon films inside tubes, Surface and Coatings Technology, no. 312, 25, pp. 47-54.
3. Zhengyu Liu, Pingmei Yin, Xubing Wei, Qi Ding, Xueqian Cao, Guangan Zhang, Qunji Xue. (2022). Simultaneous deposition of DLC film on the internal surface of multiple pipes, Diamond and Related Materials, no. 127, pp. 109187.
4. Smita G. Rao, Rui Shu, Robert Boyd, Arnaud le Febvrier, Per Eklund. (2022). Plasma diagnostics and film growth of multicomponent nitride thin films with magnetic-field-assisted-dc magnetron sputtering, Vacuum, no. 204, pp. 111331.
5. Красников Г.Е., Нагорнов О.В., Старостин Н.В. Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics: Учебное пособие. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 184 с.

УДК 539.17

ВОЗБУЖДЕНИЕ ГИГАНТСКОГО ДИПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ИЗЛУЧЕНИЕМ (110) КАНАЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ Si

Н.А. Ашурко, О.В. Богданов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., О.В. Богданов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: Nik.ahurko@mail.ru

EXCITATION OF A GIANT DIPOLE RESONANCE BY RADIATION OF (110) CHANNELED ELECTRONS IN A Si CRYSTAL

N.A. Ashurko, O.V. Bogdanov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., O.V. Bogdanov

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

E-mail: Nik.ahurko@mail.ru

Abstract. *As part of this research work, we have proposed the model for the excitation of a giant dipole resonance based on radiation channeling, considered numerical structure of gold, lead, and uranium, and constructed outputs for giant dipole resonances.*

Введение. Исследование гигантского дипольного резонанса (ГДР), как коллективное ядерное возбуждение [1], является актуальной областью теоретических и экспериментальных исследований [2].

Одним из способов возбуждения ГДР является рассеяние гамма фотонов на ядрах [3].

Известно, что излучение при каналировании (ИК) электронов в кристаллах обладает высокоэнергичным спектром [4] и может представлять интерес в качестве нового метода исследования ГДР в тяжелых ядрах.

Ранее нами была предложена гибридная схема генерации фотонейтронов легкими ядрами [5], в данной работе мы предлагаем использовать подобную схему для исследования возбуждения ГДР в тяжелых ядрах Au, Pb и U излучением каналированных электронов в кристалле Si.

Экспериментальная часть. Для построения спектров излучения электронов при (110) каналировании в Si применим классический метод БКС [4]. Уравнения движения, моделирование межплоскостного потенциала и обозначения будем использовать здесь, как в [5].

На рисунке 1 представлены межплоскостной усредненный потенциал взаимодействия каналированных релятивистских электронов и соответствующие траектории равные 50 с энергией 1200 МэВ, толщиной кристалла Si 20 мкм и нулевым углов влёта. Толщина кристалла выбрана в пределах длины деканалирования, чтобы избежать процессов многократного рассеяния. Расходимостью в пучке электронов так же пренебрегаем.

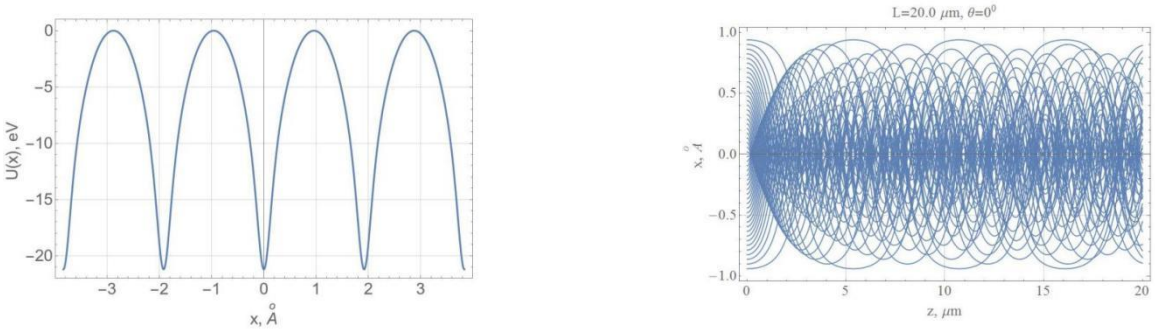


Рис. 1. Слева: потенциальная энергия взаимодействия (110) каналированных электронов с усреднёнными плоскостями в кристалле Si; справа: некоторые типичные траектории электронов при плоскостном каналировании в Si с энергией 1200 МэВ, шириной кристалла 20 мкм, количеством частиц равным 50 и нулевым углом влёта к плоскостям кристалла

С учетом, введенного потенциала (110) Si и соответствующих уравнений движения электронов численно рассчитано усредненное по точкам влета спектрально угловое распределение излучения по формуле (1), см. рис.2. Видно, что спектр состоящий из 300 траекторий электронов с энергией 1200 МэВ, шириной кристалла 20 мкм и нулевым углом влёта имеет квазимонохроматический вид с максимум при 12 МэВ.

$$\frac{d\varepsilon}{d\Omega d\omega}=\frac{e^2}{4\pi^2 c}\left|\int_0^{\tau}\frac{\left[\mathbf{n}\left[\left(\mathbf{n}-\boldsymbol{\beta}\right)\dot{\boldsymbol{\beta}}\right]\right]}{\left(1-\mathbf{n}\boldsymbol{\beta}\right)^2}e^{i\left(\omega t-\mathbf{kr}\right)}dt\right|^2. \qquad (1)$$

Здесь, $\mathbf{k}=\omega\mathbf{n}/c$ и ω – волновой вектор и частота испускаемого излучения, $\boldsymbol{n}$ - единичный вектор, определяющий направление излучения фотона, $\mathbf{r}(t)=\boldsymbol{\beta}_{\|}ct+\mathbf{r}_{\perp}(t)$ - траектория электрона; $\boldsymbol{\beta}=\dot{\mathbf{r}}\left(t\right)/c=\vec{\beta}_{\|}+\vec{\beta}_{\perp}\left(t\right)$ - скорость, причем $\vec{\beta}_{\|}=\vec{v}_{\|}/c$, $\vec{\beta}_{\perp}\left(t\right)=\vec{v}_{\perp}/c$ и $\vec{\beta}_{\|}=\vec{v}_{\|}/c=const$ - составляющая скорости, параллельная плоскостям кристалла.

Данные ГДР для Au, Pb, U представлены в таблице 1. На рисунке 2 представлены поперечные сечения ГДР на ядрах $^{79}_{197}$Au, $^{82}_{208}$Pb и $^{92}_{238}$U. Нетрудно заметить, что основные параметры, такие как положения и ширины пиков для спектра излучения электронов с энергией 1200 МэВ на рис. 2 и сечений ГДР на рис. 2 близки.

Таблица 1

Параметры ГДР для реакции на Au, Pb и U

Ядро	Максимальная энергия (МэВ)	Максимальное поперечное сечение (mбарн)	Полная ширина на половине максимума (МэВ)
$^{79}_{197}$Au	13.2	515.8	4.2
$^{82}_{208}$Pb	13.5	572	4.3
$^{92}_{238}$U	11.44	300.3	3.2

Полный выход реакции ГДР будем рассчитать следующим образом:

$$Y\left(\gamma_e\right)=\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}d\hbar\omega\cdot N_{CR}\left(\gamma_e,\hbar\omega\right)\cdot\left[\sigma_{GDR}\left(\hbar\omega\right)\right],\qquad N_{CR}\left(\gamma_e,\hbar\omega\right)=\frac{1}{\hbar\omega}\cdot\frac{dW}{d\hbar\omega dz}, \qquad (2)$$

где $N_{CR}\left(\gamma_e, \hbar\omega\right)$ - число фотонов ИК, ε_1 и ε_2 - характерные энергии ГДР см. рис 2, $\sigma_{GDR}\left(\hbar\omega\right)$ - поперечное сечение вблизи ГДР рис.2. Значение $Y\left(\gamma_e\right)$ зависит от релятивистского фактора γ_e каналированных первичных электронов, которые испускают фотоны ИК в кристалле.

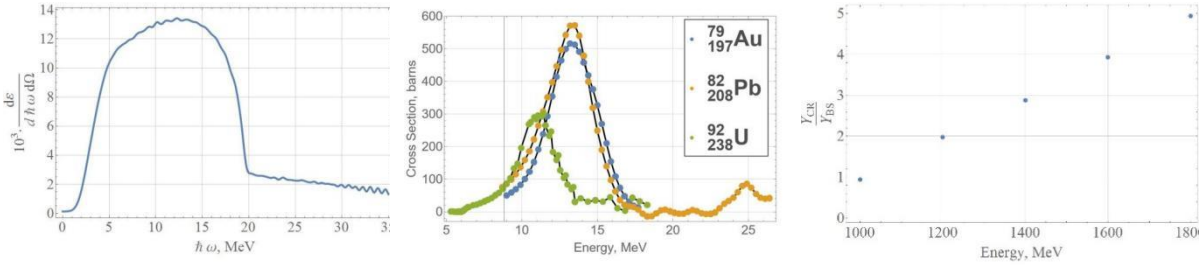


Рис. 2. Слева: усреднённый по точкам влета спектр интенсивности излучения (110) каналированных электронов в кристалле Si с энергией 1200 МэВ, шириной кристалла 20 мкм и нулевым углом влета к плоскостям кристалла, угол вылета фотонов равен нулю; в центре: поперечные сечения ГДР на ядрах $^{79}_{197}Au$, $^{82}_{208}Pb$ и $^{92}_{238}U$ *[6]; справа: отношения выходов ГДР ИК к тормозному излучению для мишени Au*

Заключение. Численными расчетами исследовано возбуждение ГДР в тяжелых ядрах Au излучением каналированных электронов в кристалле Si (110), см. рис. 2. Представлены результаты моделирования отношения полных выходов ГДР ИК к тормозному излучению (в аморфной мишени Si) для ядра Au с нулевым углом падения электронного пучка относительно (110) кристалла Si плоскости в зависимости от релятивистского фактора электронов. Видно, что это отношение увеличивается в зависимости от энергии электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Migdal A.B. Quadrupole and dipole γ-radiation of nuclei // Phys. J. Phys (USSR). – 1944.-Vol.8. – P. 331.
2. Wang R. et al. Constraining the in-medium nucleon-nucleon cross section from the width of nuclear giant dipole resonance // Physics Letters B. – 2020. – Vol. 807. – P. 14-19.
3. Baldwin G.C., Klaiber G.S. Photo-Fission in heavy elements // Phys. Rev. – 1947. – Vol. 71. – P. 3–10.
4. Байер В.Н., Катков В.М., Страховенко В.М. Электромагнитные процессы при высокой энергии в ориентированных монокристаллах. – М.: Наука, 1989. – С. 400.
5. Bogdanov O.V., Dabagov S.B., Pivovarov Yu. L. Photonuclear reactions by relativistic electrion channeling radiation // NIM B.– 2020. – Vol.465. – P. 67–72.
6. Varlamov V.V. Center for Photonuclear Experiments Data [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://cdfe.sinp.msu.ru. (дата обращения: 15.03.2023).

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГИСТРИРУЕМОГО ЭХО-СИГНАЛА УЛЬТРАЗВУКОВОГО НЕРАЗРУЩАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ С ПОМОЩЬЮ ФУРЬЕ И ВЕЙВЛЕТ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ И ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА

И.Д. Балданова
Научный руководитель: доцент, к.т.н., Г.В. Гаранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: idb6@tpu.ru

INVESTIGATION OF THE REGISTERED ULTRASONIC NONDESTRUCTIVE TESTING ECHO SIGNAL USING FOURIER AND WAVELET TRANSFORMS AND FRACTAL ANALYSIS

I.D. Baldanova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., G.V. Garanin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str.,30, 634050
E-mail: idb6@tpu.ru

Abstract. *In some studies, processing methods for studying ultrasonic wave signal use different methods of transformation and analysis, such as Fourier transform, wavelet transform, fractal analysis [1-4]. The relevance of this study is to find additional parameters that can characterize the registered ultrasound signal to get more information, as well as to optimize the algorithm for processing the ultrasound signal. The purpose of this work is to study the A-scan of the registered ultrasound signal using Fourier and wavelet transforms and fractal analysis in the MATLAB software package.*

Введение. В некоторых работах, описывающих методы обработки ультразвукового сигнала неразрушающего контроля, используются различные способы преобразований и анализа, такие как Фурье преобразование, вейвлет-преобразование, фрактальный анализ [1-4]. Например, в работе [1] описан алгоритм обработки сигнала с помощью преобразования Фурье для выявления границы раздела между металлом и композитом. В работе [2] с помощью вейвлет-преобразования разработан метод фильтрации ультразвуковых сигналов, для выделения откликов плохо различаемых на уровне максимумов в А-скане, которые характеризуют дефекты в материале. В следующих исследованиях [3,4] вейвлет-преобразование представляется как математический аппарат, который хорошо подходит для изучения локальных масштабных свойств фрактальных объектов, что может быть полезно для изучения ультразвуковых спектров, полученных с помощью вейвлет-преобразования. Актуальность данного исследования заключается в нахождении дополнительных параметров, которые могут охарактеризовать регистрируемый сигнал ультразвука, для получения дополнительной информации об объекте контроля, а также в оптимизации алгоритмов обработки ультразвуковых сигналов.

Цель данной работы заключается в изучении А-скана регистрируемого ультразвукового сигнала с помощью Фурье и вейвлет преобразований и фрактального анализа в программном пакете MATLAB.

Экспериментальная часть. Имеется А-скан регистрируемого сигнала ультразвуковой волны, измеренный датчиком с номинальной частотой 10 МГц (рис.1б). Преобразование Фурье отображает сигнал, произведенный во времени к тому же сигналу, произведенному в частотной области. Преобразование Фурье задано для вектора x с n равномерно дискретизированными точками: $yk+1=j=0n-1\omega jkxj+1$, где $\omega=e^{-2\pi i/n}$ является одним из n комплексных корней, где i мнимая единица. Для непрерывного сигнала дискретное вейвлет-преобразование выглядит следующим образом: $Tm,n=-\infty\infty x(t)\psi m,n*(t)dt.$ Величины $T_{m,n}$ также известны как вейвлет-коэффициенты.

В качестве критерия наличия у сигналов фрактальных свойств выступает выполнимость зависимостей, характеризующих поведение дельта дисперсии и структурной функции. В данном источнике [5] подробно описаны критерии наличия фрактальных признаков сигнала, обладающим гауссовским распределением, из которого выражение дельта-дисперсии включает себя параметр $D = -\lim_{\Delta t \to 0} \frac{logN(\Delta t)}{log\Delta t} = 2 - H.$ Показатель Херста в зависимости от своего значения характеризует персистентность *(0.5 <H <1)* или антиперсистентность *(0 <H <0.5)* текущей выборки. Когда *(0.5 <H <1)*, мы наблюдаем процесс, сохраняющий, тенденцию роста или уменьшения мгновенных амплитуд в выборке, т. е. процесс с памятью. В случае, когда *(0 <H <0.5)*, рост амплитуд огибающей сигнала в «прошлом» означает уменьшение в «будущем», и наоборот, т. е. процесс, более подверженный переменам, которые часто обозначают как «возврат к среднему» [6].

Результаты. На рисунке 1(а) изображен спектр амплитуды от частоты, полученный с помощью преобразование Фурье. Из графика можно понять, что для максимального значения амплитуды, равной 840 о.е., частота сигнала определена как 7,48 МГц.

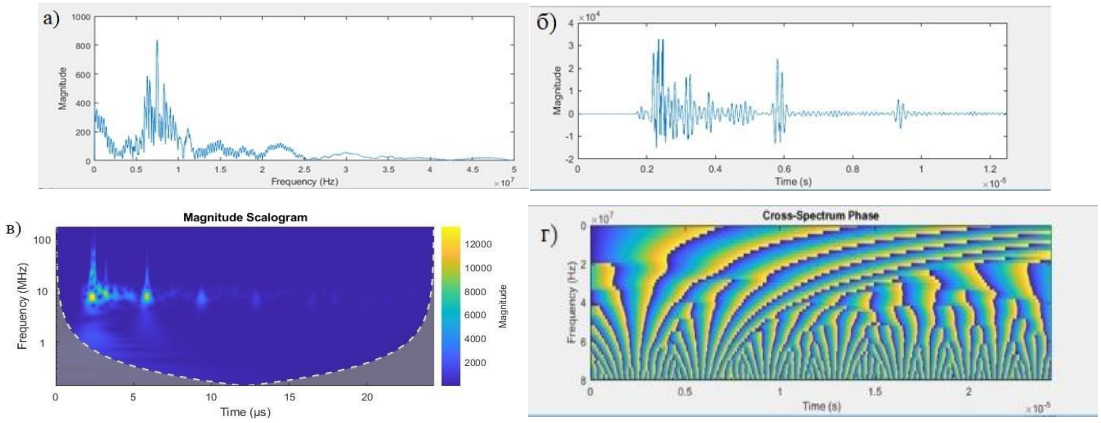


Рис.1. а) спектр амплитуды от частоты, полученный с помощью преобразования Фурье; б) А-скан регистрируемого сигнала ультразвуковой волны; в) спектр, полученный с помощью вейвлет-преобразования по амплитуде; г) спектр вейвлет-преобразования по фазе

Рассмотрим взаимосвязь между А-сканом и спектром вейвлет-преобразования по амплитуде (рис.1б, 1в). На частоте 10 МГц видно (рис. 1в), что значение амплитуды максимально, в целом значения амплитуды совпадают с А-сканом (рис. 1б), а также имеется визуальное сходство двух изображений. Рассмотрим взаимосвязь между А-сканом и спектром вейвлет-преобразования по фазе. Если посмотреть на А-скан (рис. 1б), то донные сигналы соответствуют участкам на рисунке 1(г), где ширина между

линиями значительно больше, чем в других участках. Также на рисунке 1(г) можно заметить повторяющиеся элементы. Можно ли сказать, что данный спектр имеет фрактальные признаки, пока не ясно. Однако мы можем рассмотреть регистрируемый сигнал А-скана со стороны фрактального анализа.

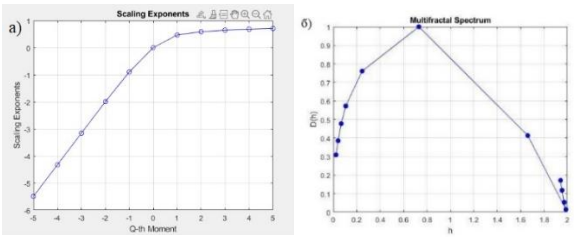


Рис. 2. а) график зависимости масштабирующей экспоненты параметра Херста от статистического момента (скейлинг); б) мультифрактальный спектр

Исходя из рисунка 2(а) сигнал является мультифрактальным, так как зависимость масштабирующей экспоненты параметра Херста от статического момента является нелинейным. Исходя из рисунка 2(б) мультифрактального спектра максимум кривой, напоминающий параболу, по значению параметра Херста совпадает с рассчитанным параметром ($H = 0,7467$), отсюда следует, что мультифрактал является персистентным.

Заключение. Были получены спектры Фурье и вейвлет-преобразований и фрактального анализа А-скана регистрируемого сигнала ультразвуковой волны. Наибольший интерес к изучению вызывает фрактальный анализ. Было выяснено, что регистрируемый сигнал ультразвуковой волны является фрактальным, следовательно данный сигнал имеет фрактальные свойства. В дальнейшем предстоит изучение спектра вейвлет-преобразования по фазе, который также вызывает большой интерес. Данный спектр планируется изучить со стороны фрактального анализа. И как могут быть связаны фрактальные свойства сигнала со спектром вейвлет-преобразования по фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jasiūnienė E. et al. Ultrasonic non-destructive testing of complex titanium/carbon fibre composite joints // Ultrasonics. – 2019. – V. 95. – P. 13-21.
2. Wu H.C., Gupta N., Mylavarapu P.S. Blind multiridge detection for automatic nondestructive testing using ultrasonic signals //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2006. – V. 53., №. 10. – P. 1902-1911.
3. Arneodo A., Grasseau G., Holschneider M. Wavelet transform of multifractals //Physical review letters. – 1988. – V. 61., №. 20. –P. 2281-2284.
4. Kumar P., Foufoula-Georgiou E. Wavelet analysis for geophysical applications //Reviews of geophysics. – 1997. – V. 35., №. 4. – P. 385-412.
5. Короленко П.В., Маганова М.С., Меснянкин А.В. Новационные методы анализа стохастических процессов и структур в оптике – М.: Издательство Моск. ун-та, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. ДВ Скобельцына, 2004. – 81 с.
6. Потапов А.А. Фракталы, скейлинг и дробные операторы в радиотехнике и электронике: современное состояние и развитие // Журнал радиоэлектроники. – 2010. – №. 1. – С. 1–1.

УДК 621.039.587

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРИУМА С ЖЕРТВЕННЫМ МАТЕРИАЛОМ ЛОВУШКИ РАСПЛАВА СО СВИНЦОВЫМ СЛОЕМ В УСЛОВИЯХ ТЯЖЕЛОЙ АВАРИИ

М.К. Бекмулдин[1,2], А.А. Туркач[1].

Научные руководители: профессор, д.ф.-м.н., М.К. Скаков[3], профессор, д.т.н., А.В. Градобоев[4]

[1]Филиал институт атомной энергии РГП НЯЦ РК,

Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбыт Атом 10, 071100

[2]Университет имени Шакарима,

Казахстан, г. Семей, ул. Глинки, 20А, 071412

[3]Национальный ядерный центр РК,

Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбыт Атом 2Б, 071100

[4]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

e-mail: Bekmuldin@nnc.kz

INTERACTION OF CORIUM WITH SACRIFICIAL MATERIAL OF A CORE CATCHER WITH A LEAD LAYER IN A SEVERE ACCIDENT

M.K. Bekmuldin[1,2], A.A. Turkach[1]

Scientific Supervisor: Prof., Dr., M.K. Skakov[3], Prof., Dr., A.V. Gradoboev[4]

[1]Institute of Atomic Energy NNC RK, Kazakhstan, Kurchatov, Beybit Atom str., 10, 071100

[2]Shakarim University, 071412, Kazakhstan, Semey, Glinka str., 20A, 071412

[3]National Nuclear Center of the RK, Kazakhstan, Kurchatov, Beybit Atom str., 2B, 071100

[4]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

e-mail: Bekmuldin@nnc.kz

Abstract. *The paper describes a physical modeling of the interaction of a corium prototype with sacrificial aluminum oxide material with a lead layer, under conditions of imitation of decay heat. The design of an experimental facility for conducting physical modeling is described. The parameters of thermal processes occurring during the interaction of the corium prototype with sacrificial material are obtained. Preliminary conclusions on their interaction are made.*

Введение. Улучшение безопасности АЭС является одной из актуальных и приоритетных задач. Опыт эксплуатации АЭС показал, что существует возможность развития тяжелой аварии с плавлением активной зоны, образованием кориума и его выходом за пределы корпуса реактора. В случае подобного сценария развития тяжелой аварии, под корпусом реактора размещают специальную ловушку расплава [1-5], которая должна принять вытекающий из корпуса кориум и охладить его вплоть до кристаллического состояния [6]. Охлаждение кориума происходит путем прямой подачи воды на зеркало расплава, разбавлением жертвенных материалов и отводом тепла за счет водоохлаждаемого корпуса ловушки.

При этом выход кориума имеет порционный характер, а подача воды начинается непосредственно после выхода первой порции. Таким образом, возможен сценарий, согласно которому, на поверхности

расплава образуется бассейн воды и в результате падения большого объема расплавленного материала возможен паровой взрыв [7], который может привести к разрушению конструкции ловушки.

Целью данной работы является экспериментальное исследование взаимодействия жертвенного материала (Al_2O_3) ловушки расплава со свинцовым слоем легководного ядерного реактора с прототипом кориума (*далее по тексту кориум*) в условиях, имитирующих остаточное энерговыделение.

Предлагаемая в настоящей работе жертвенная композиция состоит из оксида алюминия и слоя свинца. Предполагается, что использование свинцового слоя позволит снизить время на активацию химических взаимодействий между коримом и ЖМ в ловушке, а также увеличить интенсивность их взаимодействия между собой. Дополнительно, свинец, имеющий температуры кипения и плавления ниже температуры расплава кориума (~2500 °C) позволит обеспечить дополнительный эффективный теплоотвод от кориума за счет энергии, затрачиваемой на фазовый переход свинцового слоя в парообразное состояние.

Экспериментальная часть. Конструкция экспериментального устройства представляет собой бетонную ловушку с блоками из оксида алюминия и вкладышами из свинца и стали, которая оснащается термопарами и устанавливается на штатное место в УПР (устройство приема расплава) установки «Лава-Б». Экспериментальное устройство накрывается теплоизоляционным материалом, в котором установлена танталовая воронка для обеспечения направленного слива кориума в экспериментальное устройство. Схема экспериментального устройства с расположением контрольных точек показана на рисунке 1.

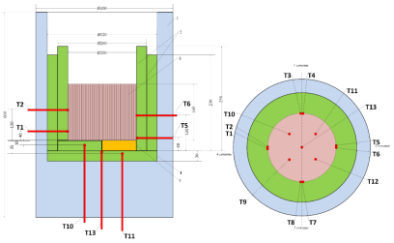


Рис. 1 Схема с расположением термопар и блоков в бетонной ловушке для эксперимента 1-бетонная ловушка, 2-боковые блоки из оксида аллюминия (Al_2O_3), 3-расплав, 4-донные блоки из оксида алюминия (Al_2O_3), 5-свинец, T1-T13 – термопары

Эксперимент по взаимодействию кориума с композитным жертвенным материалом ловушки расплава и имитацией остаточного энерговыделения проводился в следующей последовательности:

1 этап – плавление шихты в тигле ЭПП (электроплавильной печи) до получения расплава с температурой 2500 °C. Суммарная масса шихты составляет 25,5 кг и состоит из диоксида урана (16,5 кг), циркония (7,5 кг), диоксида циркония (1,5 кг).

2 этап – взаимодействие кориума с композитным материалом с имитацией остаточного энерговыделения кориума. После слива расплава подавали напряжение на индуктор УПР и обеспечивали работу системы нагрева расплава (имитация остаточного энерговыделения кориума) в течение приблизительно 90 минут.

Результаты. После эксперимента была произведена разборка установки и фотосъёмка состояния бетонной ловушки и элементов установки, а также построены диаграммы изменения значений температуры оксида алюминия во время эксперимента. Визуально было установлено наличие многочисленных трещин в стенке бетонной ловушки с двух диаметральных и радиальных сторон и обнаружены многочисленные трещины цилиндра из оксида алюминия.

На рисунке 2 показана область кипения свинцового слоя. До начала кипения свинца значения температуры по показаниям термопар Т9 и Т10 (не находятся под слоем свинца) практически не отличаются от показаний термопар Т11 и Т12 (находятся под слоем свинца). После начала кипения свинца рост температуры Т11 и Т12 замедляется. Весьма вероятно, что это может быть связано с дополнительным расходом энергии на плавление свинца. По истечении времени ~ 6 мин значения температуры в Т11 и Т12 продолжили рост, что может указывать на выкипание основной части свинцового слоя.

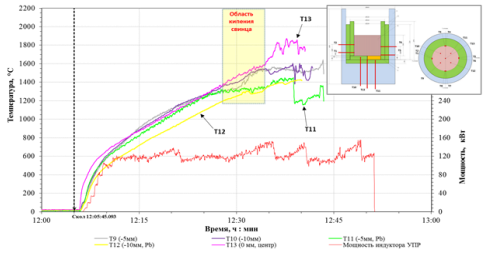


Рис. 2 Диаграммы изменения значений температуры диска из оксида алюминия при проведении эксперимента (после слива расплава в бетонную ловушку)

Заключение. Проведенный эксперимент показал, что в результате воздействия кориума наблюдается растрескивание и частичное разрушение блоков из оксида алюминия. В период кипения свинца рост температуры керамики, находящейся под свинцовым слоем, происходил менее интенсивно в сравнении с ростом температуры керамики, напрямую контактирующей с кориумом, что может свидетельствует о дополнительном расходе энергии на фазовый переход – плавление и кипение - свинца. Наличие кипящего слоя свинца снижает температуру элементов модельной ловушки расплава и повышает их устойчивость к высокотемпературному воздействию со стороны расплава.

На данном этапе исследований начаты материаловедческие исследования образцов материалов, полученных в результате диаметрально-аксиального разреза ловушки после эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Almjashev V.I. Gusarov V.V., Bechta S.V. et al. Sacrificial Materials of the Core Catcher as a New Class of Functional Materials // 6th Intemational Conference on Intermolecular Interactions in Matter. Gdansk-Jelitkowo. 10-13 September 2001. Abstract Book. – Gdansk. – 2001. – P1.
2. Пат. РФ RU 2696612 C1. Устройство локализации расплава / А.С. Сидоров, Н.В. Сидорова, Т.Я. Дзбановская, Заявлено 26.12.2018; Опубл. 05.08.2019, Бюл. № 22. – 19 с.
3. PCT patent WO 03/032325 Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V. e.a., Apr. 17, 2003.
4. Пат. РФ RU 2559294 C1. Шихта и оксидный жертвенный материал… / В.А. Можжерин, В.Я. Сакулин, В.П. Мигаль и др., Заявлено 24.01.2014; Опубл. 10.08.2015, Бюл. № 22. – 10 с.
5. Патент РФ № 0002696012 C1. Устройство локализации кориума ядерного реактора водо-водяного типа / В.С. Грановский, В.Б. Хабенский, В.А. Василенко и др., Заявлено 08.11.2018; Опубл. 30.07.2019, Бюл. № 22. – 14 с.
6. Сидоров И.А. Устройство локализации расплава для АЭС с ВВЭР-1200 // 7-я МНТК «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР», ОКБ «Гидропресс». – Подольск, 2011. – С. 1-13.
7. Sehgal B.R. et al, Melt-Structure-Water Interactions During Severe Accident in LWRs: Annual Report. – NPSD Royal Institute of Technology. – Sweden, 2000. – 147 p.

УДК 621.793

ПОИСК ТЕХНОЛОГИЙ ПО СОЗДАНИЮ СПИРАЛЬНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВИНТОВЫМ ВОЛНОВЫМ ФРОНТОМ ОТ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

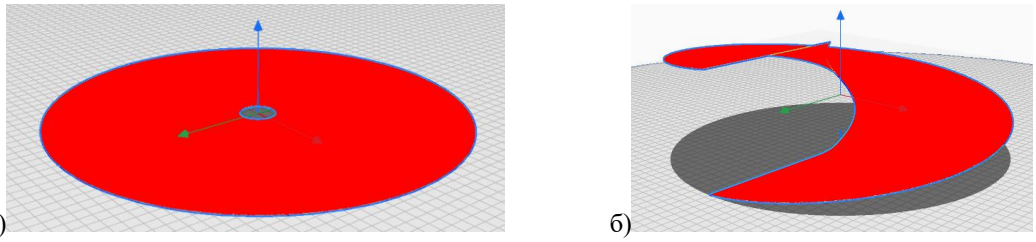
Н.С. Бердников, А.А. Григорьева
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E–mail: nsb20@tpu.ru

SEARCH FOR TECHNOLOGIES TO CREATE SPIRAL TARGETS FOR GENERATION OF RADIATION WITH A HELICAL WAVEFRONT FROM AN ELECTRON BEAM

N.S. Berdnikov, A.A. Grigorieva
Scientific Supervisor: PhD. D.A. Shkitov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E–mail: nsb20@tpu.ru

Abstract. *We present the results of a search for technologies to create spiral targets. In the future, these targets will be used to generate radiation with a helical wavefront from an electron beam on TPU microtron.*

Введение. Результаты последних лет показывают, что излучение с винтовым волновым фронтом (также называемое «закрученным» [1]) может быть новым инструментом для исследований. Закрученные частицы дают нам новую степень свободы – орбитальный момент импульса – и потому могут доставить ценную дополнительную информацию о фундаментальных взаимодействиях фотонов, электронов и нейтронов с веществом [2]. В ТПУ на микротроне ведётся подготовка к исследованиям по генерации «закрученного» излучения в ГГц [3, 4]. Ранее исходя из расчётов, внешний диаметр металлической спиральной мишени был выбран 400 мм [5]. Однако трудности с подбором технологий изготовления таких мишеней вынуждают ограничиться диаметром 300-350 мм (см. рис. 1а и 1б).



а) б)

Рис. 1. Модель спиральной мишени с шагом 0 (а) и с шагом 114 мм (б) с основными параметрами: толщина 1 мм, внутренний диаметр 30 мм, внешний диаметр 350 мм

Существующие технологии. Одной из очевидных технологий изготовления требуемой мишени является печать металлами при помощи 3D принтера. Технология селективного лазерного плавления (англ. *Selective Laser Melting*, сокр. *SLM*) позволяет изготавливать модели из сплавов различных металлов (Al, Cu), но обладает рядом недостатков: высокая стоимость печати, большие затраты печатного материала в силу сложной геометрии мишени, малые размеры области печати самых распространённых принтеров,

не позволяющие напечатать мишень необходимых размеров [6]. Технологии печати пластиками (англ. *Fused Deposition Modeling*, сокр. *FDM*) и гипсовым порошком (англ. *Binder jet 3D printing*) являются более распространенными и не обладают недостатками технологии *SLM*, однако для них потребуется металлизация (покрытие металлом) мишеней. Существует множество способов металлизации пластика. Одним из таких является метод химического покрытия [7]. Также существует метод термовакуумного испарения [8]. Данный метод основан на переводе осаждаемого материала в парогазовую форму. Помимо этого, методом нанесения металла на пластик может служить токопроводящая краска, содержащая частицы меди и серебра [9]. Данные краски создают высокоадгезионные поверхности, способные выдерживать температуры до 120ºС и экранировать частоты в ГГц диапазоне. Менее распространенным и технически более сложным способом металлизации может служить магнетронное распыление, основанное на методе предварительной плазменной модификации поверхности подложки с помощью ионно-плазменного источника [10]. Также учёные из ТГУ разработали метод печати металлических изделий на 3D принтере при помощи модернизированного пластика с добавлением порошков [11].

Экспериментальная часть. Перед изготовлением спиральных мишеней планируется тестирование образцов плоских пластин, напечатанных на 3D принтере с нанесённым разными способами покрытием и без него, на электронном пучке. Это необходимо с целью проверки надёжности, технологичности, радиационной и термической стойкости той или иной технологии. На рис. 2а изображена схема проведения тестов. Во время тестирования плоские мишени будут расположены перпендикулярно направлению электронного пучка. Контрольными параметрами будут служить температура до и после теста, визуальные изменения пластин и иные деформации, которые могут возникнуть при взаимодействии электронного пучка с материалом пластины.

а) б)

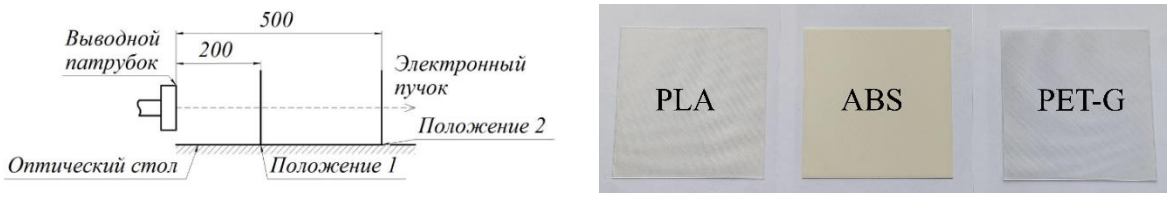


Рис. 2. Схема расположения пластин при тестировании на электронном пучке (а) и внешний вид напечатанных пластин (б)

Результаты. На рис. 2б представлен внешний вид напечатанных на 3D принтере Prusa i3 MK3S с дополнительным модулем MMU2.0 [12] плоских пластин из трёх видов пластика марки Bestfilament: полилактид (PLA) – артикль производителя st_pla_1kg_1.75_natural, акрилонитрил бутадиен стирол (ABS) – st_abs_2.5kg_1.75_natural, полиэтилентерефталатгликоль (PET-G) – st_petg_natural_1kg_1.75. Размеры пластин 150*150*1 мм. Параметры печати пластин были следующие: толщина слоя печати 0.2 мм, диаметр сопла 0.6 мм, скорость печати 60 мм/с, коэффициент заполнения 100%.

Заключение. Таким образом в ходе проведенной работы были рассмотрены технологии по изготовлению спиральных мишеней и изготовлены плоские пластины для проведения тестов с целью проверки надежности технологичности, радиационной и термической стойкости покрытия. В дальнейшем планируется нанесение покрытий при помощи магнетронного напыления и электропроводящих красок для проведения тестов на микротроне ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закрученный свет и закрученные электроны: обзор последних результатов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://elementy.ru/nauchno-populyarnaya_biblioteka/432009 (дата обращения: 10.02.2023)
2. Сербо В. Закрученные фотоны, электроны и нейтроны как новые инструменты исследований в физике [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://nuclphys.sinp.msu.ru/nseminar/сербо.pdf (дата обращения: 10.02.2023)
3. Лаппо М.А., Бердников Н.С., Шкитов Д.А. Разработка моделей в CST Studio Suite для моделирования поляризационного излучения // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7-ми томах, Томск, 26-29 апреля 2022 года. – Томск: НИ ТПУ, 2022. – С. 116-118.
4. Бердников Н.С., Шкитов Д.А., Шевелев М.В. Подготовка к эксперименту по исследованию закрученного излучения на микротроне ТПУ // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Сборник тезисов докладов XI Международной научно-практической конференции, г. Томск, 07-09 сентября 2022 г. – Томск: Ветер, 2022. – С. 82-83.
5. Дышеков А.А. Моделирование свойств «закрученного» излучения, генерируемого электронами от спиральной мишени // Молодежь и современные информационные технологии: Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 17-20 февраля 2020 года. – Томск: ТПУ, 2020. – С. 35-36. – Режим доступа: http://earchive.tpu.ru/handle/11683/62224
6. Технологии 3D-печати [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://losprinters.ru/articles/tehnologii-3d-pechati/ (дата обращения: 25.02.2023).
7. Соболев Д.И., Проявин М.Д., Заславский В.Ю., Котомина В.Е. Широкополосные волноводные преобразователи Ka-диапазона, выполненные металлизацией 3D-печатных фотополимерных структур // Сборник докладов XI Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ», Санкт-Петербург, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 30 мая - 3 июня 2022 г., с. 89-93. – Режим доступа: https://mwelectronics.etu.ru/assets/files/2022/089-093.pdf
8. Технология напыления тонких пленок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://russianelectronics.ru/tehnologiya-napyleniya-tonkih-plenok/ (дата обращения: 25.02.2023).
9. Токопроводящие и антистатические краски [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.rttex.ru/blog/emi-electrically-conductive-paints (дата обращения: 25.02.2023).
10. Технология нанесения высокоадгезионных защитных, токопроводящих, отражающих и декоративных покрытий на легкоплавкие пластики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.hcei.tsc.ru/ru/cat/technologies/tech20.html (дата обращения: 10.02.2023).
11. Tomsk.ru [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.tomsk.ru/news/view/210186-vzorvat-napechatat-rastvorit-fiziki-tgu-pridumali-tehnologiyu-pechati-metallicheskih-izdeliy-na-obychnom-3d-printere (дата обращения: 09.03.2023).
12. Original Prusa i3 MK3S+ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.prusa3d.com/product/original-prusa-i3-mk3s-kit-3/ (дата обращения: 25.02.2023).

УДК 621.3.038.612

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК 2,45 ГГЦ ЭЦР-ИСТОЧНИКА ИОНОВ

К.И. Берестов, С.Л. Богомолов, К.И. Кузменков

Научный руководитель: к.т.н. С.Л. Богомолов

Объединенный институт ядерных исследований,

Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980

E-mail: kib5@jinr.ru

INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF 2,45 GHZ ECR ION SOURCE

K.I. Berestov, S.L. Bogomolov, K.I. Kuzmenkov

Scientific Supervisor: PhD. S.L. Bogomolov

Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980

E-mail: kib5@jinr.ru

Abstract. *A 2,45 GHz compact ECR ion source based on coaxial quarter wave resonator has been developed in JINR FLNR for production of singly charged ions and secondary radioactive ion beams. This paper describes the results of investigation of the source characteristics with different types of UHF couplers. In experiments extracted current was measured as a function of UHF power, frequency and gas flow. An optimal configuration of UHF coupler was determined.*

Введение. ЭЦР-источники ионов с рабочей частотой 2,45 ГГц широко используются для получения пучков однозарядных и вторичных радиоактивных ионов.

В Лаборатории Ядерных Реакций им. Г. Н. Флерова разработан компактный ЭЦР источник на основе четвертьволнового коаксиального резонатора [1]. Магнитная система источника состоит из радиально намагниченного кольца, изготовленного из постоянных магнитов (NdFeB). Псведозамкнутые контуры магнитного поля расположены в зазоре емкости для достижения оптимальных условий удержания плазмы. Для ввода СВЧ мощности использован соединитель N-типа (внутренний диаметр 16 мм, диаметр центрального проводника 7 мм) с фланцем KF16. Конструкция источника схематично представлена на Рис. 1.

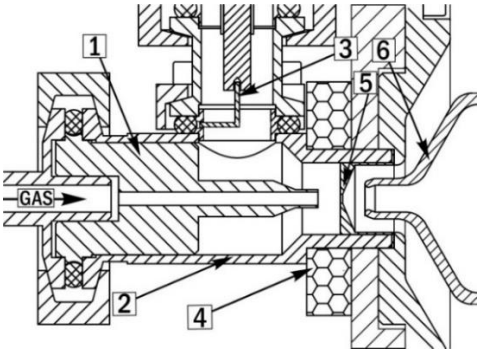


Рис. 1. Схема ЭЦР источника: 1 – Сменная внутренняя часть резонатора; 2 – Корпус резонатора; 3 – Петля связи; 4 – Постоянный магнит; 5 – Сменный плазменный электрод; 6 – Вытягивающий электрод

В работе [2] показано, что время трансформации атомов в ионы уменьшается с уменьшением объема камеры. С целью дальнейшего уменьшения объема плазменной камеры источника разработана конструкция с вводом СВЧ мощности на основе соединителя SMA-типа. Проведены исследования характеристик источника с различной конфигурацией ввода СВЧ мощности.

На рисунке 2 схематично изображен резонатор источника с различными вводами мощности.

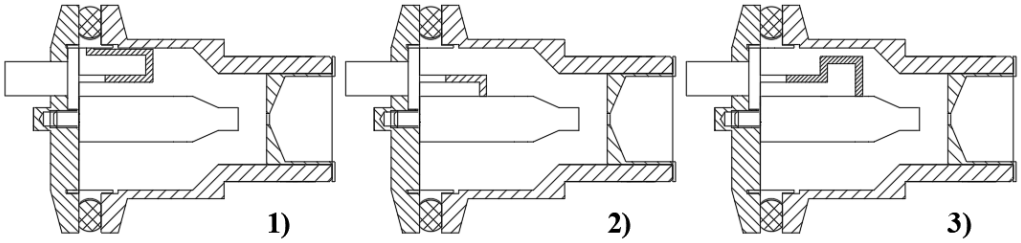


Рис. 2. Резонатор источника с различными вводами СВЧ мощности: 1 – Конфигурация №1; 2 – Конфигурация №2; 3 – Конфигурация №3

На рисунках 3 и 4 представлены фотографии источника и сменных узлов резонатора с вводом СВЧ мощности, соответственно.

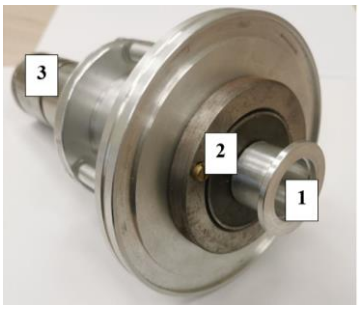


Рис. 3. Источник ионов: 1 – Корпус резонатора; 2 – Магнитное кольцо; 3 – Вытягивающий электрод

Изменение конфигурации ввода мощности и длины петли связи (L) осуществляется при помощи сменных частей резонатора. В экспериментах использовались следующие конфигурации ввода СВЧ мощности: ввод №1 (L_1 = 13, L_2 = 15, L_3 = 19 мм); ввод №2 (L_1 = 18, L_2 = 14 мм); ввод №3 (L_1 = 18 мм).

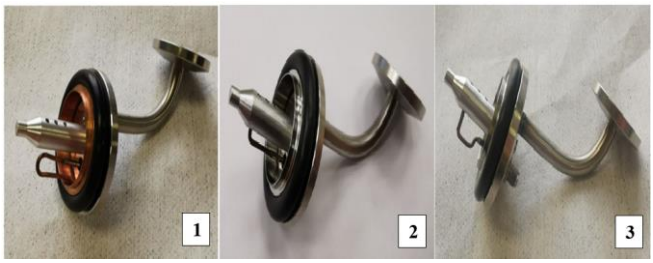


Рис. 4. Сменные части резонатора (ввод мощности)

Для всех конфигураций ввода мощности исследовались зависимости извлекаемого тока ионов от мощности и частоты СВЧ генератора и потока газа в источник. В ходе экспериментов давление в камере составляло ~10^{-5}÷10^{-6} торр, частота изменялась в диапазоне от 2400÷2500 МГц, СВЧ мощность изменялась от 0÷30 Вт, напряжение на вытягивающем электроде было -300 В, в качестве рабочего газа использовался He.

Экспериментальные результаты. В результате экспериментов было установлено, что максимальный ток ионов достигается при использовании конфигурации ввода СВЧ мощности №2 с длиной петли связи L=18 мм. Результаты измерений извлекаемого тока ионов для трех конфигураций ввода мощности представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерений извлекаемого тока ионов

Параметры	Конфигурация ввода мощности					
	№ 1			№ 2		№ 3
L (длина петли), мм	13	15	19	18	14	18
I_{max} (ток ионов), μA	151	159,2	126	245	143	133

На рисунке 5 представлены зависимости тока ионов от частоты, полученные с использованием ввода СВЧ мощности на основе соединителя N-типа (a), и на основе соединителя SMA-типа (b).

Видно, что при использовании ввода мощности с соединителем SMA-типа и, соответственно при меньшем объеме плазменной камеры, ток ионов, получаемый при мощности 20 Вт**,** практически сравним с током, получаемым при использовании соединителя N-типа при мощности 60 Вт.

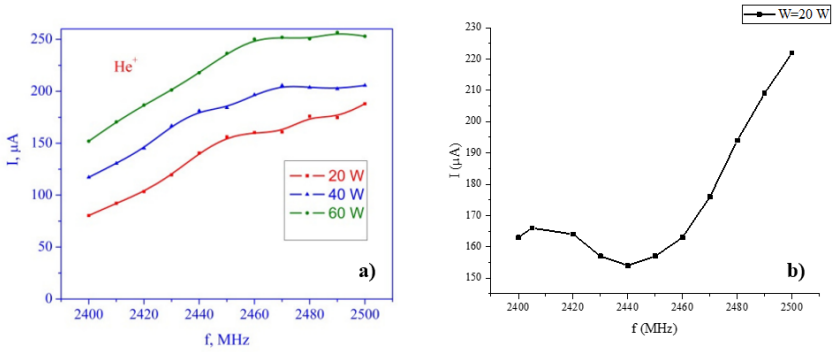


Рис. 5. Зависимость тока ионов от частоты генератора: a – ввод мощности с соединителем N-типа (175 μA); b – ввод мощности с соединителем SMA-типа (228 μA)

Заключение. Проведены испытания компактного ЭЦР-источника с вводом мощности на основе соединителя SMA-типа. Определена оптимальная конфигурация ввода СВЧ мощности. Показано, что максимальный ток ионов (245 μA) удается достичь при мощности СВЧ – 30 Вт, частоте – 2500 МГц, используя конфигурацию ввода мощности №2 с 18 мм петлей связи.

Было показано, что для всех конфигураций ввода СВЧ мощности наблюдается рост тока ионов с увеличением частоты, следовательно, необходимо продолжить исследования с использованием более широкодиапазонного генератора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogomolov S.L. et al. Development of compact 2.45 GHz ECR ion source for generation of singly charged ions // Journal of Instrumentation. – 2019. Vol. 14. – P.
2. Jardin P. et al. Optimization of ECR singly-charged ion sources for the radioactive ion beam production // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Section B. – 2003. – Vol. 204. – P. 377–381.

УДК 539.1.074

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ ПОКАЗАНИЙ ЛЮМИНОМЕТРОВ HFET И BCM1FPCVD ОТНОСИТЕЛЬНО ЛЮМИНОМЕТРА HFOC В ЭКСПЕРИМЕНТЕ CMS

Н.Р. Бикметов
Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А. Бабаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nrb1@tpu.ru

HFET AND BCM1FPCVD LUMINOMETERS NONLINEARITY RELATIVE TO HFOC LUMINOMETER IN THE CMS EXPERIMENT

N.R. Bikmetov
Scientific Supervisor: PhD. A.A. Babaev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nrb1@tpu.ru

Abstract. *The processing and analysis of the data obtained from the beam separation scans within the CMS experiment was carried out. The average value of nonlinearity is determined for each beam, the distribution of nonlinearity in all considered beams is investigated, the nonlinearity for the first clusters in their sequences (train) is separately considered. The stability of the relative nonlinearity of luminometers has been investigated for scans in the period from May 6 to October 24, 2018.*

Введение. Проект BRIL (Beam Radiation Instrumentation and Luminosity) является частью эксперимента CMS, проводимого CERN на LHC [1, 2]. В рамках данного проекта производятся исследования светимости в столкновениях пучков и контроль за их значениями, наблюдение и калибровка детекторов-люминометров и последующее их улучшение для адаптации к планируемому увеличению светимости после апгрейда LHC. В данной работе рассматриваются три детектора: два HF (hadron forward) калориметра (HFOC и HFET) и счетчик быстрых частиц BCM1F (Fast Beam Conditions Monitor). HF калориметры регистрируют излучение Вавилова-Черенкова, возникающее при прохождении частиц через кварц, находящийся в детекторе. В BCM1F для регистрации частиц используются кремниевые и алмазные детекторы. В данной работе рассматривался только детектор PCVD на основе поликристаллического алмаза [1]. Орбита протонов в LHC разбивается на 3564 временных промежутка, каждое продолжительностью в 25 нс. В результате ускорения пучка электрическим полем высокой частоты образуются сгустки. Сканирование пучка (измерение интенсивности событий) производится в начале и конце его существования. Использование нескольких методов детектирования приводит к разнице в регистрируемых интенсивностей событий между применяемыми люминометрами, поэтому в целях дальнейшего анализа осуществляется переход к фундаментальной величине – светимости (SBIL).

Экспериментальная часть. Для определения нелинейности по всем зарегистрированным светимостям для одного сгустка, значения которых превышают 1 условную единицу, исследуется отношение:

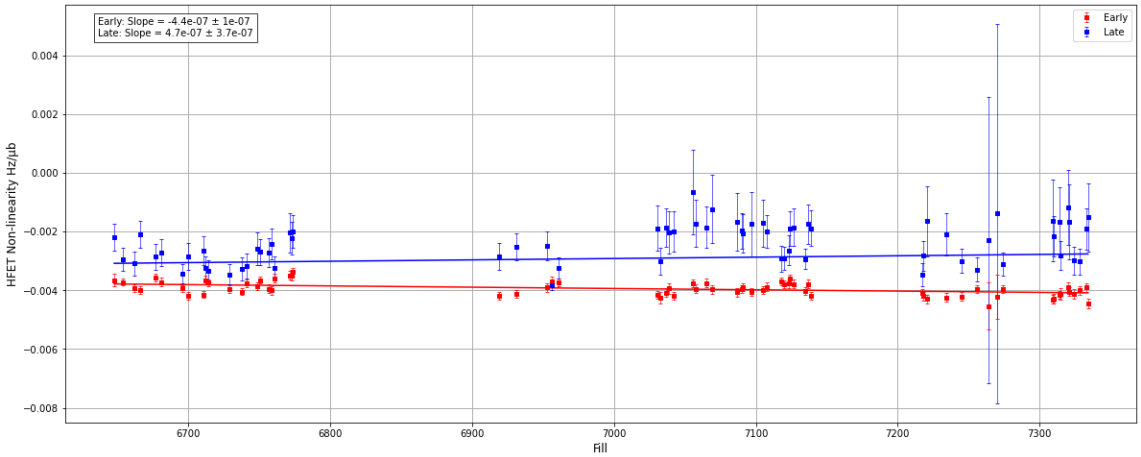
$$Ratio = \frac{SBIL(L)}{SBIL(L_{ref})},$$

где $SBIL(L)$ и $SBIL(L_{ref})$ – светимости, зарегистрированные с использованием исследуемого и референсного люминометра. Значение отношения светимостей, измеренных разными детекторами, может быть рассмотрено, как линейная функция

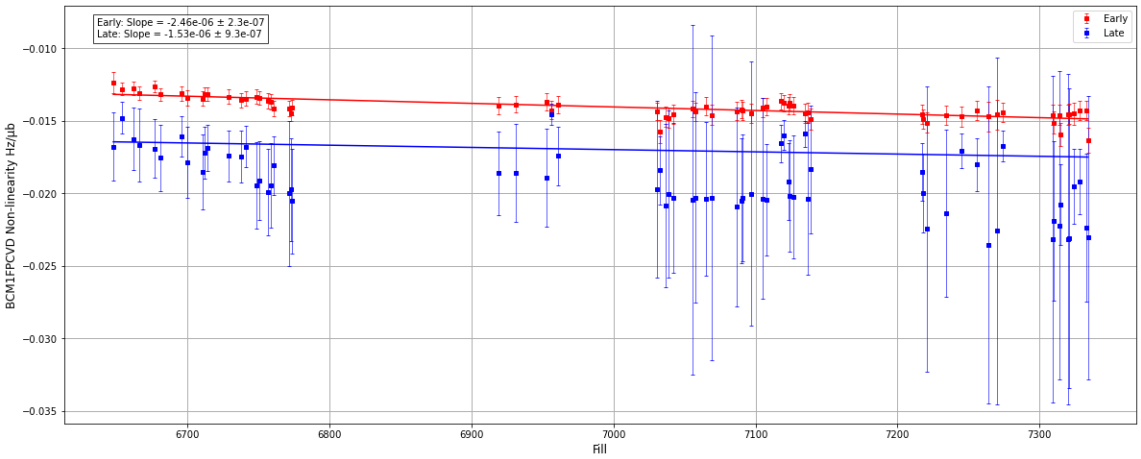
$$Ratio = p_0 + p_1 \cdot SBIL(L_{ref}), \quad (1)$$

описывающую изменение нелинейности показаний по отношению к эталону [3]. Здесь p_0 и p_1 – коэффициенты линейной аппроксимации. Для светимостей каждого исследуемого сгустка были построены зависимости отношения, рассчитанные в соответствии с выражением (1). Линейная аппроксимация производилась с помощью ЯП Python методом ODR библиотеки SciPy. Коэффициент $p1$ линейной аппроксимации является характеристикой относительной нелинейности показаний детектора. Для каждого сгустка была проведена аналогичная аппроксимация и определение коэффициентов $p1$.

Результаты. В результате была получена зависимость изменения относительной нелинейности при последующих сканах, начиная со скана №6648, проведенного 6-го мая 2018-го года, заканчивая сканом №7334 от 24-го октября того же года.



а)



б)

Рис. 1. Стабильность относительной нелинейности при проведении последующих сканов в периоде с 6-го мая по 24-е октября 2018-го года для: а) HFET; б) BCM1FPCVD. Красная линия соответствует ранним сканам (в начале жизни пучка), синяя – поздним (в конце жизни пучка)

На рис. 1 изображена зависимость относительной нелинейности исследуемых детекторов для проведенных сканов в указанный период. Предварительно данные о сгустках были отсортированы по критерию Граббса для повышения точности определения среднего значения. Из полученных зависимостей видно, что нелинейность слабо изменяется в течение указанного периода, как для ранних, так и для поздних сканов. Что и ожидалось, HFET проявляет меньшую относительную нелинейность по сравнению с BCM1FPCVD. Для поздних сканов ошибка в определении средней нелинейности значительно выше, чем в ранних сканах. Также для обоих детекторов наблюдается увеличение данной ошибки при последующих сканах. Для ранних сканов рост ошибки незначителен, в то время как для поздних наблюдается явное снижение точности, что обусловлено снижением интенсивности пучка, что приводит к уменьшению числа регистрируемых событий и, как следствие, к увеличению среднеквадратичного отклонения. Для BCM1FPCVD погрешность в определении нелинейности для последних сканов возрастает несколько раз, по сравнению с первыми за исследуемый период. В течение исследуемого периода происходила деградация пучка, приводящая к наблюдаемому последовательному росту ошибки в оценки относительной нелинейности при увеличении номером проводимого сканирования.

В результате расчета светимости большая часть значений для HFET имела значение меньше 1-й условной единицы и не учитывалась при линейной аппроксимации для оценки относительной нелинейности, что приводило к меньшему наклону прямой. Для BCM1FPCVD подобного не наблюдалось. Линейная аппроксимация меньшее количество значений отношения светимости зарегистрированной HFET к зарегистрированной HFOT в поздних сканах для некоторых сгустков приводит к тому, что значение нелинейности было меньше в конце жизни данного сгустка, чем в его начале. Одной из возможных причин этому является рост влияния коэффициентов нелинейности более высокого порядка для HFET при проведении поздних сканов.

Заключение. В результате исследования было установлено, что HFET имеет значительно меньшую нелинейность в сравнении с BCM1FPCVD, что может быть обусловлено расположением HFET в одной области с HFOC, а также использованием метода регистрации излучения Вавилова-Черенкова, как и в эталонном для данной работы детекторе. Исследование зависимости среднего значения нелинейности в скане от его номера было установлено, что в течение исследуемого периода с 6-го мая по 24-е октября 2018-го года наблюдаются лишь незначительные изменения для последующих сканов. Из полученных результатов следует, что относительная нелинейность детекторов в ранних и поздних сканах остается достаточно стабильной для дальнейшего использования данных, полученных в данном временном диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babaev A. on behalf of CMS Collaboration. Relative nonlinearity of BRIL luminometers derived from CMS μ scans // 7th Annual Conference on Large Hadron Collider Physics, LHCP2019 20-25 May. Puebla, Mexico. – 2019. –P. 1-6.
2. CMS Collaboration et al. The CMS experiment at the CERN LHC // Journal of Instrumentation. – 2008. – Vol. 3. – 365 p.
3. CMS Collaboration et al. CMS luminosity measurement for the 2017 data-taking period at $\sqrt{s}$ = 13 TeV, CMS PAS LUM-17-004 (2018)

УДК 531.552, 533.6.078.2.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СИНХРОНИЗАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЬНЫХ И РЕГИСТРИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ТРАССЫ

И.М. Бирюков

Научный руководитель: м.н.с. А.В. Чупашев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: ilya.biryukov.2072@mail.ru

THE DEVELOPMENT OF A SYSTEM FOR AUTOMATIC SYNCHRONIZATION OF THE ACTUATING AND RECORDING DEVICES OF A BALLISTIC TRACK

I.M. Biryukov

Scientific Supervisor: jun. researcher A.V. Chupashev

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

E-mail: ilya.biryukov.2072@mail.ru

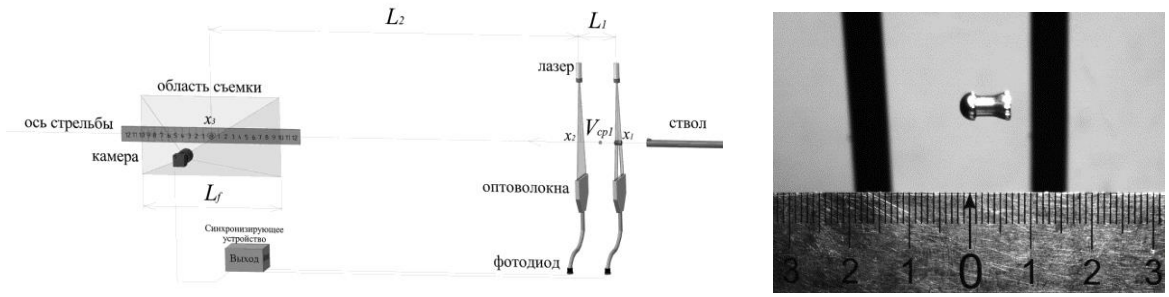
Abstract. *The article deals with the developed method for registration and automatic synchronization of the actuating devices of a ballistic track, which allows coordinating the execution units (photo/video equipment or strobe lights) with the moment a fast-moving body is found in the shooting area at a previously unknown muzzle velocity.*

Введение. На лабораторных баллистических трассах Томского государственного университета производятся исследования движения тел в различных средах (вакуум/воздух/вода) со скоростями до 3500 м/с. Из каждого опыта необходимо получить максимальное количество данных о высокоскоростном движении тела по траектории и процессах взаимодействия тела со средой или преградами. При наличии на баллистической трассе фото- или видеоаппаратуры для визуализации движения тела по траектории на некотором удалении от дульного среза, помимо средств высокоскоростной регистрации необходимы подходы, позволяющие синхронизировать экспонирование фотографического устройства и пуск импульсных осветителей с моментом нахождения тела в области съемки. Обычно, для этого применяются генераторы задержки импульса или баллистические хронометры, которые отсчитывают необходимый временной интервал от момента выхода тела из ствола до места съемки. В таком случае, необходимо заранее знать начальную скорость тела. В случае неизвестной начальной скорости или при нестабильности параметров ускорения тел, подобные подходы дают существенные погрешности синхронизации вплоть до полного провала порой очень затратного баллистического эксперимента.

Целью данной работы является реализация методики автоматической синхронизации исполнительных устройств баллистической трассы исходя из заранее неизвестной скорости тела.

Экспериментальная часть. Блокирующие сечения (в данном случае оптико-электронные барьеры), формирующие электрический сигнал при прохождении тела, монтируются по ходу стрельбы перед областью съемки в точках x_1 и x_2 на известном удалении от середины области съемки x_3 (рис. 1, *а*). Когда тело преодолевает точку x_2, синхронизирующее устройство производит подсчет времени T_1, затраченного на преодоление телом пути L_1, и производит вычисление средней скорости $V_{ср1}$ на участке

между x_1 и x_2. Далее, исходя из вычисленной скорости $V_{ср1}$, известных расстояний L_1 и L_2, массогабаритных характеристик тела и параметров среды, синхронизирующее устройство моделирует дальнейшее движение тела на участке L_2 с целью определить момент времени T_2, когда тело окажется в точке x_3. По достижении момента времени T_2, синхронизирующее устройство формирует управляющий сигнал исполнительному устройству (фотокамере). В область съемки, ниже оси стрельбы помещается линейка так, чтобы нулевая отметка совпадала с точкой x_3 (рис. 1, *б*). Сдвиг пули от нулевой отметки (Δ) позволяет измерять суммарные погрешности методики.



а) б)

Рис. 1. а – схематическое представление постановки эксперимента, б – фотография пули, получаемая с камеры ($V_{ср1}$ = 228 м/с)

По сути, синхронизирующее устройство должно совмещать в себе функции баллистического хронометра и вычислителя, с достаточной степенью достоверности моделирующего процесс высокоскоростного движения тела в различных средах. Так как расстояние L_2 в экспериментах может быть менее метра, а скорости движения тел могут составлять сотни и тысячи метров в секунду, необходимо достичь оптимума между временем расчета и сложностью подхода, моделирующего процесс движения.

Модель движения тела на баллистической трассе. Рассмотрим инертное осесимметричное тело постоянной массы, метаемое горизонтально вдоль баллистической трассы. К основным силам, действующим на движущееся в среде тело постоянной массы, обычно относят силу тяжести и силу сопротивления рассматриваемой среды. Вследствие кратковременности рассматриваемых процессов, на коротких баллистических трассах допустимо пренебрегать искривлением траектории под действием силы тяжести. В таком случае, прямолинейное высокоскоростное движение тела описывается уравнением:

$$\frac{dV}{dt} = -C_x \frac{\rho S_m}{2m} V^2,$$

где ρ – плотность среды, кг/м^3; V – поступательная скорость тела, м/с; t – время, с; C_x – функция лобового сопротивления тела в данной среде; S_m – характерная площадь, м^2.

В некоторых экспериментах, секции баллистической трассы вакуумируются, и аэродинамическая сила лобового сопротивления стремится к нулю. В таком случае:

$$\frac{dV}{dt} = 0,\ V = const.$$

Если движение происходит в атмосфере, то S_m – площадь наибольшего сечения (мидель) тела, м^2. Функцию лобового сопротивления $C_x(V/a)$ (a – локальная скорость звука, м/с) для пуль обтекаемой формы можно приближенно определить следующим образом:

$$C_x(V/a) = iC_{x\ эт},$$

где i – коэффициент формы к закону 1943 г.; $C_{x\ эт}$ – закон сопротивления 1943 г. [1].

Высокоскоростное движение в воде возможно в режиме суперкавитации. В таком случае S_m обозначается площадь сечения тела в плоскости кромки отрыва струй, называемой кавитатором [2]. Обычно рассматриваются тела с дисковым кавитатором, коэффициент сопротивления которого в воде находится из приближенной аппроксимации:

$$C_x(\sigma) \approx C_{x0}(1+\sigma),$$

где $C_{x0} = 0.82$ – коэффициент сопротивления диска в нормаль к потоку, $\sigma = 2\Delta p/(\rho V^2)$ – число кавитации (Δp – разница между давлением в невозмущенной среде и давлением внутри каверны).

Результаты. Прототип синхронизирующего устройства реализован на базе микроконтроллера «ATmega 328», в память которого загружаются условия эксперимента и алгоритм интегрирования уравнения движения. Испытания производились в воздухе на баллистической трассе с телами диаметром 4.5 мм, массой 0.3…0.8 г, расстояние между блокирующими сечениями – $L_1 = 0.5$ м, расстояние до середины области съемки – $L_2 = 520$ мм, а протяженность области съемки – $L_f = 200$ мм. В таблице 1 приведены массы m пуль и зарегистрированные в экспериментах скорости $V_{ср1}$ и отклонения Δ.

Таблица 1

Полученные данные из экспериментов

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
m, г	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
V, м/с	230	227	229	227	229	274	282	243	292	280	339	350	298	348	343
Δ, мм	1	2	2	-1	2	-1	1	1	1	3	-1	3	7	5	2

Во всех экспериментах пули были сфотографированы очень близко к точке x_3. Несмотря на существенные различия в массах и скоростях движения, максимальная ошибка регистрации в экспериментах не превысила 7 мм, что составляет 3.5 % от ширины области фотографирования.

Заключение. В ходе выполнения работы была разработана и апробирована методика, позволяющая синхронизировать момент нахождения быстродвижущегося тела в области съемки с моментом фотографирования в условиях заранее неизвестной скорости. Абсолютная величина ошибки позиционирования тела в кадре не превысила 7 мм для диапазона скоростей 227–350 м/с, что составляет 3.5 % от ширины области фотографирования. Полученный результат показывает применимость данной методики для фото регистрации быстро перемещающихся объектов на баллистической трассе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00233).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапиро Я.М. Внешняя баллистика. М. : Оборонгиз, 1946. – 408 с.
2. Ищенко А.Н., Буркин В.В., Дьячковский А.С. и др. Исследование параметров движения инертных конических моделей в воде // Вестник ТГУ. Математика и механика. – 2021. – № 71. – С. 78–89.

УДК 69.018.620.187

СТРУКТУРА И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАРЕЮЩЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Ti–50.9 ат. % Ni

С.М. Биттер, К.А. Жеронкина
Научный руководитель: д.ф.-м.н. Т.М. Полетика
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: bitter_sm@ispms.ru

STRUCTURE AND MARTENSITIC TRANSFORMATIONS IN AGING Ti–50.9 at.% Ni NANOCRYSTALLINE ALLOY

S.M. Bitter, K.A. Zheronkina
Scientific Supervisor: Dr. T.M. Poletika
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/4, 634055
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 634050
E-mail: bitter_sm@ispms.ru

Abstract. *The influence of the aging temperature on the spatial distribution of Ti_3Ni_4 particles in a nanocrystalline TiNi alloy with an inhomogeneous grain-subgrain structure and on the multistage character of martensitic transformations has been studied. It is shown that the difference in the structural-phase state of the substructure regions and nanograins is the main reason for the implementation of the anomalous effect of the R-phase.*

Введение. Сплавы на основе TiNi обладают уникальными механическими свойствами, обусловленными эффектами памяти формы и сверхэластичности, что наряду с высокими значениями коррозионной стойкости и биосовместимости делает их наиболее предпочтительными в качестве материалов медицинского назначения [1]. Особый научный и практический интерес вызывают нанокристаллические (НК) сплавы на основе TiNi с избытком атомов Ni, подверженные старению с образованием когерентных частиц Ti_3Ni_4. Выделение частиц в поликристаллах TiNi приводит к образованию R мартенсита и изменению стадийности мартенситных превращений с B2↔B19′ на B2→R→B19′ [2]. В качестве основной причины мультистадийности превращений в крупнокристаллических стареющих сплавах TiNi рассматривают гетерогенность распределения частиц в зернах B2-аустенита. Природа мультистадийности в НК сплавах TiNi слабо изучена. Ранее [3] исследовано влияние температуры старения на пространственное распределение когерентных частиц Ti_3Ni_4 в НК сплаве Ti−50,9 ат. % Ni с неоднородной зеренно-субзеренной структурой. Целью настоящей работы является исследование влияния пространственного распределения когерентных частиц Ti_3Ni_4 в зеренно-субзеренной наноструктуре сплава TiNi на мультистадийность мартенситных превращений.

Экспериментальная часть. Исследовали коммерческий НК сплав Ti− 50 9 ат. % Ni (Vascotube GmbH). Образцы вырезали из микротрубок, используемых для изготовления медицинских стентов.

Проводили отжиги образцов с выдержкой 1 ч в соляной ванне при 300°С (низкотемпературное старение), 400 °С (интервал интенсивного выделения частиц Ti_3Ni_4) и 500 °С (рекристаллизация). Выбранные температуры позволяют влиять на размер и морфологию выделяемых частиц Ti_3Ni_4. Для всех исследованных образцов сплава наблюдалась последовательность мартенситных превращений B2↔R↔B19′. Для изучения особенностей мультистадийности превращений использовали метод ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 404F1, скорость нагрева/охлаждения – 10 К/мин. Структурные исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе JEM 2100 («JEOL»).

Результаты. В исходном состоянии сплав имел неоднородную зеренно-субзеренную B2-аустенитную наноструктуру, которая включает элементы двух масштабов: (i) области субструктуры, содержащие слаборазориентированные субзерна и (i) нанозерна с большеугловыми границами, включенные в области субструктуры. Средний размер зерен/субзерен составлял 70 нм.

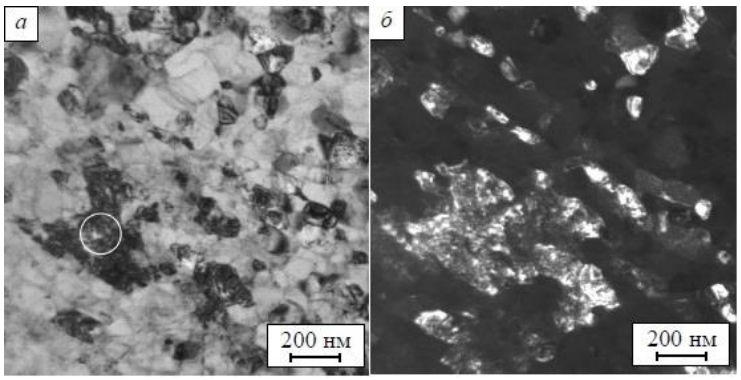


Рис. 1. Смешенная зеренно-субзеренная структура:
а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение

Методом ПЭМ выявлена структурная неоднородность, связанная с различным характером выделения частиц Ti_3Ni_4 в областях субструктуры и отдельных нанозерен [3]. Так, при низкотемпературном старении когерентные частицы Ti_3Ni_4 выделяются внутри зерен/субзерен на дислокациях. При температуре высокоинтенсивного старения пространственное распределение частиц изменяется от выделения на дислокациях до формирования на малоугловых границах в субструктуре и подавление распада твердого раствора в нанозернах с большеугловыми границами. Рекристаллизация приводит к растворению частиц Ti_3Ni_4 и формированию крупных некогерентных включений.

Исследование мартенситных превращений методом ДСК показало (рис. 2), что после старения при 300 °С на калориметрических кривых присутствуют два экзотермических размытых пика, которые обусловлены прямыми B →R и R→B19’ превращениями, что характерно для сплавов TiNi с дефектной B2-аустенитной структурой в состаренном состоянии и свидетельствует о нормальном одностадийном B2→R превращении. Калориметрические кривые для сплава после отжига при 400 °С в условиях интенсификации процесса старения демонстрируют два пика, соответствующие B2→R_1 и B2→R_2 превращениям, что свидетельствует об аномальном эффекте B2→R_1, R_2 превращения в последовательности B2↔R↔B19′ и связано с неоднородным пространственным распределением частиц Ti_3Ni_4 в объеме зеренно/субзеренной наноструктуры. Структурная неоднородность, связанная с

различным характером выделения частиц Ti_3Ni_4 в областях субструктуры и отдельных нанозерен, обеспечивает неоднородность концентрации атомов Ni в B2-матрице, обусловленная различным их содержанием в областях субструктуры и группах нанозерен. Наблюдаются неодновременные как B2↔R, так и R→B19′ превращения в наноструктуре: R-фаза с более высокой температурой превращения B2↔R1 возникает в области субструктуры, где присутствуют выделения Ti_3Ni_4, при этом свободные от выделений нанозерна характеризуются более низкой температурой превращения B2↔R2.

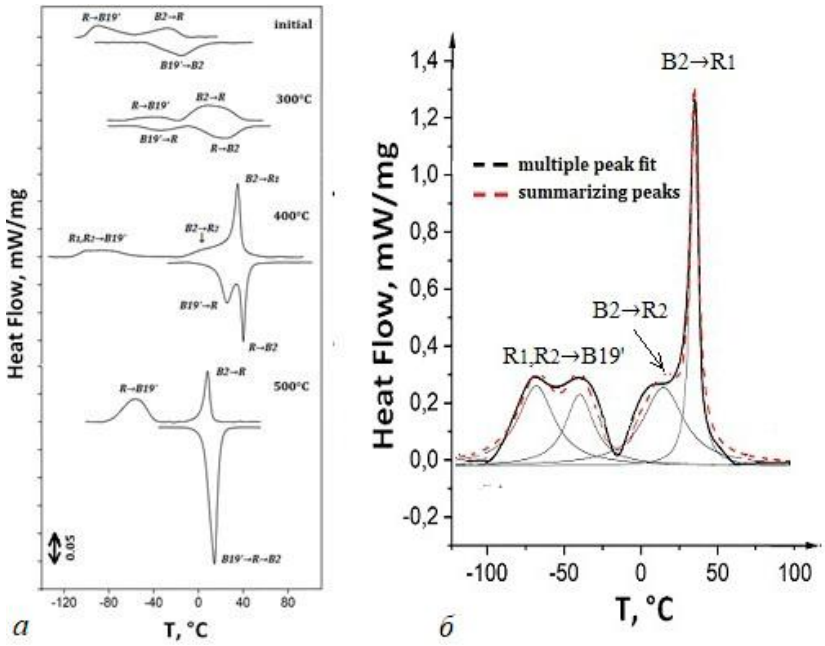


Рис. 2. Калориметрические кривые: а – охлаждения-нагрева всех образцов, б – охлаждения в условиях интенсивного выделения частиц

Заключение. Установлено, что неоднородность пространственного распределения частиц Ti_3Ni_4 в зеренно-субзеренной наноструктуре сплава TiNi обеспечивает различие структурно-фазового состояния элементов структуры, что приводит к различию в концентрации Ni в B2-аустените между областями субзерен и нанозерен и является одной из причин реализации аномального эффекта двухстадийного R превращения B2↔R1, R2 в последовательности B2↔R↔B19′. Полученные результаты будут использованы при выборе режимов термообработок в технологии производства сосудистых стентов из сплава на основе TiNi.

Работа выполнена в рамках ГЗ ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of TiNi-based shape memory alloys // Prog. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 50. – P. 511–678.
2. Khalil-Allafi J., Dlouhý, A., Eggeler G. Ni_4Ti_3-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations // Acta Mater. – 2002. – 50. – P. 4255–4274.
3. Poletika T.M., Girsova S.L., Lotkov A.I. Ti_3Ni_4 precipitation features in heat-treated grain/subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy // Intermetallics. – 2020. – Vol. 127. – P. 106966.

УДК 538.91:538.97

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-ВОДОРОД: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

И.В. Богданов

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ivb34@tpu.ru

INTERACTION BETWEEN HYDROGEN ATOMS IN THE NICKEL-HYDROGEN SYSTEM: FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS

I.V. Bogdanov

Scientific Supervisor: Ph.D. L.A. Svyatkin

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

E-mail: ivb34@tpu.ru

Abstract. *An ab initio study of the reaction of hydrogen subsystem in the Ni-H system on the local impact modeled by shifting hydrogen atom from the octahedral site was conducted. The excess energy of system with displaced hydrogen atom and forces exerted to displaced and nearest atoms and their magnetic moment were calculated. It was shown that during the displacement of one hydrogen atom the considerable forces on the nearest hydrogen atoms appeared. Due to obtained data the existence of hydrogen subsystem and possibility of its excitation were established.*

Введение. Благодаря своим механическим свойствам никель и сплавы никеля используются на атомных электростанциях, в газовой и топливной промышленности. За счет высокой растворимости в никеле водород может достаточно быстро проникать и накапливаться в никеле, изменяя его механические свойства, снижая магнитные свойства металла, увеличивая параметры решётки, снижая пластичность металла [1]. В ходе исследования [2] было выявлено, что для образцов никеля, помещённых в кварцевую ячейку, температура, соответствующая максимуму десорбции водорода с поверхности вещества, смещена относительно температуры максимальной интенсивности для образца, помещённого в металлическую ячейку. Такой результат указывает на то, что водородная подсистема взаимодействует с электромагнитными полями, трансформируя энергию электромагнитных волн в энергию колебательного возбуждения подсистемы. Не менее интересен экспериментальный факт ускорения десорбции водорода в никеле при облучении образца пучком электронов с энергией меньше пороговой энергии дефектообразования [2]. Это может говорить о взаимодействии электронов с водородной подсистемой и её последующем возбуждении, при котором энергия электронов переходит в колебательную энергию водородной подсистемы. Причина возбуждения водородной подсистемы и описание процесса накопления энергии в ней может быть изучена с помощью первопринципных методов расчета электронного строения системы никель-водород. Смещая атома водорода из равновесного положения в октаэдрическом междоузлии, можно промоделировать результат локального воздействия,

вызванный взаимодействием атома с электронами или электромагнитными полями, и выявить роль распределения электронной плотности в процессах возбуждения водородной подсистемы.

Целью данной работы является изучение влияния локального отклонения атома водорода относительно равновесного положения в междоузлии на состояние атомов водорода и никеля в системе Ni-H.

Экспериментальная часть. Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта, реализованного в программе ABINIT. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента (GGA) в форме Пердью, Берка и Эрнцерхофа [3]. Расчётная ячейка представляла собой блок 2×5×1 ГЦК ячеек никеля с атомами водорода, помещёнными в октаэдрические междоузлия одной из плоскостей (001) решётки. Эффект от столкновения электрона с атомом водорода моделировался в виде смещения одного из атомов водорода (H1 на рисунке 1) из равновесной позиции. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек 5×2×10 всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ.

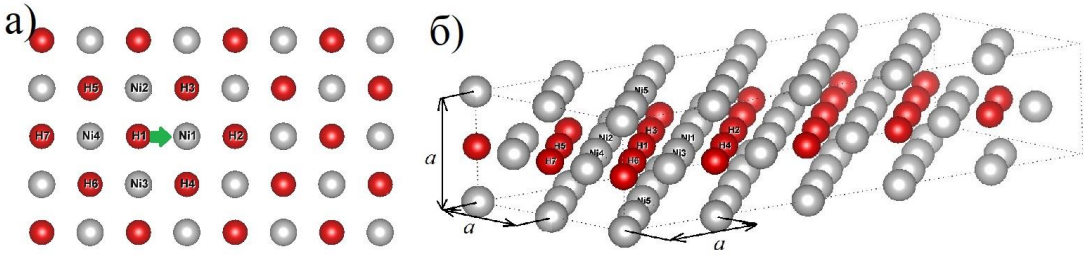


Рис. 1. а) Плоскость (001) ГЦК решетки никеля с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях; б) расчётная ячейка системы $Ni_{40}H_{20}$

Результаты. Смещение атома водорода производилось в направлении ближайшего атома никеля Ni (зеленая стрелка от H1 к Ni1 на рис. 1а). Наличие пологого дна у потенциальной ямы (рис. 2 а), в которой находится атом водорода в междоузлии, указывает на то, что при смещениях атома водорода относительно равновесной позиции на расстояния величиной до 2% параметра решётки необходимо избыточной энергии ~ 0,07 эВ, однако эта величина более чем в два раза превышает энергию теплового хаотического движения kT при комнатной температуре. То есть, не смотря на пологость дна у потенциальной ямы комнатных температур недостаточно для таких отклонений атома водорода в направлении ближайшего атома никеля Ni.

Вследствие перераспределения электронной плотности на близлежащие атомы водорода и никеля действуют силы, стремящиеся вернуть систему в основное состояние и увеличивающиеся при росте отклонения водорода из равновесного положения. Значительные силы действуют на соседние по отношению к смещённому водороду атомы в водородной подсистеме: атом водорода, находящийся за ближайшим атомом никеля H2 и ближайшие атомы водорода H3, H4, H5 и H6. Атом водорода H2 испытывает наибольшее воздействие из всех атомов водорода, помимо смещаемого атома H1. При малых отклонениях атома водорода H1 силы, действующие на близлежащие водороды, близки по значению, но при увеличении величины смещения значения сил начинают заметно различаться. Существование значительных сил, действующих на несмещённые атомы водорода, указывает на

образование в системе Ni-H водородной подсистемы, возбуждающейся при наличии локальных воздействий. Силы, воздействующие на атомы никеля и водорода, сопоставимы по значению в следствие проявления третьего закона Ньютона.

Смещение водорода препятствует антиферромагнитному упорядочиванию системы: магнитные моменты атомов водорода, изначально намагниченных отрицательно (то есть ориентированный против оси *z*), увеличивается, в то время как положительный (то есть ориентированный по оси *z*) магнитный момент атомов никеля уменьшается. Отметим, что атомы, к которым приближается смещённый атом H1, имеют меньше магнитный момент, чем атомы, от которых атом H1 отдаляется.

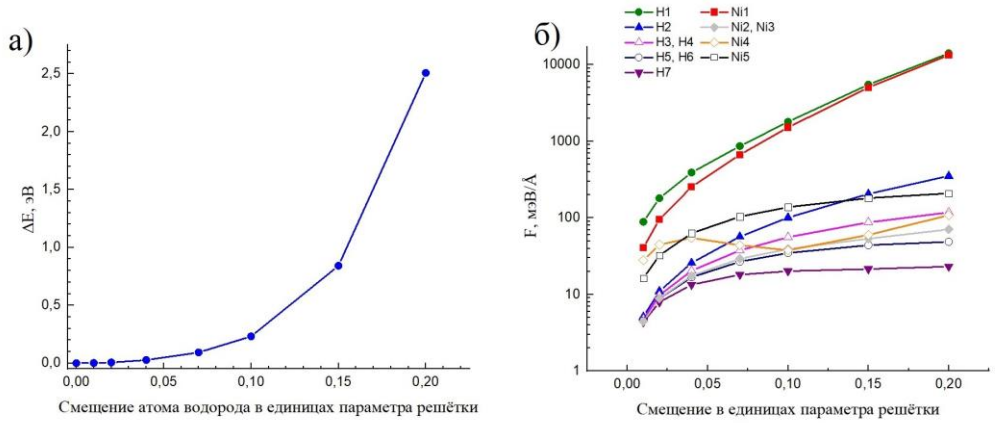


Рис. 1. а) Зависимость полной энергии системы от смещения атома водорода; б) зависимость значения сил, действующих на ближайшие по отношению к смещённому атому атомы от величины смещения

Заключение. В работе в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта были рассчитаны полные энергии ГЦК решетки никеля с атомами водорода, внедрённым в октаэдрические междоузлия в плоскости (001) и силы, действующие на атомы системы, в зависимости от величины смещения одного из атомов водорода. Результаты расчётов свидетельствуют о том, что атомы водорода в структуре никеля образуют подсистему, возбуждающуюся при наличии локальных воздействий. Было показано, что вследствие смещения атома водорода наблюдается снижение магнитных моментов на нем и атомов, в направлении которых производится смещение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omar A. El kebir, Andrzej Szummer Comparison of hydrogen embrittlement of stainless steels and nickel-base alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27. – P. 793-800.
2. Yu.I. Tyurin, V.S. Sypchenko, N.N. Nikitenkov, Hongru Zhang, I.P. Chernov Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 20223-20238.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.

УДК 532.613.5

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВСПЛЫТИЯ ОДИНОЧНОГО ПУЗЫРЬКА И ГРУППЫ ПУЗЫРЬКОВ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ РЕЖИМЕ

С. Богданов
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.С. Усанина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: usaninaanna@mail.ru

EFFECT OF SURFACE TENSION ON THE LAW OF ASCENT BUBBLE AND GROUP OF BUBBLES IN THE INTERMEDIATE REGIME

S. Bogdanov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. A.S. Usanina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: usaninaanna@mail.ru

Abstract. *In the present work the results of an experimental study of the effect of the surface tension coefficient on the dynamics of the ascent of a single bubble and a group of air bubbles in the range of Reynolds numbers Re=200–700 have been presented. New experimental data on the shape, size and bubbles trajectory in the presence of surfactant molecules at the gas-liquid interface have been obtained. New results on the ascent velocity of a group of bubbles in the presence and absence of a surfactant in liquid have been presented.*

Введение. Закономерности всплытия одиночного газового пузырька и группы пузырьков определяются многочисленными параметрами, а именно силой сопротивления, размером и формой пузырьков, режимом всплытия (число Рейнольдса). Также одним из ключевых параметров, влияющих на динамику пузырькового течения, является коэффициент поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз газ-жидкость. Во многих технологических процессах с использованием пузырьковых сред для варьирования σ в жидкость вводят поверхностно-активное вещество.

Присутствие молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз изменяет межфазное поверхностное натяжение и тем самым влияет на силы, действующие на границу раздела. Для механизмов быстрой и медленной сорбции влияние поверхностно-активного вещества на поверхностное натяжение определяется уравнением состояния [1, 2]:

$$\sigma - \sigma_0 = f(C),$$

где σ_0 – коэффициент поверхностного натяжения чистой жидкости (без поверхностно-активного вещества); C – текущая концентрация поверхностно-активного вещества в жидкости. Функция $f(C)$ определяется из используемой модели сорбции. Например, при использовании модели Ленгмюра, данное уравнение состояния выглядит следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 + RTC_\infty \ln\left(1 - \frac{C}{C_\infty}\right),$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура системы; C_∞ – предельная концентрация поверхностно-активного вещества.

Для детального анализа влияния молекул поверхностно-активного вещества на динамику всплытия одиночного пузырька и группы газовых пузырьков требуются прецизионные экспериментально-теоретические исследования при различных режимах двухфазного течения (стоксовском, промежуточном, автомодельном).

Целью настоящей работы является изучение закономерностей всплытия одиночного пузырька и группы пузырьков воздуха при различных значениях поверхностного межфазного натяжения, варьируемого за счет введения поверхностно-активного вещества в жидкость, в промежуточном режиме течения при числах Рейнольдса Re = 200-600.

Экспериментальная часть. Эксперименты проведены в прозрачной кювете из оргстекла с плоскопараллельными стенками размером $30 \times 30 \times 90$ см, устройства для получения одиночного пузырька и группы пузырьков, а также системы визуализации рассматриваемого процесса. Для получения компактного кластер пузырьков использовался принципиально новый способ, разработанный в рамках проведенных исследований. Разработанный способ создания пузырьков позволяет получить компактный кластер пузырьков заданной концентрации, формы и размера. Детальное описание экспериментальной установки приведено в [3].

В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода. Для уменьшения коэффициента поверхностного натяжения в воду вводилось анионное поверхностно-активное вещество – лаурилсульфат натрия (SLS). При проведении экспериментов варьировались следующие параметры: количество пузырьков в кластере N=10–300; начальная объемная концентрация кластера пузырьков C_V=7.5·10^{-4}–2.5·10^{-3}; концентрация поверхностно-активного вещества z=3.5·10^{-4}–6.6·10^{-3} моль/л; диаметр кластера пузырьков D=4–8 см. Внутренний и внешний диаметр выходного раструба для получения пузырьков составлял 0.11 и 0.21 мм, соответственно. Коэффициент поверхностного натяжения в экспериментах варьировался в диапазоне 72.5·10^{-3}–57·10^{-3} Н/м.

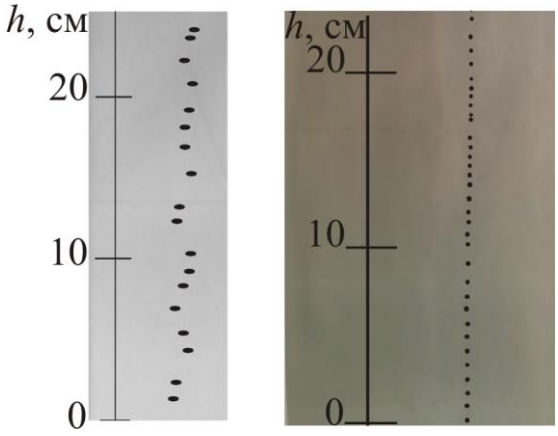
Результаты. Анализ видеоряда процесса всплытия одиночного пузырька воздуха в чистой дистиллированной воде и растворе дистиллированная вода – лаурилсульфат натрия показал, что по мере увеличения концентрации поверхностно-активного вещества в жидкости наблюдается уменьшение размера пузырька воздуха (таблица 1). При этом изначально эллипсоидальный пузырек воздуха при введении лаурилсульфат натрия в воду приобретает форму, близкую к сферической. Для определения изменения формы пузырька проведена оценка отношения малой b и большой a оси эллипса, результаты которой представлены в таблице 1.

Таблица 1

Форма и диаметр одиночного пузырька в растворе дистиллированная вода – лаурилсульфат натрия

Диаметр пузырька воздуха, мм	z, моль/л	b/a
1.6	0	0.57
1.6	3.5·10^{-4}	0.94
1.5	1.7·10^{-3}	0.89

Введение поверхностно-активного вещества в жидкость происходит изменение траектории всплытия одиночного пузырька воздуха (рис. 1). Пузырек в чистой дистиллированной воде всплывает по спиралевидной траектории, а при добавлении лаурилсульфат натрия – почти по прямолинейной траектории.



а *б*

Рис. 1. Траектория всплытия одиночного пузырька в воздухе в дистиллированной воде (а) и растворе дистиллированная вода – лаурилсульфат натрия (б)

Анализ экспериментальных данных по динамике всплытия группы пузырьков показал, что кластер пузырьков воздуха всплывает с большей скоростью по сравнению со скоростью движения одиночного пузырька, начиная с начальной объемной концентрации пузырьков в кластере C_V>0.002, независимо от наличия молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз.

Заключение. В результате проведенного экспериментального исследования процесса всплытия пузырьков в жидкости при варьировании коэффициента поверхностного натяжения за счет введения поверхностно-активного вещества в жидкость можно сделать следующие выводы. В исследованном диапазоне чисел Рейнольдса Re=200–700 при снижении коэффициента поверхностного натяжения с 72.5 до 57 мН/м наблюдается уменьшение размера пузырька на 6.3 %, снижение скорости всплытия одиночного пузырька на 44 %. Изменение поверхностно натяжения на свободной границе фаз приводит к смене гидродинамического режима движения пузырьков.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10028, https://rscf.ru/project/22-79-10028/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнорре Д.Г. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 416 с.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 699 с.
3. Архипов В.А., Усанина А.С., Басалаев С.А., Каличкина Л.Е., Мальков В. С. Динамика всплытия кластера пузырьков в присутствии поверхностно-активного вещества // Известия РАН. Механика жидкости газа и плазмы. – 2020. – № 1. – С. 104-112.

УДК 539.5

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИМПЛАНТОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Т.П. Бокиев, А.В. Ветрова, Э.С. Джелилов

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: praktikana100@gmail.com

PREDICTION OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF IMPLANTS WITH SHAPE MEMORY EFFECT USING COMPUTER SIMULATION

T.P. Bokiev, A.V. Vetrova, E.S. Djelilov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. A.A. Kozulin

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

E-mail: praktikana100@gmail.com

Abstract. *The functionality of implants made of titanium nickelide for spinal surgery have been studied. The main feature of titanium nickelide used in their production is the manifestation of the shape memory effect under thermomechanical influences. It is on this effect that their technological behavior during implantation is based. The use of numerical simulation in the process of designing medical devices makes it possible to avoid many errors and repeated medical interventions. In the work, the conditions for installing spinal implants in the intervertebral region during surgical intervention were simulated by numerical simulation methods. The selected physical and mathematical model in the continuum approximation takes into account the features of direct and reverse phase transitions in the material under the influence of temperature, which allows specialists to make a prediction about the functionality of products, choose an acceptable size depending on the conditions of use during implantation. The developed modeling algorithm is applicable to a wide class of products united by a single principle of using the shape memory effect.*

Введение. Основываясь на статистических данных известно, что большой процент мирового населения имеют проблемы с болью в спине [1], большинство из которых связано с дегенерацией межпозвонковых дисков (МПД). МПД в организме выполняют несколько важных функций, включая функционирование в качестве прокладки, амортизатора и узла движения. Они поддерживают разделительное расстояние между соседними позвонками, позволяя позвоночнику двигаться в нескольких направлениях, при этом предотвращая компрессию нервов. МПД позволяет позвоночнику сжиматься и упруго восстанавливаться во время таких действий, как прыжки и бег, и сопротивляться нисходящей силе тяжести на голову и туловище при длительном сидении или стоянии; наконец, он позволяет сегменту позвоночника сгибаться, вращаться и наклоняться в стороны. В некоторых случаях частичное восстановление функций дегенерированного МПД производится хирургическим путем с внедрением металлического импланта, устанавливаемого в распор между позвонками. Подобные металлические импланты должны частично поддерживать функциональность поврежденного МПД.

Материалы системы Ni-Ti с приемлемыми показателями биосовместимости [2] являются хорошей альтернативой нержавеющим сплавам или титану при изготовлении имплантов. Их более высокая податливость и демпфирующая способность в сочетании с возможностью уменьшения габаритов устройства, обжатия его во время имплантации, а затем восстановление исходной формы за счет эффекта памяти формы указывает на то, что никелид титана является лучшим выбором для изготовления эффективных имплантов для позвоночника. Конечно-элементное моделирование при исследовании функциональных свойств импланта способствует пониманию его возможностей и принципов работы, в некоторых случаях может помочь профильным специалистам улучшить конструкцию или качество самого изделия при выборе материалов с заданными свойствами и оптимизации геометрии под конкретные условия эксплуатации.

Целями работы являлось создание прогностической физико-механической модели деформационного поведения сплавов на основе никелида титана в медицинских изделиях с эффектом памяти формы, учитывающей реальное поведение материала при деформационном воздействии.

Экспериментальная часть. В работе в качестве модельных образцов для исследований методами конечно-элементного моделирования использованы реальные конструкции зарубежных имплантов для спинальной хирургии, информация о которых опубликована Petrini 2005 в [3, 4]. Импланты исследуемого класса кольцевой формы могут быть изготовлены из никелида титана и должны обладать эффектом памяти формы при термомеханических воздействиях. Для условий реализации эффекта памяти формы при имплантации в организме человека материал должен иметь значения начала и окончания фазовых переходов от аустенита в мартенсит и обратно в диапазоне температур близких к физиологическим. Как правило, требуемые свойства никелида титана и разница в свойствах при одинаковых химических составах достигается вариацией технологических условий изготовления. Отечественные ученые наладили синтез никелида титана и способны управлять его свойствами в широком диапазоне современных вызовов [2]. Используемая при данном теоретическом исследовании многокомпонентная континуальная определяющая модель для материалов с памятью формы, подробно описана в [5] и была разработана для численной реализации в рамках подходов феноменологической термомеханики сплошной среды авторами в [6].

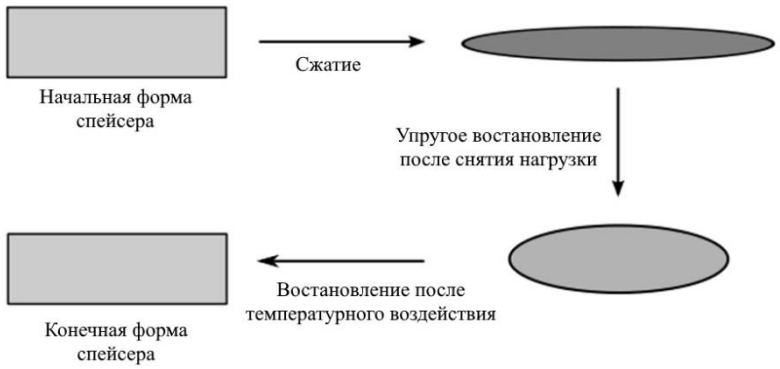


Рис. 1. Схематическое представление этапов нагрузки и восстановления при установке во время оперативного вмешательства

Для моделирования работы импланта к модели прикладывалась последовательность граничных условий – близких к реальным условиям эксплуатации при установке во время оперативного

вмешательства. Перед установкой имплант нагружают в мартенситной фазе, для этого изделие при комнатной температуре 297 К сжимают между двух параллельных жестких поверхностей на требуемую величину, уменьшенная форма способствует его установке между позвонками. Затем при той же температуре условия сжатия снимаются, при этом имплант подвергается упругому восстановлению. В таком виде после установки в тело оперируемого для снятия остаточной деформации изделие нагревают до 326 К, а затем охлаждают до температуры тела 311 К. При этом имплант восстанавливает свою первоначальную форму за счет эффекта памяти формы и начинает работать упруго, противодействуя физиологической сжимающей нагрузке на позвоночник. На рисунке 1 изображено схематическое представление этапов деформации импланта при установке во время оперативного вмешательства.

Результаты. Использованная в работе физико-математическая модель позволяет проследить кинетику деформации импланта при установке в виде изображений, показывающих изменение формы и полей напряжений и деформаций, реализуемых на разных этапах расчета. При этом можно спрогнозировать допустимые степени сжатия импланта, реактивные усилия не доводя материал до не желательных пластических деформаций. Прогностическая модель на этапе конструирования позволяет индивидуализировать изделие под требуемые условия, подобрать свойства материала и геометрические формы исходя из требований хирурга при лечении или технолога при изготовлении, позволит изготавливать качественные отечественные аналоги зарубежных медицинских изделий.

Разработанный поэтапный алгоритм моделирования напряженно-деформированного состояния позволяет проследить функциональную работу импланта под нагрузкой, во время упругого восстановления и при полном восстановлении из-за температурных эффектов сплава с памятью формы. Если расчетчик желает расширить диапазон исследований, можно добавить этапы расчетов, при этом учесть, например, нагрузку, предаваемую на имплант после установки, имитируя физиологические усилия при работе позвоночника от изменения силы сжатия позвонков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrini L., Migliavacca F., et al. (2005). Computational Studies of Shape Memory Alloy Behavior in Biomedical Applications. Journal of Biomedical Engineering, 127, pp. 716-725.
2. Marchenko E.S., Kozulin A.A., Yasenchuk Y.F., Vetrova A.V., Volinsky A.A., Zhang Yi. (2023). Numerical and experimental study of porous NiTi anisotropy under compression. Journal of Materials Research and Technology, V. 22, pp. 3502-3510.
3. Arghavani J., Auricchio F., Naghdabadi R. (2011). A finite strain kinematic hardening constitutive model based on Hencky strain: General framework, solution algorithm, and application to shape memory alloys. International Journal of Plasticity, 27, pp. 940-961.
4. Auricchio F., Petrini L. (2004). A Three-Dimensional Model Describing Stress-Temperature Induced Solid Phase Transformations: Solution Algorithm and Boundary Value Problems. Int. J. Numer. Methods Eng., V. 61, pp. 807–836.
5. Lubliner J. (1990). Plasticity Theory, Macmillan, New York. 495 p.
6. Fremond, M. (1996). CISM Courses and Lectures: Shape Memory Alloys Springer, Wien, New York. 351, pp. 1–68.

УДК 536.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

К.А. Бурлаков, Р.Р. Эльман

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Н.С. Пушилина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

Email: kab32@tpu.ru

MODELING OF HEAT AND MASS TRANSFER IN HYDROGEN STORAGE SYSTEMS

K.A. Burlakov, R.R. Elman

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. N.S. Pushilina

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

E-mail: kab32@tpu.ru

Abstract. *The disadvantages of traditional non-renewable energy sources have attracted researchers to search for an alternative. Hydrogen was considered as one of the candidates, since it has the highest specific heat of combustion (120.8* $\frac{MJ}{m^3}$*), it is environmentally friendly, versatile and affordable. But its low volumetric energy density (0.0898* $\frac{g}{l}$*) made its storage a serious disadvantage. Storage of compressed gas under high pressure has some advantages: ease of storage and extraction, low gas losses. But this method is very unsafe and energy-intensive, has a low gravimetric storage density. Storage of liquid hydrogen requires high energy consumption, has evaporation losses, moreover, has a complex cryogenic system. Solid-state storage of hydrogen in the metal hydride-bound state is safe, efficient, provides compact design, has the possibility of controlled sorption and desorption. The storage device must be designed in such a way as to absorb a sufficient amount of hydrogen in a short period of time. The process of hydrogen absorption is associated with significant heat release, but the poor thermal conductivity of the metal hydride powder slows down the process and increases the charging time. Previous research in this area has shown that an efficient storage system can significantly increase the rate of hydrogen absorption to reduce charging time.*

Введение. Недостатки традиционных невозобновляемых источников энергии привлекли исследователей к поиску альтернативы [1-3]. Водород рассматривался как один из кандидатов, так как у него наибольшая удельная теплота сгорания (120,8 $\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3}$), он экологичен, универсален и доступен. Но его низкая объемная плотность энергии (0,0898 $\frac{\text{г}}{\text{л}}$) делала его хранение серьезным недостатком [1-3].

Хранение сжатого газа под высоким давлением имеет некоторые достоинства: простота хранения и извлечения, низкие потери газа. Но такой метод очень небезопасен и энергоемок, имеет низкую гравиметрическую плотность. Хранение жидкого водорода требует высокие энергозатраты, имеет потери на испарение, более того, имеет сложную криогенную систему. Твердотельное же хранение водорода в связанном с металлогидридом состоянии безопасно, эффективно, обеспечивает компактность конструкции, имеет возможность управляемой сорбции и десорбции. Накопительное устройство для хранения должно быть сконструировано таким образом, чтобы поглощать достаточное количество

водорода за короткий промежуток времени. Процесс поглощения водорода связан со значительным выделением тепла, но плохая теплопроводность порошка металлогидрида замедляет процесс и увеличивает время зарядки. Исследования в этой области показали, что эффективная система хранения может значительно увеличить скорость поглощения водорода для сокращения времени зарядки [1-6]. При анализе данных систем зачастую используются методы компьютерного моделирования [7, 8].

Целью данной работы являлось исследование методом компьютерного моделирования процесса теплопереноса в системе хранения водорода.

Экспериментальная часть. Моделирование системы хранения водорода с различными теплообменными элементами проводилась в среде Comsol Multiphysics. Для моделирования тепломассопереноса было выбрано четыре конфигураций теплообменников (один сплошной диск, три диска, пять дисков и «новая модель» -древовидная структура), при этом в качестве материала теплообменников была выбрана медь. Сравнение результатов моделирования проводились также с системой хранения без теплообменных элементов. Система хранения водорода представляла собой стальной цилиндр с теплообменными элементами и была заполнена порошком металлогидрида.

Результаты. В результате моделирования находилось распределение температуры в зоне порошка по времени. На рисунке 1 представлен график распределения температуры по времени для разных конфигураций теплообменников.

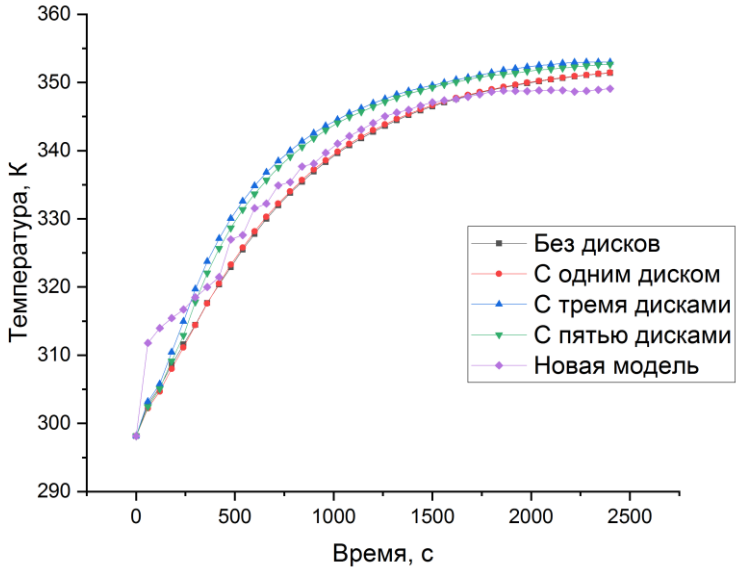


Рис. 1. График распределения температуры по времени для всех моделей

Как показали результаты моделирования, скорость нагрева в теплообменниках с тремя и с пятью дисками выше, чем в теплообменниках с одним диском и без дисков. При этом, теплообменники с тремя дисками и с пятью дисками характеризуются практическими одинаковыми скоростями нагрева. Установлено, что «новая модель» с древовидной структурой теплообменника нагревается хуже, чем модель с тремя и с пятью дисками.

Заключение. В работе с помощью компьютерного моделирования проанализированы, с точки

зрения теплопереноса, несколько конфигураций теплообменников для использования в системах хранения водорода. Результаты моделирования показали, что самыми энергетически эффективными оказались модели с тремя и с пятью дисками, а модель теплообменника с внутренней древовидной структурой оказалась менее энергетически эффективна, как и модель с одним диском и без дисков, энергетические эффективности которых примерно равны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект 22-29-01280.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amir H.E., Ali N., Mehdi E., Pouyan T. Optimal design of a metal hydride hydrogen storage bed using a helical coil heat exchanger along with a central return tube during the absorption process // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 14478–14493.
2. Pan Xu, Jian Wen, Simin Wang, Gang Lei, Yanzhong Li. Study on performance comparison of different fin combinations of catalyst filled plate fin heat exchanger for hydrogen liquefaction // International Journal of Hydrogen Energy». – 2022. – Vol. 47. – P. 23661–23678.
3. Visaria M., Mudawar I., Pourpoint T. Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride: Part 1. Design methodology and computational results // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2011. – Vol. 54. – P. 413–423.
4. Yehui Cui, Xiangguo Zeng, Junfeng Xiao, Huaqin Kou. The comprehensive review for development of heat exchanger configuration design in metal hydride bed // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – P. 2461–2490.
5. Singh Anurag, Maiya M.P., S. Srinivasa Murthy. Effects of heat exchanger design on the performance of a solid state hydrogen storage device // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – P. 9733–9746.
6. Kyle C. Smith, Yuan Zheng, Timothy S. Fisher, TImothée L. Pourpoint, Issam Mudawar. Heat Transfer in High-Pressure Metal Hydride Systems // Journal of Enhanced Heat Transfer. – 2009. – Vol. 16(2). – P. 189–203.
7. Тимербаев Н.Ф., Али А.К., Альмохаммед О.А.М., Корякин А.Р. Моделирование влияния продольного прямоугольного оребрения на эффективность теплообмена в двухтрубном теплообменнике // Проблемы энергетики. – 2019. – № 21 (4). – С. 48–57.
8. Шелудякова А.А. Аналитический обзор пакетов программ для исследования уравнения теплопереноса методом конечных элементов // Вестник науки. – 2019. – № 5 (14). – С. 154–158.

УДК: 621.039.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИСЛЛЕДОВАНИЯ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ ГЛИН КАОЛИНИТ, БЕНТОНИТ, ВЕРМИКУЛИТ

Цайлунь Ван, Д.Д. Шукшина, С.А. Огородников
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Мышкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: caylun1@tpu.ru

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE BARRIER PROPERTIES OF A MIXTURE OF KAOLINITE, BENTONITE, VERMICULITE

Cailun Wang, D.D. Shukshina, S.A. Ogorodnikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Myshkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: caylun1@tpu.ru

Abstract. *The use of clay as a protective layer for the disposal of highly radioactive waste is a relevant disposal method. The protective properties such as capacity, diffusion coefficient and storage time of three mixed clays - kaolinite, vermiculite, and bentonite are investigated. In this paper the diffusion of ions is considered as a function of time.*

Введение. Ядерная энергия – это высокоэффективный, экономически доступный, массово продвигаемый и уже широко эксплуатируемый источник энергии, который может дать нам огромные энергетические, экономические и оборонные преимущества. Однако по мере развития ядерной энергетики остро встал вопрос об утилизации выводимых из эксплуатации реакторов и образующихся при этом высокорадиоактивных (РАО) ядерных отходов.

Около 50 лет назад ряд стран начал использовать методы глубокого геологического захоронения РАО. Глинистые минералы используются в качестве защитного и буферного слоя для захоронения РАО из-за низкой проницаемости и высокой степени удержания катионов. Однако важно учитывать действие радиации, которой подвергаются глинистые минералы при хранении РАО, на кристаллическую структуру глины и ее физико-химические свойства. Облучение может разрушить структуру матрицы и примесей, приводить к радиолизу H_2O, и поэтому снижению удерживающей способности и ухудшению механических свойств. Когда структура матрицы разрушена, ее удерживающая способность и механические свойства не могут быть гарантированы. Поэтому радионуклиды могут мигрировать в грунтовые воды или постепенно смешиваться с ними в сферу обитания человека.

Поэтому понимание радиационной устойчивости глин и исследование изменений защитной способности глин после облучения очень важны. Важно понимать, что основные структурные компоненты различных глин схожи, но все же существуют значительные различия. Например, наличие межслоевых катионов, сочетание тетраэдров и октаэдров, а также замещения и вакансии в октаэдрических листах. Эти различия могут существенно влиять на барьерные свойства глины.

Целью данной работы является изучение параметров, влияющих на миграцию катионов в природной и облученной смеси глин, содержащей каолинит, бентонит, вермикулит.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования проводились с использованием смеси глин из Красноярского края. В прилагаемом сертификате указан состав: Al_2O_3 – 21,10%, Fe_2O_3 – 3,85%, SiO_2 – 49,70%. Чистая фракция глины была отделена путем просеивания и гравитационного фракционирования смеси, а полученная суспензия высушена в сушильном шкафу. Очищенные глинистые минералы были повторно подвергнуты спектроскопическому анализу, результаты которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание оксидов в смеси глин, %

SiO_2	±Δ	Al_2O_3	±Δ	Fe_2O_3	±Δ	MgO	±Δ	CaO	±Δ	K_2O	±Δ	TiO_2	±Δ
55,78	0,89	25,51	1,28	2,47	0,35	0,77	0,18	0,44	0,14	1,84	0,39	0,71	0,13

При определении коэффициента диффузии, слой уплотненной глины толщиной 3,2 мм и имел плотность 1,62 г/см^3. NaCl в растворе диффундировал через слой глины в дистиллированную воду с в диффузионной ячейке, изображенной на рисунке 1. Соленость и кислотность раствора в дистилляционном баке измерялись с помощью кондуктометра Эксперт-002 и pH-метра HANNA Edge.

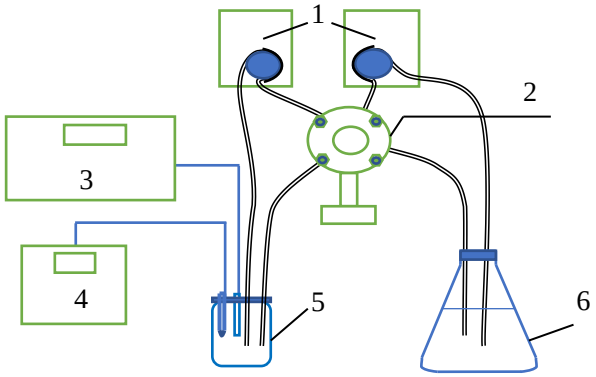


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда:1 – насос, 2 – диффузионная ячейка, 3 – кондуктометр, 4 – pH-метр, 5 – дистиллят, 6 - колба с диффузионным раствором

Результаты. Коэффициент диффузии для внутренней диффузии оценивается по формуле, получаемой первого закона Фика

$$D_a = \frac{\Delta C_И \cdot V_И \cdot x}{\Delta C_Д \cdot S \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

где $\Delta C_и$ – увеличение концентрации ионов за время Δt в дистилляте, $\Delta C_д$ – концентрация раствора NaCl в диффузионной ячейке, $V_и$ – объем дистиллята, *x* - толщина слоя глины, S – площадь поверхности слоя глины.

На рисунке 2 показан график зависимости времени диффузии через слой природной глины от концентрации Na^+. Приведенное выше уравнение (1) дает коэффициент диффузии $6{,}75 \cdot 10^{-12}$ м^2/с для ионов Na^+ и время защитного действия 138,2 года для смешанного слоя глины толщиной 1 метр. Сравнивая коэффициент диффузии $(2{,}35 \pm 0{,}14) \cdot 10^{-11}$ м^2/с для катионов Na^+ в чистом монтмориллоните Касара и др. [1] можно сделать вывод, что эта смешанная глина более эффективно препятствует диффузии катионов. Первоначальное прыжкообразное уменьшение и последующее монотонное возрастание значения pH в растворе явно (см. рис. 2б) означает, что ионы H^+, образующиеся при

диссоциации молекул воды, адсорбируются на поверхности слоя глины, высвобождая OH^-. Это также означает, что используемая глина хорошо препятствует диффузии катионов.

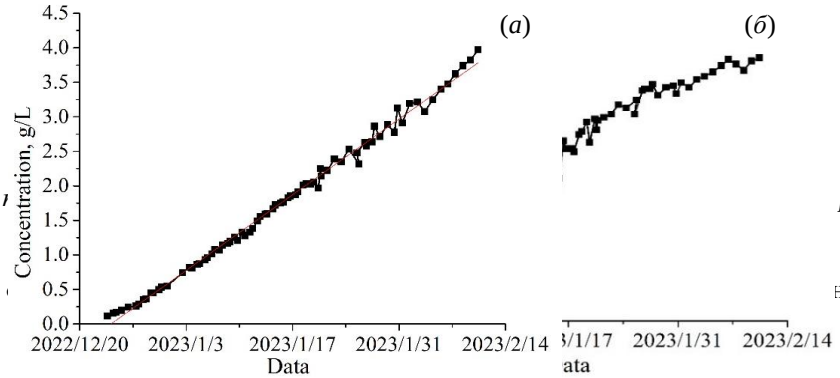


Рис. 2. Концентрация Na^+, и *pH*

Емкость катионного ну в модификации ЦИНАО [2]:

$$ЕКО = \frac{(V_{NaOH} - V_{NaOH}) \cdot C_{ЭКВ} \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m} \cdot K_г, \quad (2)$$

где V'_{NaOH} – объем раствора NaOH, израсходованный на контрольное титрование 20 мл раствора H_2SO_4, V_{NaOH} – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование 20 мл фильтрата H_2SO_4 через глины, $C_{экв}$ – молярная концентрация NaOH (0,1), V – 100 мл H_2SO_4, V_1 – 20 мл H_2SO_4, m – вес навески глины.

Установлено, что ЕКО глин, облученных γ-излучением нуклида ^{60}Co до дозы 0,3 МГр равно 14,8 мг·экв/100 г, а ЕКО природных глин - 4,8 мг·экв/100 г. После облучения гамма-излучением емкость удержания катионов смешанной глины увеличилась. В докладе будут приведены данные о коэффициенте диффузии катионов при той же плотности слоя глины. Наши данные согласуются с исследованиями Вана и др. [3], в котором показано, что радиационное разрушение и аморфизация структуры глины снижает десорбционную способность, но препятствует высвобождению радионуклидов.

Заключение. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что контакт материалов глины с радионуклидами приводит к изменению барьерных свойств смешанной глины. Поэтому будут проводиться более тщательные изучение радиационных разрушений минералов глины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasar s. et al. Diffusion of Na(I), Cs(I), Sr(II) and Eu(III) in smectite rich natural clay // Journal of environmental radioactivity. – 2016. – V. 151. – P. 218-223.
2. ГОСТ 17.4.4.01-84 – Методы определения емкости катионного обмена.
3. Wang L.M., Chen J., Ewing R.C. Radiation and thermal effects on porous and layer structured materials as getters of radionuclides // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2004. – V. 8. – P. 405-418.

УДК 530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА НА ПРИМЕРЕ C_2H_4

Ван Шипэн
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Ю.С. Аслаповская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1579295404@qq.com

STUDY OF SPECTRA OF ASYMMETRIC WAVE-TYPE MOLECULES BY THE EXAMPLE OF C_2H_4

Wang Shipeng
Scientific Supervisor: PhD. Yu.S. Aslapovskaya
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 1579295404@qq.com

Abstract. *In the present study, the $\nu_2+\nu_{10}$ band were studied, which lies in the range of 2300-2700 cm^{-1} centered at 2435.63 cm^{-1}. For the analysis, spectra of higher accuracy than those known in the literature were used. This gave us the opportunity to obtain the parameters of the effective Hamiltonian, which describe the initial data with the accuracy of the experiment.*

Введение. Известно, что структуру и внутреннюю динамику молекул можно определить с помощью различных методов молекулярной спектроскопии. В последние годы, в связи с усовершенствованием лазерного оборудования появилась возможность получать из эксперимента данные высокой точности. Такие данные позволяют более детально исследовать физические процессы происходящие в молекуле. По этой причине спектроскопическая информация, получаемая из эксперимента, имеет важное значение для широкого круга задач в области астрофизики, биофизики, а главное физической химии (природа химических связей, кинетика химических реакций и т.д.).

Таким образом, перед учеными возникает ряд проблем и вопросов, связанных с анализом экспериментальных спектров молекул, таких как интерпретация, определение фундаментальных характеристик молекул и др.

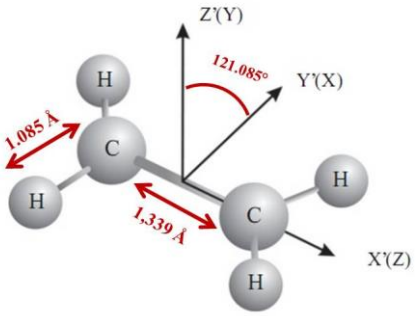


Рис. 1 Молекула этилена (C_2H_4)

Этилен – это природное соединение, содержащееся в окружающем воздухе и влияющие на химический состав атмосферы и глобальный климат. Этилен действует как гормон в растениях, и его роль в биохимии растений, физиологии, метаболизма млекопитающих и экологии является предметом обширных исследований. Благодаря своей высокой реакционной способности по отношению к гидроксильным (OH) радикалам, этилен играет значительную роль в химии тропосферы и образовании озона. Этилен был наблюдается в атмосфере солнечных системы и за ее пределами в атмосферах планет гигантов. Молекулы C_2H_4 относится к молекуле типа асимметричного волчка, группа этой молекулы представляет собой D_{2h}, которая обладает восемью неприводимыми представлениями. Этилен является одним из базовых соединений на производстве в химической и нефтехимической промышленности представляя интерес для физико-химических исследований [1].

Заметим, что большое внимание исследователей уделено молекулам с симметричным внутренним волчком, в то время как для молекул с ассиметричным строением необходима доработка либо же полная модификация известных методик анализа спектров. В результате чего, целью работы является исследование поведения спектров молекулы Этилена.

Экспериментальная часть. В данной работе были проведены исследования полосы $\nu_2+\nu_{10}$, которая лежит в диапазоне 2300-2700 см$^{-1}$ с центром в 2435.63 см$^{-1}$.

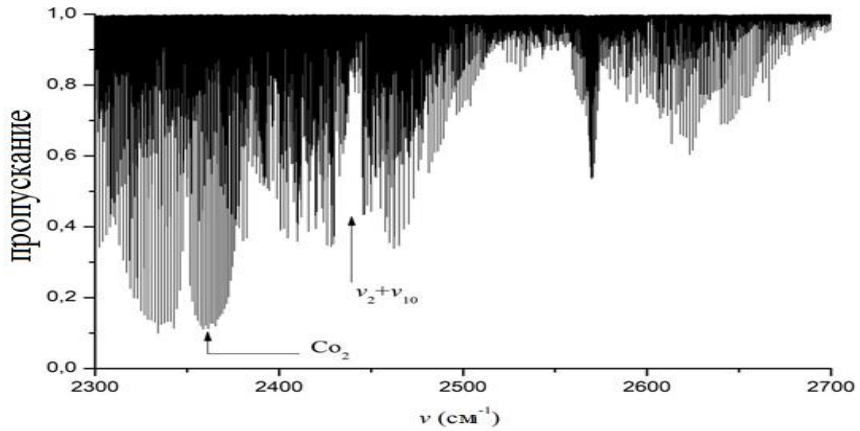


Рис. 2. Зарегистрированный спектр для полосы $\nu_2+\nu_{10}$

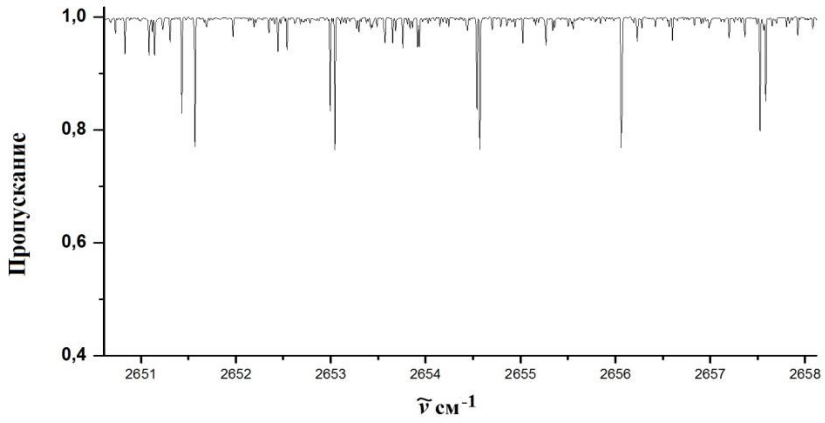


Рис. 3. Часть экспериментального спектра молекулы этилена в районе 2650-2658 см$^{-1}$

Изучаемый спектр был зарегистрирован на Фурье спектрометре BRUKER 125 HR в университете Оулу Финляндия. Давление в ячейке составило 0.83 Тор. Использована ячейка - многоходовая с величиной оптического пути равного 0.8 м. Источник излучения – Глобар. Вся регистрация спектра заняла 29 часов и включала 1720 сканирований. Экспериментально зарегистрированный спектр представлен на рисунке 2. Часть спектра, которая показывает высокую точность эксперимента можно видеть на рис. 3.

Результаты. Для исследования молекулы этилена принадлежащей к типу асимметричных волчков эффективный гамильтониана имеет вид:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v,\tilde{v}} |v\rangle\langle\tilde{v}| H^{v\tilde{v}} \quad (1)$$

Диагональные блоки гамильтониана (1) объясняют невозмущенную вращательную структуру колебательных состояний $|v\rangle$ и представляются в вид гамильтониана Уотсона [2]:

$$\begin{aligned} H^{vv} &= E^v + \left[A^v - \tfrac{1}{2}\left(B^v + C^v\right)\right]J_z^2 + \tfrac{1}{2}\left(B^v + C^v\right)J^2 + \tfrac{1}{2}\left(B^v + C^v\right)J_{xy}^2 \\ &- \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^2 - \delta_K^v \left[J_z^2, J_{xy}^2\right]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\ &+ H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 \\ &+ \left[h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4, J_{xy}^2\right]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 \\ &+ L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J_z^8 + \left[J_K^v J_z^6 + J_{KJ}^v J_z^4 J^2 + J_{JK}^v J_z^2 J^4 + J_J^v J^6, J_{xy}^2\right]_+ \\ &+ P_K^v J_z^{10} + P_{KKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JK}^v J_z^4 J^6 + \\ &+ S_K^v J_z^{12} + S_{KKJ}^v J_z^{10} J^2 + \ldots, \end{aligned} \quad (2)$$

где J_α (α =x, y, z) - компоненты углового момента в связанной с молекулой системе координат; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$;[...,...] – антикоммутативное соотношение; A^v, B^v и C^v - эффективные вращательные константы, связанные с колебательными состояниями $|v\rangle$, коэффициенты центробежного искажения различных порядков и другие параметры. Идентификации спектра проводилась с использованием метода комбинационных разностей, параметры основного состояния, взятые из работы [3].

Заключение. В ходе исследования было определено около 1000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел J/Ka равное 30/6 для полосы ν_2+ν_{10}, соответственно. На этой основе была решена обратная спектроскопическая задача и определены параметры эффективного гамильтониана, которые позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные с точностью, близкой к экстремальной погрешности. Структура спектров молекулы напрямую зависит от ее геометрической конфигурации и особенностей колебательных движений атомов. Спектров этилена в различных видах колебаниях имеют большую разницу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulenikov O.N. High resolution study of ν_5+ν_{12} band of C_2H_4 // Molecular Physics. –2010. – V. 108., № 5. – P. 637–647.
2. Watson J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric – top molecules // J. Chem. Phys. – 1967. – V. – 46. – P. 1935–1949.
3. Ulenikov O.N. High resolution spectroscopy study of C_2H_4: re-analysis of the ground state and ν_4, ν_7, ν_{10} и ν_{12}, vibration bands // JQSRT. – 2013. – V. 118. – P. 14–25.

УДК 53.05

ЧИСЛЕННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОЯТ ВВЭР-1200: МОДЕЛИРОВАНИЕ В MCNP6.2, WIMS-D5B, SOURCES-4C

Д.Г. Веретенников

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.В. Беденко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dgv3@tpu.ru

NUMERICAL SPECTROMETRY OF NEUTRON RADIATION OF VVER-1200 SNF: SIMULATION IN MCNP6.2, WIMS-D5B, SOURCES-4C

D.G. Veretennikov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. S.V. Bedenko

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

E-mail: dgv3@tpu.ru

Abstract. *One of the ways to improve the properties of the reactor core is the use of modified fuel. In this study, it was found that the use of elements of low and medium atomic mass as alloying additives is inappropriate, since they are targeted for the (α, n)-reaction, reduce the uranium content of fuel pellets and complicate the technological process of their manufacture. The UO_2+Gd_2O_3 fuel has a low thermal conductivity, alternative burnable absorbers are being sought. It was found that the most optimal composition of the modified fuel for VVER-1200 is UO_2+0.2 at.% AmO_2. Such fuel is placed in fuel elements without changing the enrichment, AmO_2 does not worsen the thermal conductivity of the fuel. The performed neutron-physical calculation using WIMS-D5B and MCNP6.2 confirms the efficiency of using AmO_2 as a burnable absorber. The results of calculating the activity using MCNP6.2 and the neutron component of the SNF radiation characteristics using Sources-4C show that the dose rate when using fuel with AmO_2 remains within acceptable limits.*

Введение. В реакторах типа ВВЭР в качестве топлива используется UO_2 с обогащением по U^{235} от 3 до 5 %. Основными проблемами применения UO_2 является его сравнительно низкая радиационная и термическая стойкость, ограничивающая производительность и безопасность реактора.

Практическое применение получило модифицированное топливо UO_2 + 5-8 масс. % Gd_2O_3. Проводятся исследования свойств активной зоны, содержащей топливо с AmO_2 в качестве выгорающего поглотителя [1]. Для длительной и эффективной работы реактора топливо легируют различными гомогенными соединениями и гетерогенными включениями. В качестве легирующих добавок также рассматриваются B, Be, B, C, Mg, Al, Si, Hf, Er, Pa и др. Эти элементы улучшают радиационную и термическую стойкость топлива, его теплопроводность, теплофизические и нейтронно-физические параметры активной зоны. Например, при добавлении в топливо Be улучшается его теплопроводность [2]. При введении микродобавок, содержащих Al и Si, увеличиваются размеры зерна плотноспечённого UO_2 и тем самым повышается механическая прочность топливной композиции [3, 4].

Очевидно, что перечисленные элементы обладают рядом преимуществ при их использовании в качестве легирующих добавок, однако некоторые из них являются целевыми для (α, n)-реакции и поэтому могут существенно осложнить радиационную обстановку на стадиях открытого и закрытого ЯТЦ. Кроме того, используемое на практике топливо с Gd_2O_3 имеет сниженное на 20 % значение теплопроводности [4], поэтому ведутся поиски альтернативных выгорающих поглотителей.

Целью данной работы является определение нейтронно-физических и радиационных характеристик наиболее оптимального состава модифицированного топлива для реактора ВВЭР-1200. В рамках данной работы поставлен ряд задач: анализ источников альфа- и нейтронного излучения свежего и облученного топлива, анализ выходов и спектров (α, n)-нейтронов из легирующих элементов малой и средней атомной массы, нейтронно-физический расчёт (k_{eff}) ТВС и расчёт выгорания ($N_i(t)$) топлива, расчёт радиационных характеристик нейтронного излучения ОЯТ.

Экспериментальная часть. Расчёты выходов и спектров (α, n)-нейтронов из элементов малой и средней атомной массы выполнены по программе Sources-4C. В качестве расчётной модели использовалась модель плоскопараллельного моноэнергетического пучка α-частиц, падающего на материал мишени с интенсивностью 10^6 α-частиц/с. Энергия α-частиц принята равной 5,15 МэВ и соответствует средневзвешенной энергии спектра α-частиц ОЯТ реактора ВВЭР-1200 с выгоранием ~ 60 МВт·сут/т(U), выдержкой от года и удельной активностью $2{,}58 \cdot 10^{15}$ Бк/ТВС. Диапазон рассматриваемых энергий нейтронов обозначен от 0 до 12 МэВ и разделен на 48 равнозначных моноэнергетических групп.

Рассматриваются два топливных состава с обогащением 4,9 % по U^{235}: UO_2 и UO_2+0,2 ат. % AmO_2.

Расчёт нейтронной компоненты излучения ОЯТ выполнен по Sources-4C с использованием гомогенной модели. В данном случае источниками альфа-излучения и нейтронов в результате спонтанного деления являются тяжелые изотопы, составляющие топливо. Материалом мишени являются изотопы O^{17} и O^{18}, являющиеся целевыми для (α, n)-реакции. По полученным данным о нейтронных спектрах рассчитана мощность эквивалентной дозы согласно Рекомендациям МКРЗ 2007 года.

Состав, активность и источник α-частиц ОЯТ получен по MCNP6.2 и данным авторов [1]. Нейтронно-физический расчёт, расчёт изотопного состава, активности и выдержки ОЯТ выполнены по WIMS-D5B и MCNP6.2 для штатной ТВС ВВЭР-1200 и ТВС, содержащей AmO_2. Расчётная модель WIMS-D5B представляет собой элементарную ячейку упрощенной геометрии ТВС ВВЭР-1200, где реальные шестигранные ячейки заменяются на эквивалентные им цилиндрические.

Результаты. На рисунке 1 демонстрируются результаты расчета по Sources-4C выхода нейтронов (Y_n) и их энергетического распределения для элементов (E_n), которые рассматриваются для применения с целью улучшения свойств топлива и активной зоны реактора типа ВВЭР.

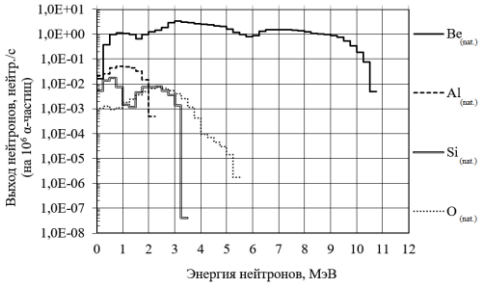


Рис. 1. Нейтронные спектры целевых для (α, n)-реакции элементов

В таблице 1 сведены результаты расчетов выходов (α, n)-нейтронов на Be, Al, Si и O (UO_2) в случае их присутствия в составе ОЯТ. Результат получен по данным рисунка 1 (выход на ядрах O получен по гомогенной модели для UO_2) для ОЯТ активностью $2{,}58 \cdot 10^{15}$ Бк/ТВС ($\omega_\alpha = 4{,}47 \cdot 10^{-3}$ [Бк·с]$^{-1}$). Для сравнения также представлены характеристики спектров нейтронов спонтанного деления ^{244}Cm.

Таблица 1

Радиационные характеристики спектров нейтронов в сравнении

	^{9}Be	^{27}Al	^{29,30}Si	^{17,18}O (UO_2)	^{244}Cm
Y_n, нейтр./с	$1{,}308 \cdot 10^{9}$	$6{,}490 \cdot 10^{6}$	$1{,}922 \cdot 10^{6}$	$3{,}315 \cdot 10^{5}$	$5{,}773 \cdot 10^{6}$
$E_{ср}$, МэВ	4,787	0,992	1,318	2,510	2,109
E_{max}, МэВ	10,75	2,25	3,5	6,5	>12

Нейтронно-физический расчёт ТВС с топливом из UO_2 показывает, что на начало кампании реактора k_{eff} составляет 1,35. При гомогенном введении 0,2 ат. % AmO_2 начальный k_{eff} снижается до 1,27. В обоих случаях k_{eff} на конец кампании реактора равен 0,77. Расчёт мощности эквивалентной дозы ($H_{T,R}$) нейтронного излучения ОЯТ после 7 лет выдержки показывает, что при использовании топлива из UO_2 $H_{T,R}$ = 114,5 мЗв/(ч·ТВС), при введении 0,2 % AmO_2 $H_{T,R}$ увеличивается до 296,1 мЗв/(ч·ТВС).

Заключение. Анализ результатов, представленных на рисунке 1 и таблице 1, показывает наличие значительного выхода (α, n)-нейтронов для ^{9}Be, ^{27}Al, ^{29,30}Si в сравнении с ^{17,18}O в составе UO_2. Выход и (α, n)-спектр ^{9}Be также выше выхода и спектра нейтронов спонтанного деления ^{244}Cm, являющегося основным источником нейтронов ОЯТ. Учитывая, что данные элементы также уменьшают ураноёмкость топливных таблеток и усложняют технологический процесс их изготовления, сделан вывод о нецелесообразности их применения в качестве легирующих добавок.

Результаты нейтронно-физического расчёта подтверждают эффективность применения AmO_2 в качестве выгорающего поглотителя в UO_2. Так как Am является более слабым поглотителем по сравнению с Gd, топливо размещается в твэлах без изменения обогащения. В таком случае легирующая добавка не влияет на неравномерность энерговыделения в ТВС. Кроме того, AmO_2 (0,2 ат. %) в гомогенном исполнении не ухудшает теплопроводность топлива, в отличие от Gd_2O_3 [1]. Результаты расчета активности и нейтронной составляющей радиационных характеристик ОЯТ показывают, что дозовая нагрузка при использовании топлива с AmO_2 сохраняется в допустимых пределах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shelley A., Ovi M.H. Use of americium as a burnable absorber for VVER-1200 reactor // Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – V. 53. – P. 2454-2463.
2. Савченко А.М. Технико-экономическая оценка (исследование - ТЭИ) Проекта: «Перспективные научно-технические разработки материалов и технологий безопасных твэлов коммерческих водо-водяных реакторов». – 2017. – 41 с.
3. Панов В.С., Лопатин В.Ю., Мякишева О.В. Оценка использования модифицирующих добавок для повышения производительности ядерного топлива в реакторе // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2017. – Т. 21, № 2(71). – С. 48-59.
4. Баранов В.Г. [и др.] Теплофизические свойства модифицированного оксидного ядерного топлива // Атомная энергия. – 2011. – Т. 110, вып. 1. – С. 36-40.

УДК 620.3

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МИКРОПРОВОЛКИ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА

А.В. Ветрова, М.А. Ковалёва, Д.Н. Тупицина
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.С. Марченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: aniuta-vetrova@mail.ru

STUDYING THE PHYSICAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF A MICROWIRE NICKELIDE TITANIUM

A.V. Vetrova, M.A. Kovaleva, D.N. Tupitsina
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. E.S. Marchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: aniuta-vetrova@mail.ru

Abstract. *This paper presents a method for evaluating the behavior of titanium nickelide microwires with a thickness of 60 μm and creating a physical and mathematical model for studying the nature of the stress-strain state by the method of solid-state geometric modeling. The uniaxial tension method was used to obtain the strain diagrams of specimen stretching up to rupture and the load-unload cycle up to 8% strain. From the experimental results obtained, the constants describing the effect of superelasticity characteristic of the titanium nickelide alloy were determined. It has been established that wire deformation is characterized by superelastic behavior. A mathematical model describing the effect of superelasticity characteristic of the titanium nickelide alloy has been selected and tested.*

Введение. Проволока никелида титана является многофазным материалом, состоящим их трех интерметаллических соединений системы Ti–Ni и оксидной фазы, обладает структурной анизотропией, поскольку ее термоупругие свойства изменяются скачкообразно при переходе от фазы к фазе. Кроме того, интерметаллическая фаза TiNi испытывает обратимое полиморфное превращение, переходя под влиянием температуры и нагрузки из аустенита в мартенсит [1]. При создании металлотрикотажа возникает конструкционная анизотропия, упругих свойств обусловленная переменной кривизной его конструктивных элементов. При одноосном растяжении трикотажный материал из проволоки никелида титана на макроуровне характеризуется эффективными величинами модуля упругости, развиваемой нагрузки и накопленной деформации [2]. Сверхэластичные сплавы никелида титана нашли широкое применение в имплантологии. Трикотаж, выполненный из сверхэластичной проволоки никелида титана толщиной от 40 мкм до 100 мкм, является перспективным экспериментальным материалом для пластики костных и мягких тканей [3-5]. Целью работы являлась оценка механического поведения микропроволок из никелида титана для создания физико-математических моделей оценки напряженно-деформированного состояния проволоки и конструкций из нее.

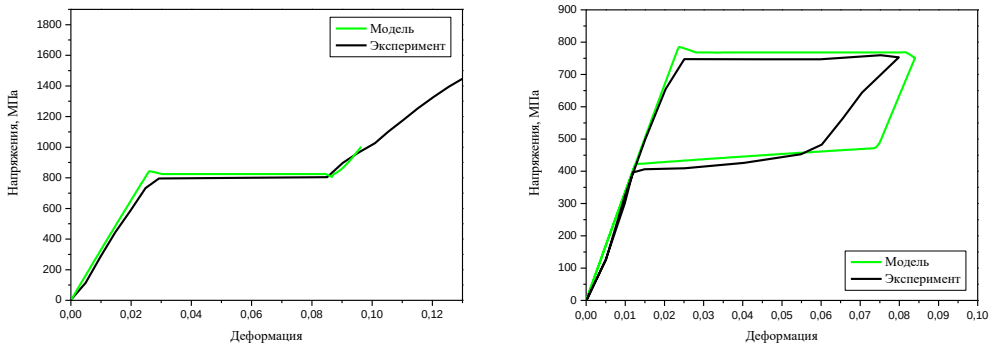
Экспериментальная часть. Проволоку с составом Ti-50 ат. % Ni толщиной 60 мкм получали термомеханической обработкой из слитков 240 мм х 20 мм с промежуточными отжигами в 4 этапа, включая ручьевой прокат, ротационную ковку и холодное и горячее волочение. Диаграммы растяжения образцов из проволоки получали с использованием универсальной испытательной системы Instron 68SC-0,5 при однократном растяжении до разрушения и при циклическом деформировании.

Задача об одноосном растяжении поволоки из сверхэластичного сплава никелида титана описывалась стандартной системой уравнений механики сплошной среды и решалась методом конечных элементов в Лагранжевой постановке.

Результаты. Деформация проволоки, претерпевающей мартенситный переход в цикле «нагрузка-разгрузка», характеризуется сверхэластичным поведением. На деформационной диаграмме растяжения значение критического напряжения мартенситного сдвига прямого МП σ_t составляет 808 МПа. В процессе растяжения 6 % неупругой мартенситной деформации ε_M с запаздыванием полностью возвращается при разгрузке, образуя механический гистерезис $\Delta\sigma$ величиной 375 МПа. Площадь кривой сверхэластичного гистерезиса соответствует рассеянной механической энергии за счет внутреннего трения при движении межфазных границ раздела аустенит-мартенсит.

Диаграмма одноосного растяжения до разрыва имеет три линейных участка (рис. 1. а): до 3% участок упругой деформации аустенита B2; участок вязкого течения в интервале деформации 3-8,5% связанный с прямым МП аустенита в мартенсит B2’B2+R’B19/; 7,5-13% участок линейного упрочнения, связанный с деформацией мартенсита B19/. При достижении критического напряжения мартенситного сдвига мартенсит распространяется в образце под постоянным напряжением и формирует участок вязкого течения в виде плато, связанный с ростом полос мартенсита. При циклическом нагружении разгрузку начинали в конце области плато, при этом диаграмма имела вид гистерезиса и заканчивалась полным восстановлением первоначальной длины проволочного образца (рис. 1. б).

Для исследований характера неоднородного напряженно-деформированного состояния металлотрикотажа из никелида титана методами твердотельного геометрического моделирования, необходимо подобрать и апробировать математическую модель для конечно-элементной модели, описывающую сверхэластичность сплава никелида титана на основе экспериментальных результатов, полученных методом одноосного растяжения проволоки на основе сплава.



а) б)

Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных деформационных кривых растяжения проволоки: а) до разрыва; б) циклическое нагружение до 8%

Основываясь на реологическом описании экспериментальных данных, выбрана математическая постановка, приведенная Auriccho F. в [6], учитывающая особенности сверхэластичного поведения материала исследуемой проволоки при нагрузке и разгрузке в условиях растяжения и сжатия.

Сверхэластичные свойства SMA-материалов описываются семью константами, которые определяются из диаграммы напряжение-деформация, полученной из нагрузки и разгрузке при одноосном напряженном состоянии.

Сравнение экспериментальной кривой и кривой, полученной с использованием моделирования, показывает хорошую сходимость, что позволит в дальнейшем, используя полученную математическую модель, моделировать деформационное поведение конструкций, выполненных из сверхэластичной проволоки никелида титана.

Заключение. Установлено, что деформация проволоки характеризуется сверхэластичным поведением. Подобрана и апробирована математическая модель, описывающая эффект сверхэластичности, характерный для сплава никелида титана. Экспериментально определены значения констант определяющего уравнения для микропроволоок диаметром 60 мкм.

Исследования выполнены при поддержке гранта по Постановлению Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 г. (Соглашение № 075-15-2021-612 от 04.06.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко Е.С., Байгонакова Г.А., Ковалева М.А. [и др.]. Анализ деформационных диаграмм одноосного циклического растяжения проволок и металлатрикотажа из TiNi сплава // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2021. – Т. 18., № 4. – С. 503-510. DOI 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.04.013. – EDN LSDDCO.
2. Марченко Е.С., Ясенчук Ю.Ф., Ветрова А.В. [и др.]. Эффект размягчения при циклическом растяжении трикотажа из никелида титана // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2021. – Т. 27., № 4. – С. 459-481. – DOI 10.33113/mkmk.ras.2021.27.04.459_481.02. – EDN VZQHKC.
3. Марченко Е.С., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер С.В. [и др.]. Клиническое применение металлотрикотажа из никелида титана на основе количественной оценки реологического подобия мягким биологическим тканям // Вопросы реконструктивной и пластической хирургии. – 2022. – Т. 25., № 2(81). – С. 68-81. DOI 10.52581/1814-1471/81/07. – EDN MEMTTA.
4. Topolnitskiy E.B., Chekalkin T.L., Marchenko E.S., Yasenchuk Yu. F. Repair of huge thoracic defect combined with hernia after multimodality treatment of breast cancer. // Respiratory Medicine Case Reports. – 2021. – Vol. 34. A. – P. 101558. DOI: 10.1016/j.rmcr.2021.101558.
5. Topolnitskiy E.B., Mikhed R.A. Marchenko E.S., Chekalkin T.L., Gyunter S.V. Replacement of an extensive chest wall defect in combination with the elimination of postoperative ventral hernia after combined treatment of breast cancer complicated by osteomyelitis of the sternum and ribs. // Grekov's Bulletin of Surgery. – 2021. – Vol. 180, № 2. – P. 78-82. DOI: 10.24884/0042-4625-2021-180-2-78-82.
6. Auriccho F. A robust integration-algorithm for a finite-strain shape-memory-alloy superelastic model // International Journal of Plasticity. – 2001. – Vol. 17. P. 971-990.

УДК 539.1.08

КАЛИБРОВКА НАПРЯЖЕНИЯ УСКОРЯЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ЦИКЛОТРОНА ДЦ-280

П.И. Виноградов, К.А. Верламов, А. Исатов

Научный руководитель: старший инженер ЛЯР, К.А. Верламов

Объединенный институт ядерных исследований,

Россия, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6, 141980

E-mail: vinogradovpi@jinr.ru

VOLTAGE CALIBRATION OF THE DC-280 CYCLOTRON ACCELERATING SYSTEM

P.I. Vinogradov, K.A. Verlamov, A. Issatov

Scientific supervisor: senior engineer FLNR, K.A. Verlamov

Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Moscow oblast, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980

E-mail: vinogradovpi@jinr.ru

Abstract. *The total accelerating voltage of the DC-280 cyclotron is the sum of the voltage of the main accelerating system and the additional FLAT-TOP system. For the correct tuning of the accelerator, it is necessary to have the value of the amplitude of the RF voltage on the dees of the main resonant system. A signal proportional to the amplitude of the RF voltage comes from the measuring loops. A coefficient is used to indicate the real amplitude of the RF voltage. This ratio changes with the operating frequency. It is necessary to measure the amplitude of the RF voltage on the dees of the main resonant system at several frequencies. Based on the measurement results, it is possible to calculate polynomial for the voltage conversion factor from the measuring loops to the amplitude of the RF voltage on the dee with a minimum deviation from the actual values in the entire operating frequency range.*

Введение. В Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ, с 2019 года работает Фабрика сверхтяжелых элементов. Базовой установкой Фабрики является ускоритель циклотронного типа ДЦ-280. Ускорительный комплекс ДЦ-280 является одним из самых современных среди ускорителей данного типа. Ускоритель ДЦ-280 имеет основную резонансную систему, и FLAT-TOP резонансную систему, которая снижает энергетический разброс пучка [1].

В ходе пуско-наладочных работ FLAT-TOP резонансной системы, возникли сложности в ее настройке. Для правильной работы FLAT-TOP системы необходимо точно знать ВЧ-напряжение основной резонансной системы.

Цель работы. Калибровка основной резонансной системы циклотрона ДЦ-280, в которую входят: измерения ВЧ-напряжения основной резонансной системы на различных рабочих частотах по краю спектра тормозного излучения, расчет полиномов зависящих от ускоряемой частоты по полученным данным, контрольная проверка полиномов, расчет погрешности вычислений.

Экспериментальная часть. Ускоряющая система циклотрона ДЦ-280 состоит из: двух основных четвертьволновых резонаторов и двух FLAT-TOP четвертьволновых резонаторов. ВЧ-напряжение на дуантах основной резонансной системы достигает 130 кВ, рабочей диапазон частот от 7,2 МГц до 10,38 МГц [2].

Оперативный контроль амплитуды ВЧ-напряжения на дуантах основной резонансной системы циклотрона ДЦ-280, осуществляется с помощью измерительных петель, которые установлены в резонансном баке. Детектированный сигнал с петель связи подключен к системе управления циклотрона.

В высокочастотном электрическом поле с высокой степенью напряженности происходит эмиссия электронов. В ходе ускорения электронов электрическим полем, и бомбардировки поверхности дуанта, образуется тормозное излучение. С помощью полупроводникового детектора XR-100T-CdTe регистрируется спектр тормозного излучения. Детектор устанавливается на окна из титановой фольги 70 мкм, расположенные диаметрально противоположно друг другу на вакуумной камере [3].

Заранее откалиброванный детектор, имеющий небольшие размеры (5 х 5 х 1 мм), способен достаточно точно регистрировать тормозное излучение. Максимальная энергия излучения соответствует амплитуде ВЧ-напряжения.

Одно из окон позволяет измерить энергию тормозного излучения системы вывода циклотрона. Таким образом, перед началом измерений ВЧ-напряжения на дуантах основной ускоряющей системы, детектор был испытан на системе вывода.

На систему вывода циклотрона ДЦ-280 подавались напряжения 35 кВ и 50 кВ, при анализе полученных данных ярко замечены края спектров тормозного излучения в 35 кВ и 50 кВ соответственно. Таким образом, была проведена проверка корректной работы детектора XR-100T-CdTe.

После проверки работы детектора XR-100T-CdTe, были проведены измерения энергии тормозного излучения дуантов основной резонансной системы (Табл.1). Измерения проводились на 4-х частотах: 7,5 МГц, 8,2 МГц, 9,2 МГц и 10,2 МГц по 3 точки измерения. В ходе измерений отслеживались 2 основные переменные: край спектра энергии тормозного излучения (E) и сигнал с измерительной петли ($U_{изм.\ петл.}$).

Таблица 1

Измерения края спектра энергии тормозного излучения и напряжения с измерительных петель 1-го и 2-го дуанта на разных частотах

Частота *МГц*	Дуант *№1*		Дуант *№2*	
	E (кэВ)	$U_{изм.\ петл.}$*(В)*	*E (кэВ)*	$U_{изм.\ петл.}$*(В)*
7,5	66,26	0,0644	76	0,0895
	75,33	0,0715	82	0,0965
	82,7	0,0774	87,25	0,1025
8,2	62,08	0,0682	67,89	0,0899
	74,28	0,0804	74	0,0980
	82,5	0,0892	83	0,1065
9,2	61,5	0,0765	60,83	0,0908
	70,5	0,0870	68,82	0,1047
	79,63	0,0969	79,47	0,1171
10,2	63,5	0,0891	56	0,0983
	73,24	0,1017	75,3	0,1274
	83,5	0,1114	87,8	0,1424

Результаты. Были рассчитаны полиномы по графикам с опорной точкой 0 и с 3-мя точками измерения для каждой частоты. По полученным полиномам были рассчитаны численные значения сигналов с измерительной петли так, чтобы показания напряжения на дуантах были равны 40 кВ. Далее были рассчитаны 4 полинома по графикам с тремя опорными точками: рассчитанное значение

напряжения с измерительной петли на 40 кВ, напряжение с измерительной петли при самом высоком напряжении зарегистрированным детектором на каждой частоте и точка 0. Таким образом, мы получили полиномы, рассчитывающие значения напряжения на измеренных частотах, общий вид данного полинома указан под формулой 1. Далее были построены графики зависимости частоты от численных коэффициентов полиномов: коэффициенты – A, B, C (1). По полученным графикам были построены полиномы 3-го порядка, которые отвечают за расчет коэффициентов формулы 1. Коэффициенты формулы 1 были заменены полиномами 3-го порядка. Таким образом, мы получили полиномы, у которых коэффициенты A, B, C зависят от частоты (2, 3), где: F – частота ускоряющего поля, U_n – напряжение с измерительной петли .

$$U_{D1,2} = A*U_n^2 + B*U_n + C \quad (1)$$

$$U_{D1} = (707,51*F^3 - 18600*F^2 + 161252*F - 459971)*U_n^2 + (-90,696*F^3 + 2421,5*F^2 - \\ -21483*F + 64117)*U_n + 3^{-14}*F^3 - 1^{-12}*F^2 + 1^{-11}*F - 3^{-11} \quad (2)$$

$$U_{D1} = (1305,4*F^3 - 34963*F^2 + 310103*F - 909626)*U_n^2 + (-136,78*F^3 + 3666,3*F^2 - \\ -32645*F + 97145)*U_n - 3^{-13}*F^3 + 9^{-12}*F^2 - 8^{-11}*F + 2^{-10} \quad (3)$$

В программе Microsoft Excel был осуществлен расчет полученных формул 1 и 2. Резонансная система настраивалась на частоту не участвующую в измерениях ранее (8,3 МГц и 8,5 МГц). В формулы подставлялись численные значения измерительных петель и частоты резонансной системы. Сравнивались показания расчета формулы и энергия тормозного излучения, измеренная детектором XR-100T-CdTe. Погрешность расчета напряжения, выражалась отношением разности измеренного значения и рассчитанного значения к измеренному значению напряжения. Таким образом, рассчитанные показания напряжения отличаются от показаний детектора не более чем на 1%.

Заключение. Была выполнена работа по калибровке основной резонансной системы по краю спектра тормозного излучения. Рассчитано 2 полинома для расчета напряжения основной резонансной системы в программе управления ускорителем. Была вычислена погрешность расчета, которая составила 1%, что удовлетворяет требованиям настройки. Данная работа позволит настраивать основную резонансную систему с истинными значениями напряжения на дуантах, без повторных калибровок при смене частоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гульбекян Г.Г., Бузмаков В.А., Зарубин В.Б. и др. «FLAT-TOP» система циклотрона ДЦ-280 // Письма в ЭЧАЯ. – 2013. – Т. 10, №4(181). – С.587-602.
2. Гульбекян Г.Г., Зарубин В.Б., Карамышева Г.А. и др. Высокочастотная ускоряющая система циклотрона ДЦ-280 // Письма в ЭЧАЯ. – 2012. – Т.9, №8. – С. 89-97.
3. Исатов А.И., Тетерев Ю.Г., Кабытаева Р.К. и др. Методика и результаты измерений амплитуды ВЧ-напряжения на дуантах циклотронов ЛЯР ОИЯИ по краю спектра тормозного излучения // Приборы и техника эксперимента, – 2020. – №1. – С. 5-9.

УДК 539, 538.91

РАЗРАБОТКА ШИХТЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ TINI, TI, NI ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО СПЕКАНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ

М.Н. Волочаев [1,2], С.Г. Аникеев [1], С. Пахолкина[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН

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

E-mail: anikeev_sergey@mail.ru

DEVELOPMENT OF CHARGE ON THE BASIS OF TINI, TI, NI POWDER SYSTEM FOR CREATION OF POROUS COATINGS BY REACTION-DIFFUSION SINTERING AND ELECTRON-BEAM PROCESSING

M.N. Volochayev[1,2], S.G. Anikeev[1], S. Pakholkina[1]

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

[2]Institute of Physics named after L.V. Kirenskiy, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, str., 50, build. 38, 660036

E-mail: anikeev_sergey@mail.ru

Abstract. *The work is devoted to the development of the charge based on the powder system TINI, TI, NI for creating porous coatings by the method of reaction-diffusion sintering and electron-beam processing. Several compositions [(TiNi-5Ti-0.5Ni):(Ti+Ni)] in various proportions have been obtained, porous materials based on them have been studied, and suitable thermal and temporal modes of reaction-diffusion sintering in an electric vacuum furnace have been determined. Due to the introduction of exothermic additives of Ti and Ni powders in various proportions to the calcium hydride TiNi powder, a regular porous structure is maintained, the holding temperature is reduced, and martensitic transformations are preserved.*

Введение. На основе пористо-монолитных или композитных материалов TiNi создают эндопротезы для замещения резецированных фрагментов ребер, устранения дефектов нижней челюсти и стоматологические дентальные имплантаты. Вышеперечисленные имплантируемые устройства на основе никелида титана объединяет схожая композитная конструкция из монолитной пластины TiNi и окружающей ее массивной пористой части TiNi, которую получают методом спекания или СВС. Монолитная часть необходима для повышения деформационно-прочностных характеристик в условиях знакопеременных нагрузок, а пористая часть увеличивает параметры приживаемости имплантируемой конструкции за счет прорастания биологическими тканями различной природы (соединительная, хрящевая, костная). Эндопротезы нижней челюсти и дентальные имплантаты имеют массивные пористые части, напротив при создании имплантатов ребер пористая часть должна быть как можно тоньше, чтобы исключить снижения деформационного ресурса монолитной части.

В случае создания эндопротезов ребер пористая часть решает серьезную проблему прорезывания кожи, которая может проявиться в отдаленные периоды функционирования эндопротеза. Эту проблему

обостряют несколько факторов: высокие деформационные нагрузки в процессе дыхательной деятельности и сложность создания качественного контакта на границе монолитной и пористой части;

Особый интерес вызывает задача создания качественной границы пористой и монолитной частей, а также сохранение развитой макрошероховатой поверхности порошковой части после выполнения спекания и электронно-пучковой обработки. Поэтому настоящая работа направлена на разработку и исследование параметров структурообразования порошковой шихтыTiNi-5Ti-0,5Ni на основе крупной фракции гидридно-кальциевого порошка TiNi (100–160) мкм с совместной добавкой 5 ат. % Ti малой фракции (0–100) мкм и 0,5 ат. % Ni и внесенной в эту шихту дополнительно порошка Ti, Ni в эквиатомном соотношении для реализации экзотермической реакции в различной пропорции (1:1; 1:0,75; 1:0,5, 1:0,25) с целью качественного припекания порошковой части к монолитной и сохранением развитой морфологии поверхности пористо-монолитного материала. Другими словами, будут получены несколько составов [(TiNi-5Ti-0,5Ni):(Ti+Ni)] в различной пропорции, исследованы пористые материалы на их основе и определены подходящие им термо-временные режимы реакционно-диффузионного спекания в электровакуумной печи.

Экспериментальная часть. Для создания предлагаемой порошковой шихты использовали гидридно-кальциевый порошок TiNi (ПВ–Н55Т45), Ti (ПТЭМ–1), Ni (ПНК–ОТ4). Исходные порошки TiNi и Ti сушили в сухожаровом шкафу и просеивали в калибровочных ситах для получения фракции (100–160) мкм и (0–100) мкм, соответственно. Для расчета навесок использованы аналитические весы I класса точности A&D GH-200. Была получена шихта [(TiNi-5Ti-0,5Ni):(Ti+Ni)] с соотношением компонент в различной пропорции ([(1):(1)]; [(1):(0,75)]; [(1):(0,5)], [(1):(0,25)]). Смешивание проводили в V-образном смесителе в течение 8 ч. Для спекания порошок засыпали в кварцевые капсулы, которые имели внутренний диаметр 13–14 мм и длину 65–80 мм. Насыпку порошка проводили через боковое отверстие диаметром 3–4 мм на одном из краев кварцевой капсулы. Начальная пористость насыпки составляла 60–65%.

Однократное спекание выполняли при температурах 1100 °С в течение 15 мин в электровакуумной печи СНВЭ-1,31/16-И4. Температурно-временной режим подобран экспериментально на основе спекания в интервале температур 1000–1200 ^{O}C. Нижний температурный предел привел к получению образцов с низким качеством спекания, а верхний к избыточной степени спекания и утрате пористой структуры материала. Спекание проводили при давлении $6{,}65 \cdot 10^{-4}$ Па со средней скоростью нагрева 10 ^{O}C/мин.

С целью изучения макро- и микроструктуры образцов пористого сплава TiNi готовили металлографические шлифы по стандартной методике. Для выявления структурных особенностей исследуемых образцов поверхность металлографических шлифов обрабатывали в водном растворе азотной и плавиковой кислот (2 части HNO3, 1 часть HF и 3 части H2O) при температуре раствора 55–60 ^{O}C в течение 2–3 с. Структуру металлической матрицы полученных образцов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов Axiovert–40 MAT и Quanta 200 3D, соответственно. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) EDAX ECON IV. Рентгеноструктурные исследования (РСА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с

полупроводниковым детектором на Cu излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Выполнено количественное описание поровой структуры. Начальную пористость насыпки и пористость полученных образцов определяли методом взвешивания. Средний размер пор экспериментальных образцов на основе TiNi определен методом случайных секущих. Гистограммы распределения пор по размерам построены на основе множественных значений размеров пор.

Особенности МП и характеристические температуры определяли путем анализа температурной зависимости удельного электросопротивления с помощью установки СИЭС-30 (г. Томск, Кристаллооптика). Интервал измерений (150–500 К), скорость охлаждения/нагрева 10 К/мин.

Результаты. Установлено, что полученные экспериментальные образцы на основе разработанной порошковой шихты подходят для создания порошковой части в структуре пористо-монолитных материалов на основе TiNi для создания эндопротезов ребер. Установлено, что при использованном температурном режиме качество спекания удовлетворяет цели получения пористых материалов с интервалом пористости 55–60 %. Главный результат состоит в том, что благодаря внесению экзотермических добавок порошков Ti и Ni в различной пропорции к гидридно-кальциевому порошку TiNi сохраняется регулярная пористая структура, снижается значение температур выдержки и сохраняется прямое мартенситное превращение в интервале +25 – +60 ^{O}C. Анализ кривых температурной зависимости удельного электросопротивления показал, что фазовый переход из аустенитного состояния в мартенситное проходит без типичного подъема уровня электросопротивления, что указывает на одностадийный переход B2→ B19′. Значение температур мартенситных фазовых превращений указывает на близкий к эквиатомному со стороны обогащения по Ti химический состав соединения TiNi.

Исследование химического состава методом энергодисперсионного микроанализа подтвердило вышеуказанные результаты. Состав соединения TiNi для полученных образцов составил 49,8–50 ат. % Ni. Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии выявило более неоднородный фазово-химический состав, что является следствием введения экзотермических добавок Ti и Ni.

Фазово-химический состав материала является типичным для пористых сплавов на основе TiNi, полученных методом спекания. Данные рентгеноструктурного анализа пористых сплавов на основе никелида титана показывают, что в сплаве присутствуют аустенитная фаза TiNi(B2), мартенситная TiNi(B19′), а также вторичные фазы Ti_2Ni, Ti_3Ni_4 и следы фазы $TiNi_3$. Следов чистого Ni не обнаружено.

Заключение. Полученные пористые материалы на основе сложной порошковой шихты удовлетворяют цели создания пористой части композиционных материалов на основе никелида титана. Благодаря внесению экзотермических добавок порошков Ti и Ni в различной пропорции к гидридно-кальциевому порошку TiNi сохраняется регулярная пористая структура, снижается значение температур выдержки и сохраняются мартенситные превращения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10045, https://rscf.ru/project/19-79-10045/.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕРОВ МАГНЕТРОНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТЕХИОМЕТРИЮ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Е.Д. Воронина

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: edv2@tpu.ru

THE INFLUENCE OF MAGNETRON DEPOSITION PARAMETERS ON THE STOICHIOMETRY OF COPPER OXIDE COATINGS OBTAINED USING A METALLIC MODE

E.D. Voronina

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. D.V. Sidelev

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

E-mail: edv2@tpu.ru

Abstract. *CuO_x coatings were obtained by magnetron deposition using a metallic mode by changing an oxygen flow rate, target power density and rotation rate of planetary substrate-holder. It is shown the possibility of controlling the elemental and phase compositions of the CuO_x coatings by changing operation parameters.*

Введение. Значительный интерес к покрытиям на основе CuO_x связан с их потенциальным применением во многих технологических областях. Известно, что плёнки соединений CuO_x являются полупроводниками p-типа и, следовательно, применяются как для создания p-n диодов [1], так и в качестве фотокатализаторов [2] и материалов магнитных носителей информации [3]. Применение данных покрытий напрямую зависит от требуемых функциональных свойств, которые в свою очередь определяются элементным и фазовым составом покрытий [4]. Следовательно, при нанесении CuO_x покрытий появляется необходимость строгого соблюдения их стехиометрии. Широко используемым методом получения покрытий с заданной стехиометрией является магнетронное реактивное распыление, в основе которого заложен процесс распыления металлической мишени в присутствии не только инертного, но и реакционного газов. Выбор метода обусловлен высокими скоростями осаждения покрытий и широким спектром параметров управления. Однако, для процесса реактивного магнетронного распыления характерно формирование кривой гистерезиса, согласно которой параметры системы (давление, напряжение разряда и т.д.) могут изменяться в зависимости от потока реакционного газа в рабочую камеру. Так при низких потоках кислорода весь реакционноспособный газ в основном хемосорбируется с осаждаемым материалом на стенках камеры и подложки (металлический режим распыления), затем, при увеличении потока кислорода, наблюдается переход к состоянию, характеризующемуся образованием плёнки соединения на поверхности мишени (реактивный режим распыления). Наиболее предпочтительным для нанесения покрытий является область металлического режима, распыление мишени в которой предотвращает её окисление, что позволяет достичь более высоких значений скоростей осаждения покрытий. Для реализации металлического режима осаждения

CuO_x покрытий предложено пространственно разделить подачу инертного (аргон) и реактивного (кислород) газов в рабочую камеру. Также для увеличения эффективности взаимодействия кислорода с подложкой в процессе осаждения применяется дополнительный высокочастотный (ВЧ) источник плазмы с индуктивной связью, который диссоциирует и ионизирует молекулярный кислород [5]. Для нанесения покрытий методом магнетронного реактивного распыления в металлическом режиме слабо изучены зависимости между параметрами процесса осаждения и структурно-фазовым состоянием покрытий, определяющим их функциональные свойства. К параметрам процесса магнетронного реактивного распыления относят поток кислорода, плотность мощности разряда, поступающую на распыляемую мишень, скорость планетарного вращения, температуру подложки и т.д.

В промышленных установках изменение элементного и фазового состава покрытий CuO_x реализуется преимущественно при регулировании величины потока кислорода, плотности мощности мишени и скорости планетарного вращения подложки, следовательно, цель данной работы заключается в получении данных о влиянии этих параметров на элементный и фазовый состав покрытий CuO_x, полученных методом магнетронного реактивного распыления в металлическом режиме при использовании ВЧ источника плазмы с индуктивной связью.

Экспериментальная часть. В работе были проведены 3 серии экспериментов, в результате которых были получены данные о фазовом и элементном составе CuO_x покрытий. В первой серии экспериментов покрытия CuO_x наносились методом магнетронного распыления в металлическом режиме при различных величинах потока кислорода (10, 20, 30 и 40 $см^3$/мин), во второй серии - путём изменения плотности мощности разряда (39,3; 35,4; 25,6 и 15,7 $Вт/см^2$) и в третьей - изменением скорости планетарного вращения подложки (0,63; 1,25; 2,5 и 5,0 об/мин). В качестве подложек использовалась полированная сталь 08х18н10т (20×20×1 $мм^3$) и кремний. Неизменными параметрами оставались поток аргона в камеру (30 $см^3$/мин), потенциал отрицательного смещения подложки, равный -70 В, и мощность ВЧ источника, равная 1,25 кВт.

Результаты. Полученные результаты представлены в виде диаграмм, отображающих содержание элементов в покрытиях CuO_x при различных параметрах их нанесения методом магнетронного распыления в металлическом режиме (рис. 1).

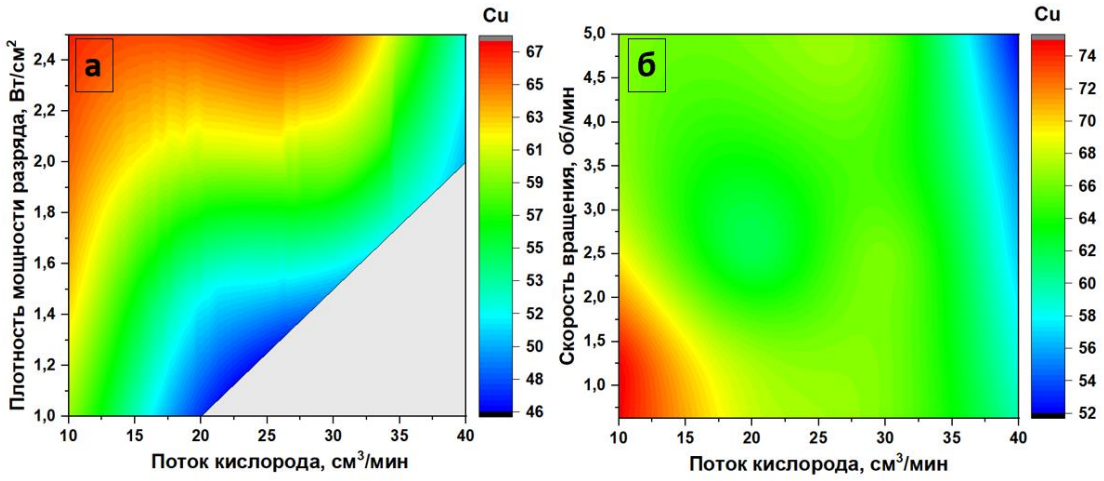


Рис. 1. Диаграмма содержания Cu (ат. %) в покрытиях CuO_x в зависимости от плотности мощности разряда и потока кислорода (а), от скорости планетарного вращения и потока кислорода (б)

На рис. 1(а) наблюдается градиент содержания Cu в покрытиях, направленный по диагонали от максимальной плотности мощности разряда в сторону увеличения потока кислорода. Максимальное атомарное содержание меди в покрытиях зафиксировано в области диаграммы, соответствующей высоким значения плотности мощности мишени (35 Вт/см^2 и выше) и минимальным значениям потока кислорода (10 см^3/мин). Согласно рентгеноструктурному анализу покрытий, полученных при изменении плотности мощности мишени и потоке кислорода, возможно формирование как однофазных Cu_2O (JCPDS Card #77-199) и CuO (JCPDS Card #89-2531) покрытий, так и покрытий со смесью фаз. Формирование определенной фазы материала покрытия зависит от потоков Cu и O, направленных к подложке. Из рис. 1 (б) видно, что при малых потоках кислорода и скоростях планетарного вращения подложки наблюдается область максимального атомарного содержания Cu, возникновение которой обусловлено увеличением времени прохождения подложки вблизи распыляемой мишени, т.е. когда металлический поток материал максимален за 1 оборот планетарного вращения. Рентгеноструктурный анализ образцов, полученных в данной области диаграммы показал наличие фаз Cu_2O, Cu (JCPDS Card #69-9026) и CuO.

Заключение. В результате проведенных исследований была выявлены закономерности регулирования элементного и фазового состава покрытий CuO_x при изменении величины потока кислорода, плотности мощности разряда и скорости планетарного вращения подложки.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-29-01173.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venkateswari, P., Thirunavukkarasu, P., Ramamurthy, M., Balaji, M., & Chandrasekaran, J. (2017). Optimization and characterization of CuO thin films for P–N junction diode application by JNSP technique. Optik, no 140, pp. 476-484.
2. Sahu K., Choudhary, S., & Mohapatra, S. (2020). Fabrication of Au-CuO hybrid plasmonic nanostructured thin films with enhanced photocatalytic activity. Materials Research Bulletin, 123, pp. 110707.
3. Dar, M. A., Ahsanulhaq, Q., Kim, Y. S., Sohn, J. M., Kim, W. B., & Shin, H. S. (2009). Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism. Applied Surface Science, 255(12), pp. 6279-6284.
4. Balık, M., Bulut, V., & Erdogan, I. Y. (2019). Optical, structural and phase transition properties of Cu_2O, CuO and Cu_2O/CuO: Their photoelectrochemical sensor applications. International Journal of Hydrogen Energy, 44(34), pp. 18744-18755.
5. Patent Berlin E.V., Grigoryev V.J. (2017). Plasma generator. US 9,704,691

УДК 538.9

ПОИСК РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ИТТРИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Е.Д. Воронина
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: edv2@tpu.ru

SEARCHING FOR THE PARAMETERS OF YTTRIUM OXIDE FILM DEPOSITION IN A METALLIC MODE OF MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM OPERATION

E.D. Voronina
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. D.V. Sidelev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: edv2@tpu.ru

Abstract. *This study aims to identify the possibility of deposition of yttrium oxide coatings using reactive magnetron sputtering in the metallic mode. There is found that sputtering yttrium target in the metallic mode can be done using dual magnetron sputtering of yttrium and copper targets.*

Введение. В последнее время наблюдается большой интерес к покрытиям на основе оксида иттрия (Y_2O_3). Так, благодаря температурным и оптическим характеристикам оксида иттрия, он выступает предпочтительным кандидатом в теплозащитных покрытиях и оптических волноводах. Получить такие покрытия возможно методом магнетронного распыления в реактивной среде (смеси аргона и кислорода), в основе которого заложено параллельные процессы столкновительного распыления иттриевой мишени ионами плазмы (аргона и кислорода) и конденсации атомов иттрия и кислорода на обрабатываемой поверхности (подложке). Выбор данного метода обусловлен его сравнительно высокими скоростями осаждения и большому количеству управляющих параметров процесса. Однако, присутствие кислорода в рабочем объёме может привести к нестабильности процесса нанесения покрытий, который обычно описывается кривой гистерезиса, типичной для реактивных процессов. Данная кривая показывает изменение параметров процесса (напряжение, тока и давления) от потока кислорода в рабочую камеру. На гистерезисной кривой обычно выделяют 3 характерные области: металлическая, переходная и реактивная. Так при подаче кислорода в камеру и увеличении его расхода до определённого значения происходит переход от режима с высокой скоростью осаждения (металлический режим) к режиму с низкой скоростью осаждения (реактивный). Снижение скорости осаждения покрытия вызвано формированием на поверхности мишени тонкой окисной плёнки, которая характеризуется значительно меньшим коэффициентом распыления, чем у металлов. Конечно, для нанесения покрытий предпочтительным является металлический режим, так как в таком случае не происходит значительного окисления мишени и возможно получить максимальные скорости осаждения.

Однако, важным является и обеспечение необходимой стехиометрии сформированного покрытия, что в случае металлического режима распыления может быть крайне затруднительно.

Процесс нанесения оксидных покрытий методом магнетронного распыления в металлическом режиме ранее был реализован на примере системы медь-кислород [1] путём пространственного удаления ввода подачи кислорода от области распыляемой мишени и её распылении преимущественно ионами аргона. Для дополнительной диссоциации молекулярного кислорода в рабочей камере использовался внешний высокочастотный (ВЧ) источник плазмы с индуктивной связью [2]. В настоящей работе требуется сделать оценки применимости описанного выше метода для получения плёнок оксида иттрия. Следовательно, настоящая работа направлена на поиск способов распыления иттриевой мишени методом магнетронного реактивного распыления в металлической области кривой гистерезиса в среде смеси аргона и кислорода.

Экспериментальная часть. В работе была использована вакуумная установка для нанесения покрытий методом магнетронного распыления, разработанная в Томском политехническом университете в НОЦ им. Б.П. Вейнберга. Для нанесения покрытий использовалась магнетронная распылительная система, которая оснащена медной или иттриевой мишенями (Ø90 мм и толщина 6 мм, чистота - 99,9%). Поток аргона в каждом эксперименте был постоянный и составлял 30 $см^3$/мин. В качестве внешнего ВЧ источника плазмы использовался радиочастотный плазменный генератор (РПГ-128, Лаборатория вакуумных технологий плюс, Зеленоград, Россия), его мощность во всех экспериментах была 1,25 кВт. Ввод подачи кислорода был удален от области мишени и установлен вблизи ВЧ источника. В ходе работы была проведена серия экспериментов, направленных на выявление возможности распыления иттриевой мишени в металлическом режиме, в зависимости от схемы организации процесса, все схемы кратко описаны в Таблице 1.

Таблица 1

Схемы организации процессов распыления

№	Тип питания	Насос для основной откачки	Материал мишени
1	униполярное	турбомолекулярный насос Shimadzu TMP-403LM	иттрий
2	биполярное	турбомолекулярный насос Shimadzu TMP-403LM	иттрий (2 шт.)
3	униполярное	турбомолекулярные насосы Shimadzu TMP-403LM и KYKY FF-160/700E	иттрий
4	биполярное	турбомолекулярный насос Shimadzu TMP-403LM	иттрий, медь

Результаты. Были получены кривые гистерезиса процессов реактивного магнетронного распыления иттрия в среде аргона и кислорода при различных схемах организации процесса распыления (рис. 1). Из рисунка 1а видно, что при униполярном одиночном распылении не наблюдается гистерезисной петли, напряжение разряда не зависит от потока кислорода. Это свидетельствует о распылении мишени в реактивном режиме даже при минимально возможном потоке кислорода в камеру (т.е. в присутствии остаточного кислорода).

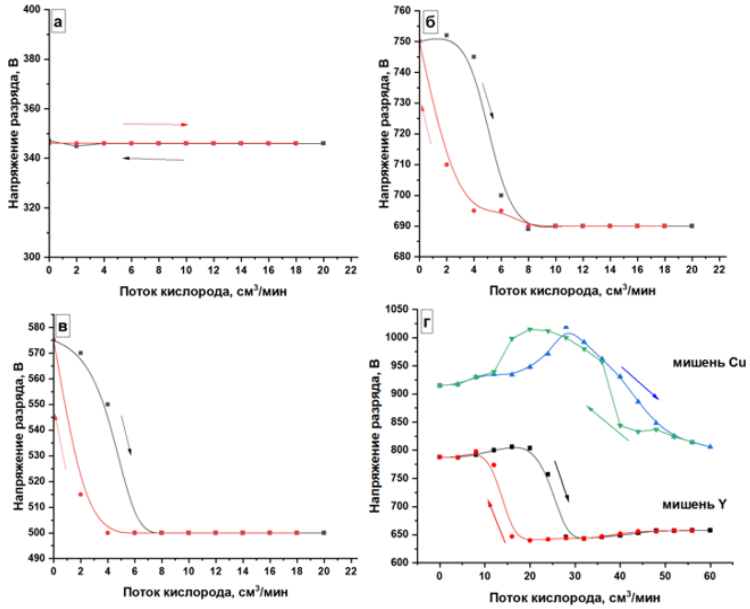


Рис. 1. Гистерезисные кривые процесса магнетронного распыления иттриевой мишени в различных схемах организации процесса распыления: а) – одиночное униполярное распыление, б) - дуальное магнетронное распыление иттриевых мишеней, в) – одиночное униполярное распыление с увеличенной скоростью откачки, г) - дуальное магнетронное распыление с иттриевой и медной мишенями

На рис. 1б и 1в показано, что применение дуального распыления и увеличение скорости откачки при одиночном униполярном распылении (от 0,24 до 0,36 м^3/с) приводит к формированию петли гистерезиса большей площади с явной переходной областью. Однако, получить область стабильного металлического режима, используя схемы 2 и 3, не удаётся. Применение дуального магнетронного распыления с иттриевой и медной мишенями позволило достичь распыления иттрия в металлическом режиме. Это возможно благодаря тому, что магнетрон с медной мишенью выполняет роль источника металлической меди, которая, оседая на стенках камеры активно поглощает кислород за счёт хемосорбции (т.е. происходит геттерная откачка). Используя методику расчёта параметров вакуумной системы [3] была рассчитана эффективная скорость геттерной откачки, которая равна 0,87 м^3/с, что в 2,4 раза больше, чем в схеме №3.

Заключение. В результате работы были рассмотрены 4 схемы организации процесса распыления, направленные на поиск возможности магнетронного реактивного распыления иттриевой мишени в металлическом режиме. Приведенные схемы процесса позволили распылять иттриевую мишени в переходном режиме (схема 2 и 3) и в металлическом (схема 4).

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-29-01173.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sidelev D.V., Voronina E.D., Grudinin V.A. High-rate magnetron deposition of CuOx films in the metallic mode enhanced by radiofrequency inductively coupled plasma source // Vacuum. – 2023. – V. 207. – P. 111551.
2. Patent Berlin E.V., Grigoryev V.J. (2017). Plasma generator. US 9,704,691.
3. Розанов Л. Н. Вакуумная техника: учебник для вузов по спец. «Вакуумная техника». – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк. – 1990. – 320с.

УДК 538.91:54-165.3

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА СВЯЗЬ ВОДОРОД-МЕТАЛЛ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ Zr-H И Cr-H

Д.Б. Врублевский, Д.В. Терентьева
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dbv2@tpu.ru

EFFECT OF HYDROGEN CONCENTRATION ON HYDROGEN-METAL BONDING IN Zr-H AND Cr-H SOLID SOLYTIONS

D.B. Vrublevsky, D.V. Terenteva
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dbv2@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we performed an ab initio study of the Zr-H and Cr-H solid solutions to reveal the effects of hydrogen concentration on hydrogen-metal bonding. Hydrogen binding energy, lattice parameters and electron density distribution were calculated by the pseudopotential method performed in ABINIT package. The instability of $Cr_{16}H$ and $Cr_{32}H$ solid solutions was shown based on negative value of hydrogen binding energy. The decrease of hydrogen solution energy with increase of it's concentration in chromium was also pointed out. The presence of H-Zr chemical bonding is also shown.*

Введение. Одними из основных конструкционных материалов, используемых для изготовления функциональных частей активной зоны реакторов с водяным охлаждением, являются сплавы на основе циркония из-за уникального сочетания приемлемых эксплуатационных свойств циркония с низким сечением захвата тепловых нейтронов. Значимую роль в разрушении циркониевых ТВЭЛ играют коррозия вследствие окисления в воде и наводораживание – их влияние столь радикально, что в ходе аварии ядерного реактора с потерей теплоносителя или аварии вследствие внезапного увеличения реактивности именно они приводит к фатальным последствиям. Перспективным решением в области защиты изделий из циркония от окисления и наводораживания являются хромовые покрытия, что говорит о необходимости исследования взаимодействия водорода с хромом и цирконием [1].

Экспериментальная часть. Для выполнения расчётов был применён аппарат теории функционала электронной плотности, реализованный в открытом пакете программ ABINIT. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовалось обобщённо-градиентное приближение (GGA) в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа [2].

Расчётные ячейки были построены из блоков 2×2×2 и 3×3×2элементарных ячеек ГПУ решетки для циркония, и ОЦК решетки для хрома, что соответствует атомным концентрациям водорода: ~ 6 ат. % ($Zr_{16}H$, $Cr_{16}H$) и ~ 3 ат.% ($Zr_{36}H$, $Cr_{36}H$). Расчёт проводился для двух положений атома водорода в каждой из рассмотренных структур – в октаэдрическом (O) и тетраэдрическом (T) междоузлиях. Для каждой из

рассмотренных случаев была проведена оптимизация параметров решётки, релаксация положений всех атомов, вычисление энергии основного состояния и распределения электронной плотности. Релаксация считалась завершённой при значении равнодействующей силы, действующей на атом решётки, меньшем 50 мэВ/Å.

Энергия связи водорода в твердом растворе Me_nH была вычислена следующим образом:

$$E_b = E_{Me_nH} + \frac{1}{2} \cdot E_{H_2} - nE_{Me}, \quad (1)$$

где E_{Me} – полная энергия на один атом чистого металла Me (без водорода), E_{H_2} – полная энергия молекулы водорода H_2, E_{Me_nH} – полная энергия твердого раствора Me_nH.

Результаты. Рассчитанные значения энергии связи водорода и параметров решёток для рассмотренных систем представлены в Таблице 1. Рассчитанные значения энергии связи E_b качественно хорошо согласуются с результатами других расчетов [3, 4], количественные расхождения обусловлены различиями в методах исследования.

Таблица 1

Энергия связи водорода и параметры решётки твёрдых растворов водорода в цирконии и хроме

Система	Энергия связи E_b, эВ/атом		a, Å	c, Å	Система	Энергия связи E_b, эВ/атом		a, Å
	Текущие расчеты	Другие расчеты				Текущие расчеты	Другие расчеты	
Zr	-		3,222	5,159	Cr	-		2,836
$Zr_{16}H^O$	0,427	0,575 [3]	3,222	5,179	$Cr_{16}H^O$	-0,824	-0,927 [4]	2,830
$Zr_{16}H^T$	0,434	0,598 [3]	3,226	5,198	$Cr_{16}H^T$	-0,624	-0,718 [4]	2,852
$Zr_{36}H^O$	0,395	0,549 [3]	3,222	5,170	$Cr_{36}H^O$	-0,887	-	2,861
$Zr_{36}H^T$	0,442	0,606 [3]	3,224	5,178	$Cr_{36}H^T$	-0,631	-	2,840

Энергия связи водорода в цирконии положительна, что указывает на стабильность рассматриваемых структур циркония. При образовании твёрдых растворов водорода в цирконии будет занимать с большей вероятностью тетраэдрические междоузлии, так как в этих состояниях энергия связи выше. Энергия связи водорода в хроме отрицательна, что свидетельствует о нестабильности этих структур: водород в указанных концентрациях не связывается с хромом, поэтому для адсорбции водорода хромом необходимо приложить энергию извне. В случае образования таких твёрдых растворов водород будет занимать с большей вероятностью тетраэдрические междоузлия. Из анализа полученных результатов можно предположить, что водород в решетке хрома будет скапливаться локально: энергия, необходимая для растворения 3 ат.% водорода в хроме больше, чем 6 ат.%, то есть чем больше концентрация водорода, тем меньше нужно энергии для образования твёрдого раствора Cr–H. Значительные изменения в параметрах решёток свойственны всем рассмотренным твёрдым растворам, причём для твёрдого раствора водорода в цирконии характерно вытягивание ГПУ-решётки вдоль направления гексагональной оси (вектора трансляций ***c***).

Распределение электронной плотности в твёрдых растворах $Cr_{16}H^T$ и $Zr_{16}H^T$ представлено на Рисунке 1. Минимальная электронная плотность в $Zr_{16}H^T$ составляет 0,0186 эл./Å^3, что ниже минимальной плотности в $Cr_{16}H^T$ – 0,0362 эл./Å^3. Заметно, что в $Cr_{16}H^T$ области с низкой (менее 0,04 эл./Å^3) электронной плотностью занимают больший объём по сравнению с областями с низкой (менее 0,02 эл./Å^3) плотностью в $Zr_{16}H^T$, при этом более высокая электронная плотность в $Cr_{16}H^T$ сконцентрирована вокруг атомов.

В структуре $Zr_{16}H^T$ атомы водорода и циркония охвачены изоповерхностью, соответствующей электронной плотности 0,03 эл./Å^3, что свидетельствует о формировании ковалентных связей.

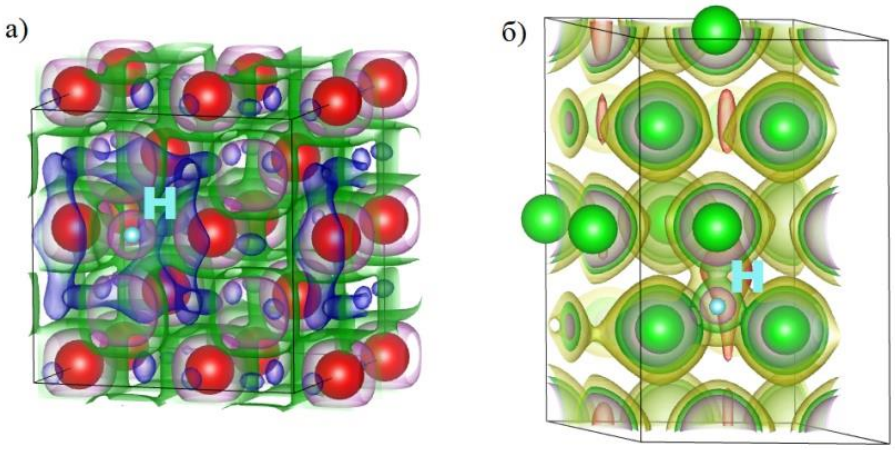


Рис. 1. Распределение валентных электронов в твёрдых растворах $Cr_{16}H^T$ (а) и $Zr_{16}H^T$ (б). Атомы хрома – красные, циркония – зелёные, водорода – бирюзовые (отмечены символом H). Изоповерхности соответствующие электронной плотности 0,02 эл./Å^3 выделены красным цветом, 0,03 эл./Å^3 – жёлтым, 0,04 эл./Å^3 – синим, 0,05 эл./Å^3 – зелёным, 0,09 эл./Å^3 – фиолетовым

Заключение. Проведено первопринципное исследование атомной и электронной струкутур твёрдых растворов Zr-H и Cr-H с концентрациями водорода ~ 6 ат. % и ~ 3 ат. %. Выявлено, что энергия связи водорода в твёрдом растворе Cr-H принимает отрицательные значения, то есть для растворения водорода в хроме требуется энергия, причём повышение концентрации водорода в хроме приводит к понижению этой энергии. Наличие химической связи H–Zr показано из распределения валентной электронной плотности и подтверждается положительным значением энергии связи; при этом положение атома водорода в тетраэдрическом междоузлии является более энергетически выгодным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrani, K. A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. – 2018. –№ 501. – P. 13-30.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
3. Domain C., Besson R., Legris A. Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties // Acta Materialia. – 2002. – № 50. – P. 3513-3526.
4. Boda A., Bajania S., Musharaf Al Sk., Shenoy K.T., Sadhana M. Chemisorption, diffusion and permeation of hydrogen isotopes in bcc bulk cr and cr(100) surface: First-principles dft simulations // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 543. – P. 152538.

УДК 530.145

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗУМУЩЕНИЙ: АСИММЕТРИЧНЫЙ ВОЛЧОК

Вэн Линь
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленеков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 645924723@qq.com

ANALYTICAL COMPUTATIONS FOR MULTI-ATOMIC MOLECULES BASED ON PERTURBATION OPERATOR THEORY: ASYMMETRIC WAVELENGTH

Weng Lin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 645924723@qq.com

Abstract. *In the present study, we perform a theoretical analysis and calculation of the effective Hamiltonian of a polyatomic molecule based on the perturbation theory of quantum mechanics and find the relationships between Hamiltonian's constants and spectral constants, using asymmetric wavelength as an example.*

Введение. Современная теоретическая колебательно-вращательная спектроскопия молекул является важным источником информации о квантово-механических свойствах объектов микромира. Целью работы является разработка на основе операторной теории возмущений соотношений, позволяющих связать спектроскопические параметры молекулы типа асимметричного волчка с соответствующими параметрами внутримолекулярной потенциальной функции.

Мы можем быстро получить гамильтониан молекулы в декартовой системе координат с помощью приближения Борна-Оппенгеймера, в то время как для лучшего описания состояния молекулы нам необходимо перевести гамильтониан в декартовой системе координат во внутренние координаты молекулы в следующий вид:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta=x,y,z} K_{\alpha\beta}(\theta\phi\chi)[r^0_{N\beta} + m_N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda=1} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda],$$

где R_α , α= x ,y ,z = три трансляционные координаты, описывающие движение центра масс молекулы; θ, ϕ, χ – углы Эйлера и $K_{\alpha\beta}$ (θ, ϕ, χ) – элементы ортогональной матрицы направляющих косинусов, определяющей ориентацию осей МСК (Местная Система Координат) относительно ЛСК (Локальная Система Координат); $r^0_{N\beta}$ – равновесные координаты ядер в МСК; $l_{N\beta\lambda}$ – элементы матрицы форм колебаний; Q – колебательные координаты.

Можно показать после ряда преобразований, что в результате гамильтониан молекулы принимает вид [1].

$$H = \frac{1}{2}\sum_i p_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(Q)(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V(Q) - \frac{h^2}{8}\sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}(Q), \quad (1)$$

где первое слагаемое в (1) описывает кинетическую энергию гармонического движении, второе слагаемое в (1) является энергией вращательного движения и третье слагаемое в (1) описывает внутримолекулярный потенциал.

Решить уравнение Шредингера с гамильтонианом молекулы в виде (1) оказывается невозможно. Поэтому, чтобы решить уравнение Шредингера, молекулярной спектроскопии вводится так называемый «эффективный» оператор с помощью унитарного преобразования [2], оператора (1).

$$H_{eff}=U^{+}HU, \tag{2}$$

Для определения оператора (2) и соответствующего унитарного оператора U мы используем операторную теорию возмущений. Предположим, что оператор Гамильтона квантовой системы можно разбить на два слагаемы.

$$H = H_0 + h=H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \cdots, \tag{3}$$

где λ – малый параметр и H_0 есть оператор нулевого приближения, для которого задача на собственные значения решена:

$$H_0|n>=E_n^0|n>, \tag{4}$$

Тогда, используя преобразование (2) в виде:

$$H_{eff} = exp(-i\sum_{n=1}^{\infty} g_n)\,(H_0 + h)\,exp(+i\sum_{n=1}^{\infty} g_n), \tag{5}$$

можно показать, что эффективный оператор (5) можно представить в виде рекуррентной формулы:

$$H_{xy} =< x\left|\sum_{k=0}\frac{1}{k!}[-i\sum_{n=1}^{\infty} g_n, H_0 + h]^{(k)}\right| y >, \tag{6}$$

где введено обозначение:

$$[A,B]^{(0)} = B$$
$$[A,B]^{(1)} = [A,B] = AB - BA;$$
$$[A,B]^{(2)} = [A,[A,B]] = A^2B - 2ABA + BA^2 \tag{7}$$

Операторы $\langle\alpha|ig_n|x\rangle$ должны выполнять условия:

$$\langle\alpha|ig_n|x\rangle = \langle\alpha|\sum_{r=0}\frac{1}{r!}\left[-\sum_{l=1} ig_l, \sum_{k=1} H_k\right]^{(r)} + \sum_{p=2}\frac{1}{p!}\left[-\sum_{m=1} ig_m, H_0\right]^{(p)}|x\rangle \tag{8}$$

В этом случае получаем:

$$H_{xy} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{xy}^{(n)}, \tag{9}$$

где

$$H_{xy}^{(0)} = E_x\delta_{xy}$$

$$H_{xy}^{(1)} = h_x \equiv \langle x|h|y\rangle$$

$$H_{xy}^{(2)} = \langle x|[-ig_1, H_1] + \frac{1}{2}[-ig_1,[-ig_1, H_0]]|y\rangle$$

$$= \langle x|-ig_1H_1|y\rangle - \langle x|-H_1ig_1|y\rangle + \frac{1}{2}(\langle x|ig_1ig_1H_0|y\rangle - 2\langle x|ig_1H_0ig_1|y\rangle + \langle x|H_0ig_1ig_1|y\rangle)$$

$$= \sum_{\alpha}\left(\frac{\langle x|H_1|\alpha\rangle\langle\alpha|H_1|y\rangle}{E_x - E_\alpha} + \frac{\langle x|H_1|\alpha\rangle\langle\alpha|H_1|y\rangle}{E_y - E_\alpha}\right) - \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\left(\frac{(E_x + E_y - 2E_\alpha)\langle x|H_1|\alpha\rangle\langle\alpha|H_1|y\rangle}{(E_x - E_\alpha)(E_y - E_\alpha)}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\alpha}[(E_x - E_\alpha)^{-1} + (E_y - E_\alpha)^{-1}]h_{x\alpha}h_{x\alpha} \quad (10)$$

Входящее в формулы (5)-(6) операторы имеют вид:

$$h = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}(Q)(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V_{\text{потенциал}}, \quad (11)$$

операторы J – это компоненты оператора полного углового момента, заданные относительно осей молекулярной координатной системы; операторы Gα - это компоненты колебательного момента, которые определяются соотношения

$$G_\alpha = \sum_{ij}\xi_{ij}^{\alpha} Q_i \mathrm{P}_j\,, \quad (12)$$

где $\xi_{ij}^{\alpha} = -\xi_{ji}^{\alpha}$ – это постоянные Кориолиса, определяемые следующем образом:

$$\xi_{ij}^{\alpha} = \sum_{\beta\gamma}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\sum_{N} l_{N\beta i} l_{N\gamma j}\,,$$

величины $\mu_{\alpha\beta}$ (Q) являются элементами матрицы обратных моментов инерции, зависящими от колебательных координат Q_i

$$\mu_{\alpha\beta}(\mathrm{Q}) = I'^{-1}_{\alpha\beta}; \quad (13)$$

$$I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} I^0_{\gamma\delta} \quad (14)$$

$$I''_{\alpha\beta} = I^0_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_i a_i^{\alpha\beta} Q_i \quad (15)$$

$$I^0_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma\delta} m_N(\varepsilon_{\alpha\gamma\delta}\left(\left(r^{0\,2}_{N\gamma} + r^{0\,2}_{N\delta}\right)\right) \quad (16)$$

$$a_i^{\alpha\beta} = 2\sum_{\gamma\delta\kappa}\varepsilon_{\alpha\gamma\kappa}\varepsilon_{\beta\delta\kappa}\sum_N m_N^{\frac{1}{2}} r^0_{N\gamma} l_{N\delta i} \quad (17)$$

Тензор обратных моментов инерции $\mu_{\alpha\beta}$ (Q) определяется соотношениями (10)-(14), он учитывает не жёсткость молекулы, ее искажение центробежными силами.

Величины $\mu_{\alpha\beta}$ (Q) можно разложить в ряд Тейлора около равновесного положения:

$$\mu_{\alpha\beta}(\mathrm{Q}) = \mu_{\alpha\beta}^{\,e} + \sum_{\alpha\beta\gamma}\mu_{\alpha\beta}^{\,\lambda} q_\lambda + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\mu_{\alpha\beta}^{\,\lambda\delta} q_\lambda q_\delta + \cdots$$

В случае, если все три момента не равны $\mu_{xx}^{(e)} \neq \mu_{yy}^{(e)} \neq \mu_{zz}^{(e)}$,то молекула является асимметрическим волчком, и уровни энергии могут быть получены численно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bykov A.D., Makushkin Y.S., Ulenikov O.N. Vibrational-rotational spectroscopy of water vapor. – Novosibirsk: Nauka Publisher, Siberian Branch, 1989. – 285 c.
2. Jerrgensen, F., Pedersen, T. A projector formulation for the Van Vleck transformation. Molecular Physics. – 1974. – Vol. 27, No. 1. – P. 33-47.

УДК 539.231

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ АТМОСФЕРЫ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА ОТ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ, КОНТРОЛИРУЕМОГО ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

А.В. Гавриленко, М.Е. Конищев

Научный руководитель: ст. преп. М.Е. Конищев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634034

E-mail: avg87@tpu.ru

RESEARCH OF THE DEPENDENCE OF THE ATMOSPHERIC TEMPERATURE OF A REACTIVE MAGNETRON DISCHARGE ON THE COMPOSITION OF A GAS MIXTURE CONTROLLED BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

A.V. Gavrilenko, M.E. Konishchev

Scientific Supervisor: Senior Lecturer M.E. Konishchev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634034

E-mail: avg87@tpu.ru

Abstract. *The article considers the hysteresis of the sputtering process of a titanium target in a reactive environment with oxygen and nitrogen, as well as the effect of the gas mixture on the temperature of the atmosphere of a reactive magnetron discharge. It is shown that the hysteresis loop of the process with nitrogen is practically not observed, in contrast to the situation with oxygen, but in this case the environment heats up faster in the oxygen medium, which indicates a higher plasma energy.*

Введение. В настоящее время системы магнетронного распыления становятся перспективными источниками для осаждения тонких плёнок, из-за своей простоты и высокой скорости осаждения, но для получения тонких плёнок из химических соединений используется реактивное магнетронное распыление [1]. Реактивное магнетронное распыление сложнее в контролировании процесса осаждения из-за обширных физико-химических процессов, протекающих в процессе напыления. Для необходимых характеристик нанесённой тонкой плёнки необходим строгий контроль процесса осаждения, одними из ключевых параметров работы процесса являются гистерезис и температура плазмы [2]. Изучение всех параметров работы процесса и моделирование их позволит упростить процесс получения готовых изделий за счёт избегания большого количества калибровочных экспериментов, необходимых для выбора оптимального режима реактивного магнетронного напыления покрытий. Моделирование процессов, происходящих при распылении в реактивной среде, позволяет установить взаимосвязь между внешними и внутренними параметрами процесса и определить состояние мишени и стехиометрию наносимых слоев при любом потоке реактивного газа. Данная работа посвящена исследованию гистерезиса процесса при распылении оксида и нитрида титана, зависимости температуры атмосферы реактивного магнетронного разряда в реактивной среде от газовой смеси, что в дальнейшем позволит моделировать процесс для реактивного напыления оксида и нитрида титана.

Цель настоящей работы – Исследование параметров работы реактивной магнетронной распылительной системы для нанесения покрытий на основе титана, а именно оксида и нитрида титана.

Экспериментальная часть. Сначала была найдена и исследована петля гистерезиса процесса напыления для реактивных газов – азот и кислород. Далее будут представлена таблица с заданными параметрами работы установки, на которой проходили все исследования, а также полученные кривые гистерезиса в виде графиков. Каждый раз, когда изменялась подача реактивного газа, перед записью данных было ожидание в течение минуты для стабилизации процесса и достоверности полученных данных. Из-за ограничения в размере текста, далее не будут представлены данные об азоте.

Таблица 1

Параметры работы установки при осаждении оксида титана

Параметр	Значение
Подача аргона, мл/мин	6
Подача кислорода, мл/мин	0 – 7,2
Подача азота, мл/мин	0
Напряжение разряда, В	408 – 441
Сила тока разряда, А	3,99
Мощность, кВт	1,63 – 1,76
Рабочее давление, Па	0,185 – 0,265

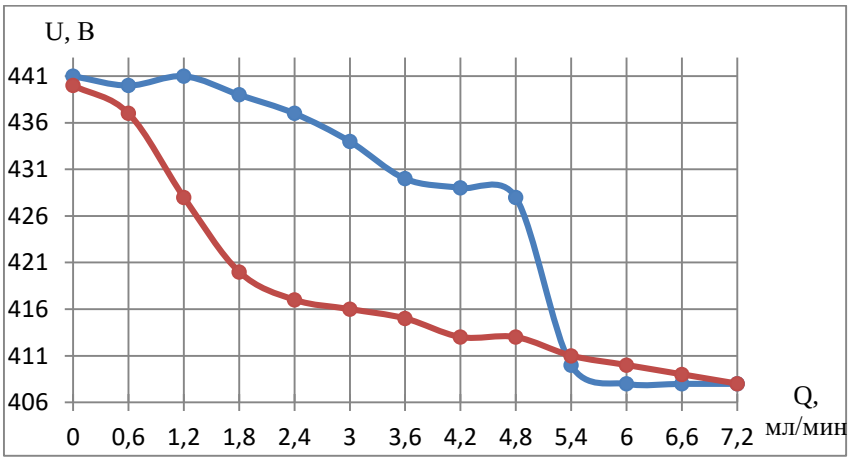


Рис. 1. Петля гистерезиса при осаждении оксида титана (синий – увеличение подачи газа)

Полученные режимы для кислорода: 0 – 0,6 мл/мин – металлический режим, 0,6 – 5,4 мл/мин – переходной режим, 5,4 – 7.2 мл/мин – реактивный режим. Петля гистерезиса оказалась достаточно широкой, что является проблемой, которую можно решить строгим контролем параметров работы установки, чтобы режим работы не перешёл в реактивный режим.

Далее была измерена температура среды вакуумной камеры при различных газовых смесях с помощью помещённой внутрь, ближе к магнетрону, термопары, газовая смесь контролировалась РРГ и оптической спектроскопией. Каждые 3 минуты с начала измерения температуры, был записан оптический спектр, для дальнейшего анализа газовой смеси на состав. Аргон, как инертный газ напускался в камеру каждый эксперимент, отличие одного из экспериментов лишь в том, что использовался только аргон.

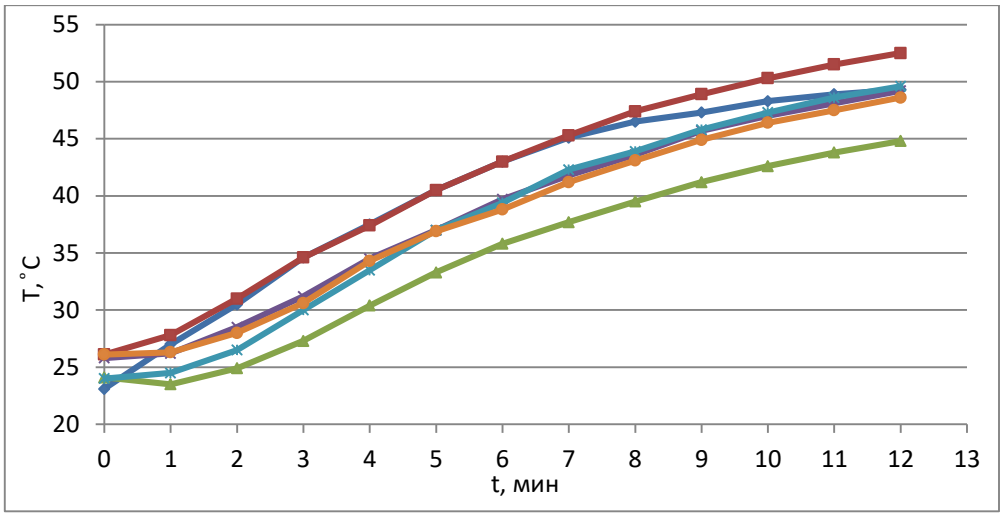


Рис. 2. График изменения температуры среды вакуумной камеры (синий – аргон, красный – кислород, зелёный – азот, фиолетовый – смесь 1:3 O:N, голубой – смесь 1:2 O:N, оранжевый – 1:1 O:N)

На данном графике видно, что при добавлении к аргону только кислорода, температура повышается, в отличии от ситуации, где добавляется азот – температура заметно понижается. Также видно, что при добавлении азота и кислорода одновременно, график температуры располагается между графиком при кислороде и азоте, вне зависимости от соотношения реактивных газов.

Заключение. В результате выполнения данной работы были получены кривые гистерезиса для реактивного магнетронного распыления, где реактивными газами являлись азот и кислород. Петля кривой гистерезиса кислорода оказалась значительно шире, чем у азота, это связано с разной реактивностью газов. Исследование температуры установило, что при работе магнетрона в среде кислорода и аргона, энергия плазмы выше. А при среде азота и аргона – ниже. Смеси аргон и 1:1 / 1:2 / 1:3 кислород к азоту оказались примерно одинаковые по температуре, что говорит о том, что соотношение азота к кислороду не сильно влияет на энергетические параметры плазмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветошкин В.М., Кобзиев В.Ф., Романов Э.А. Технология тонких пленок: учеб-методическое пособие. – Ижевск: Изд-во «Удмуртский государственный университет», 2013. – 80 с.
2. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких плёнок реактивным магнетронным распылением. – М.: Техносфера, 2014. – 256 с.

УДК 538.955

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

М.Р. Галстенкова, Ю.Р. Мухортова
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mrg3@tpu.ru

SORPTION PROPERTIES OF THE NANOCOMPOSITE COMPOSITION MAGNETITE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE

M.R. Galstenkova, Yu.R. Mukhortova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mrg3@tpu.ru

Abstract. *This paper presents a technique for obtaining a nanocomposite consisting of magnetite nanoparticles and flakes of reduced graphene oxide (rGO). This nanocomposite has great prospects for use in biomedical applications and as a sorbent for environmental protection. The introduction of magnetic properties in graphene or rGO will combine their high adsorption capacity and the convenience of separation of magnetic materials. Analysis of the magnetic properties of nanoparticles shows the potential application of the magnetic field for the study of sorption processes.*

Введение. Для жизнеобеспечения любого организма необходим такой ресурс, как вода. Во многих регионах Земли потребление воды затруднено наличием в грунтовых водах различных примесей. Ситуацию усугубляет и наличие множества промышленных предприятий, так как сточные воды содержат большое количество потенциально токсичных элементов. К наиболее распространенным загрязнителям относятся: мышьяк, фтор, кадмий, медь, никель, свинец, цинк, хром и кобальт [1]. Решением данной проблемы может послужить сорбент, способный очистить воду от указанных выше элементов.

В данной работе в качестве перспективного сорбента исследован нанокомпозит на основе наночастиц магнетита и восстановленного оксида графена (М-ВОГ). Магнетит Fe_3O_4 обладает высокими магнитными свойствами, высокой сорбционной способностью и стабильностью. Магнитные свойства позволяют использовать метод магнитной сепарации сорбента для его последующего восстановления и повторного использования [2]. Восстановленный оксид графена также является хорошим сорбентом, за счет большого количества поверхностных дефектов и наличия кислородсодержащих функциональных групп. Большая удельная площадь поверхности (~2630 $м^2$ $г^{-1}$) восстановленного оксида графена (ВОГ) и наноразмерные частицы магнетита, являются важными факторами для эффективности композита [3].

Экспериментальная часть. Образцы нанокомпозита были получены в результате одностадийного синтеза [4], процентное соотношение для компонентов составляет 82% магнетита и 18% ВОГ, что

обеспечивает равномерное распределение наночастиц магнетита по поверхности ВОГ. Синтез нанокомпозита проходил по следующей реакции:

$$Fe^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(OH_2) + 2NH_4$$

$$3Fe(OH)_2 + GO \rightarrow Fe_3O_4 / rGO + 3H_2O$$

Затем нанокомпозит был собран с помощью магнита, промыт водой и высушен лиофильной сушкой (Labconco FreeZone 1 Liter Benchtop Freeze Dry System) в течение 2 дней при температуре -50 ˚C.

Магнитные свойства нанокомпозита были исследованы на импульсном магнитометре для определения зависимости намагниченности образцов при T=300 K в магнитных полях до 6,5 кЭ (рис. 1). Определены следующие магнитные характеристики нанокомпозита: намагниченность насыщения $M_{нас}$=74,4±2,2 Гс·см^3/г, остаточная намагниченность $M_{ост}$=2,8±0,2 Гс·см^3/г и коэрцитивная сила $H_к$=37±2 Э. Из полученных данных наблюдается ферримагнитное поведение наночастиц магнетита в составе нанокомпозита М-ВОГ.

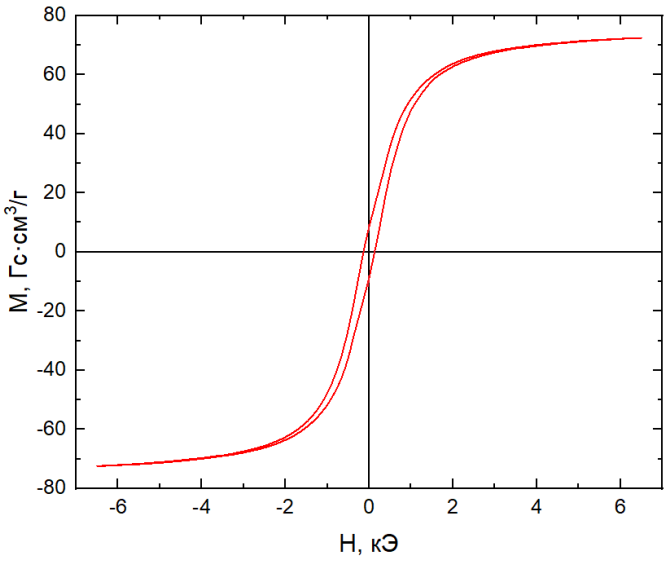


Рис. 1. Петля гистерезиса для нанокомпозита М-ВОГ

Для установления наноразмерности композита были получены снимки с помощью сканирующего электронного микроскопа. СЭМ-изображение (рис. 2) показывает, что магнитные наночастицы Fe_3O_4 равномерно распределены по поверхности ВОГ. Средний диаметр наночастиц составляет 31,1±7,9 нм.

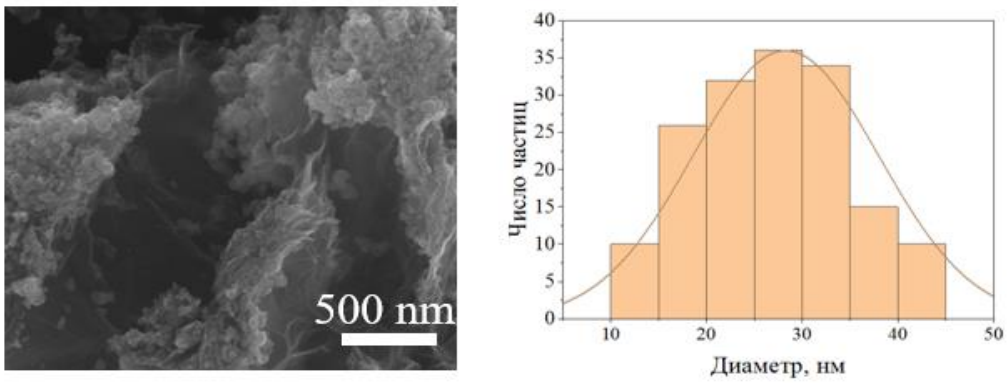


Рис. 2. СЭМ-изображение нанокомпозита М-ВОГ и распределение наночастиц магнетита по размерам

Результаты. В результате работы были определены магнитные свойства нанокомпозита М-ВОГ. В работе [3] используется постоянное магнитное поле ~ 0,3 Тл для железосодержащего нанокомпозита при реализации метода магнитной сепарации при отделении сорбента из воды. Переменное магнитное поле способствует увеличению эффективности взаимодействия загрязнителя и сорбента, что в результате обеспечивает более высокие значения сорбционной емкости [5]. Так, наночастицы магнетита в определенном интервале размеров, проявляют ферримагнитные свойства, при этом использование внешнего магнитного поля будет обеспечивать изменение ориентации магнитного момента наночастиц.

Заключение. В результате работы был получен нанокомпозит М-ВОГ, исследована его морфология, магнитные и сорбционные свойства. Нанокомпозит имеет большой потенциал для применения в качестве сорбента. Развитие работы заключается в определении количественного изменения скорости сорбции в зависимости от наличия или отсутствия внешнего переменного магнитного поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект 22-13-20043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suo L. et al. Silica-coated magnetic graphene oxide nanocomposite based magnetic solid phase extraction of trace amounts of heavy metals in water samples prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // Microchemical Journal. – 2019. – V. 149. – P. 104039.
2. Reddy L.H. et al. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications // Chemical reviews. – 2012. – V. 112., №. 11. – P. 5818-5878.
3. Minitha C.R., Martina Susan Arachy M., Rajendra Kumar R. T. Influence of Fe3O4 nanoparticles decoration on dye adsorption and magnetic separation properties of Fe3O4/rGO nanocomposites // Separation Science and Technology. – 2018. – V. 53., №. 14. – P. 2159-2169.
4. Pryadko A.S. et al. Comprehensive Study on the Reinforcement of Electrospun PHB Scaffolds with Composite Magnetic Fe3O4–rGO Fillers: Structure, Physico-Mechanical Properties, and Piezoelectric Response // ACS omega. – 2022. – V. 7., №. 45. – P. 41392-41411.
5. Aigbe U.O. et al. Removal of fluoride ions using a polypyrrole magnetic nanocomposite influenced by a rotating magnetic field // RSC advances. – 2020. – V. 10., №. 1. – P. 595-609.

УДК 543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА H^MS (M=32,33,34) В РАЙОНЕ ПЕРВОЙ ДЕКАДЫ: ПОЛОЖЕНИЯ ЛИНИЙ, ИНТЕНСИВНОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОУШИРЕНИЯ

Е.В. Гаппель, Т.Е. Ерсин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: evg37@tpu.ru

THE ABSORPTION CHARACTERISTICS OF HYDROGEN SULFIDE ^MH_2S (M=32, 33, 34) IN THE REGION OF FIRST DECADE: LINES POSITIONS, INTENSITIES, SELF-BROADENING COEFFICIENTS»

E.V. Gappel, T.E. Ersin

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

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

E-mail: evg37@tpu.ru

Abstract. *High-resolution Fourier transform infrared spectrum of H2S was recorded and analyzed in the region of the* $v = v_1 + v_2 / 2 + v_3$*=3 polyad. Experimental transitions were assigned to the* $3v_1$, $2v_1 + v_3$, $v_1 + 2v_3$, $3v_3$, $2v_1 + 2v_2$, $v_1 + 2v_2 + v_3$ *, and bands with the maximum value of quantum number J equal to 20. The theoretical analysis was fulfilled with the Hamiltonian model which takes into account numerous resonance interactions between all the mentioned vibrational states.*

Введение. Молекула H_2S представляет огромный интерес для спектроскопических исследований, поскольку сероводород является атмосферным газом Земли, а также был обнаружен в атмосферах других планет Солнечной системы и в межзвездном пространстве. Сера является ключевым элементом в химии некоторых планет-гигантов, поскольку предполагается, что газообразные соединения серы вступают в реакцию с NH_3 и конденсируются в виде кристаллов NH_4SH, которые образуют тропосферные облака этих планет [1, 2]. Например, сероводород обнаружен в атмосферах Урана и Юпитера. Кроме того, молекула сероводорода, возможно, является индикатором биологической жизни [3, 4].

Спектроскопические исследования молекулы H_2S, как и молекулы воды, проводятся активно уже много десятков лет. К настоящему времени, в литературе имеется много информации о поглощении H_2S молекулы в микроволновом, инфракрасном и видимом диапазонах. Однако, имеется существенный недостаток в информации о спектральных интенсивностях поглощения, а также коэффициентах самоуширения для H_2S и ее изотопологах в высоковозбужденных состояниях.

В данной работе выполнен анализ спектра высокого разрешения H_2S в диапазоне полиады V =3, называемой первой декадой.

Колебательные состояния с фиксированным значением квантового числа V = $v_1 + v_2 / 2 + v_3$ образуют так называемые полиады взаимодействующих колебательных состояний. В этом случае состояния в одной и той же полиаде могут сильно возмущать друг друга за счет взаимодействия типа Ферми (Дарлинга-Деннисона) и/или Кориолиса. По этой причине гамильтониан, используемый для анализа экспериментальных данных, должен иметь следующий вид

$$H^n = E^n + \left[A^n - \frac{1}{2}(B^n + C^n)\right]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^n - C^n)J^2 + \frac{1}{2}(B^n + C^n)J_{xy}^2 - \Delta_K^n J_z^4 - \Delta_{JK}^n J_z^2 J^2 - \Delta_J^n J^4 -$$

$$\delta_K^n\left[J_z^2, J_{xy}^2\right] - 2\delta_J^n J^2 J_{xy}^2 + H_K^n J_z^6 + H_{KJ}^n J_z^4 J^2 + H_{JK}^n J_z^2 J^4 + H_J^n J^6 + \left[J_{xy}^2, h_K^n J_z^4 + h_{JK}^n J^2 J_z^2 + h_J^n J^4\right] + L_K^n J_z^8 + L_{KKJ}^n J_z^6 J^2 +$$

$$L_{JK}^n J_z^4 J^4 + L_{JJK}^n J_z^2 J^6 + L_J^n J^6 + \left[J_{xy}^2, l_K^n J_z^6 + l_{KJ}^n J_z^4 J^2 + l_{JK}^n J_z^2 J^4 + l_J^n J^6\right] + P_K^n J_z^{10} + \left[J_{xy}^2, p_K^n J_z^8\right],$$

Экспериментальная часть. Экспериментальные спектры поглощения молекулы были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвайга в широком диапазоне 3400-10400 cm^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Bruker 125HR (прототип ZP2001 IFS120 HR) при комнатной температуре. Для наиболее полного анализа были выбраны экспериментальные параметры LXP: (I) 182м X 5мбар; (II) 163м X 20мбар.

Молекула H_2S является молекулой типа ассиметричный волчок группа молекулярной симметрии, которой изоморфна группе C_{2v}. Три колебательные координаты q_1, q_2 и q_3 и имеют симметрии A_1, A_1 и B_2 соответственно и имеют собственные частоты 2614,44, 1182,53 и 2628,37 $см^{-1}$ [5]. Соотношение частот $\omega_1 = \omega_3 = 2\omega_2$ определяет структуру колебательного спектра, характеризуемую полиадным числом $V = v_1 + v_2 / 2 + v_3$. В данной работе исследовалась полиада V = 3, включающая десять состояний.

Два типа колебательно-вращательных полос возможно наблюдать в поглощении:

- параллельные - полосы с четным v_3, правила отбора
$$\Delta J = 0, \pm 1 \ ; \Delta K_a = \pm(2n+1) \ ; \ \Delta K_c = \pm(2m+1)$$
- перпендикулярные - полосы с нечетным v_3
$$\Delta J = 0, \pm 1 \ ; \Delta K_a = \pm 2n \ ; \ \Delta K_c = \pm(2m+1)$$

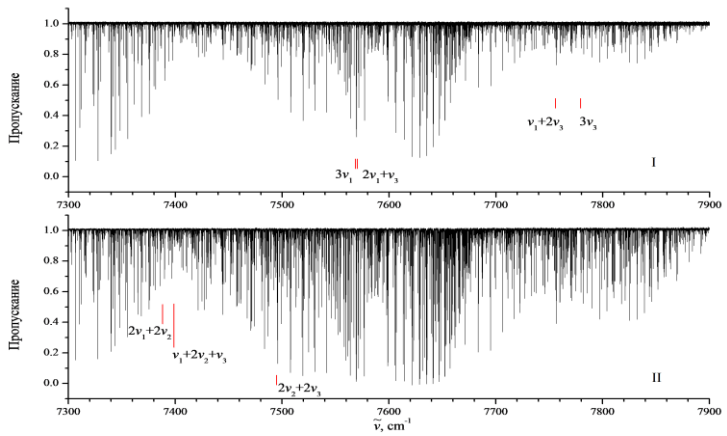


Рис. 1 Спектр молекулы H_2S

Как показано на Рис.1, самая сильная пара полос $3v_1$ и $2v_1 + v_3$ полностью перекрываются и расположены примерно на 176 и 203 $см^{-1}$ ниже, чем ближайшая более слабая пара полос $3v_3$ и $v_1 + 2v_3$. В свою очередь, три деформационные дважды возбужденные полосы рассматриваемой полиады ($v_1 + v_2 / 2 + v_3) = 3$, а именно, $2v_1 + 2v_2$, $v_1 + 2v_2 + v_3, 2v_2 + 2v_3$ расположены примерно на 156 и 60 $см^{-1}$ ниже, чем самые сильные полосы $3v_1$ и $2v_1 + v_3$. По этой причине и принимая во внимание значения вращательных параметров A, B и C, можно ожидать, что локальные возмущения колебательно-вращательных структур состояний $(30^+; 0)$ и $(30^-; 0)$ другими колебательными состояниями появятся для $J \geq 5 - 6$. Конечно, сильные резонансные возмущения внутри пар 'локально-модных' состояний $(30^+; 0)$ и $(30^-; 0)$, $(20^+; 0)$ и $(20^-; 0)$, наблюдаются, начиная уже с $J \geq 1$.

Для анализа переходов был использован метод комбинационных разностей, для чего использовалось основное состояние [6]. В результате этого были найдены энергии переходов колебательно-вращательных состояний (3 0 0), (2 0 1), (1 0 2), (0 0 3), и (1 2 1) с максимальными значениями квантовых чисел *J*=20 и *Ka*=5.

Результаты. Всего проинтерпретировано и отнесено к исследуемым полосам 3787 перехода. Решена обратная спектроскопическая задача. Определены параметры эффективного гамильтониана, восстанавливающие экспериментальные значения 944 колебательно-вращательных уровней со среднеквадратичным отклонением d_{rms}=3.45 ·10^{-4} см$^{-1}$.

Заключение. Полученное решение колебательно-вращательной задачи может быть использовано при решении обратной задачи по определению параметров дипольного момента на основании экспериментальных данных об интенсивностях переходов в исследуемых полосах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castets A., Ceccarelli C., Lefloch B., Caux E. and Pagani L. Sulphur-bearing species in the star forming region L1689N // Astronomy and Astrophysics. – 2004 – V. 413. – P. 609–622.
2. Visscher C, Lodders K, Fegley J.B. Atmospheric Chemistry in Giant Planets, Brown Dwarfs, and Low-Mass Dwarf Stars II. Sulfur and Phosphorus // Astronomy and Astrophysics. – 2006 – V. 648. – P.1181–95.
3. Aladro R., Martin S., Martin-Pintado J., Mauersberger R, Henkel C., A λ=1.3mm and 2 mm molecular line survey towards M82 // Astronomy and Astrophysics. – 2011. – V.535. – A84. – P.1-17.
4. Justtanont K, Khouri T, Maercker M, Alcolea J, Decin L, Olofsson H, The Herschel Exploitation of Local Galaxy Andromeda (HELGA): IV. Dust scaling relations at sub-kpc resolution // Astronomy and Astrophysics. – 2012. – V.537. – A144. – P. 1-12.
5. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Leroy C., Gromova O.V. On the determination of the intramolecular potential functions for a polyatomic molecule: H2S // Russian Physics Journal. 2008 – Vol. 51., No. 1. – P. 18-25.
6. Flaud J-M., Camy-Peyret C., Johns JWC. The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants // Canadian Journal of Physics. – 2011. – V.61. – P. 1462–1473.

УДК 621.793.79:620.178.151.6

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ БИПОЛЯРНОГО ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Ta-N

Ю.А. Гаранин[1,2], Е.Д. Кузьминов[2]

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.Р. Шугуров[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: jorge.r2448@gmail.com

INFLUENCE OF PARAMETERS OF BIPOLAR PULSED MAGNETRON SPUTTERING ON THE ELEMENTAL COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ti-Al-Ta-N COATINGS.

Yu.A. Garanin[1,2], E.D. Kuzminov[2]

Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov[1,2]

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

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky ave., 2/4, 635055

E-mail: jorge.r2448@gmail.com

Abstract. *The elemental composition and mechanical properties of Ti-Al-Ta-N coatings obtained by bipolar pulsed magnetron sputtering are investigated. It is shown that the coatings deposited at a pulse frequency of 50 kHz and a duty cycle of 50% make it possible to obtain an optimal composition that provides the maximum hardness of coatings.*

Введение. Износ деталей и механизмов, работающих в условиях сильных фрикционных нагрузок, остается весьма актуальной проблемой современного материаловедения. Одним из основных методов повышения износостойкости материалов является модификация их поверхности путем нанесения защитных покрытий. Среди большого многообразия используемых композиций в настоящее время широко применяются покрытия системы Ti-Al-Ta-N. Данные покрытия обладают высокой твердостью и износостойкостью, термической стабильностью и стойкостью к окислению при температурах до 1200 °C. При этом известно, что свойства покрытий существенно зависят от метода их нанесения. В настоящее время основными методами нанесения покрытий Ti-Al-Ta-N являются ионно-плазменное напыление и магнетронное распыление при постоянном токе. Ранее было показано, что технология импульсного магнетронного распыления позволяет получать покрытия на основе нитридов переходных металлов с улучшенными свойствами [1]. Данный метод обеспечивает более высокую степень ионизации распыляемого материала, способствуя повышению плотности ионного потока и энергии осаждаемых ионов. Это приводит к уплотнению структуры покрытий, обусловливая повышение их твердости, адгезии к подложке и износостойкости, по сравнению с аналогичными покрытиями, полученными магнетронным распылением при постоянном токе. При этом характеристики покрытий существенно зависят от

параметров процесса осаждения. В связи с этим целью данной работы было исследование влияния параметров биполярного импульсного магнетронного распыления на элементный состав и механические свойства покрытий Ti-Al-Ta-N.

Экспериментальная часть. Покрытия Ti-Al-Ta-N наносили на подложки из стали марки 12Х18Н10Т методом биполярного импульсного реактивного магнетронного распыления на установке МИР-1М с помощью двух магнетронов с мишенями TiAl (50/50 ат. %) и Ta (99,9 ат. %). Покрытия наносили при частоте (f) 50 и 100 кГц с коэффициентом заполнения (n, отношение длительности отрицательного импульса к периоду) 60,70 и 80 % для каждой частоты. Процесс нанесения происходил в среде из смеси газов аргона и азота при общем давлении в рабочей камере 0,3 Па. Толщина покрытий составляла 3 мкм. Элементный состав покрытий Ti-Al-Ta-N определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 с помощью детектора INCA X-act. Твердость H и приведенный модуль упругости E* определяли методом наноиндентирования на установке NanoTest при максимальной нагрузке 20 мН.

Результаты. На рисунке 1 показана зависимость содержания Ti, Al и Ta в покрытиях от коэффициента заполнения при частотах 50 и 100 кГц. Приведенные значения соответствуют содержанию элементов в металлической составляющей покрытий. Из рисунка 1 видно, что независимо от частоты импульсов с увеличением коэффициента заполнения содержание Ti снижается, в то время как содержание Al и Ta растет. Причина данного эффекта заключается в “отравлении” мишени, т.е. образовании на ее поверхности в процессе распыления диэлектрических слов вследствие взаимодействия атомов металлов с атомами азота. Образование диэлектрических нитридных слоев приводит к накоплению положительного заряда на поверхности мишени, который экранирует ее от бомбардирующих ионов рабочего газа. Кроме того, коэффициент распыления нитридов существенно меньше, чем коэффициент распыления чистых металлов. Оба этих фактора приводят к изменению элементного состава покрытий, а также снижают скорость распыления мишени.

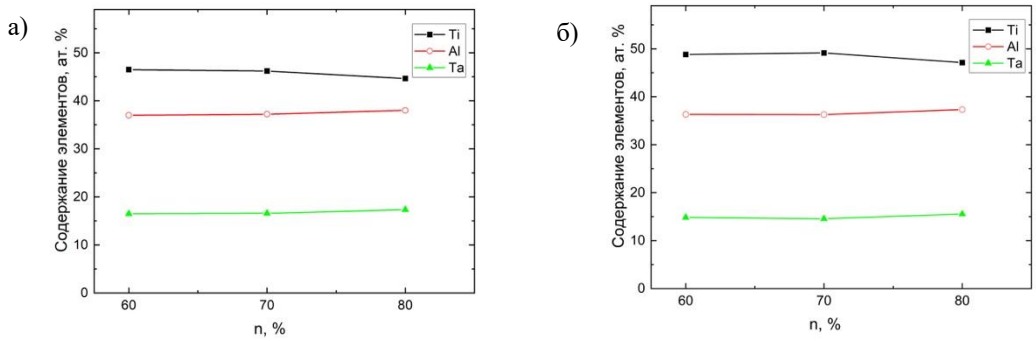


Рис. 1. Зависимость содержания химических элементов в покрытиях Ti-Al-Ta-N, полученных при частоте импульсов а) 50 кГц и б) 100кГц, от коэффициента заполнения

Поскольку стандартная энергия Гиббса образования TiN (-294,4 кДж/моль) более отрицательна, чем AlN (-287,4 кДж/моль) и TaN (-223,8 кДж/моль), то в процессе распыления наиболее интенсивно происходило “отравление” мишени Ti-Al на участках, обогащенных титаном. Поэтому поток распыленных атомов Ti снижался по сравнению с потоками Al и Ta, которые преимущественно распылялись в металлическом режиме. Данный эффект более выражен при увеличении коэффициента заполнения, поскольку при этом одновременно происходит увеличение длительности отрицательного импульса,

которое обусловливает рост времени зарядки диэлектрического слоя, и сокращение длительности положительного импульса, когда на мишень подается положительный потенциал, и происходит разрядка слоя нитрида за счёт электронного тока из деионизирующейся плазмы. Поэтому при повышении коэффициента заполнения происходит уменьшение доли атомов Ti в общем потоке атомов, осаждаемых на подложку, и, как следствие, снижение как абсолютного, так и относительного содержания Ti в покрытиях Ti-Al-Ta-N.

Твердость и приведенный модуль Юнга покрытий Ti-Al-Ta-N приведены в таблице 1. Из полученных данных видно, что твердость покрытий слабо снижается с увеличением коэффициента заполнения, в то время как модуль Юнга практически не зависит него. При этом как твердость, так и модуль Юнга покрытий, полученных при частоте импульсов 50 кГц, выше, чем у покрытий, нанесенных при 100 кГц.

Таблица 1

Механические свойства покрытий Ti-Al-Ta-N

f, кГц	n, %	H, ГПа	E*, ГПа
50	50	33,6±2,2	311±10
	60	32,3±2,1	309±13
	70	30,8±1,9	307±9
100	50	31,5±1,9	276±13
	60	30,4±2,1	276±14
	70	29,4±2,4	277±11

Можно полагать, что основной причиной повышенной твердости покрытий, нанесенных при f = 50 кГц, является более низкое содержание в них Ti. Известно, что твердость покрытий $Ti_xAl_{1-x}N$ возрастает с увеличением содержания в них Al и достигает максимума при x = 0,45 [2]. Содержание Ti в покрытиях Ti-Al-Ta-N, полученных при f = 50 кГц, близко к этому значению.

Заключение. Исследован элементный состав и механические свойства покрытий Ti-Al-Ta-N нанесенных методом биполярного импульсного магнетронного распыления. Показано, что изменение частоты импульсов от 50 до 100 кГц обусловливает рост содержания Ti в покрытиях. В то же время с увеличением коэффициента заполнения от 60 до 80% содержание Ti в покрытиях снижается, а содержание Al и Ta растет. В результате оптимальный элементный состав покрытий, обеспечивающий максимальное значение твердости, формируется при частоте импульсов 50 кГц и коэффициенте заполнения 60 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly P.J., Braucke T. vom., Liu Z., Arnell R.D. Pulsed DC titanium nitride coatings for improved tribological performance and tool life // Surface and Coatings Technology. – 2007. Vol. 202 (4). – P. 774–780.
2. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – V. 342. – P. 58-79.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ КОНТАКТНОЙ ТОЧЕЧНОЙ СВАРКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОВОЛОКИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

А.С. Гарин, А.А. Шишелова, М.А. Ковалева

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: stik-020@mail.ru

INFLUENCE OF RESISTANCE SPOT WELDING ON STRUCTURAL AND PHASE FEATURES OF WIRE BASED ON TITANIUM NICKELIDE

A.S. Garin, A.A. Shishelova, M.A. Kovaleva

Scientific Supervisor: Dr. E.S. Marchenko

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

E-mail: stik-020@mail.ru

Abstract. *Resistance spot welding is widely used in industry for joining wires and other metallic materials. In this study, the effect of resistance spot welding on the structural and phase features of wire based on titanium nickelide was studied. Experiments were carried out using wires of various thicknesses, and the parameters of the structure and phase composition of the wire were measured. As a result of the study, it was found that resistance spot welding can significantly change the structural features of the wire based on titanium nickelide, features in the places of welded joints. However, when using a wire with a diameter of 200 microns in certain welding modes, the microstructure of the welded joints does not actually differ from the microstructure of the wire. These results can be useful for the development and optimization of the production of implants and medical devices based on titanium nickelide.*

Введение. Контактная точечная сварка является одним из наиболее распространенных методов соединения металлических материалов в промышленности [1]. В медицинских технологиях использование контактной точечной сварки также получило распространение. Особенно важно контролировать качество сварного соединения, когда речь идет о материалах, используемых для создания медицинских имплантатов [2]. Один из таких материалов – никелид титана, обладает уникальными свойствами, которые делают его идеальным для использования в медицине [3]. Однако, контактная точечная сварка может влиять на структурно-фазовые особенности проволоки на основе никелида титана и, следовательно, на качество и надежность сварных соединений. В данной работе исследовано влияние контактной точечной сварки на структурно-фазовые особенности проволоки на основе никелида титана, что может быть полезно для разработки и оптимизации производства медицинских изделий на основе никелида титана и для обеспечения высокого качества сварных соединений в процессе их производства.

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментов по контактной точечной сварке никелида титана использовались проволоки диаметром 100 и 200 мкм. Сварка проводилась на

специальной установке, оснащенной контактными электродами из твердого сплава. Для подготовки проволоки перед сваркой она была очищена от загрязнений. После сварки проволока охлаждалась до комнатной температуры. Параметры структуры и фазового состава сварных соединений анализировались при помощи электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Результаты. Проведенное исследование контактной точечной сварки проволок на основе никелида титана диаметром 100 и 200 мкм позволило выявить, что качество сварного соединения зависит от диаметра проволоки (рис. 1). В рамках эксперимента были измерены параметры структуры и фазового состава сварного соединения и проволоки на основе никелида титана. Результаты исследования показано, что проволока диаметром в 200 мкм обладает более высоким качеством сварного соединения, чем проволока диаметром в 100 мкм.

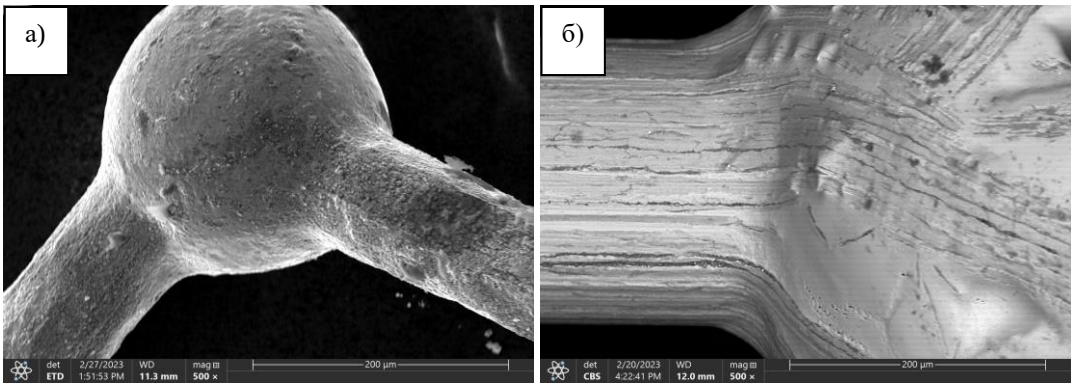


Рис. 1. Микроструктура поверхности контактной точечной сварки проволоки никелида титана 100 (а) и 200 (б) мкм

Структурный состав сварного соединения и проволоки на основе никелида титана значительно отличался при использовании проволоки диаметром в 100 мкм, в то время как при использовании проволоки диаметром в 200 мкм структурно-фазовый состав сварного соединения и проволоки был практически идентичным. Это говорит о том, что использование проволоки диаметром в 200 мкм может обеспечить более точное соответствие структурно-фазового состава сварного соединения и проволоки.

Анализ электронно-дисперсионной спектроскопии показал, что сварные соединения с использованием проволоки на основе никелида титана диаметром в 200 мкм обладают более однородным фазовым составом по сравнению с соединениями, выполненными с использованием проволоки диаметром в 100 мкм (рис. 2). В частности, ЭДС спектры сварных соединений, полученных с использованием проволоки диаметром в 200 мкм, были более схожими с ЭДС спектрами самих проволок, что указывает на более точное соответствие структурно-фазового состава сварного соединения и проволоки. Это может быть связано с тем, что более толстая проволока обеспечивает более равномерный прогрев материала, что в свою очередь приводит к более однородной микроструктуре сварных соединений.

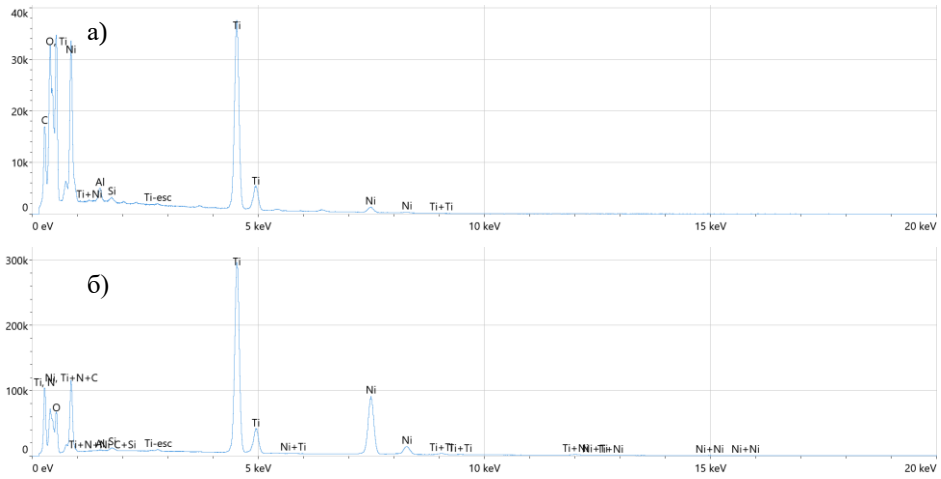


Рис. 2. ЭДС спектр места стыка между сварным швом и проволокой диаметром 100 (а) и 200 (б) мкм

Отсутствие трещин в сварных соединениях также свидетельствует о высоком качестве сварки проволок на основе никелида титана диаметром в 200 мкм, что указывает на более высокие механические свойства. Это связано с лучшим соответствием структурно-фазового состава при использовании проволоки диаметром в 200 мкм. Таким образом, использование проволоки большего диаметра может быть более предпочтительным в производстве медицинских материалов и имплантатов на основе никелида титана, где качество сварных соединений является важным фактором.

Заключение. Исследование проволок на основе никелида титана диаметром 100 и 200 мкм показало, что качество сварного соединения зависит от диаметра проволоки. Использование проволоки диаметром в 200 мкм обеспечивает более высокое качество сварного соединения, чем проволока диаметром в 100 мкм. Отсутствие трещин в сварных соединениях говорит о высоком качестве сварки проволок на основе никелида титана диаметром в 200 мкм. Результаты исследования могут быть полезны для оптимизации производства медицинских материалов и имплантатов на основе никелида титана, использующих контактную точечную сварку для их соединения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России проект №FSWH-2020-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов А.С. Контактная сварка. – М. : Изд-во ТГУ, 2011 – 216 с.
2. Шляпин С.Д., Гусев Д.Е., Сенкевич К.С., Мамаев В.С. Структура и свойства сварных соединений сплавов на основе никелида титана TiNi // Технология легких сплавов. – 2008. – №. 3. – С. 65-73.
3. Гюнтер В.Э. [и др.]. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 т. / Под ред. В.Э. Гюнтера. – Т. : Изд-во МИЦ, 2011. – Т.1. – 534 с.

УДК 621.384.633:539.125.52

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПУЧКА НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ УСКОРИТЕЛЯ Р-7М

М.В. Гладких, Н.В. Смольников, А.Е. Овсенёв
Научный руководитель: к.ф.-м.н., А.Г. Наймушин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mvg23@tpu.ru

INVESTIGATION OF THE ANGULAR CHARACTERISTICS OF THE NEUTRON BEAM OF THE R-7M ACCELERATOR

M.V. Gladkikh, N.V. Smolnikov, A.E. Ovsenev
Scientific Supervisor: Ph.D., A.G. Naimushin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mvg23@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we performed the results of studies of the characteristics of the neutron beam of the R-7M accelerator. Neutron radiation spectra were obtained at various energies of the deuteron beam, and the average and most probable neutron energies were found. The angular distributions of the neutron radiation flux are found.*

Введение. Нейтрон-захватная терапия (НЗТ) – один из методов радиационной терапии для селективного лечения злокачественных новообразований головного мозга, шеи, легких и т.д. В основе метода лежит ядерная реакция радиационного захвата нейтрона сильнопоглощающими изотопами (B^{10}, Gd^{157}) [1, 2].

На сегодняшний момент в качестве источников нейтронного излучения для различных целей, в том числе в целях НЗТ, возможно использование ядерных реакторов, ускорителей, Cf^{252}. Среди упомянутых, наиболее функциональным в качестве источника нейтронов является использование ускорителя благодаря возможности реализации установок с заданными свойствами на базе экспериментальных устройств ускорителя, а также уменьшению дозовых нагрузок на здоровой ткани от гамма-излучения при проведении терапии.

В ТПУ в качестве установки по осуществлению НЗТ используется циклотрон Р-7М. Главными преимуществами циклотрона Р-7М является возможность ускорения ионов в широком диапазоне масс от протонов с массой 1 до аргона с массой 40 а.е.м. до любой энергии в диапазоне от 0,9 до 6 МэВ/нуклон для легких ионов и 0,65-1,37 МэВ/нуклон для тяжелых ионов. Для дейтронов, на данном ускорителе, максимальный ток пучка достигает 50 мкА, а диапазон энергий пучка от 9 до 14 МэВ [3]. Циклотрон служит источником ускоренных дейтронов для инициирования реакции:

$$^{2}_{1}\mathrm{D} + ^{9}_{4}\mathrm{Be} = ^{10}_{5}\mathrm{B} + ^{1}_{0}\mathrm{n}\,.$$

Однако, на сегодняшний момент отсутствует модель источника нейтронов и экспериментального канала для данного ускорителя. Создание полноценной модели позволило бы существенно упростить работы, связанные с определением дозовых нагрузок на пациента. Но, прежде чем создавать полноценную

модель экспериментального канала, следует определить параметры источника нейтронов, а именно спектр нейтронов и угловые распределения.

Экспериментальная часть. Для определения параметров источника нейтронов сформирована модель бериллиевой мишени. Формирование модели проведено в программе PHITS (*Particle and heavy ion transport code system*), которая осуществляет моделирование переноса излучения методом Монте-Карло [4]. На рисунке 1 представлена модель, разработанная в PHITS.

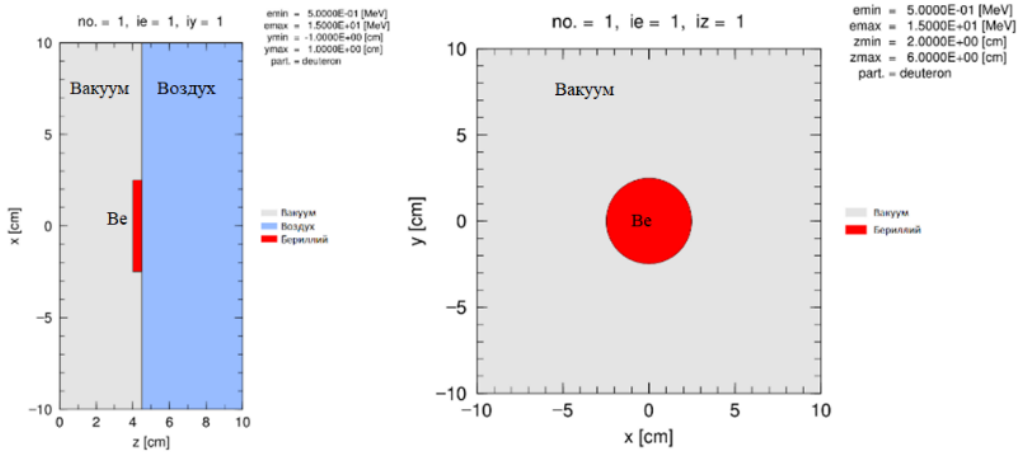


Рис. 1. Расчетная модель в PHITS

Мишень представляет собой диск диаметром 5 см и толщиной 5 мм, расположенный в точке z=4 см и перпендикулярный оси Z. Пучок ионов представляет собой цилиндр диаметром 2 см, расположенный в точке z=-5, а направление ионного пучка – направление вдоль оси Z перпендикулярно мишени. Регистрационная область находиться на расстоянии 100 см от мишени.

На рисунке 2 представлена основная модель для определения угловых характеристик нейтронов на расстоянии 10 см от мишени. Смоделировано 20 секторов по 8 градусов в диапазоне от -76 до 76 градусов относительно нормали к поверхности мишени.

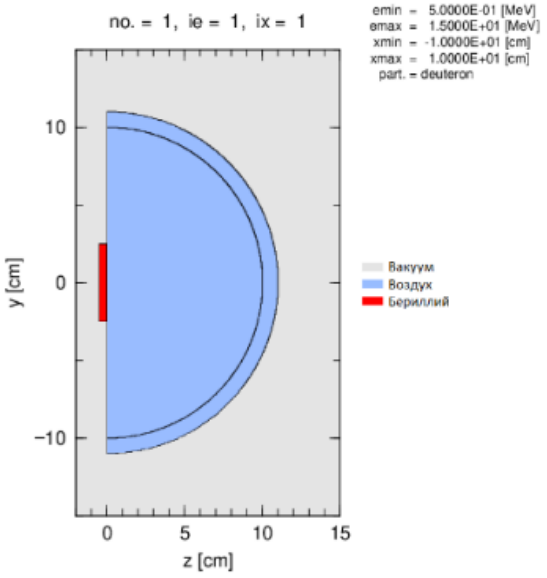
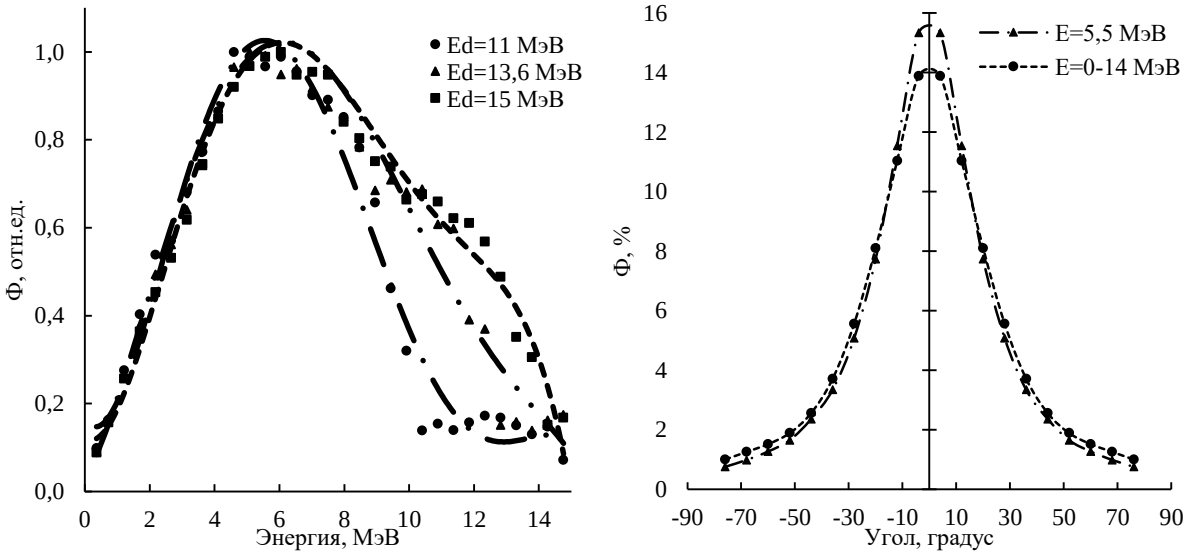


Рис. 2. Модель в программме PHITS с зоной регистрации угловых распределений

Результаты. В результате получены спектры потока нейтронов на расстоянии 1 м от источника в зависимости от энергии пучка дейтронов. Потоки нейтронов нормированы на максимальное значение. Также получены угловые распределения потока нейтронов на расстоянии 10 см от источника для энергии дейтронов 13,6 МэВ. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.



а) *б)*

Рис. 3. Расчетные характеристики потока нейтронов: а – спектры потока нейтронов при различных энергиях пучка дейтронов; б - угловое распределение нейтронов

Заключение. Установлено, что с увеличением энергии дейтронов наиболее вероятная энергия нейтронов увеличивается с 4,98 МэВ до 6,06 МэВ, а средняя энергия увеличивается с 4,33 МэВ до 5,10 МэВ. Имеет место анизотропия рассеяния нейтронов всех энергий, однако анизотропия усиливается до наиболее вероятной энергии, а после уменьшается. При этом 66,02% излучения во всем диапазоне энергий и 69,2% излучения с энергией 5,5 МэВ распространяется в секторе ±20 градусов. Можно отметить, что угловые распределения соответствуют нормальному распределению Гаусса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Купленников Э.Л., Довбня А.Н., Телегин Ю.Н., Цымбал В.А., Кандыбей С.С. Пучки нейтронов для терапии. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2011. – 31 с.
2. Locher G.L. Biological effects and the therapeutic possibilities of neutrons // Am. J. Roentgenol. – 1936. – V. 36. – C. 1-13.
3. НИИ ядерной физики при ТПУ. [Электронный ресурс] – http://portal.tpu.ru/departments/laboratory/lprv/history (дата обращения: 25.04.2018).
4. Sato T. et al. Recent improvements of particle and heavy ion transport code system: PHITS // EPJ Web of Conferences. – 2017. – V. 153. – P. 06008.

УДК 544.034

МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В α-Ti

Н.Д. Горев[1], А.В. Бакулин[2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: nkgorev@gmail.com

DIFFUSION MECHANISMS OF SUBSTITUTIONAL IMPURITIES IN α-Ti

N.D. Gorev[1], A.V. Bakulin[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova[1,2]

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

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055

E-mail: nkgorev@gmail.com

Abstract. *The formation energies of interstitial and substitutial defects of Fe, Co and Ga in the α-Ti phase are calculated. Estimated values of impurity atomic concentration allow us to conclude that Fe and Co can diffuse within interstitial mechanism, whereas Ga jumps occur via Ti-vacancies. Migration energies for all impurities are discussed.*

Введение. Знание коэффициента диффузии и его анизотропии важно как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. Например, медленная диффузия в материалах благоприятна для создания на их основе так называемых диффузионных барьеров, препятствующих распространению нежелательных элементов. В случае высокотемпературных конструкционных материалов медленная диффузия кислорода способствует хорошей коррозионной стойкости. С научной точки зрения важно понимать микроскопические механизмы диффузии разных примесей в наиболее перспективных материалах.

Несмотря на то, что изучение диффузии и самодиффузии в металлах и сплавах экспериментальными методами проводится на протяжении многих десятилетий, некоторые вопросы даже в случае металлов остаются до конца не ясными. Например, в случае α-Ti примеси по скорости диффузии можно разделить на два типа: нормальные и быстрые. К нормальным примесям относятся элементы, такие как Al, Zr, Hf, Au, Ga, In и др., и их коэффициент диффузии сравним с коэффициентом самодиффузии; быстрыми примесями считаются Fe, Co, Ni, C, O, N, поскольку они диффундируют на семь–восемь порядков быстрее, чем титан (см. [1, 2] и ссылки в них). На основе экспериментальных данных было сделано предположение, что нормальные примеси занимают в основном позиции замещения и диффундируют по вакансионному механизму, тогда как быстрые примеси занимают междоузлия, а диффузия происходит по междоузельному механизму. Однако прямых экспериментальных доказательств этого не было получено. В этой связи целью настоящей работы является изучение методами из первых принципов механизмов диффузии примесей Fe, Co и Ga в α-Ti.

Экспериментальная часть. Расчеты проводились методом проекционных волн [3] в плоско-волновом базисе с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала [4]. Структура α-Ti представляет собой гексагональную плотноупакованную решетку (пространственная группа № 194, $P6_3/mmc$). Атомы титана занимают 2*c* позиции Вайкоффа. Для моделирования миграции примесей использовалась суперячейка 4×4×3, содержащая 96 атомов. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по Г-центрированной сетке *k*-точек 2×2×2. Использовалась полная оптимизационная схема, включающая релаксацию не только атомных позиций, но и формы и размера суперячейки. Критерий сходимости по силам составлял 10^{-3} эВ/Å. Энергия образования дефекта замещения или внедрения оценивалась по следующей формуле:

$$E^{\mathrm{f}} = E(\mathrm{TiX}) - \frac{95+n}{96}E(\mathrm{Ti}) - E(\mathrm{X}), \qquad (1)$$

где E(TiX) и E(Ti) – полные энергии суперячейки титана с примесью и без нее, E(X) – энергия примеси в основном состоянии в расчете на атом, n – параметр, равный 0 или 1 в случае примеси замещения или внедрения, соответственно.

Результаты. Атомная структура α-Ti с рассмотренными позициями внедрения показана на рис. 1а. Кроме обычных октаэдрических (o) и тетраэдрических (t) позиций были рассмотрены также две гексаэдрические позиции (h_o, h_t) и два кроудиона (c, c_b). Расчеты показали, что кроудион, расположенный в базальной плоскости (c_b), является нестабильным, и примесный атом смещается из этой позиции при структурной релаксации, а позиции h_t и h_o являются динамически нестабильными (имеются мнимые фононные частоты). Таким образом, в качестве позиций внедрения в α-Ti для примесей Fe, Co и Ga можно рассматривать только o, t и c. Эти позиции показаны на рис. 1а шариками среднего размера. Энергии образования дефекта внедрения в этих позициях, а также замещения приведены на рис. 1б. Видно, что замещение титана любым из рассмотренных элементов является предпочтительным по сравнению с внедрением в междоузлие. Это подтверждает тот факт, что рассматриваемые элементы являются примесями замещения. Второй по предпочтительности позицией для всех рассмотренных элементов является кроудион.

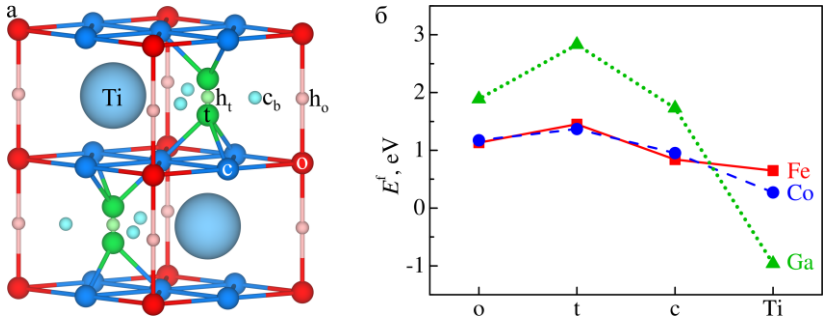


Рис. 1. Позиции внедрения (а) и энергии образования дефекта внедрения и замещения (б) в α-Ti

Поскольку концентрация дефекта зависит от энергии его образования и изменяется с температурой по закону Аррениуса, то можно оценить долю примесных атомов, расположенных в междоузлиях. Согласно проведенным расчетам доля атомов железа в междоузлиях достигает 19–30% в интервале температур 873–1133 К (рис. 2). Концентрация атомов кобальта в междоузлиях при этих же температурах на два–три порядка ниже и составляет 0,03–0,29%. В случае галлия доля атомов в

междоузлиях составляет лишь 10^{-15}–10^{-12} от всех примесных атомов. Такое распределение примесей по позициям уже может служить косвенным указанием на то, что атомы Fe и Co могут диффундировать в α-Ti в рамках междоузельного механизма, тогда Ga – только вакансионного.

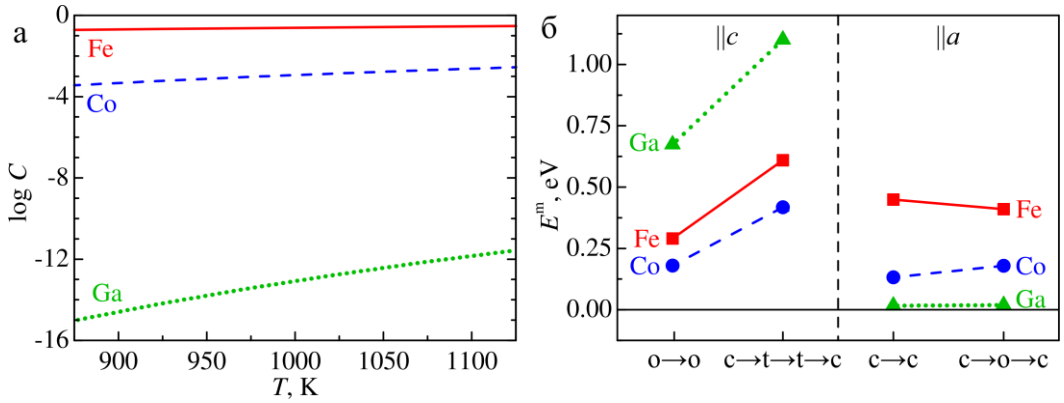


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации примесных атомов в междоузлиях (а), а также энергии миграции примесных атомов между позициями внедрения (б)

Чтобы окончательно закрыть вопрос, связанный с аномальной скоростью диффузии Fe и Co в α-Ti, необходимо оценить коэффициенты диффузии этих элементов, а также Ga в рамках междоузельного и вакансионного механизмов. На рис. 2б приведены рассчитанные барьеры миграции примесных атомов между отмеченными выше позициями внедрения для первого механизма. Видно, что миграционный барьер для диффузии Fe и Co вдоль оси *c* требует на 0,4–0,7 эВ меньше энергии, чем Ga. В случае диффузии в перпендикулярном направлении (вдоль оси *a*), напротив, миграция атома Ga происходит практически безбарьерно. Принимая во внимание крайне низкое содержание галлия в междоузлиях, последнее не является свидетельством его быстрой диффузии в рамках междоузельного механизма. Миграционная энергия в рамках вакансионного механизма в настоящее время рассчитываются.

Заключение. Рассчитанные энергии образования дефектов замещения и внедрения Fe, Co и Ga в α-Ti, а также их энергии миграции в рамках междоузельного механизма косвенно указывают на возможность реализации данного механизма диффузии только в случае Fe и Co. Несмотря на низкий барьер миграции Ga вдоль оси *a*, вклад данного механизма в его общую диффузивность пренебрежимо мал вследствие очень низкой концентрации атомов галлия в междоузлиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishin Y., Herzig Chr. Diffusion in the Ti–Al system // Acta mater. – 2000. – V. 48. – P. 589–623.
2. Koizumi Y., Kishimoto M., Minamino Y., Nakajima H. Oxygen diffusion in Ti_3Al single crystals // Philos. Mag. – 2008. – V. 88, № 24. – P. 2991–3010.
3. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59, № 3. – P. 1758–1775.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, № 18. – P. 3865–3868.

УДК 533.6.011.55, 533.6.071.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВДОЛЬ СТЕНКИ ПЛОСКОГО КАНАЛА ПРИ ДВИЖЕНИИ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ГАЗА

А.С. Груздев, С.А. Тыртышный
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.В. Фарапонов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: afl-975@yandex.ru

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE PRESSURE DISTRIBUTION ALONG THE WALL OF A FLAT CHANNEL DURING THE MOTION OF A SUPERSONIC GAS FLOW

A.S. Gruzdev, S.A. Tyrtyshnyy
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. V.V. Faraponov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: afl-975@yandex.ru

Abstract. *In the present work describes the study of pressure distribution along the wall of a flat channel with a sudden expansion. A supersonic flow is considered, which is formed inside the channel when flowing around a model with a flat channel with Mach numbers M = 5 and M = 6. For experimental studies, a short-term aerodynamic setup is used. The results of measuring the pressure along the channel wall with M = 5 and 6 flows around the model under study are presented. It is established that the nonmonotonic character of the change in pressure along the wall is due to the presence of shock waves that accompany the supersonic gas flow in the channel.*

Введение. Изучение сверхзвуковых течений газа в каналах представляет интерес ввиду особенностей, возникающих при взаимодействии ударных волн с турбулентным пограничным слоем [1]. Результаты исследования процессов торможения потоков в плоских каналах могут быть использованы при рассмотрении задач, касающихся класса воздушно-реактивных двигателей для высокоскоростных летательных аппаратов. В сверхзвуковых диффузорах, воздуховодах, камерах сгорания и проточных трактах внутренние течения газа могут достигать трансзвуковых и сверхзвуковых скоростей.

Одновременное существование зон дозвуковой и сверхзвуковой скорости, а также большие градиенты давления делают структуру потока достаточно сложной. Подробное описание и понимание механизма торможения сверхзвукового потока газа позволит управлять данным процессом – учитывать сопутствующие явления и их воздействия на стенки каналов, с достаточной точностью предсказывать структуру потока, его свойства и характер.

Экспериментальная часть. Экспериментальная часть работы проводилась с использованием импульсной аэродинамической установки Томского государственного университета [2]. Время работы аэродинамической установки составляет 2,5-3 с. Режим квазистационарного обтекания модели составляет ~1,5-2 с. Получение потоков с числами Маха M=2÷4 возможно без использования нагревателя, потоки с числами Маха M=2÷7 с использованием нагревателя.

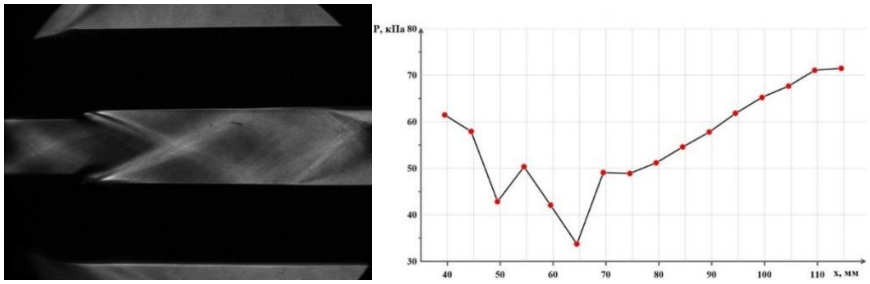
Ранее, были проведены исследования распределения давления вдоль стенки для тела с осесимметричным каналом, но при реализации эксперимента было невозможно одновременно регистрировать параметры и визуализировать [3]. Было принято решение провести эксперименты на модели с плоским каналом.

Модель состоит из двух стальных жестко закрепленных параллельно друг другу пластин так, что между ними формируется плоский канал. Ширина плоской модели ПВРД составляет 150 мм, высота уступов сверху и снизу составляет 2 мм, что делает канал симметричным. В сечении плоский канал выбранного тела имеет ту же форму, что и осесимметричный канал [3]. В модели предусмотрены 16 точек для измерения давления. В одном эксперименте возможно измерение в 8 точках, а при проведении двух экспериментов измеряются давления в 16 точках, аналогично осесимметричному телу [3]. На рисунке 1 приведена нижняя половина тела, где показаны точки регистрации давлений.



Рис. 1. Нижняя половина тела с точками регистрации давлений

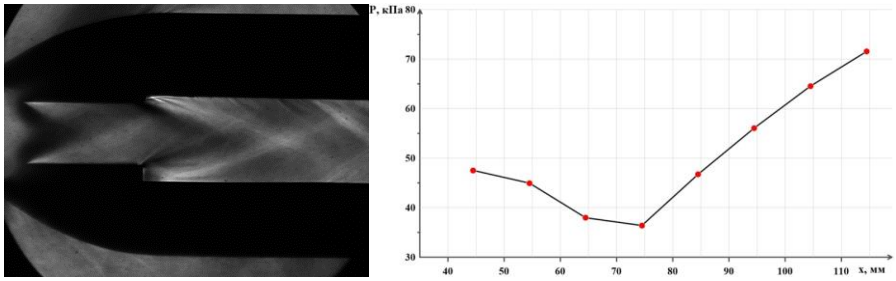
Результаты. Эксперименты модели с плоским каналом проводились при числах Маха M=5 и M=6. Для каждого числа Маха проводилось по 5 экспериментов. Среднеквадратичное отклонение для всех 16 точек не превысило 3%. На рисунках 2 и 3 показаны усредненные графики распределения статического давления вдоль стенки в 16 точках для M=5 и M=6 соответственно.



а) б)

Рис. 2. Фрагмент установившегося течения газа в канале(а) и усредненные давления газа при M=5(б)

Хорошо видно, что на рисунке 2 минимальное значение давления (при x=65 мм) совпадает с местом взаимодействия падающего скачка уплотнения с пограничным слоем. Последние 5 точек не видны на снимке, так как диаметр окон рабочей части для визуализации равен 100 мм.

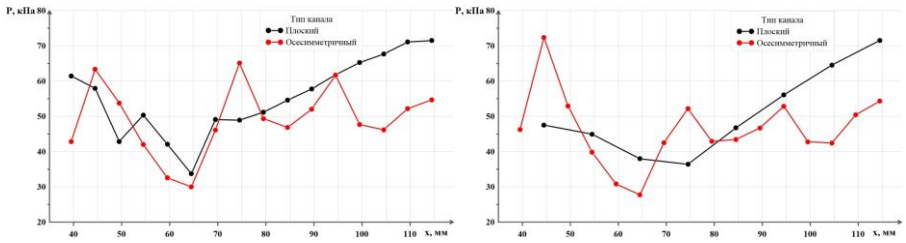


а) б)

Рис. 3. Фрагмент установившегося течения газа в канале(а) и усредненные давления газа при M=6(б)

На рисунке 3 видно, что точка взаимодействия падающего скачка уплотнения с пограничным слоем смещается вниз по потоку (до x=75 мм), что соответствует минимальному значению измеряемых давлений.

Заключение. На рисунке 4а и 4б представлены сравнительные графики полученных распределений давления для моделей с осесимметричным и плоским каналами.



а) б)

Рис. 4. Распределение давлений для двух типов каналов при M=5(а) и M=6(б)

Графики показывают достаточно хорошее совпадение минимальных значений давления для обоих видов каналов, что объясняется одинаковой структурой сверхзвукового течения воздуха в них и совпадением места взаимодействия падающего скачка уплотнения с пограничным слоем. Дальнейший вид графиков не совпадает. Для плоского канала характерно увеличение давления. В осесимметричном канале чередование максимумов с минимальными значениями объясняется наличием зон рециркуляции потока в пристеночной области [3]. Для модели с каналом плоской формы зона рециркуляции просматривается только за входным уступом. Остальные зоны рециркуляции отсутствуют, что объясняется возможность потока распространяться в стороны от основной оси. У потока нет стенок, как в осесимметричном случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурылева Н.В. и др. Исследование особенностей течений в каналах при взаимодействии возмущений с псевдоскачком // Ученые записки ЦАГИ. – 2012. – Т. 43. – №. 6. С.40-54.
2. Звегинцев В.И. Газодинамические установки кратковременного действия. Часть I. Установки для научных исследований. – Новосибирск: Параллель, 2014. – 551с.
3. Скибина Н.П. и др.. Экспериментально-теоретическое исследование распределения давления вдоль стенки при движении сверхзвукового потока газа в осесимметричном канале с внезапным расширением // Теплофизика и аэромеханика. – 2022. – Т. 29., № 1. – С. 1–5.

УДК 539.19

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ТИПА XY_4 (T_d)

Ц. Гун

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 2795917045@qq.com

VIBRATIONAL WAVE FUNCTIONS AND TETRAHEDRAL SPLITTINGS IN XY_4 – TYPE MOLECULES OF T_d-SYMERY

J. Gong

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

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

E-mail: 2795917045@qq.com

Abstract. *The work is devoted to the tetrahedral splittings determination for the XY_4-type molecule of the T_d symmetry. Symmetrized basis was constrained in accordance with irreducible representations of T_d group and for the states with polyad number V=4. Perturbation operators responding for the tetrahedral structure of vibrational levels were considered and treated by perturbation theory.*

Введение. Развитие инфракрасной спектроскопии в последние годы позволило полностью разрешить сложную вращательную структуру многих колебательных полос молекул метана, силана, германа. Как известно, процесс анализа колебательно-вращательных спектров тетраэдрических молекул XY_4, в большинстве случаев очень сложен, так как:

(1) Использование метода комбинационных разностей не возможно. Поэтому предсказание центров колебательных полос является важной задачей;

(2) Продвигаясь в область больших значений энергий оказывается важным знание колебательных уровней других симметрий, т.к. возрастающая плотность состояний приводит к более сложной картине резонансов, которую небходимо моделировать. Перечисленные причины обосновывают актуальность поставленной задачи.

В случае определения колебательного энергетического спектра возможно использование различных моделей. Например модель осцилляторов Морзе или модель эффективного колебательного гамильтониана. Последняя предполагает использование в качестве нулевого приближения модель гармонического осциллятора. В случае тетраэдрических молекул это одномерный, дважды- и трижды-вырожденные осцилляторы. Использование теории возмущений, в проекционной формулировке, позволяет построить эффективный колебательный гамильтониан для подмножеств резонирующих состояний, называемых полиадами. Следует отметить, что для характеристики полиад используется, так называемое, полиадное число $V = v_1 + \frac{1}{2}v_2 + v_3 + \frac{1}{2}v_4$, Которое составлено, исходя из соотношения

$\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2 \approx 2\omega_4$ между фундаментальными частотами четырех осцилляторов: $\omega_1 = 3036.2 cm^{-1}$; $\omega_2 = 1570.4 cm^{-1}; \omega_3 = 3157.1 cm^{-1}; \omega_4 = 1345.3 cm^{-1}$.

Целью данной работы является рассчет тетраэдрических расщеплений и Ферми-резонансных взаимодействий для колебательных состояний симметрий A_1, A_2, E, F_1 и максимального значения полиадного числа V=4. Колебательные центры полос симметрии F_2 были рассчитаны в работе 1.

Экспериментальная часть. Реализация поставленной цели включает решение нескольких задач:

1. Определить симметризованные колебательные волновые функции для молекулы типа сферического волчка симметрии T_d;

2. Установить вид симметризованных операторов тетраэдрических расщеплений и резонансов Ферми;

3. Рассчитать элементы матрицы от оператора Гамильтона / вклады в колебательные энергии.

Известно, что волновые функции симметризованные на группе T_d могут быть получены, для трижды-вырожденного осциллятора с помощью матрицы редукции [1].

Конечные функции могут быть получены как симметризованные произведения, полученных таким образом, функций как тензорные произведения:

$$\psi_\beta^{N\Gamma} = {}^{(\nu_1)}\psi^{A_1} \otimes^{(\nu_2)} \psi^{\Gamma_2} \otimes^{(\nu_3)} \psi^{\Gamma_3} \otimes^{(\nu_4)} \psi^{\Gamma_4}$$

Раскрывая тензорное произведение с использованием 3-гамма символов получим:

$${}^{(\nu_2)}\psi^{\Gamma_2} \otimes [{}^{(\nu_3)}\psi^{\Gamma_3} \otimes^{(\nu_4)} \psi^{\Gamma_4}]^{n_{34}\Gamma_{34}}_{\sigma_{34}} = \sum_{\sigma_2\sigma_{34}} F^{\Gamma_2\sigma_2\Gamma_{34}\sigma_{34}\ (\nu_2)}_{n\Gamma\beta}\psi^{\Gamma_2(\nu_3\nu_4)}_{\sigma_2}\psi^{n_{34}\Gamma_{34}}_{\sigma_{34}}$$

где $[{}^{(\nu_3)}\psi^{\Gamma_3} \otimes^{(\nu_4)} \psi^{\Gamma_4}]^{n_{34}\Gamma_{34}}_{\sigma_{34}} = \sum_{\sigma_3\sigma_4} F^{\Gamma_3\sigma_3\Gamma_4\sigma_4\ (\nu_3)}_{n_{34}\Gamma_{34}\sigma_{34}}\psi^{\Gamma_3(\nu_4)}_{\sigma_3}\psi^{\Gamma_4}_{\sigma_4}$.

Свойства 3-гамма символов для группы T_d хорошо известны. Их можно найти, например, в [2].

Таким образом, на основе использования следствий колебательно-вращательной теории 3, теории групп и тензорного анализа были получены аналитические выражения для колебательных волновых функций, операторов и матричных элементов тетраэдрических расщеплений. Для этого соответствующая программа была написана в аналитической среде *MAPLE*.

Для иллюстрации приведены симметризованные волновые функции |1>и |2> для подуровней состояния $\nu_1+\nu_3+2\nu_4$ (F_1).

$$|1> = -\frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=0>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=-2> - \frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=0>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=2> \quad (1)$$

$$|2> = \frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=-1>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=-1> + \frac{1}{\sqrt{2}}|\nu_1=1>|\nu_2=0,l_2=0>|\nu_3=1,l_3=1,m_3=1>|\nu_4=2,l_4=2,m_4=1> \quad (2)$$

Операторы, происхождение которых обусловлено фактом «связанности» осцилляторов (за это отвечает функция потенциальной энергии), должны учитывать ангармонизм, тетраэдрические

расщепления и резонансные взаимодействия. Следуя работе [4] можно определить симметризованные операторы. Для примера, приведем два из них $(\lambda = 3,4)$:

$$T_{2\lambda} \cdot \frac{1}{2\sqrt{3}}[q_e q_f (q_{\lambda x}^2 - q_{\lambda y}^2) + (q_e^2 - q_f^2)(q_{\lambda x}^2 + q_{\lambda y}^2 - 2q_{\lambda z}^2)] \quad (3)$$

$$T_{\lambda\lambda} \cdot (q_{\lambda x}^4 + q_{\lambda y}^4 + q_{\lambda z}^4 - 3q_{\lambda x}^2 q_{\lambda y}^2 - 3q_{\lambda x}^2 q_{\lambda z}^2 - 3q_{\lambda y}^2 q_{\lambda z}^2) \quad (4)$$

Далее, расчитаны матричные элементы гамильтониана тетраэдрических расщеплений на симметризованных волновых функциях. К примеру в Таблице 1 приведена матрица для состояния v_1+v_3+2v_4 (F_1), состоящая из двух подуровней.

Таблица 1

Тетраэдрическое расщепление для состояния v_1+v_3+2v_4 (F_1)

	| 1 >	| 2 >
< 1 |	$2G_{33} + 6G_{44} + 12T_{44} - \frac{8}{3}S_{34} - 4T_{34}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}S_{34} + 2\sqrt{2}T_{34} - \sqrt{2}G_{34}$
< 2 |		$2G_{33} + 6G_{44} - 8T_{44} - \frac{2}{3}S_{34} + 4T_{34} + G_{34}$

где S, T и G-параметры тетраэдрических ращеплений, которые возможно определить из решения обратной задачи или использовать расчитанные *ab initio* значения [5].

Результаты. Определены симметризованные колебательные волновые функции для состояний A_1, A_2, E, F_1 симметрий и выполнен расчет тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий на основе теории возмущений. Полученные аналитические выражения параметризованы и могут применяться для любой молекулы типа XY_4.

Заключение.Проведенная работа позволит предсказать колебательный спектр молекулы XY_4, что в дальнейшем позволит получать достаточно полные сведения о молекулах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Baeuereckeret S., Niederer H.M., and Quack M. Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}CH_4$ and $^{13}CH_4$): Partial vibrational assignment extended towards 12 000 cm^{-1} // J. Phys. Chem. – 2014. V. 141. – P. 044316.
2. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. –Ленинград.: Издательство «Наука», 1975. – 493с.
3. Nielsen H.H. The vibration–rotation energies of molecules // Rev. Modern Phys. – 1951. – Vol. 23, no. 2 – P. 1-47.
4. Hecht K. The vibration-rotation energies of tetrahedral XY_4 molecule // Jour. of Molec. Spectroscopy. – 1960. – V. 5. – P. 355-389.
5. Lee T.J., Martin J.M.L., Taylor P.R. An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for CH_4 and isotopomers // J. Chem. Phys. – 1995. – Vol. 102(1). – P. 254-261.

УДК 624.19.035.2

НАВОДОРОЖИВАНИЕ КОНТАКТНО-СТЫКОВЫХ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ЗАЩИТНЫМ ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ

К.С. Гусев, Н. Курдюмов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ksg11@tpu.ru

HYDROGENATION BEHAVIOR OF CR-COATED RESISTANCE UPSET WELDS OF E110 ZIRCONIUM ALLOY

K.S. Gusev, N. Kurdyumov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. E.B. Kashkarov

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

E-mail: ksg11@tpu.ru

Abstract. *The hydrogenation behavior of Cr-coated resistance upset welds (RUW) of E110 zirconium alloy was investigated at 360, 450 and 900 °C and a hydrogen pressure of 2 bar. The deposition of Cr coating via magnetron sputtering can decrease the hydrogen absorption rate of the RUW. The Cr-coating can limit the formation of radially oriented hydrides and hardening of RUW specimens at 360 and 450 °C. No significant difference in the hydrogen absorption rate was found at 900 °C. The deposition of Cr coating can protect resistance-upset-welded Zr alloys in a hydrogen atmosphere.*

Введение. Циркониевые сплавы являются основными материалами для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) благодаря их уникальным свойствам, таким как низкое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая коррозионная и радиационная стойкость, а также высокие механические свойства [1, 2]. Однако, как показала авария на АЭС Фукусима, взаимодействие циркониевых сплавов с водяным паром может привести к их быстрому окислению, выделению газообразного водорода и наводороживанию циркониевых сплавов [3]. Осаждение защитного покрытия на циркониевые сплавы предлагается в качестве возможного способа увеличения их стойкости и операционного времени для принятия решений в случае аварийной работы реактора. Среди многих материалов хром может быть выбран в качестве наиболее подходящего защитного покрытия из-за образования защитного оксидного слоя Cr_2O_3 в условиях высокотемпературного окисления. Учитывая тот факт, что ТВЭЛы изготавливаются с применением контактно-стыковой сварки торцевых заглушек к трубке с обеих сторон, следует также рассмотреть влияние сварки и последующего нанесения покрытия на поведение циркониевых сплавов при гидрировании. Таким образом, целью данной работы является определение влияния контактно-стыковой сварки на поведение при наводороживании образцов из циркониевого сплава Э110 с защитным хромовым покрытием при нормальных условиях эксплуатации и повышенных температурах.

Экспериментальная часть. Перед нанесением покрытия поверхность образцов подвергалась травлению ионами Ar^+ в течение 20 мин для удаления поверхностных загрязнений. Процедура осаждения хромового покрытия была такой же, как и в предыдущих исследованиях [4, 5]. Для проведения наводороживания образцов при температурах 360, 450 и 900 °C использовалась автоматизированная установка Gas Reaction Controller (GRC). Давление водорода поддерживалось постоянным (2 бар). Продолжительность наводороживания для образцов с Cr-покрытием и без покрытия составляла 240, 35 и 5 мин при 360, 450 и 900 °C, соответственно. Аналитические весы (Sartorius CP124 S с точностью 10^{-4} г) использовались для измерения привеса образцов до и после испытаний. Микроструктуру поперечного сечения образцов исследовали с помощью оптической микроскопии на приборе AXIOVERT-200 MAT (Zeiss, Jena, Германия). Фазовый состав образцов анализировали в поперечном сечении с помощью рентгеновской дифракции на приборе XRD-7000S (Shimadzu, Киото, Япония). Твердость образцов исследовалась в зонах торцевой заглушки (ТЗ), сварного шва (СШ) и трубки (Т). Измерения твердости проводились на поперечных сечениях образцов с помощью прибора Nanohardness Tester 2 (CSM, Женева, Швейцария). Нагрузка и расстояние между индентациями были равны 100 мН и ~100 мкм, соответственно. В каждой зоне всех образцов было выполнено 30 индентаций.

Результаты. Кривые поглощения водорода для двух серий образцов (без покрытия и с Cr-покрытием) при различных температурах показаны на рис. 1. Для обоих типов образцов поглощение водорода увеличивалось с ростом температуры. Было показано, что поглощение водорода ниже в случае образцов с Cr-покрытием по сравнению с образцами без покрытия.

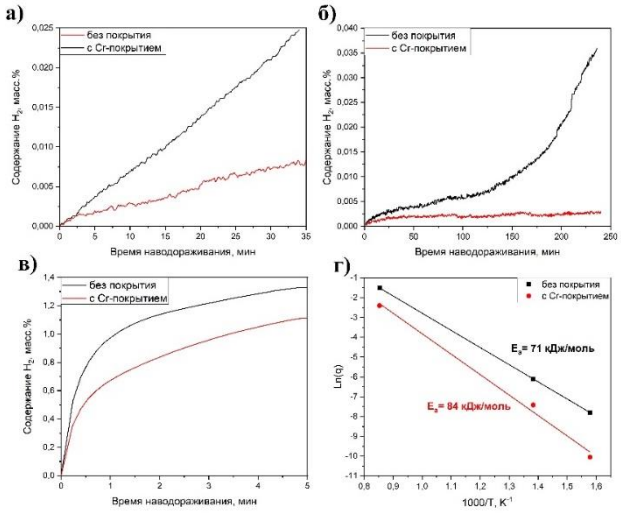


Рис. 1. Кривые поглощения водорода для образцов без покрытия и с Cr-покрытием при (а) 360, (б) 450 и (в) 900 °C; (г) графики Аррениуса для обоих образцов

Для сравнительного анализа энергии активации поглощения водорода образцами без покрытия и с Cr-покрытием были построены графики Аррениуса (рис. 1, г). Полученные значения также подтвердили барьерные свойства Cr-покрытия: энергия активации поглощения водорода была выше для образцов с Cr-покрытием (84 кДж/моль) по сравнению с образцами без покрытия (71 кДж/моль).

Фазовый состав образцов КСС представлен на рис. 2. Исходный образец был представлен только фазой α-Zr. Анализ рентгенограмм показывает образование гидридной фазы δ-$ZrH_{1.66}$ в образцах без покрытия, подвергнутых гидрированию при всех температурах. Интенсивность рефлексов δ-фазы

увеличивалась с температурой, что указывало на более высокое содержание гидридной фазы и коррелировало с измеренными концентрациями водорода в образцах. Для образцов с Cr-покрытием образование двух типов гидридов (δ-$ZrH_{1.66}$ и γ-ZrH) наблюдалось только после гидрирования при 900 °C. По данным оптической микроскопии у непокрытых образцов после наводораживания при температурах 360 и 450 ºС наблюдается «гидридный обод», в то время как у образцах с хромовым покрытием «гидридный обод» обнаружен не был.

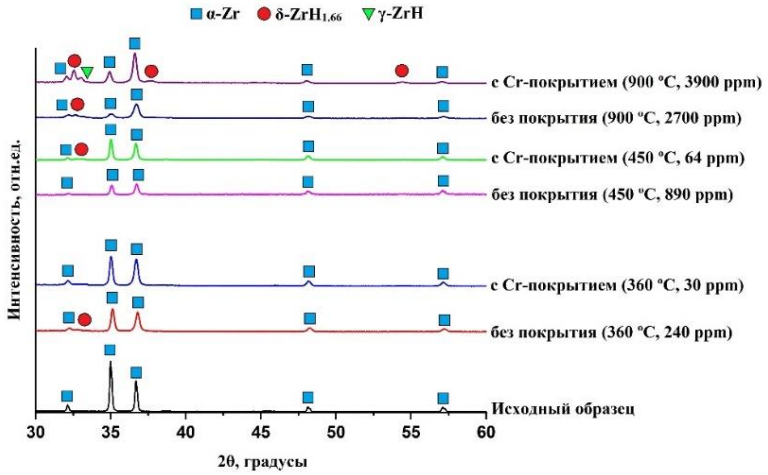


Рис. 2. Фазовый состав образцов до и после наводороживания

Заключение. Вследствие высокой скорости поглощения водорода образцами без покрытия, на их поверхности образуется «гидридный обод» при температурах 360 и 450 °C. Хромовое покрытие снижает скорость поглощения водорода на один порядок величины и предотвращает образование «гидридного обода» в течение рассматриваемого времени. Влияние Cr-покрытия на скорость поглощения водорода заметно снижается при температуре 900 °C. У непокрытых образцов было выявлено наличие гидридной фазы δ-$ZrH_{1.66}$, которая создаёт концентрации напряжений внутри кристаллической решётки, что приводит к негативному воздействию на механические свойства образцов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект 19-79-10116.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Charit I., Murty K.L. Creep behavior of niobium-modified zirconium alloys // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 374. – P. 354–363.

2 Allen T.R., Konings R.J.M., Motta A.T. Corrosion of zirconium alloys // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – V. 5. – P. 49–68.

3 Zinkle S.J., Terrani K.A., Gehin J.C., Ott L.J., Snead L.L. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 448. – P. 374–379.

4 Sidelev D., Ruchkin, S., Kashkarov E. High-Temperature Oxidation of Cr-Coated Resistance Upset Welds Made from E110 Alloy // Coatings. – 2021. – V. 11. – P. 577.

5 Sidelev D.V., Poltronieri C., Bestetti M., Krinitcyn M.G., Grudinin V.A., Kashkarov E.B. A comparative study on high-temperature air oxidation of Cr-coated E110 zirconium alloy deposited by magnetron sputtering and electroplating // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 433. – P. 128134.

УДК 669.017:620.18:621.789

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СТАРЕНИЯ НА РАЗВИТИЕ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В [001]-МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$

М.С. Дмитриенко, М.В. Жердева

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.Е. Тимофеева, доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: max06.2002@mail.ru

INFLUENCE OF AGING REGIME ON THE DEVELOPMENT OF THERMOELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATIONS IN [001]-SINGLE CRYSTALS OF THE ALLOY $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$

M.S. Dmitrienko, M.V. Zherdeva

Scientific Supervisor: PhD. E.E. Timofeeva, Assoc. prof., Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov

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

E-mail: max06.2002@mail.ru

Abstract. *The effect of the cooling method (slow cooling or quenching) after aging at 773 K, 1 h on the thermoelastic martensitic transformations during stress-free and stress-assisted cooling/heating in single crystals is $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$ (at. %) was studied.*

Введение. Сплавы Гейслера являются одними из самых перспективных материалов в исследовании эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ), основанных на термоупругих мартенситных превращениях (МП) [1]. Одним из широко исследованных сплавов Гейслера является NiFeGaCo. Существуют многочисленные работы, например [1, 2], в которых тщательно исследованы ЭПФ и СЭ в NiFeGaCo при концентрации кобальта C_{Co} = 0 – 6 ат. %. Однако, сплав с более высоким содержанием кобальта $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$, исследован слабо и насчитывает всего несколько работ [3, 4]. В литературе отсутствуют данные о влиянии старения на развитие термоупругих МП в монокристаллах $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния режима старения, а именно, способа охлаждения после старения при 773 К, 1 ч на ЭПФ в циклах охлаждение/нагрев под нагрузкой в монокристаллах $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$ при деформации сжатием.

Экспериментальная часть. Исследуемые монокристаллы $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$ выращены методом Бриджема. После роста монокристаллы подвергали высокотемпературному отжигу при 1448 К, 1 ч с последующей закалкой в воду для получения однофазной структуры. Следом проводили старение при 773 К, 1 ч с последующей закалкой. Одну часть образцов оставили без последующих термических обработок (далее «773-зак»), а вторую часть нагревали до 503 К в течении 10 минут и медленно охлаждали («773-МО») до комнатной температуры в течении 18 ч во избежание выделения дисперсных частиц. Образцы для исследования имели форму параллелепипедов с размерами (6 × 3 × 3) мм^3.

Результаты. При охлаждении в матрице исходной $L2_1$(B2)-фазы зарождаются и растут несколько вариантов мартенсита с различной ориентацией, формирующие самоаккомодирующую структуру. В этом случае изменение формы и размеров образца не происходит, поскольку различные варианты мартенсита компенсируют деформацию формы друг друга. Температуры МП при охлаждении/нагреве в свободном состоянии определены по температурной зависимости электросопротивления и составляют: для 773-зак M_s = 251 K, M_f = 217 K, A_s = 228 K, A_f = 282 K и для 773-МО: M_s = 143 K, M_f = 122 K, A_s = 147 K, A_f = 178 K. Монокристаллы 773-МО имеют более низкие температуры МП в сравнении с монокристаллами 773-зак. Это связано с тем, что медленное охлаждение после старения при 773 K, 1 ч приводит к изменению соотношения объемных долей аустенитных B2 и $L2_1$-фаз, вызывая увеличение степени порядка. Подобный эффект также наблюдался в сплавах NiCoMnIn [5], где обнаружена сильная зависимость упорядоченных $L2_1$ доменов от скорости охлаждения после старения. При этом нельзя исключить предвыделения наноразмерных частиц в процессе медленного охлаждения, что также способствует уменьшению температур МП.

Охлаждение под нагрузкой при температуре M_s вызывает появление ориентированного $L1_0$-мартенсита [1], в отличие от охлаждения в свободном состоянии. С этим связана деформация образца при прямом МП. Нагрев приводит к развитию обратного МП, исчезновению мартенсита и возврату первоначальных размеров образца – развитию ЭПФ. На рис. 1 представлены кривые ε(T) при развитии ЭПФ в циклах охлаждение/нагрев под нагрузкой. С ростом приложенных напряжений вид кривых изменяется: возрастает обратимая деформация, изменяется термический гистерезис и сильно возрастают интервалы МП. С ростом приложенных напряжений, обратимая деформация увеличивается, так как возрастает объемная доля ориентированного мартенсита до ε_{max} (рис. 2 а).

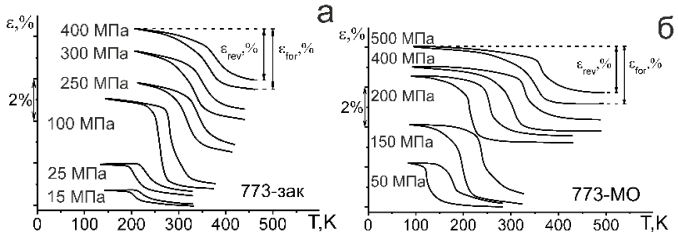


Рис. 1. Кривые ε(T) при охлаждении/нагреве под нагрузкой для монокристаллов $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$ для состояний 773-зак (а) и 773-МО (б)

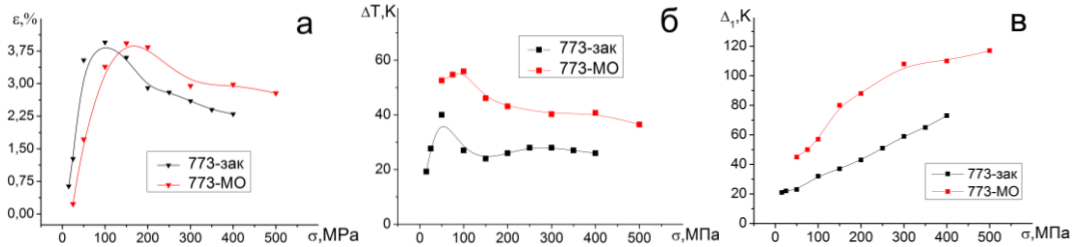


Рис. 2. Зависимость деформации (а), температурного гистерезиса (б) и температурного интервала (в) монокристалла $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$ для состояний 773-зак и 773-МО

Максимальное значение обратимой деформации не зависит от режима старения и составляет ε_{max} = 3,9 % для монокристаллов 773-зак и 773-МО. Однако, сжимающие напряжения, при которых достигается максимальное значение деформации, определяется режимом старения: для 773-зак σ = 100 МПа,

а для 773-МО σ = 150 МПа. После достижения максимума обратимая деформация монотонно уменьшается до 2,3 % для 773-зак и до 2,8 % для 773-МО с увеличением приложенных напряжений до 400-500 МПа.

Термический гистерезис постепенно увеличивается до 40 и 56 К с ростом напряжений до 50 и 100 МПа в сплавах 773-зак и 773-МО, соответственно (рис. 2 б), и далее плавно уменьшается. Снижение значений может быть связано с уменьшением объемной доли разориентированного мартенсита охлаждения. При этом величина термического гистерезиса сильно зависит от режима старения. В монокристалле 773-зак термический гистерезис в 1,3-2 раза меньше, чем в монокристаллах 773-МО во всем интервале приложенных напряжений. Это свидетельствует о том, что движение межфазной границы в монокристалле 773-МО сопровождается большим рассеянием энергии.

На рис. 2 в представлены зависимости температурного интервала прямого МП Δ_1 от приложенных напряжений. Для монокристаллов 773-зак величина Δ_1 монотонно увеличивается с ростом приложенных напряжений от 21 до 73 К. Равномерное увеличение интервала МП соответствует плавному изменению кривых ε(Т) с ростом напряжений. МП в монокристаллах 773-зак происходит в одну стадию независимо от величины напряжений Приращение деформации в цикле (а значит, и объемной доли ориентированного мартенсита) практически одинаково для каждого участка кривой ε(Т). В монокристаллах 773-МО наблюдается другая картина. Во-первых, наблюдается неравномерный рост Δ_1: резкое увеличение от 45 до 108 К при напряжении от 50 до 300 МПа и, и слабое изменение от 108 до 117 К при σ >300 МПа. На кривых ε(Т) с ростом приложенных напряжений появляются стадии: стадия резкого увеличения деформации, на которой происходит образование большой объемной доли мартенсита и стадия плавного увеличения деформации, где требуется значительное переохлаждение. По мере увеличения напряжений стадия более резкого роста деформации в кривых ЭПФ уменьшается, а стадия плавного роста деформации, напротив, возрастает.

Заключение. Показано, что способ охлаждения после старения при 773 К, 1 ч закаленных монокристаллов $Ni_{45}Fe_{18}Ga_{27}Co_{10}$ определяет параметры эффекта памяти формы: величину напряжений достижения максимальной деформации, термический гистерезис и величину температурных интервалов.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (N. 21-19-00287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверкин А.И., Крымов В.М., Гузилова Л.И., Тимашов Р.Б., Солдатов А.В., Николаев В.И. Реактивные напряжения в монокристаллах сплава Ni49Fe18Ga27Co6 с эффектом памяти формы // Письма в ЖТФ. – 2018. – Т. 44., № 5 – С. 3-9.
2. Liu J., Scheerbaum N., Hinz D., Gutfleisch O. A high-temperature coupling of martensitic and magnetic transformations and magnetic entropy change in Ni–Fe–Ga–Co alloys // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 59(10). – P. 1063-1066.
3. Timofeeva E.E., Panchenko E.Yu., Zherdeva M.V., Chumlyakov Yu.I., Karaman I., [et al] Thermal- and stress-induced martensitic transformations in [001]-oriented Ni44Fe19Ga27Co10 single crystals // Materials Letters. – 2022. – Vol. 310. – P. 131477. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131477
4. Wang D.P., Chen X., Nie Z.H., Li N., Wang Z.L., Ren Y. and Wang Y.D. Transition in superelasticity for Ni55−xCoxFe18Ga27 alloys due to strain glass transition // Europhysics Letters. – 2012. – Vol. 98., № 498. – P. 46004. doi 10.1209/0295-5075/98/46004.
5. Feng Y, Wan X, Bian X, Ai Y, Wang H. Role of Heat Treatment on Atomic Order and Ordering Domains in $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13.4}$ Ribbons // Metals. – 2021. – Vol. 11 (9). – P. 1472. doi.org/10.3390/met11091472

УДК 535.33/34

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ-ПИГМЕНТОВ ZnO, SiO_2, Zn_2SiO_4

А.Н. Дудин, В.Ю. Юрина
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. В.В. Нещименко
Амурский государственный университет,
Россия, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21, 675021
E-mail: andrew.n.dudin@gmail.com

ELECTRON IRRADIATION INFLUENCE ON ZnO, SiO_2, Zn_2SiO_4 PIGMENT-POWDERS OPTICAL PROPERTIES

A.N. Dudin, V.I. Iurina
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. V.V. Neshchimenko
Amur State University, Russia, Blagoveshchensk, Ignatievsky hw., 21, 675021
E-mail: andrew.n.dudin@gmail.com

Abstract. *Change in spectral reflectance of zinc oxide, silicon dioxide and zinc orthosilicate micropowders induced by 30 keV electrons exposure were analyzed at wavelengths between 200 to 2200 nm. It has been established that spectral reflectance in the visible region under electrons exposure is less intense for zinc orthosilicate. The effect is caused by high concentration of surface absorption centers in the amorphous silica, as well as radiation induced centers in zinc oxide (Zn_i, V_{Zn}, Oi, V_O).*

Введение. Создание радиационно-стойких материалов для терморегулирующих покрытий космических (ТРП) аппаратов является одной из важнейших задач космического материаловедения. В качестве покрытий класса «Солнечные отражатели» используются эмали, керамические покрытия, покрытия на основе полимерных пленок с напыленными металлическими слоями в качестве отражателей, анодированные поверхности, плазменнонапыленные покрытия. Наилучший теплоотвод на внешней поверхности космического аппарата обеспечивают металлизированные полимерные пленки и специальные белые краски, которые создают на основе оксидов металлов с широкой запрещенной зоной с добавлением связующих веществ, обеспечивающих механическую прочность. Перспективными материалами для таких ТРП могут стать иерархически структурированные материалы на основе ZnO и SiO_2 обладающими достаточно низкой деградацией оптических свойств при воздействии ионизирующих излучений, интерфейсом для которых будет Zn_2SiO_4 [1-5]. Однако изменение оптических свойств данного материала при воздействии радиации исследованы слабо, что и стало целью данной работы.

Экспериментальная часть. Порошки имели высокую степень чистоты: цинка ортосиликат (99 % (Ч) ТУ 6-09-01-308-85), цинка оксид (99.5% (ХЧ) ГОСТ 10262-73), кремния двуокись (99.99 % (ОСЧ 12-4) ТУ 6-09-3379-79. Рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА, CuKα) методом Дебая-Шеррера. Фазовый состав и параметры ячейки рассчитывали в программе MDIJade 5.0 XRD. Перед исследованием оптических свойств все порошки были прогреты при температуре 650 °С в течении 2 часов. Для подготовки образцов

порошки были компактированы под давлением 1 МПа, в стальные подложки высотой 4 мм и диаметром 17 мм. Регистрацию спектров диффузного отражения в области 200-2200 нм в вакууме на месте облучения (in situ) и облучение образцов осуществляли в установке-имитаторе условий космического пространства «Спектр» [6]. Облучение осуществляли электронами с энергией частиц 30 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$, плотностью потока $1 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Па.

Результаты. Рентгенофазовый анализ показал (рис. 1(а)), что исследуемые порошки диоксида кремния имеют аморфную структуру, оксид цинка обладает структурной вюрцита *P6$_3$mc*, ортосиликат цинка тригональную сингонию пространственной группы *R3(-)*. Удельная поверхность образцов, измеренная БЭТ методом на приборе AutoSorb 6 ISA, составила от 3 до 9 м^2/г, что лежит в пределах для частиц микронных размеров.

Из спектров диффузного отражения следует (рис. 1(б)), что коэффициент отражения в видимой областях достигает 90 % для порошков Zn_2SiO_4 и ZnO, для диоксида кремния вблизи 80 %. Край фундаментального поглощения оксида цинка соответствует 3,3 эВ, для ортосиликата цинка вблизи 5,6 эВ, для диоксида кремния выше 6 эВ. В УФ-области для Zn_2SiO_4 и SiO_2 регистрируются провалы обусловленные поглощением собственными дефектами, которые могут быть связаны с поверхностными центрами, связанными либо с вакансиями по кислороду (E'$_\delta$), либо с кислородными вакансиями, захватившими атомы водорода (E'$_\beta$), вероятно присутствуют центры поглощения связанные с внутризонными переходами $Zn_i^{\bullet\bullet}/Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ [7].

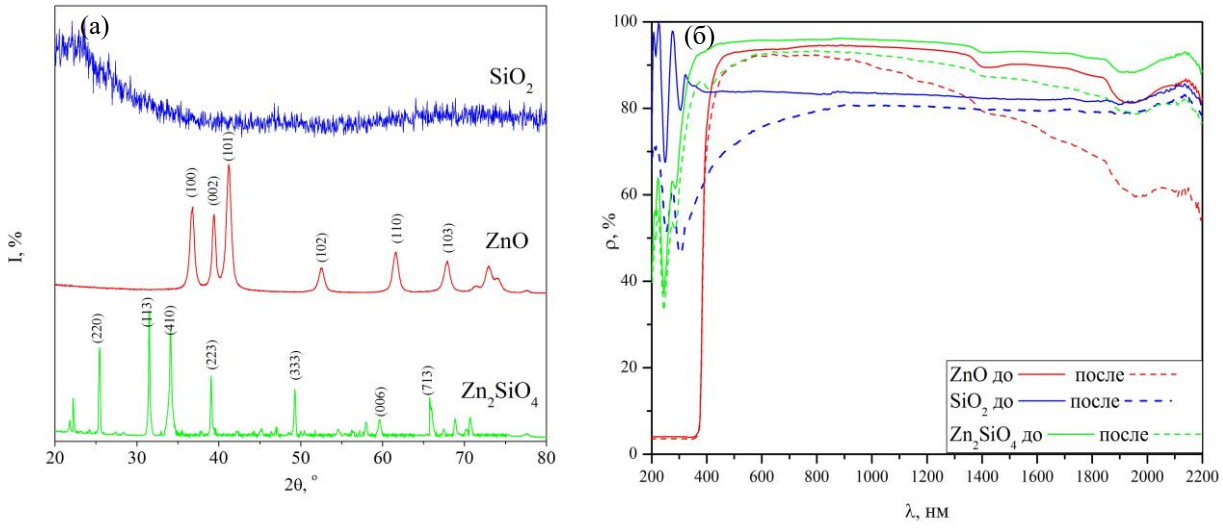


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и спектры диффузного отражения in situ (б) порошков-пигментов ZnO, SiO_2, Zn_2SiO_4 до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ

В ближней ИК-области коэффициент отражения ρ порошков оксида цинка существенно меньше синтезированных образцов, разность значений достигает 5-10%, и определяется высокой концентрацией свободных носителей заряда и хемосорбированных газов в оксиде цинка [8]. Основной вклад в поглощение в видимой области для таких порошков вносят междоузельные ионы цинка $Zn_i^{\cdot}$, кислородные вакансии $V_O^{\cdot}$, вакансии цинка V_{Zn}' и V_{Zn}''.

Облучение электронами приводит к уменьшению коэффициента диффузного отражения всех типов исследуемых порошков. Уменьшение интенсивности отражательной способности существенной проявляется для порошков оксида цинка в ближней ИК-области. Для порошков диоксида кремния деградация происходит в УФ-области. Для ортосиликата цинка изменения характерны для всей спектральной области, интенсивность этих изменений для данного порошка наименьшая среди исследуемых.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что отражательная способность в видимой области спектра для порошков ортосиликата цинка до и после облучения электронами выше по сравнению с оксидом цинка и диоксидом кремния. Такой эффект обусловлен наличием поверхностных центров поглощения в диоксиде кремния и центрами окраски в оксиде цинка на вакансиях по кислороду и цинку в различном зарядовом состоянии.

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории РКМ ФГБОУ ВО «ТУСУР» за проведение экспериментальных исследований на установке «Спектр». Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 122082600014-6 (FZMU-2022-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang M., Lv J. Zn_2SiO_4 as an ultralow solar absorptive pigment for thermal control coating // Materials Letters. – 2019. – V. 255. – P. 126538(1-3).
2. Abdel Messih M. F., Shalan A.S., Sanad· M.F., Ahmed A. Facile approach to prepare ZnO@SiO_2 nanomaterials for photocatalytic degradation of some organic pollutant models // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – V. 30. – P. 14291–14299.
3. Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Knyzyan N.B., Harutyunyan V.V., Badalyan A.H., Grigoryan N.E., Aprahamian A., Manukyan K.V. Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 4992-4997.
4. Chen J., Yu Y., Feng A., Mi Le, Xiu H. Optical properties and radiation stability of SiO_2/ZnO composite pigment prepared by co-sintering method // Ceramics International. – 2022. – V. 48. – P. 754-759.
5. Дудин А. Н., Нещименко В. В., Ли Ч. Деградация оптических свойств двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 при облучении протонами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 4. – P. 70-76.
6. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretskii M.I. // Instruments and experimental techniques. – 1985. – V. 28. – P. 929-932.
7. Li C., Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V. Radiation stability of SiO_2 micro- and nanopowders under electrons and protons exposure // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. – 2014. – V. 319. – P. 123-127.
8. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M., Lv J. Optical radiation stability of ZnO hollow particles // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – P. 22335(1-14).

УДК 621.039.517.5

ПРОГРАММА УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО ГРАФИТОВОГО РЕАКТОРА

О.М. Жанболатов, А.С. Сураев

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Р.А. Иркимбеков

Институт атомной энергии Филиал РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан»,

Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбыт атом, 10, 071100

E-mail: zhanbolatov@nnc.kz

CONTROL PROGRAM FOR SIMULATION OF DYNAMIC PARAMETERS OF A PULSED GRAPHITE REACTOR

O.M. Zhanbolatov, A.S. Surayev

Scientific Supervisor: PhD. R.A. Irkimbekov.

Institute of Atomic Energy, Kazakhstan, Kurchatov, Beibit Atom Str., 10, 071100,

E-mail: zhanbolatov@nnc.kz

Abstract. *The paper describes the developed software written in the Visual Basic.NET language for studying dynamic parameters in the core of the IGR research reactor. For this purpose, the neutronic and thermal-physical models were updated in terms of the detailed structural and material characteristics of the core. The program allows configuring and transferring data between these models of the IGR reactor without user intervention. The algorithm of the program makes it possible to verify the calculated characteristics with the data of the conducted start-ups at each calculation step. The program will be used to prepare the experiments at the IGR reactor and study reactor parameters in various start-ups.*

Введение. Импульсный графитовый реактор (ИГР) – исследовательский реактор Национального ядерного центра Республики Казахстан. ИГР – импульсный исследовательский ядерный реактор теплоемкостного типа на тепловых нейтронах с гомогенной уран-графитовой активной зоной [1]. Нейтронный поток в реакторе ИГР может достигать значения $7 \cdot 10^{16}$ $см^{-2} \cdot с^{-1}$, что обеспечивает возможность проведения динамических испытаний различных конструкций, в частности модельных тепловыделяющих сборок (ТВС) энергетических и других исследовательских реакторов в переходных и аварийных режимах.

Одной из существующих методик подготовки и проведения исследовательских пусков на ИГР является предварительное расчетное моделирование с использованием специализированных программ MCNP [2] и ANSYS [3]. При проведении такого моделирования для корректного расчета энергетических параметров в конкретном статистическом состоянии реактора необходим комплексный учет влияния температуры активной зоны и положения органов регулирования реактора, так как эти параметры существенно влияют на нейтронное поле реактора и на энергетические параметры активной зоны.

Экспериментальная часть. Для решения данной задачи создана специальная программа на языке Visual Basic.NET [4]. Основной задачей программы является управление нейтронно-физической и теплофизической моделями реактора ИГР и передача данных между моделями с высокой точностью для

проведения расчетов, поскольку данные нейтронно-физических расчетов не позволяют мгновенную интеграцию в теплофизическую модель реактора и наоборот.

Для получения высокоточных данных были обновлены расчетные модели, предназначенные для проведения нейтронно-физического и теплофизического расчетов в программных комплексах MCNP и ANSYS соответственно. При этом выполнялись следующие требования:

1) учитывались все размерно-материальные характеристики и нейтронно-физические свойства активной зоны. Проводилась детальная проработка активной зоны;
2) оптимизировалось количество элементов необходимое для детального описания геометрии;
3) обеспечивалась возможность взаимного обмена данными между нейтронно-физической и теплофизической моделями реактора ИГР.

На рисунке 1 представлены обновленные нейтронно-физическая и теплофизическая модели реактора.

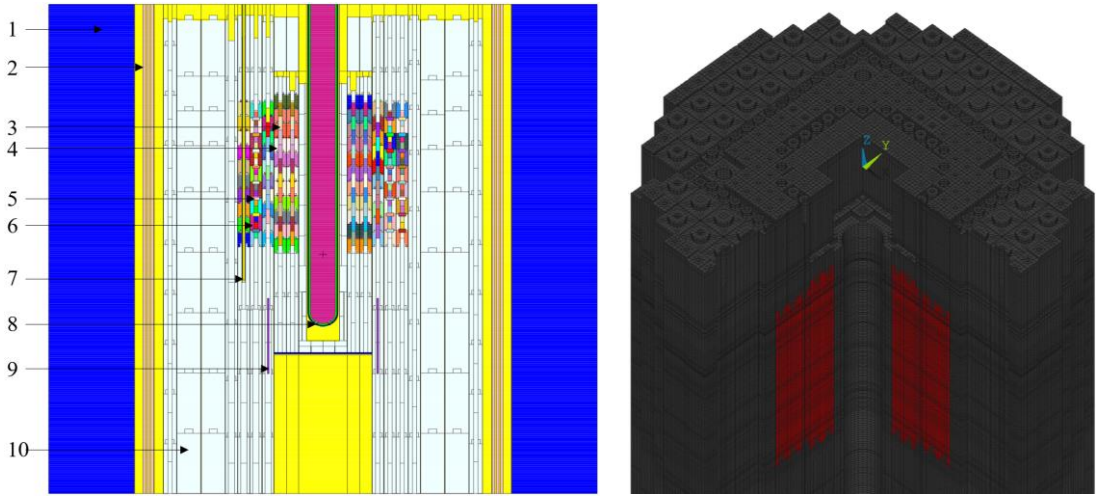


Рис 1. Обновленные модели реактора ИГР

1 – вода; 2 – экран боковой (три обечайки); 3 – топливные блоки ПЧК (втулка 1 типа); 4 – топливные блоки ПЧК (блок 1 типа); 5 – топливные блоки НЧК (втулка 2 типа); 6 – топливные блоки НЧК (блок 2 типа); 7 – канал источника нейтронов; 8 – НА-228; 9 – борная отсечка; 10 – графитовый отражатель

Результаты. Исходными данными для программы являются: (1) нейтронно-физическая и тепловая модели реактора ИГР; (2) файлы с записанными параметрами реактора ИГР, полученными с системы регистрации во время пуска. К ним относятся: диаграмма стержней регулирования, диаграмма мощности реактора, файл с предпусковыми параметрами реактора (начальная температура, положение стержней в критике, положение стержней в пусковой конфигурации). Концептуальная схема работы программы управления представлена на рисунке 2.

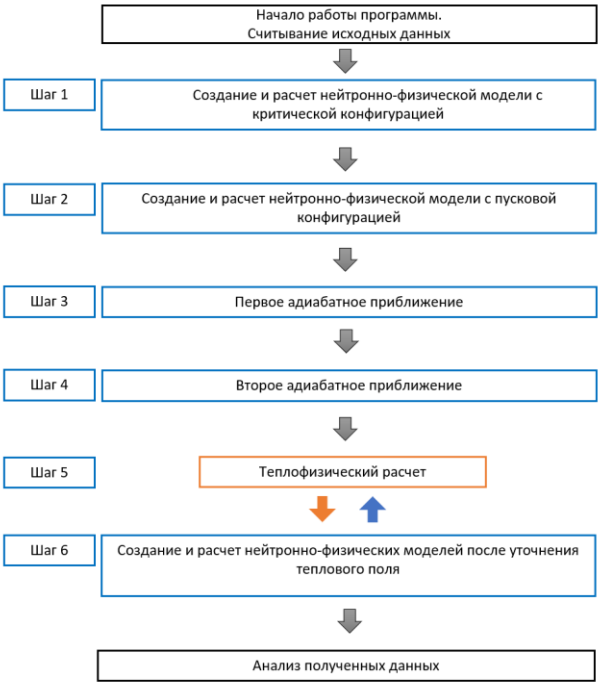


Рис 2. Схема работы программы управления моделями реактора ИГР

Заключение. Применение качественно новых подходов моделирования работы реактора ИГР в различных пусках позволяет эффективней исследовать физику реактора. Ясное понимание физических процессов в реакторе ИГР позволит проводить улучшенную подготовку пусков, в том числе с экспериментальными устройствами, в независимости от режима эксплуатации. Также применение инструментария позволяет анализировать параметры реактора в ранее проведенных пусках. Таким образом, полученные знания позволят точнее прогнозировать возможные изменения в характеристиках реактора при модернизации активной реактора. В настоящее время, данная расчетная методика позволяет наиболее полно описать процессы, происходящие в активной зоне реактора при различных пусках.

Работа профинансирована Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP09058353 «Разработка инструментария для моделирования динамики нейтронного поля импульсного исследовательского ядерного реактора»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batyrbekov, E., Vityuk, V., Vurim, A., Vityuk, G. (2023). Experimental opportunities and main results of the impulse graphite reactor use for research in safety area. Annals of Nuclear Energy, vol. 182, pp. 1-15.
2. MCNP-6.1 Monte-Carlo N-Particle Transport Code: Los Alamos National Laboratory
3. Ansys Mechanical APDL. Thermal Analysis Guide, Ansys Inc., 2013.
4. Vick, Paul. 2004. The Visual Basic .Net Programming Language. Addison-Wesley Professional.

УДК 669.017:620.18:621.789

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

М.В. Жердева

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.Е. Тимофеева, доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: zhmv98@mail.ru

EFFECT OF AGING ON CYCLIC STABILITY IN $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ SINGLE CRYSTALS

M.V. Zherdeva

Scientific Supervisor: Ph.D. E.E. Timofeeva, Assoc. Prof., Dr. E.Y. Panchenko

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

E-mail: zhmv98@mail.ru

Abstract. *The study of the effect of heat treatment on the cyclic stability of superelasticity was carried out on $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ single crystals with the [001] orientation under compression (load/unload). It is shown that both quenched and aged $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ single crystals have a high stability of superelasticity and withstand more than 10^5 load/unload cycles before destruction. The separation of the second phase particles in aged crystals led to a change in the mechanism of degradation of superelasticity. For quenched crystals, the dependence of the superelasticity parameters on the number of cycles consists of two stages. On the contrary, aged crystals are characterized by three stages in the dependence of the superelasticity parameters on the number of cycles.*

Введение. Актуальность данной работы связана с научным и практическим интересом исследователей в изучении термоупругих мартенситных превращений (МП), а именно эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверэластичности (СЭ), на ферромагнитных сплавах Гейслера – NiFeGaCo. Ценность данных функциональных свойств заключается в способности многократно испытывать обратимые деформации. Сплавы с концентрацией C_{Co} = 0–6 ат. % достаточно хорошо изучены [1]. Данные сплавы испытывают многостадийные МП, которые проявляют обратимую деформацию величиной до -6,2 % при сжатии и до +13,5 % при растяжении [2]. При концентрации C_{Co} > 10 ат. % есть всего несколько работ, в которых продемонстрировано развитие ЭПФ и СЭ. Что касается исследования циклической стабильности СЭ, то известна только пара работ, [2, 3]. Повышение содержания кобальта приводит к увеличению хрупкости и изменению кристаллической структуры выделяемой фазы ($\gamma \rightarrow \omega$). Циклическая стабильность СЭ в монокристаллах с составом $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ не исследована. Поэтому целью работы является исследование циклической стабильности СЭ в сплавах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ в закаленном состоянии и в гетерофазном состаренном состоянии.

Экспериментальная часть. Монокристаллы выращены методом Бриджмена. Для исследования была выбрана высокопрочная [001]-ориентация. После роста образцы были гомогенизированы при 1448К 1 ч и закалены в воду. Далее проводили старение в инертном газе при температуре 773 К 1 ч для

получения гетерофазного состояния. Циклическую стабильность СЭ изучали с помощью механических испытаний с получением кривых σ(ε) на электродинамической испытательной машине ElectroPuls E3000. Циклические испытания проведены при комнатной температуре 295 К в циклах нагрузка/разгрузка до уровня напряжений 300 МПа.

Результаты. Поскольку отжиг проведен при температуре выше перехода порядок-беспорядок (1448 К), то это приводит к формированию смеси из B2- и $L2_1$-фаз [3]. Оценка объемной доли доменов, проведенная по темнопольным изображениям, в закаленных кристаллах дает 40 % $L2_1$-фазы [3]. Старение приводит к выделению частиц ω-фазы размером 70-100 нм и объемной долей 4-6 %. Старение вызывает увеличение доменов B2 и $L2_1$-фазы до 100-200 нм [2, 3]. Величина объемной доли $L2_1$-фазы возрастает до 60-65 % по сравнению с закаленным состоянием. Более подробное описание микроструктуры исходных монокристаллов до испытаний представлено в работе [3].

На рисунке 1 представлены циклические испытания нагрузка/разгрузка. Испытания проведены до одного уровня напряжений 300 МПа, достаточных для полного завершения МП превращения под нагрузкой в обоих состояниях.

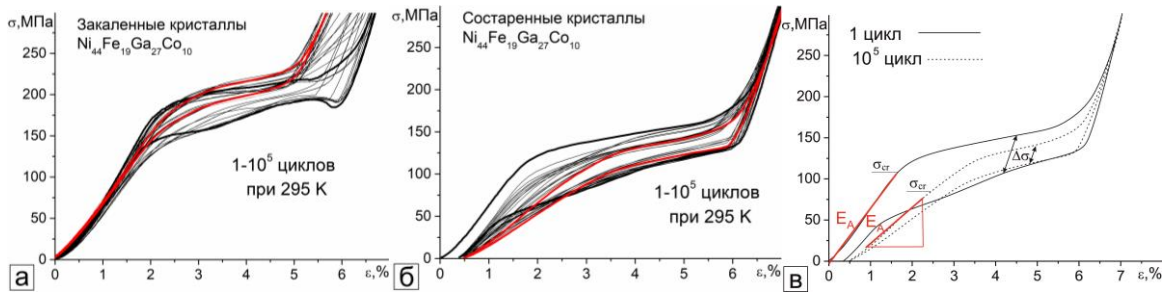


Рис. 1. Зависимость σ(ε) 10^5 циклов для (а) закаленных и (б) состаренных монокристаллов $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$; черная выделенная кривая - первый цикл, красная кривая – последний цикл; (в) схематичное изображение кривой σ(ε) с обозначением измеряемых параметров

Как видно из рисунка 1, и в закаленных, и в состаренных кристаллах наблюдается деградация СЭ, которая развивается по-разному в зависимости от микроструктуры. Зависимости параметров СЭ от числа циклов в закаленных и состаренных кристаллах можно разделить на три стадии, которые характерны для сплавов с ЭПФ [3]. В таблице 1 представлены значения параметров СЭ стадий развития циклических испытаний (критические напряжения образования мартенсита σ_{cr}, механический гистерезис Δσ, эффективный модуль упругости аустенита E_A – рисунок 1 в).

Рассмотрим процесс деградации кристаллов. I стадия в состаренных кристаллах составляет всего 50 циклов. Тогда как в закаленных кристаллах I стадия включает в себя $2 \cdot 10^3$ циклов, то есть в 10 раз больше, чем в состаренных кристаллах. Также, на I стадии в состаренных кристаллах происходит уменьшение критических напряжений с 105 МПа до 86 МПа (на 20 %), что в 5 раз больше, в сравнении с закаленными (с 183 МПа до 174 МПа – 4 %). Продолжительность II стадии в состаренных кристаллах в 5 раз меньше, чем в закаленных кристаллах – с 50 до 2×10^4 циклов. Для всех термических обработок исследуемые параметры (σ_{cr}, Δσ) на II стадии не изменяются. Однако в состаренных кристаллах происходит сильное изменение вида кривой σ(ε) на данном этапе: на кривых σ(ε) появляются участки с различными значениями коэффициента деформационного упрочнения, значительно уменьшается эффективный модуль упругости E_A (на 25 %).

Таблица 1

Изменение параметров СЭ в 10^5 циклах нагрузка/разгрузка для закаленных и состаренных монокристаллов $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

	Стадии	σ_{cr}. МПа	$\Delta\sigma$, МПа	E_A, МПа
Закаленные	I (1–$2\cdot10^3$)	183–174 (на 4 % ↓)	52–20 (на 57 %↓)	100–91,7
	II ($2\cdot10^3$–$1{,}2\cdot10^5$)	174–175	20–21	91,7–87
	III (не достигнута)	-	-	-
Состаренные	I (1–50)	105–86 (на 20 %↓)	60–39 (на 43 %↓)	77,5–71
	II (50–$2\cdot10^4$)	86–85	39 – 34	71–53,7 (на 25 %↓)
	III ($2\cdot10^4$–$1{,}7\cdot10^5$)	85–87	34–23 (на 35 %↓)	53,7–48,8 (на 11 %↓)

III стадия обнаружена только в состаренных кристаллах и наблюдается после $2\cdot10^4$ циклов. На данной стадии напряжения изменяются слабо, но механический гистерезис $\Delta\sigma$ сильно сокращается относительно II стадии. Вид кривой продолжает изменяться (изменение модуля упругости E_A).

Были проведены исследования микроструктуры закаленных и состаренных монокристаллов. В закаленных кристаллах основным механизмом деградации является образование дислокаций с их однородным распределением, в то время как в состаренных кристаллах механизмы деградации заключаются в образовании дислокаций в матрице и вокруг частиц, и в формировании остаточного мартенсита.

Заключение. В результате проведенных исследований показано, что закаленные и состаренные монокристаллы выдерживают 10^5 циклов нагрузка/разгрузка без разрушения. Для закаленных кристаллов зависимость параметров сверхэластичности от числа циклов состоит из двух стадий, когда как для состаренных кристаллов – три стадии от числа циклов. Механизм деградации и изменение параметров сверхэластичности определяются внутренней микроструктурой монокристаллов $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$.

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 21-19-00287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Larchenkova N.G. Cyclic stability of superelasticity in [001]-oriented stress-free and stress-assisted aged $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ single crystals // AIP Conference Proceedings. – 2018. V. 2051. – P. 020166.
2. Timofeeva E.E. The Effect of Thermal Treatment on Microstructure and Thermal-Induced Martensitic Transformations in $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ Single Crystals // Metals. – 2022. – № 12. – P. 1960.
3. Timofeeva E.E. Cyclic Stability of Superelasticity in [001]-Oriented Quenched $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ and $Ni_{39}Fe_{19}Ga_{27}Co_{15}$ Single Crystals // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2022. – V. 36 (4). – P. 650–660

УДК 661.965

РАЗРАБОТКА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Ж.Г. Забанов, Е.Б. Кашкаров, Н.С. Пушилина

Научный руководитель: к.т.н. М.С. Сыртанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: zgz1@tpu.ru

DEVELOPMENT OF MEMBRANES BASED ON MAX-PHASES FOR HYDROGEN PURIFICATION

Z.G. Zabanov, E.B. Kashkarov, N.S. Pushilina

Scientific Supervisor: Ph.D., M.S. Syrtanov

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

E-mail: zgz1@tpu.ru

Abstract. *The $Ti_3Al(Si)C_2$-based membranes from filled preceramic papers were fabricated by spark plasma sintering at different parameters. XRD analysis showed that all sintered samples consist of $Ti_3Al(Si)C_2$,, TiC, and Al_2O_3 phases. SEM was used to analyze microstructure of the samples. In addition, hydrogen permeability tests were carried out at 25 and 350 °C. The best performance was achieved by a membrane sintered at 1000°C and 5Pa. The hydrogen permeability and flux at 25 °C were $9{,}65 \cdot 10^{-9}$ molH_2/(m·s·Pa) and 1,2 mol/(m^2·s) respectively.*

Введение. Спрос на водород неуклонно растёт по сравнению с другими видами традиционного топлива. Несмотря на то, что водород является энергоёмким и экологически чистым, он имеет крайне малую плотность, что затрудняет его хранение и транспортировку. Перспективным методом хранения водорода является использование материалов-накопителей водорода, но для их эффективного использования необходимо применять водород высокой чистоты [1]. Существуют различные технологии очистки и извлечение водорода из других газов, среди которых мембранная технология выделяется благодаря гибкости в эксплуатации, энергоэффективности, компактности и лёгкой интеграции в промышленные процессы.

Привлекательными материалами для производства мембран являются MAX-фазы из-за хорошей коррозионной стойкости и электропроводности. MAX-фазы являются видом слоистой тройной керамики [2].

Целью данной работы является сформировать мембрану на основе MAX-фазы $Ti_3Al(SI)C_2$ методом искрового плазменного спекания и исследовать её структурно-фазовое состояние.

Экспериментальная часть. В данной работе мембраны формировались из листов прекерамической бумаги на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Все образцы спекались в течении 5 минут методом искрового плазменного спекания на установке Advanced Technology SPS 10-4. Параметры спекания образцов: 1) T = 900 °C, P = 20 МПа 24 слоя; 2) T = 1000 °C, P = 20 МПа 24 слоя; 3) T = 1100 °C, P = 20 МПа 24 слоя; 4) T = 900 °C, P = 20 МПа 30 слоёв; 5) T = 900 °C, P = 10 МПа 30 слоёв; 6) T = 1000 °C, P = 5 МПа 30 слоёв. Из спечённых образцов диаметром 19 мм, дополнительно вырезалось по два образца диаметром по 9 мм, например, 1.1 и 1.2 и т.д.

Для измерения проницаемости и потока газа через мембрану использовался автоматизированный комплекс управления газовыми процессами (GRAM). Измерение проницаемости осуществлялось при температурах 25 и 350 °C, а потока водорода при 25 °C. Для определения фазового состава, спечённых образцов, применялся рентгеноструктурный анализ на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S, а для анализа микроструктуры использовался сканирующий электронный микроскоп Vega 3 Tescan.

Результаты. По результатам рентгеноструктурного анализа, представленных на рисунке 1, полученные образцы представляют собой многофазные системы, состоящие из фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ с ГПУ структурой, TiC с кубической структурой и Al_2O_3 с ромбоэдрической решёткой. Для образца, спечённого при 900 °C и 20 МПа объёмное содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ составляет 57,8 %, TiC 24,6 %, Al_2O_3 17.6 %. При увеличении температуры спекания до 1000 °C объёмное содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ уменьшается до 25,2 %, доля TiC увеличивается до 55,6 %, содержание Al_2O_3 составляет 19.2 %. Это указывает на то, что при увеличении температуры спекания происходит уменьшение объёмной доли MAX-фазы и увеличение для TiC. При дальнейшем увеличении температуры спекания до 1100 °C содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ составляет 24,1 %, TiC 60,1 %, Al_2O_3 15,8 % Однако образец становится плотным. Содержание объёмной доли Al_2O_3 с учётом погрешности метода не изменяется. Наличие Al_2O_3 связанно с наличием порошка Al_2O_3 в составе порошка MAX-фазы, образование TiC связанно с частичным разложением MAX-фазы и избытком углерода при полном разложении целлюлозы при высокой температуре синтеза

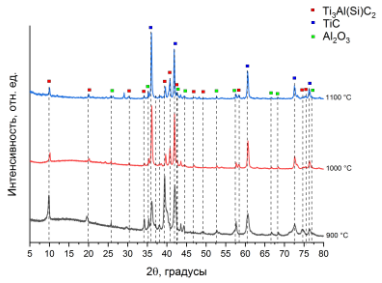


Рис. 1. Дифрактограммы образцов полученных при различной температуре спекания и давлении 20 МПа

На следующем этапе исследования проводилось измерение проницаемости при 25 °C и 350 °C, также измерялся поток водорода через мембрану при 25 °C. У образца 1.1 с толщиной 0,58 мм наблюдается увеличение проницаемости с $5{,}89\cdot10^{-9}$ до $3{,}08\cdot10^{-8}$ мольH_2/(м·с·Па). Образец 1.2 с толщиной 0,8 мм имеет проницаемость $6{,}72\cdot10^{-9}$ и $6{,}87\cdot10^{-9}$ мольH_2/(м·с·Па) при 25 и 350 °C, также он растрескался во время нагревания. Отличие проницаемости между 1.1 и 1.2 при 350 °C может указывать на образование трещин в образце 1.1 при испытании на газопроницаемость. Образцы 2.1 и 2.2 с толщиной 1,6 мм имеют проницаемость порядка 10^{-10} мольH_2/(м·с·Па), тогда как приемлемым значением является 10^{-8} мольH_2/(м·с·Па). Образец 3 оказался слишком плотным, это связано с образованием большого количества TiC во время спекания. Образцы 4 и 5 были разрушены во время испытаний на газопроницаемость. Образец 6 с толщиной 1,63 мм имеет проницаемость $9{,}65\cdot10^{-9}$ и $1{,}9\cdot10^{-8}$ мольH_2/(м·с·Па) при 25 и 350 °C, что соответствует мембранам из работы [3]. Образцы 1.1 и 1.2 продемонстрировали поток водорода через мембрану 0,738 и 0,859 моль/(м^2·с), что соотносится с мембранами без нанесения Pd [4]. Образцы 2.1 и 2.2 имеют значения поток водорода 0,012 и 0,02 соответственно. Образец 6 продемонстрировал поток водорода 1,2 моль/(м^2·с).

Далее необходимо проанализировать микроструктуру материала. На рисунке 2 и 3 представлены СЭМ изображения образцов.

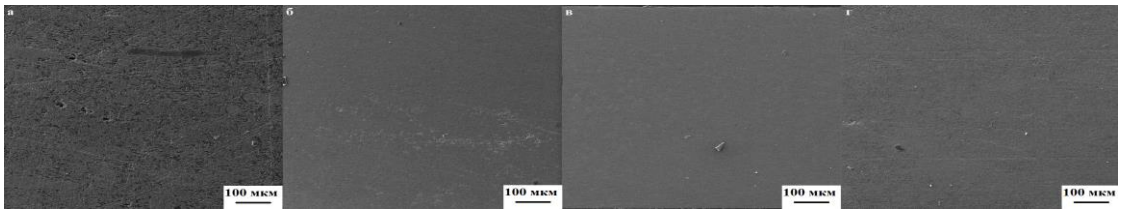


Рис. 2 СЭМ изображение поперечного шлифа образцов при параметрах спекания а) T = 900 °C, P= 20 МПа, б) T = 1000 °C, P = 20 МПа, в) T = 1100 °C, P = 20 МПа, г) T = 1000 °C, P = 5 МПа

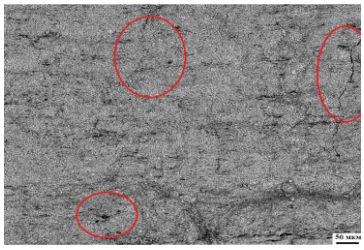


Рис. 3 СЭМ изображение поверхности образца 5 при параметрах спекания T = 900 °C, P = 10 МПа

По данным СЭМ видно, что образец, спечённый при T = 900 °C и P = 20 МПа, имеет пористую структуру, в отличии от образцов, спечённых при T = 1000 и 1100 °C при том же давлении. Образец с параметрами спекания T = 1000 °C и P = 5 МПа имеет поры меньшего размера, что не оказывает влияния на проницаемость водорода, однако при дальнейших исследованиях, может оказать влияние на селективность водорода. Образец спечённый при T = 900 °C и P = 10 МПа имеет трещины, которые могли привести к его разрушению.

Заключение. В результате проделанной работы были изготовлены мембраны из прекерамической бумаги на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ методом искрового плазменного спекания при различных параметрах. Наилучшие показатели проницаемости $9{,}65\cdot10^{-9}$ и $1{,}9\cdot10^{-8}$ мольH_2/(м·с·Па) и потока водорода 1,2 моль/(м^2·с) продемонстрировала мембрана, спечённая при 1000 °C и давлении 5 МПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б.П. Особенности хранения водорода в связанном состоянии // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – №5. – С. 64-66.
2. Gertzen J., Levecqur P., Rampai T., Tracey van Heerden/ DFT Study of MAX Phase Surfaces for Electrocatalyst Support Materials in Hydrogen Fuel Cells // Materials. – 2021. – №14. – С. 1-12.
3. Decaux C., Ngameni R., Solas D., Grigoriev S., Millet P. Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification // International journal of hydrogen energy. – 2010. – №35. – P. 4883-4892.
4. Pati S., Jat R.A., Anand N.S., Derose D.J., Karn K.N., Mukerjee S.K., Parida S.C. Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures // Journal of Membrane Science. – 2017. – №522. – P. 151-159.

УДК 537.613

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ ПЛАНАРНОГО МАГНЕТРОНА

Д.Д. Зайцев
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. К.Е. Евдокимов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ddz5@tpu.ru

SIMULATION OF THE MAGNETIC SUBSYSTEM OF A PLANAR MAGNETRON

D.D. Zaytsev
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. K.E. Evdokimov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ddz5@tpu.ru

Abstract. *Magnetron sputtering systems are commonly used to change the functional properties of materials by applying thin-film coatings. In this work, we have simulated the magnetic field of the magnetic subsystem of a planar magnetron magnetron sputtering system in a 17 mm above target in increments of 1 cm by z-component using the Wolfram Mathematica 13.1 and Elcut. The dependence of the magnetic field on the distance from the target is provided and discussed. The simulation results, over a range of considered distances, are in good agreement with an experimental study. The developed module can be used for designing a magnetron system based on the created model.*

Введение. Магнетронные распылительные системы (МРС) приобрели широкое распространение для изменения функциональных свойств материалов путем нанесения тонкопленочных покрытий. Использование скрещенных магнитного и электрического полей позволяет локализовать плазму у поверхности мишени и тем самым увеличивает скорость нанесения покрытия, а также снижает рабочее давление газового разряда [1]. В связи с этим, магнитное поле является одним из основных элементов МРС. Однако, расчет аналитическими методами магнитного поля с материалами, имеющими нелинейные магнитные характеристики, затруднителен. Для решения данной проблемы используется численное моделирование – оно позволяет нам не только рассчитывать магнитное поле существующих магнетронов, но и конструировать новые на основе созданной модели.

Цель настоящей работы – создание математической модели магнитного поля планарного магнетрона. В качестве объекта исследований рассматривается планарный магнетрон с системой постоянных магнитов: один в форме кольца, а другой в форме цилиндра. Был разработан модуль в среде Wolfram Mathematica 13.1 для расчета магнитного поля методом конечных элементов [2]. Для верификации используемого подхода и модели был проведен эксперимент, а также сравнение с результатами готового пакета Elcut [3].

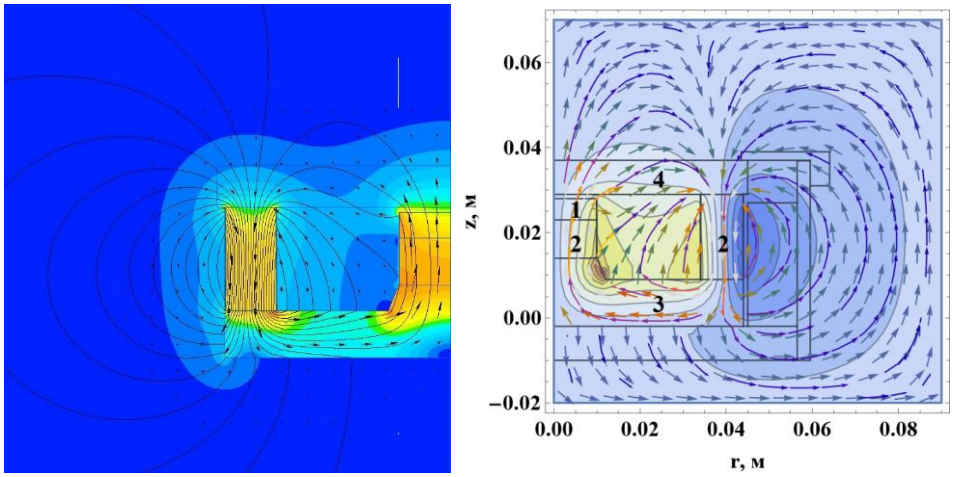
Экспериментальная часть. В основу метода моделирования магнитного поля легла модель эквивалентного соленоида с использованием уравнения Пуассона для теоремы о циркуляции магнитного поля в цилиндрической системе координат (ЦСК) [4]:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu}\nabla \times \vec{A}\right) = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{\mu_r}\frac{\partial A_\theta}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r\mu_z}\frac{\partial (rA_\theta)}{\partial r}\right) = j_\theta,$$

где $j_\theta = \frac{B_{ост}}{\mu_0 \cdot \delta}$ – плотность тока проводимости $\left[\frac{А}{м^2}\right]$, $\vec{A}$ – векторный магнитный потенциал, $B_{ост}$ – остаточная магнитная индукция постоянного магнита [Тл], δ – толщина слоя тока-проводимости [м], равная 0,1 мм.

Для расчета магнитного поля магнетрона была использована программа Wolfram Mathematica (WM). Необходимо упомянуть, что используемая программа не имеет готового интерфейса для моделирования физических систем. Однако, она обладает необходимыми методами для их реализации, в частности «NDSolve FEM». Наша модель магнитного поля в ЦСК была проверена на ряде физических задач, которые имеют известное аналитическое решение: кольцо с током, соленоид, соленоид с сердечником. Во всех случаях полученные решения имеют отличную сходимость с теоретическими результатами в пределах используемых допущений.

Модель исследуемого магнетрона, а также характер распределения магнитного поля представлены на рисунке 1.



(а) *(б)*

Рис. 1. Магнитное поле магнитной подсистемы планарного магнетрона. (а) – модель в готовом пакете Elcut, (б) - модель в WM: 1 – магнит NdFeB, 2 – магнит Sm_2Co_{17}, 3 – магнитопровод, 4 – мишень

В данном магнетроне присутствуют два типа магнитов: NdFeB марки N52 и Sm_2Co_{17} XGS32, у которых остаточная намагниченность равна 1,42 и 1,12 Тл, соответственно. Магнитопровод изготовлен из электротехнической стали с нелинейными магнитными характеристиками. Остальные элементы выполнены из материалов с магнитной проницаемостью, слабо отличающейся от магнитной постоянной.

Для проверки модели на адекватность был проведен эксперимент по измерению магнитного поля магнетрона с использованием миллитесламетра ТП2-2У. Для измерений была составлена координатная сетка с шагом 1 см по r- и z- компонентам. Точка отсчета сетки находилась на оси симметрии магнетрона на расстояние 1,7 см от поверхности мишени магнетрона. Всего было снято 390 измерений магнитной индукции для двух проекций. Кроме того, было проведено моделирование магнитного поля в готовом пакете Elcut с использованием тех же геометрии и приближений, что и в нашей модели.

Результаты. На рисунке 2 приведены осевая и радиальная составляющие магнитной индукции полученных экспериментально, в Elcut и WM.

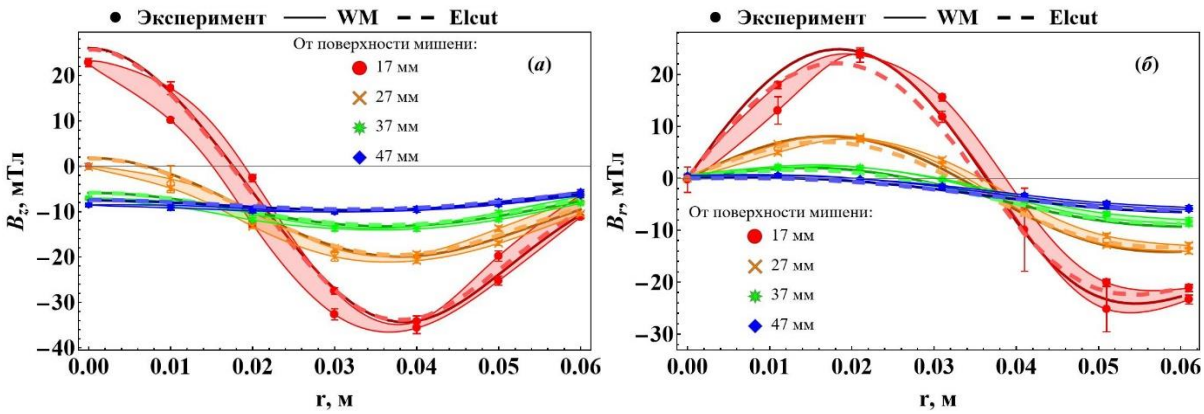


Рис. 2. Зависимости проекций магнитной индукции B_z (а) и B_r (б) от расстояния до оси симметрии на высоте 17 мм и выше от поверхности мишени

Как видно из рис. 2. а, имеется полное соответствие между результатами для $B_z(r)$ в WM и Elcut, а также хорошее согласие с эмпирическими данными. Однако, в зависимостях для $B_r(r)$ (рис. 2. б) наблюдается некоторое отклонение между результатами расчетов в разных пакетах, что можно объяснить разницей в количестве используемых элементов сетки. Кроме того, численные значения экспериментальных данных не соответствуют друг другу по разную сторону от оси симметрии. Это может быть связано с наличием технологического отверстия в магнитопроводе. Данное предположение качественно подтверждается результатами моделирования.

Заключение. В настоящей работе показаны результаты моделирования магнитного поля магнетрона в WM. Для проверки созданной модели были проведен эксперимент и сравнение с готовым пакетом Elcut. Полученные данные разных пакетов во многом идентичны, а различие может быть обусловлено количеством элементов сетки. Помимо этого, результаты моделирования имеют хорошее согласие с экспериментальными данными. Созданный модуль можно использовать для расчета магнитных систем при конструировании или модификации технических устройств, а также использовать для моделирования тлеющего разряда в скрещенных магнитном и электрическом полях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы: устройство, принципы работы, применение – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 54 с.
2. Документация Wolfram Language & System [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://reference.wolfram.com/language/.
3. Руководство пользователя Elcut (версия 5.4). Производственный кооператив ТОР – г. Санкт-Петербург, 2006. – 298 с.
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. 3. Электричество. – 4-е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ; Изд-во МФТИ, 2004. – 656 с.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ ZR СПЛАВА В СРЕДЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ «CR ПОКРЫТИЕ - ZR СПЛАВ»

К.А. Зиньковский

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: kaz10@tpu.ru

INFLUENCE OF PRELIMINARY ION TREATMENT OF ZR ALLOY IN A HYDROGEN MEDIUM ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE OF THE «CR COATING - ZR ALLOY» SYSTEM

K.A. Zinkovskii

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. D.V. Sidelev

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

E-mail: kaz10@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we obtained Cr coatings on Zr substrates preliminary treated in argon-hydrogen medium using radio induced coupled plasma (ICP) source. This treatment is to additionally cleanse the substrate due to chemical reaction between Zr and H resulting in reduction of ZrO that exists on the surface to pure Zr. Magnetron sputtering (MS) method was used to deposit Cr coatings on Zr substrates preliminary treated for different times. Analysis of obtained samples was performed using X-ray diffraction, GDOES analysis and hydrogen analyzer RHEN602. After that there was carried out a series of experiments directed to find out the influence of above-mentioned treatment on adhesion of Cr coating to Zr substrate and oxidation resistance of Zr substrate with Cr coating.*

Введение. После трагической аварии в Фокусиме в 2011 году была предложена концепция толерантного ядерного топлива (на англ. яз. – accident tolerant fuel (ATF)) для обеспечения безопасной работы ядерных реакторов. Данная концепция направлена на предотвращение или ограничение взаимодействия материала циркониевой оболочки с водяным паром при нормальных условиях эксплуатации, а также в случае аварии. Одним из направлений данной концепции является нанесение защитных покрытий на Zr оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), которые способны обеспечить защитные свойства в результате аварии с потерей теплоносителя в течение нескольких часов. Наиболее перспективным материалом для подобного рода покрытий выступает Cr, отвечающий большинству предъявляемых требований: относительно малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (3,05 бн), стойкость оксида хрома (Cr_2O_3) к окислению до температуры 1600 °C, коэффициент термического расширения аналогичный Zr сплавам, приемлемые механические свойства. На данный момент проводится большое количество исследований, направленных на изучение влияния кристаллической структуры [1-4], микроструктуры [5-7], толщины [8-10] хромовых покрытий на стойкость к окислению циркониевых оболочек с хромовыми покрытиями. Огромное внимание уделяется

борьбе с диффузией межу Cr и Zr, которая ускоряет процесс окисления, посредством добавления диффузионного барьера между Cr покрытием и Zr сплавом [11-14].

Перед нанесением Cr покрытия необходима ионная очистка поверхности, так как на поверхности Zr всегда присутствует окисная плёнка (ZrO_2), которая обычно приводит к ухудшению адгезии между покрытием и подложкой. В данной работе для удаления окисной плёнки используется ионное травление в среде аргона и водорода с помощью радиочастотного плазменного генератора (РПГ). Водород необходим для восстановления окисной плёнки до металлического Zr. Целью данной работы является изучение влияния предварительной ионной обработки Zr подложки в среде аргона и водорода на структурно-фазовое состояние системы «Cr покрытие – Zr сплав».

Экспериментальная часть. Cr покрытия были получены на Zr подложках, предварительно обработанных в среде водорода и аргона в течение различного времени (8, 16 и 32 мин) методом магнетронного распыления. Для определения содержания водорода в полученных образцах использовался анализатор водорода RHEN602 и эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом (GDOES), для определения фазового состава – рентгеноструктурный анализ (XRD). Для определения адгезии Cr покрытий к Zr подложке проводился эксперимент по скретч-тестированию. Для определения стойкости к окислению образцы изотермически выдерживались в течение различного времени в среде водяного пара при 1200 ^{0}C и в атмосфере при 1100 ^{0}C. Изучение диффузионных процессов на границе «Cr покрытие – Zr сплав» происходило с помощью отжига образцов в среде аргона.

Результаты. В ходе проведения исследований было установлено, что обработка циркониевой подложки в среде водорода не приводит к формированию гидридов (ZrH_x), что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (XRD) и результатами оценки содержания водорода в образцах (анализатор водорода RHEN602). Помимо этого, рентгеноструктурный анализ показал, что ионно-плазменная обработка в среде аргона и водорода способствует удалению окисной плёнки (ZrO_2) с поверхности образца (рис. 1).

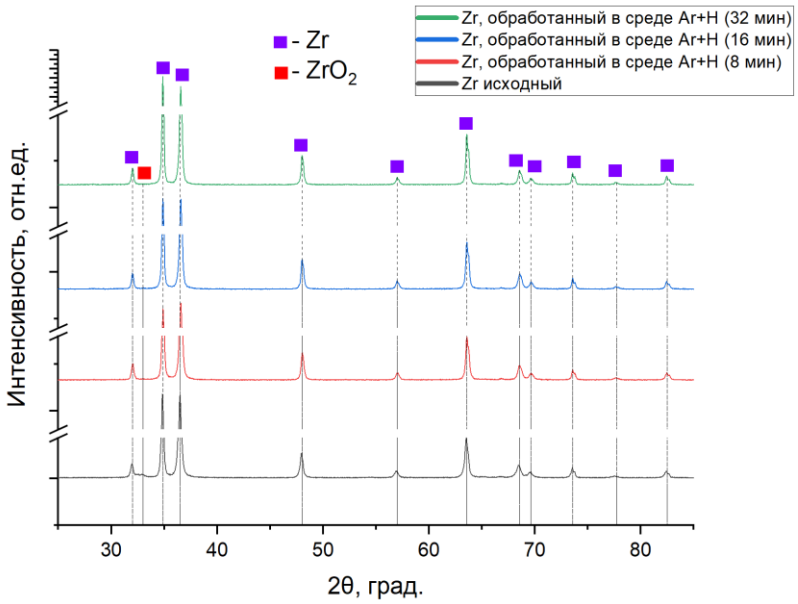


Рис. 1. Дифрактограмма исходного Zr образца и Zr образцов, обработанных в среде аргона и водорода (Ar+H) в течение 8, 16 и 32 мин

Заключение. В результате проведенных исследований, было изучено влияние ионно-плазменной обработки в среде аргона и водорода на структурно-фазовое состояние системы «Cr покрытие – Zr сплав». Установлено, что в процессе ионной обработки в среде смеси аргона и водорода не образуется гидридов циркония (ZrH_x), ионная обработка циркониевого сплава Э110 в среде смеси аргона и водорода способствует удалению поверхностной окисной плёнки (ZrO_2).

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 19-79-10116.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W. et al. Construction of chromium coatings with (200) preferred orientation and exploration the high-temperature steam oxidation properties // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 563. – P. 153660.
2. Wu J. et al. High vacuum arc ion plating Cr films: Self-ion bombarding effect and oxidation behavior // Corrosion Science. – 2021. – V. 187. – P. 109476.
3. Hu M. et al. Self-ion bombarded Cr films: Crystallographic orientation and oxidation behavior // Corrosion Science. – 2018. – V. 143. – P. 212-220.
4. Wang Y. et al. Fiber texture-dependent oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy in high temperature steam // Corrosion Science. – 2022. – V. 205. – P. 110449.
5. Li Q. et al. Oxidation properties and microstructure of a chromium coating on zircaloy-4 fuel cladding material applied by atmospheric plasma spraying // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 560. – P. 153496.
6. Jiang J., Du M., Ma X. On the microstructures and cracking modes of Cr-coated Zr-4 alloys oxidized and vacuum-annealed at 1000° C // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 908. – P. 164610.
7. Kashkarov E.B. et al. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure // Corrosion Science. – 2020. – V. 175. – P. 108883.
8. Steinbrück M. et al. High-temperature oxidation and quenching of chromium-coated zirconium alloy ATF cladding tubes with and w/o pre-damage // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 559. – P. 153470.
9. Brachet J. C. et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process //Corrosion Science. – 2020. – V. 167. – P. 108537.
10. Li Q. et al. Oxidation behavior and Cr-Zr diffusion of Cr coatings prepared by atmospheric plasma spraying on zircaloy-4 cladding in steam at 1300° C // Corrosion Science. – 2022. – P. 110378.
11. Wang X. et al. Enhancement of high temperature steam oxidation resistance of Zr–1Nb alloy with ZrO_2/Cr bilayer coating // Corrosion Science. – 2021. – V. 187. – P. 109494.
12. Sidelev D.V. et al. Protective Cr Coatings with ZrO2/Cr Multilayers for Zirconium Fuel Claddings // Coatings. – 2022. – V. 12., №. 10. – P. 1409.
13. Li Z. et al. Enhancement of oxidation resistance of Cr/CrN composite coating on Zr-4 surface by high lattice-matched interfacial Engineering // Journal of Nuclear Materials. – 2023. – V. 574. – P. 154162.
14. Syrtanov M.S. et al. High-temperature oxidation of Zr1Nb zirconium alloy with protective Cr/Mo coating // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 439. – P. 128459.

УДК 536.46

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ

Н.Н. Золоторёв
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nikzolotorev@mail.ru

METHOD FOR INVESTIGATION OF HIGH-FREQUENCY OSCILLATIONS DURING SOLID FUEL COMBUSTION IN A COMBUSTION CHAMBER

N.N. Zolotorev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Arkhipov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nikzolotorev@mail.ru

Abstract. *The development of hardware and software technologies has now greatly expanded the possibilities of determining the phenomena associated with the study of the operation of a rocket engine. During the operation of a solid propellant rocket engine, high-frequency oscillations can occur in the combustion chamber, which contribute to the development of vibrational or resonant combustion. The paper presents the results of developing a technique for studying acoustic conductivity depending on the length of the resonator (combustion chamber). Experimental studies were carried out on a double-ended combustion chamber equipped with a pressure relief receiver. Registration of high-frequency vibration signals was carried out using piezoelectric sensors connected to a digital oscilloscope with the results output to a PC. The ignition system with the help of electrocapsule ignition and ignition wire has been worked out. The dependence of the oscillation frequency and acoustic conductivity of the combustion surface on the resonator length is obtained.*

Введение. В процессе работы твердотопливного ракетного двигателя при выбранных его геометрических характеристиках и заданных характеристиках топлива возможно развитие высокочастотных колебаний давления с расходящейся амплитудой и частотой (300÷500) Гц, обусловленных близкими значениями собственных частот камеры сгорания и процесса горения. Высокочастотная неустойчивость камеры сгорания способствует возникновению и развитию вибрационного или резонансного горения, приводящего к неконтролируемому росту давления, что может привести к целостности камеры сгорания [1, 2]. В связи с этим возникает необходимость проведения экспериментальных исследований с определением характеристик акустической проводимости топлива на указанных частотах и последующей оценкой работоспособности конструкции камеры сгорания.

Основным источником усиления акустических колебаний является поверхность горения твердого топлива (ТТ). Процесс усиления малых возмущений параметров газовой фазы, которые всегда присутствуют в виде турбулентных шумов, связан с откликом поверхности горения в виде

дополнительной порции продуктов сгорания и энергии. При определенном соотношении частоты возмущений и частоты, соответствующей времени релаксации волны горения, первоначальное малое возмущение давления усиливается, что приводит к возникновению режима вибрационного горения.

В настоящее время интерес к исследованиям высокочастотной неустойчивости значительно возрос [3, 4], что связано с разработкой перспективных составов ТТ, содержащих новые компоненты (активные горюче-связующие, нанопорошки металлов, катализаторы горения и т.д.). Скорость горения таких составов существенно выше, чем у известных составов ТТ. При этом становится реальной возможность возникновения неустойчивых режимов горения.

Для наблюдения за характером возникновения акустической волны горения приходится использовать камеры, специально приспособленные для изучения вибрационного горения. Современные методы и системы регистрации акустических колебаний позволяют получить качественные результаты экспериментальных исследований.

Экспериментальная часть. Для измерения акустической проводимости горящей поверхности Хортоном была предложена одномерная двухконцевая камера сгорания [5-7], получившая название Т-камеры из-за характерной конфигурации в виде буквы «Т». Схема экспериментального стенда, выполненного в виде Т-камеры приведена на рисунке 1.

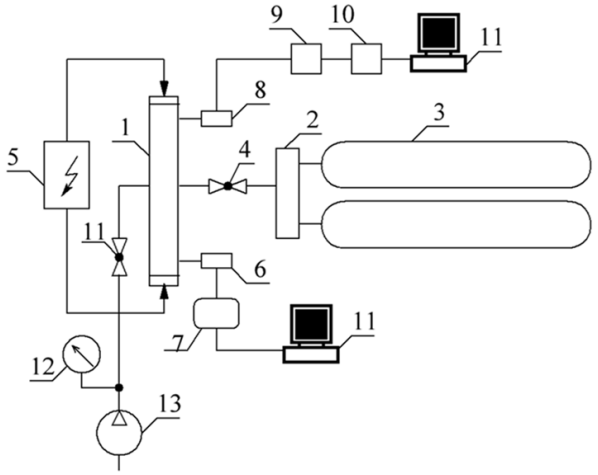


Рис. 1. Схема двухконцевой Т-камеры: 1 – камера сгорания; 2 – коллектор; 3 – балластные резервуары; 4 – прямопроходной кран; 5 – электрическая система инициирования зажигания; 6 – пьезодатчик высокочастотных пульсаций ЛХ-601; 7 – виртуальный осциллограф марки АКИП-74824; 8 – тензодатчик среднего давления ЛХ-412; 9 – усилитель-преобразователь; 10 – USB-адаптер; 11 – персональный компьютер; 12 – манометр; 13 – компрессор

Пульсации давления измеряются пьезодатчиком и системой регистрации на базе цифрового компьютерного осциллографа АКИП-74824. Программное обеспечение, входящее в комплект цифрового осциллографа, обеспечивает процесс записи сигнала от пьезодатчика. Синхронизация запуска процессов в Т-камере и начала измерения осциллографом осуществлялась двумя группами контактов на одном тумблере.

Для генерации акустических колебаний использовались образцы ТТ. Площадь поверхности горения образцов ТТ регулируется путем создания пропилов в образце заданной ширины и глубины. Зажигание образцов твердого топлива осуществлялась электрической системой зажигания накальной проволокой. Длина резонатора Т-камеры с помощью сменных секций варьировалась от 625 ÷ 1045 мм.

Экспериментальные исследования проводились при температуре окружающей среды 20°C. Давление в камере сгорания составляло p = 2.5 МПа.

Результаты. После проведения серии экспериментов и обработки осциллограмм получены следующие результаты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Результаты экспериментального исследования

Длина резонатора, мм	Частота колебаний, Гц	Акустическая проводимость ТТ	Давление, МПа
625	725 Гц	–0.007	2.5
785	575 Гц	–0.011	
1045	318 Гц	–0.0275	

Заключение. Анализ результатов показал зависимость частоты колебаний и акустической проводимости ТТ от длины камеры резонатора, изменяемой за счет дополнительных секций. При увеличении длины резонатора частота колебаний уменьшается, в то время как значение акустической проводимости увеличивается. При сгорании твердого топлива отмечается характерный звук при генерации акустических колебаний в резонаторе Т-камеры. После выгорания топлива колебания постепенно затухают.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horton M.D. Use of the one-dimensional T-burner to study oscillatory combustion // AIAA Journal. – 1964. – Vol. 2, № 6. – P. 1112–1118.
2. Price E.W. Experimental observations of combustion instability // Progress in Astronaut, and Aeronaut. – 1984. – Vol. 90. – P. 733-790.
3. Su W., Wang N., Li J., Zhao Y., Yan M. Improved method of measuring pressure coupled response for composite solid propellants // J. Sound Vib. – 2013. – Vol. 333, № 8. – P. 2226–2240.
4. Куроедов А.А., Борисов Д.М., Семенов П.А. Определение акустической проводимости зоны горения безметальных и металлизированных энергетических конденсированных систем // Труды МАИ. – 2018. – № 98. – С. 4.
5. Хортон М.Д. Одномерная камера вибрационного горения твердого топлива // Ракетная техника и космонавтика. – 1961. – № 11. – С. 11–16.
6. Хортон М.Д. Применение одномерной Т–камеры для изучения вибрационного горения // Ракетная техника и космонавтика. – 1964. – № 6. – С. 65–69.
7. Коутс Р.Л., Хортон М.Д., Райэн Н.В. Использование метода Т камеры для определения акустической проводимости горящих топлив // Ракетная техника и космонавтика. – 1964. – № 6. – С. 187–191.

УДК 669:539.381.296

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

П.В. Исхакова

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. С.А. Баранникова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: iskhakova@ispms.ru

PLASTIC DEFORMATION HETEROGENEITY OF ALUMINUM ALLOY

P.V. Iskhakova

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr.Sci. S.A. Barannikova

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

E-mail: iskhakova@ispms.ru

Abstract. *This article analyzes experimental data of plastic deformation localization in the framework of the of autowave plasticity model for polycrystalline aluminum alloy A5M. An analysis of the displacement vectors fields and emerging localization patterns showed a one-to-one correspondence between the law of work hardening acting on the site and the pattern of localized plasticity in the entire temperature range of 173...350 K. In the alloy under study, the deformation process occurs according to the parabolic law of work hardening. The effect of temperature on the strain localization was studied.*

Введение. Теория прочности и пластичности металлов основана на представлениях о микроскопических механизмах пластической деформации кристаллического тела [1]. Стандартные подходы к проблеме пластичности требуют адекватного выбора соответствующих моделей [2]. Автоволновой подход к проблеме пластичности твердых тел изложен в [3]. При его разработке выяснилось, что наиболее важной закономерностью пластического течения является его макроскопическая локализация, которая в тех или иных формах наблюдается на всех этапах процесса. Локализация выявляет наиболее интересные объемы среды, в которых деформация обгоняет в своем развитии процессы, идущие в других объемах. Именно в очагах локализации активированы механизмы деформационного упрочнения и разрушения. Само же существование очагов локализации пластической деформации означает, что деформационные процессы, идущие в среде, создают в ней эволюционирующую упорядоченную дефектную структуру. Таким образом, пластическая деформация обсуждается как коллективное явление, характерное для нелинейной и активной деформируемой среде. Этот подход к проблеме пластичности твердых тел является гибридным и развивается на стыке физики и механики деформируемого твердого тела. Из физики заимствуются идеи о самоорганизации деформируемых нелинейных сред [4], а экспериментальная механика деформируемого твердого тела предоставляет богатую информацию о закономерностях пластического течения материалов разных типов.

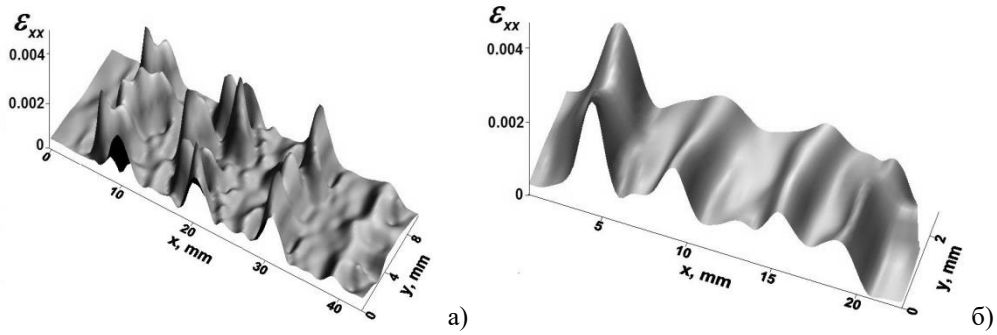
В настоящей работе получены экспериментальные данные о влиянии температуры в интервале 173…350 К на локализованный характер развития пластического течения алюминиевого сплава.

Алюминий и многие его сплавы обладают разнообразными свойствами, делающими их пригодными для работы в условиях криогенных температур.

Экспериментальная часть. Образцы алюминиевого сплава А5М с размерами рабочей части 40×5×2 мм в форме двойной лопатки подвергались одноосному растяжению на испытательной машине LFM-125 с постоянной скоростью $3{,}3\times10^{-4}$ c^{-1} при комнатной температуре. Температуру (ниже комнатной) поддерживали постоянной с помощью непрерывной подачи паров азота из сосуда Дьюара в рабочую камеру. Температуру (выше комнатной) поддерживали постоянной путем подачи горячего воздуха на образец, находящийся внутри рабочей камеры, и измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой контактировал с образцом. Регистрацию полей векторов смещений точек поверхности образца проводили методом двухэкспозиционной спекл-фотографии непосредственно в процессе растяжения [3]. Характеристики автоволн локализованной пластичности оценивались по *X-t* диаграммам, построенным на основе анализа распределений продольной компоненты тензора дисторсии.

Локализованные пространственные картины, закономерно или хаотически меняющиеся во времени и возникающие в средах самой разной природы, принято называть паттернами [3]. Этот термин далее будет применяться для обозначения наблюдаемых и подвергаемых качественному и количественному анализу картин локализованной деформации.

Результаты. Анализ экспериментальных данных показал, что прирост пластической деформации во время каждого последовательного шага деформирования развивается только в активно деформирующихся зонах, чередующихся с участками недеформирующегося материала. Примеры типичных паттернов макроскопической локализации пластического течения, выявленных таким образом, показаны на рисунке 1.



а) б)

Рис. 1. Примеры паттернов локализации пластического течения при комнатной температуре: а) стадия параболического деформационного упрочнения; б) стадия предразрушения

На стадии параболического деформационного упрочнения формируется система эквидистантно расположенных неподвижных очагов локализованной пластической деформации (рис. 1 а), которая может интерпретироваться как стационарная диссипативная структура [4] (рис. 2). Пространственный период неподвижных распределений очагов в исследуемом температурном интервале увеличивался от 4,5 мм до 8,5 мм при понижении темпетатуры испытаний. По существу, на этой стадии в образце существует совокупность слабо выраженных шеек, из которых впоследствии развивается только одна.

На стадии предразрушения, следующей после параболического упрочнения, очаги деформации снова становятся подвижными. На этой стадии зависимости положений очагов локализованной

деформации от времени прямолинейны и при экстраполяции сходятся в одной точке, образуя пучки прямых. Подобная ситуация может рассматриваться как коллапс автоволнового процесса развития локализованной пластичности, завершающийся образованием шейки разрушения (рис. 1 б). Скорости движения отдельных очагов на этой стадии процесса различны, но остаются постоянными, то есть, они с самого начала стадии предразрушения взаимно согласуются.

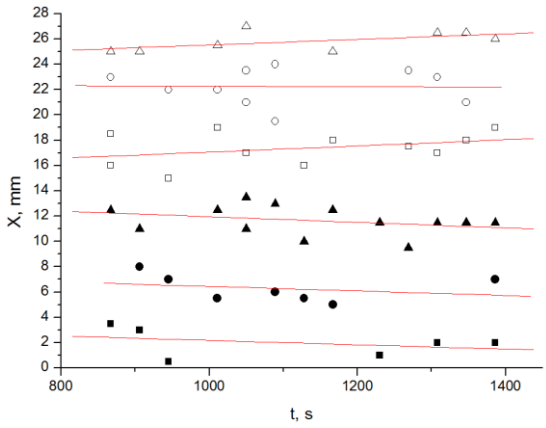


Рис. 2. Стационарная диссипативная структура на *стадии параболического деформационного упрочнения при комнатной температуре*

Сопоставление данных в исследуемом температурном интервале для стадии предразрушения с кривыми пластического течения показывает, что такие паттерны локализованной деформации характерны для участков, предшествующей началу падения условных напряжений на диаграмме растяжения, то есть до тех пор, пока выполним постулат Друкера теории пластичности о положительности работы внешних сил при приросте деформации [1].

Заключение. Таким образом, в настоящей работе рассмотрена эволюция зон макроскопической локализации пластической деформации алюминиевого сплава А5М. Установлены закономерности поведения автоволновых характеристик локализованного пластического течения от температуры испытания в интервале 173…350 К. Показано, что длина автоволны локализованной пластической деформации зависит от температуры испытания, а именно растет с понижением температуры по экспоненциальному закону.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Argon A. Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity. – Oxford: University Press, 2008. – 404 p.
2. Asaro R.J., Lubarda V.A. Mechanics of Solids and materials. – Cambridge: University Press, 2006. – 873p.
3. Zuev L.B., S.A. Barannikova. Autowave plasticity: principles and possibilities // Technical Physics. – 2020. – V. 65., №. 5. – P.741-748.
4. Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. – М.: URSS, 2014. – 317 с.

УДК 538.9

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННО-КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ УЗ/МДО КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ СКРЕТЧ ТЕСТИРОВАНИЯ

Е.А. Казанцева[1,2], Е.Г. Комарова[2], П.В. Уваркин[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев[2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: kazantseva.ea@ispms.ru

STUDY OF THE ADHESION-KOHESION STRENGTH OF US/MAO CALCIUM PHOSPHATE COATINGS ON TITANIUM BY SCRATCH TEST METHOD

E.A. Kazantseva[1,2], E.G. Komarova[2], P.V. Uvarkin[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y.P. Sharkeev[2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina pr., 36, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055
E-mail: kazantseva.ea@ispms.ru

Abstract. *The study of the adhesion-cohesion strength of ultrasound-assisted micro-arc oxidation (US/MAO) calcium phosphate (CaP) coatings on titanium by scratch test method was performed. The US employing during the MAO process, mainly sinewave US action, compared to pulsed US, led to significant increase in the final critical load of LC3 from 18.6 to 30.6 N, at which the coatings completely detached from the substrates, as well as a decrease in the amplitude of acoustic emission signals during scratching.*

Введение. Важным механическим свойством покрытий, сформированных на биомедицинских металлических имплантатах, в том числе несущих нагрузку, является их адгезия к подложке [1]. Международным стандартом определения адгезионной прочности кальций-фосфатных (КФ) покрытий к металлическим подложкам является метод равномерного отрыва в испытаниях на растяжение (клеевой метод) (ГОСТ Р ИСО 13779-4-2013). Однако, в случае толстых, пористых и шероховатых покрытий данный метод не всегда показывает достоверные и воспроизводимые результаты, поскольку возможно проникновение клея в поры покрытия вплоть до подложки. Ранее нами [2] клеевым методом была изучена адгезионная прочность КФ покрытий, сформированных на поверхности титана методом микродугового оксидирования (МДО) с внешним ультразвуком (УЗ). Полученные покрытия характеризовались объемной поровой структурой и высокой шероховатостью поверхности.

Целью настоящей работы было изучение адгезионно-когезионной прочности УЗ/МДО КФ покрытий методом склерометрии (скретч-тестирование [3]).

Экспериментальная часть. КФ покрытия наносили на образцы из чистого титана марки ВТ1-0 размером 10*10*1 мм^3 методом МДО в условиях внешнего УЗ на установке «Micro-Arc». Нанесение покрытий проводили в базовом электролите при параметрах процесса, описанных в работе [2], в трех

разных режимах: 1. МДО (контрольный режим без внешнего УЗ); 2. МДО/ИУЗ (МДО с приложенным импульсным УЗ); 3. МДО/НУЗ (МДО с приложенным непрерывным УЗ). Измерения адгезионной прочности покрытий к подложке проводили методом склерометрии (скретч тестирование) на установке Revetest CSM Instruments SA с алмазным индентором Роквелла (радиус – 200 мкм) путем приложения линейно возрастающей нагрузки до 40 Н (длина царапины 5 мм, скорость движения индентора – 2,5 мм/мин). Механизм адгезионного разрушения покрытий оценивался по оптическим изображениям царапин. Также процесс разрушения оценивали по зависимостям коэффициента трения (μ), рассчитанного как отношение силы трения к нагрузке; зависимостям акустической эмиссии (АЭ), возникающей при разрушении покрытия; и зависимостям глубины проникновения индентора (Pd) от длины царапины (d) или величины нагрузки (Fn).

Результаты. На рис. 1 приведены оптические изображения царапины на поверхности МДО, МДО/ИУЗ и МДО/НУЗ КФ покрытий, а также зависимости коэффициента трения, глубины проникновения индентора и АЭ от длины царапины или величины нагрузки на индентор. Согласно литературным данным [3], по полученным зависимостям и соответствующим оптическим снимкам царапины были определены три уровня критических нагрузок. При минимальной нагрузке LC1 началось образование трещин в покрытии по когезионному механизму, при нагрузке LC2 начало отслаиваться покрытие в локальных участках по адгезионно-когезионному типу, при максимальной нагрузке LC3 происходило полное отслоение покрытия от подложки по адгезионному типу, после чего индентор царапал непосредственно саму подложку.

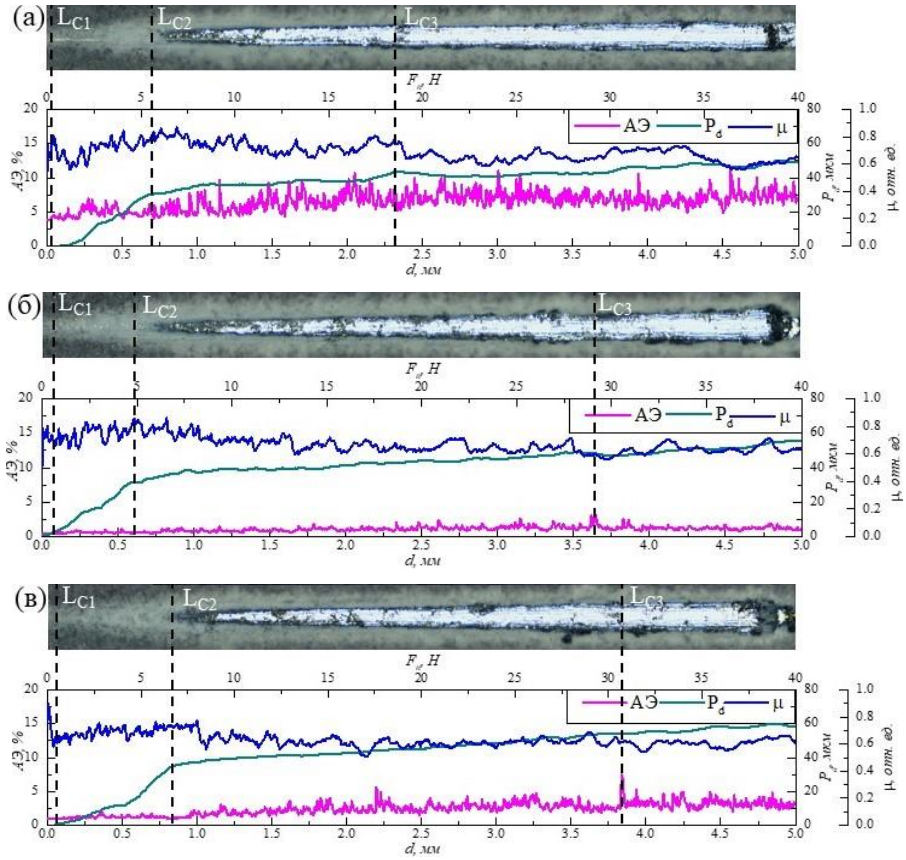


Рис. 1. Оптические изображения царапины на поверхности МДО (а), МДО/ИУЗ (б) и МДО/НУЗ (в) покрытий после скретч тестирования и зависимости коэффициента трения, АЭ и глубины проникновения индентора от длины царапины или нагрузки

Как можно видеть из рисунка, у всех покрытий образование трещин по когезионному типу начинается сразу же после вдавливания индентора с минимальной нагрузкой 0,5 Н (LC1). На этом участке царапины в интервале нагрузок от LC1 до LC2 наблюдается неглубокий след от индентора. При этом сигналы АЭ являются слабыми менее 7 % у контрольных МДО покрытий и очень слабыми менее 1,7 % у УЗ/МДО покрытий, а глубина вдавливания индентора в контрольное МДО покрытие и МДО/УЗ покрытия не превышает соответственно 30,6 мкм и 35,4 мкм. Низкие шумы АЭ могут указывать на начальное зарождение трещин и слабые разрушения в поверхностных и приповерхностных слоях покрытий, где расположены структурные элементы – сферы, полусферы, поры [2]. Из ранее полученных результатов [2] известно, что покрытия характеризуются толщиной 50-60 мкм, высокой шероховатостью Ra 3,2-4,4 мкм и пористостью 27-40 %.

Увеличение нагрузки LC2 более 5,5, 5,0 и 6,7 Н приводит к изменению механизма разрушения на адгезионно-когезионный тип соответственно у МДО, МДО/ИУЗ и МДО/НУЗ КФ покрытий. Этому соответствует изменение морфологии поверхности царапины в интервале нагрузок от LC2 до LC3, где наблюдаются как светлые участки металлической подложки, так и локальные темные участки неотслаившегося покрытия. Увеличиваются амплитуда сигналов АЭ и глубина проникновения индентора соответственно до 11 % и 43,7 мкм у контрольных МДО покрытий, до 3 % и 48,4 мкм у МДО/ИУЗ покрытий, до 7 % и 54,7 мкм у МДО/НУЗ покрытий. На этом этапе в покрытиях могут происходить различные процессы разрушения: деформации; перемещение дислокаций; зарождение, рост и закрытие трещин; межфазное разрушение, образование новых пустот в покрытиях [3].

При критических нагрузках LC3 выше 18,6, 28,9 и 30,6 Н происходит полное отслоение соответственно МДО, МДО/ИУЗ и МДО/НУЗ КФ покрытий от подложки, что подтверждается морфологией царапины, имеющей однородный светлый цвет металлической подложки и ровные края, а также глубиной проникновения индентора, превышающей толщину покрытий.

Заключение. Таким образом, установлено, что внешнее УЗ воздействие в процессе МДО, преимущественно непрерывный УЗ, по сравнению с импульсным УЗ, приводит к повышению адгезионно-когезионной прочности КФ покрытий. Это обусловлено существенным увеличением конечной критической нагрузки LC3 от 18,6 до 30,6 Н, при которой происходит полное отслоение покрытий от подложек, а также более низкой амплитудой сигналов АЭ при царапании. Для лучшего понимания механизмов разрушения покрытий при склерометрии необходимы дальнейшие исследования царапины методами растровой электронной микроскопии и элементным микроанализом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10265.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lei W.S., Mittal K., Yu Z. Adhesion measurement of coatings on biodevices/implants: A Critical Review // Reviews of Adhesion and Adhesives. – 2016. – V. 4., № 4. – P. 367-397.
2. Kazantseva E.A., Komarova E.G., Sharkeev Y.P. Effect of ultrasound during micro-arc oxidation on the porous structure and adhesion strength of the calcium phosphate coatings // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2167. – P. 020155.
3. Randall N.X. The current state-of-the-art in scratch testing of coated systems // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 380. – P. 125092.

УДК 0004.942-539.2

ПОГРЕШНОСТЬ РАСЧЕТОВ DFT ДЛЯ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХ РАЗНЫХ СУПЕРКОМПЬЮТЕРОВ

М.В. Каплун, Е.В. Аникина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.П. Бескачко
Южно-Уральский государственный университет (НИУ),
Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080
E-mail: kaplunmv@susu.ru

CALCULATION ERRORS DFT FOR BELAYER GRAPHEN USING TWO DIFFERENT SUPERCOMPUTERS

M.V. Kaplun, E.V. Anikina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.P. Beskachko
South Ural State University, Russia, Chelyabinsk, Lenin str., 76, 454080
E-mail: kaplunmv@susu.ru

Abstract. *In this study, we compared the results of calculations for two-layer graphene of different configurations using two supercomputers. The calculations were carried out in the SIESTA software package, two exchange-correlation functionals were considered: in the approximation of the local electron density LDA and generalized gradients GGA. For each configuration of two-layer graphene with a certain interlayer distance, the binding energy obtained on two supercomputers was compared. The binding energy was calculated taking into account the Boyce-Bernardi corrections to the basis set superposition error. The calculation results showed that the absolute difference between the binding energies for GGA reaches ~2 eV for GGA and ~8 eV for LDA, which corresponds to an error of ~3% for GGA and ~2% for LDA. Thus, the results show that the use of different supercomputers creates an additional error in the calculations, but this error is within the normal range.*

Введение. Нынешнее технологическое развитие приводит общество исследователей все к новым проблемам и ограничениям. К примеру, современная наноэлектроника столкнулась с проблемами миниатюризации, отведения теплоты и возникновением квантовых эффектов. Одним из решений подобных проблем является применение новых материалов, либо архитектур при проектировании устройств.

Решение задач материаловедения трудоемкие и долгие, примером таких задач является исследование электронных и оптических свойств материала, его поведение при определенных условиях и т.д. Для эффективности решения подобных задач и экономии ресурсов используются специальные программные пакеты, в которых реализованы методы, позволяющие исследовать материалы с разных «сторон». Примером таких программных пакетов является SIESTA [1], в котором реализован метод теории функционала электронной плотности (density functional theory, DFT). Данный метод позволяет создавать стартовые структуры материалов для их дальнейшего исследования, здесь же можно исследовать материал на электронные и оптические свойства, к примеру. Но при использовании разного рода компьютеров и суперкомпьютеров для расчетов в одном и том же программном пакете, могут возникать различия в результатах расчетов одних и тех же структур. Таким образом, целью нашего исследования является

выявления погрешности расчетов при использовании двух разных суперкомпьютеров для структуры двухслойного графена в программном пакете SIESTA.

Экспериментальная часть. Все расчеты проводилось в программном пакете SIESTA с использованием СК центра ЮУрГУ и SNIC. Рассматривались два обменно-корреляционных функционала: в приближении локальной электронной плотности LDA (функционал Ceperley-Alder) [2] и обобщенных градиентов GGA (функционал Perdew-Burke-Ernzerhof) [3]. Для всех расчетов SIESTA были взяты псевдопотенциалы из базы FHI [4], а также новые псевдопотенциалы из [5].

В работе исследовался двухслойный графен трех конфигураций – AA, AB и A(B) рис. 1. Расчетная ячейка включала в себя 64 атома углерода, по 32 на каждый слой графена. Критерий сходимости полной энергии для SIESTA равен 10^{-6} эВ, критерий сходимости силы равен 10^{-4} Рб/бор. Такие параметры позволяют рассчитать энергии взаимодействия слоев с точностью до 1 мэВ. «Вакуумная прослойка» между слоями имела толщину ~20 Å.

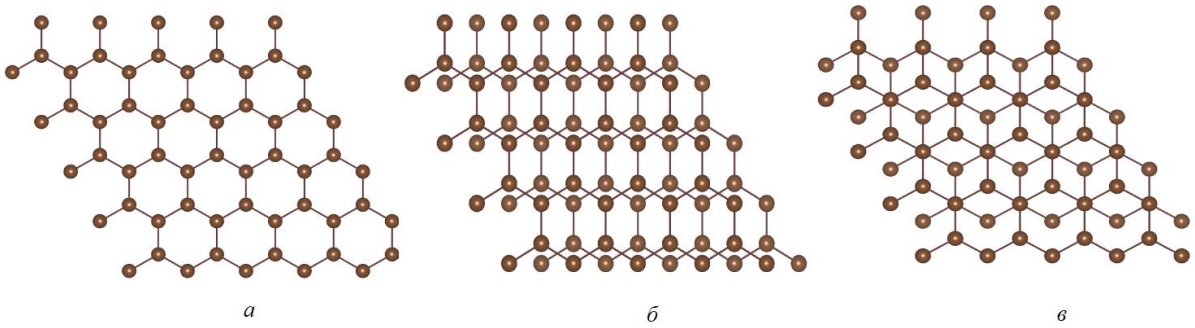


Рис. 1. Атомная структура расчетной ячейки двухслойного графена разной конфигурации: а - AA, б - A(B) и в - AB

Оптимизированный трансляционный параметр вдоль осей X и Y для GGA и LDA составил 9,86 Å и 9,79 Å, соответственно. Разбиение пространства (детализация сетки в пространстве) в SIESTA параметр MeshCutoff для GGA равен 360 Рб, для LDA - 230 Рб.

Перед оптимизацией базисного набора было определено количество k-точек в обратном пространстве необходимое для надежного моделирования исследуемой системы. Критерием выбора было отсутствие существенных колебаний в полной энергии и давлении системы при изменении числа учитываемых точек k-пространства, k-точки составили 19×19×1.

В пакете SIESTA есть возможность настройки базисного набора для рассматриваемой модели, представляющей ту или иную молекулярную систему. В частности можно варьировать радиусом обрезки орбиталей базиса SZ и параметром PAO.SplitNorm, определяющим радиусы модифицированных орбиталей, исходя из их доли в норме орбиталей базиса SZ. В процессе оптимизации базисного набора отслеживались полная энергия и давление системы как функции упомянутых параметров. Оптимальные значения радиуса обрезки орбиталей и параметра PAO.SplitNorm выбирались по минимуму полной энергии. Все оптимизированные параметры моделирования взяты из работы [6].

Результаты. В данной работе проводилось сравнение полученных значений энергий связи для определенных значений межслойных расстояний, рассчитанных на двух суперкомпьютерах. Межслойное

расстояние системы определялось по минимуму энергии связи. Энергия связи структуры рассчитывалась с учетом поправок Бойса-Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора [7] по формуле:

$$E_s = E_{2l} - 2E_{1l} - E_{\text{BSSE}},$$

где E_{1l} - энергия одного слоя графена, E_{2l} – полная энергия двухслойного графена, E_{BSSE} – поправка Бойса-Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора.

В результате исследования было показано, что значения данных для одной и той же структурной конфигурации двухслойного графена с использованием разных суперкомпьютеров хорошо соотносятся между собой, максимальная абсолютная разница достигала ~2 эВ для GGA и ~8 эВ для LDA.

Заключение. В результате проведенных исследований было показано, что использование разного рода суперкомпьютеров для расчетов в SIESTA создает минимальную погрешность (~3% для GGA и ~2% для LDA), которая входит в пределы допустимого.

Такие результаты показывают, что при использовании в одном исследовании разные суперкомпьютеры или ПК нужно учитывать, что помимо погрешностей самих расчетов в программных пакетах, есть погрешность использования разных суперкомпьютеры или ПК одновременно и данные погрешности могут накладываться друг на друга, тем самым ухудшая итоговые результаты расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soler J.M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. – V. 14, No. 11. – P. 2745.
2. Ceperley D.M. A.B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // Physical Review Letters. – 1980. – Vol. 45., No. 7. – P. 566–569.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77., No. 18. – P. 3865–3868.
4. Abinit's Fritz-Haber-Institute (FHI) pseudo database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html (дата обращения: 14.12.2019).
5. Rivero P., Garcia-Suarez V.M., Pereniguez D. et al. Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for DFT calculations: Pseudopotential files // Data in Brief. – 2015. – Vol. 5. – P. 21-23.
6. Kaplun M. V., Anikina E. V., Beskachko V. P. Ab initio modelling of a bilayer graphene // Bull. South Ural State Univ. Ser. “Mathematics. Mech. Physics.” – 2022. – V. 14., No 2. – P. 64.
7. Boys S.F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors // Molecular Physics. – 1970. – Vol. 19., No. 4.– P. 553-566.

УДК 539.32

РАСЧЕТЫ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ β-ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

С.О. Каспарян[1,2], А.В. Бакулин[2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: kasparyan@ispms.ru

CALCULATIONS OF MECHANICAL PROPERTIES OF β-TITANIUM ALLOYS FROM THE FIRST PRINCIPLES

S.O. Kasparyan[1,2], A.V. Bakulin[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova[1,2]

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

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055

E-mail: kasparyan@ispms.ru

Abstract. *The mechanical properties of Ti-X alloys (X = V, Nb) with BCC structure were calculated by the exact muffin-tin orbital method within the density functional theory. It is shown that the elastic moduli C_{11} and C_{12} are increased but C_{44} is decreased with an increased V or Nb content in the β-Ti based alloy. Undoped β-Ti and alloy doped with V and Nb up to 3–4 at. % is found to be mechanical unstable due to negative value of C'. The obtained results are in good agreement with experimental data.*

Введение. В настоящее время изучение свойств титановых сплавов является актуальной задачей, поскольку они нашли широкое применение в различных отраслях промышленности от авиастроения до медицины благодаря высокой прочности, малому весу, относительно высокой коррозионной стойкости, хорошей биосовместимости и сбалансированным механическим свойствам. Существуют различные подходы к получению данных об упругих, термохимических, термодинамических и структурных свойствах материалов. Однако экспериментальное изучение влияния концентрации примесей на механические характеристики материалов сопряжено с техническими трудностями и зачастую требует значительных материальных расходов. В то же время теоретические методы позволяют не только оценивать модули упругости, но и объяснить механизмы влияния на них различных примесей. Известно, что титан с ОЦК структурой (β-фаза) имеет более низкий модуль упругости *B*, чем гексагональная α-фаза, что делает его более привлекательным для использования в медицине. Кроме того, добавление β-стабилизирующих примесей позволяет контролировать упругие свойства легированного β-Ti.

Цель настоящей работы состоит в систематическом изучении механических свойств неупорядоченных ОЦК-сплавов Ti-V и Ti-Nb в зависимости от концентрации второго элемента.

Экспериментальная часть. Расчеты упругих модулей легированного β-Ti проводились методом точных МТ-орбиталей в приближении когерентного потенциала (EMTO-CPA) [1] в рамках теории функционала плотности. Известно, что самосогласованное решение одноэлектронных уравнений Кона–Шэма для перекрывающихся сферических muffin-tin (MT) потенциалов в рамках метода EMTO позволяет достичь точности, сравнимой с полно-потенциальными методами. Для расчета полной энергии использовался формализм функции Грина. Поскольку β-Ti имеет ОЦК решетку, то его механические характеристики полностью определяются тремя независимыми упругими константами : C_{11}, C_{12} и C_{44}. Путем вычисления полных энергий легированного β-Ti при гидростатической, моноклинной и ромбоэдрической деформации его элементарной ячейки были рассчитаны объемный модуль упругости и упругие константы C_{44}, C'. Расчет двух других упругих констант производился по следующим формулам:

$$C_{12} = 1/3(3B - 2C') \text{ и } C_{11} = 2C' + C_{12}$$

Результаты. Зависимость упругих констант C_{11}, C_{12} и C_{44} для системы Ti-V показана рис. 1а. Видно, что с увеличением содержания ванадия все упругие постоянные монотонно изменяются от значений, характерных для чистого β-Ti, до ОЦК V. В частности, C_{11} увеличивается с 110 ГПа до 268 ГПа, тогда как C_{12} увеличивается лишь на 19 ГПа. Интересно, что значение постоянной C_{44} понижается с увеличением содержания ванадия (рис. 1а). Поликристаллические упругие модули изменяются с увеличением концентрации ванадия нелинейно (рис. 1б). Особенно это заметно в случае модуля Юнга E, который резко возрастает при низких концентрациях V (до ~20 ат. %), а затем медленно увеличивается при повышении содержания V. Одним из условий механической стабильности является положительное значение упругой постоянной C'. Из рис. 1в можно видеть, что C' увеличивается с ростом концентрации V, а при концентрации менее 4 ат. % C' принимает отрицательные значения. Это полностью согласует с тем фактом, что для чистого титана стабильной является α-фаза, тогда как добавление V приводит к стабилизации β-фазы. Другие условия механической стабильности ($C_{11} + C_{12} > 0$ и $C_{44} > 0$) выполняются для любых концентраций V, поскольку C_{ij} всегда положительны. Таким образом, механическая нестабильность β-Ti возможна только относительно моноклинных деформаций и полностью определяется знаком C'. В целом полученные значения упругих констант и модулей, как видно из рис. 1, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [2].

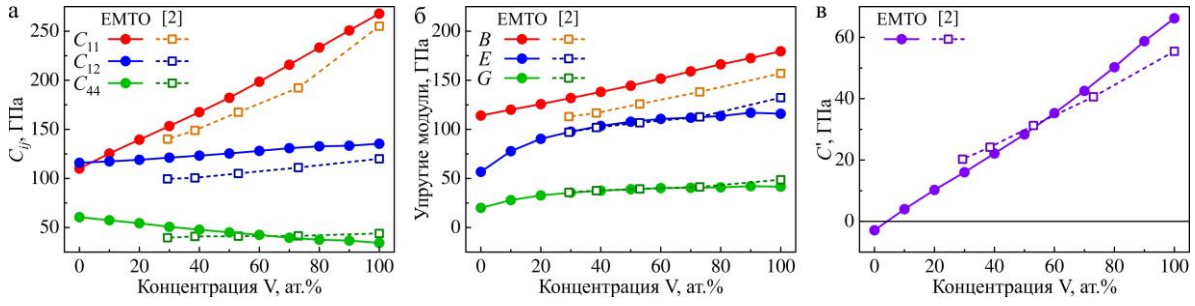


Рис. 1. Зависимость упругих констант C_{ij} (а), модулей упругости (б) и C' (в) от концентрации V в β-Ti. Незаполненными квадратами показаны экспериментальные значения из работы [2]

Примесь Nb оказывает подобное влияние на механические свойства β-Ti, что и V (рис. 2). Основное отличие заключается в немонотонном изменении модулей E и G с ростом концентрации Nb (рис. 2б). Сильный изгиб кривой E кажется необоснованным, поскольку экспериментальное значение из

работы [3], полученное для сплава β-$Ti_{70}Nb_{30}$, расположено на прямой, соединяющей теоретические значения данного модуля для чистых титана и ниобия. Однако результат настоящего расчета для данной концентрации примеси отличается от эксперимента на 30 ГПа. Для чистого Nb рассчитанное значение *E* отличается на 15 ГПа от эксперимента [4], что считается удовлетворительным согласием. Необходимо отметить, что в работе [5] экспериментально измерялись значения объемного модуля упругости *B* для системы Ti-Nb, состоящей из смеси α и β фаз. Причем доли этих фаз в сплаве менялись в зависимости от содержания Nb. Этим объясняется аномальная зависимость *B* от концентрации Nb (рис. 2б) и большое отличие (~47 ГПа) между двумя экспериментальными значениями из работ [3, 5]. Небольшое отличие эффекта Nb от V также связано с более резким ростом значения *C'* с концентрацией Nb (рис. 2в): *C'* становится положительным при концентрации в 3 ат. %. Известно, что механические свойства определяются особенностями химических связей в соединении, которые в том числе зависят от концентрации валентных электронов. Поскольку атом Nb содержит на один валентный электрон больше, чем V, то Nb является более эффективным β-стабилизатором, чем V.

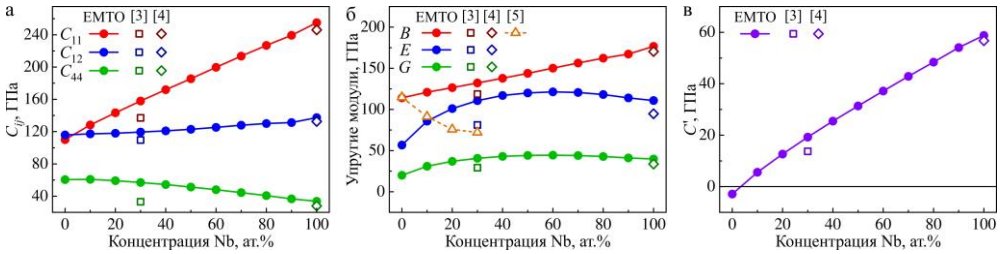


Рис. 2. Зависимость упругих констант C_{ij} (а), модулей упругости (б) и C' (в) от концентрации Nb в β-Ti. Незаполненными символами показаны экспериментальные значения из работ [3–5]

Заключение. Примеси V и Nb оказывают подобное влияние на механические свойства β-Ti, повышая значения C_{11} и C_{12} и понижая C_{44}. Кроме того, эти элементы увеличивают *C'*, что свидетельствует о стабилизации β-фазы титана. В целом изменение упругих модулей вследствие легирования согласуется с имеющимися экспериментальными результатами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vitos L. Computational quantum mechanics for materials engineers: the EMTO method and applications. – London: Springer, 2007. – 236 p.
2. Katahara K.W., Manghnani M.H., Fisher E.S. Pressure derivatives of the elastic moduli of BCC Ti-V-Cr, Nb-Mo and Ta-W alloys // J. Phys. F: Metal Phys. – 1979. – V. 9, № 5. – P. 773–790.
3. Hermann R., Hermann H., Calin M., Büchner B., Eckert J. Elastic constants of single crystalline β-$Ti_{70}Nb_{30}$ // Scr. Matter. – 2012. – V. 66. – P. 198–201.
4. Magerl A., Berre B., Alefeld G. Changes of the elastic constants of V, Nb, and Ta by hydrogen and deuterium // Phys. Status Solidi A. – 1976. – V. 36. – P. 161–171.
5. Raabe D., Sander B., Friák M., Ma D., Neugebauer J. Theory-guided bottom-up design of β-titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments // Acta Mater. – 2007. – V. 55. – P. 4475–4487.

УДК 669.018.2:539.4.016.3

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

А.В. Ким, С.А. Аккузин

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Литовченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: kim.a.v@stud.tsu.ru

EFFECT OF MULTIDIRECTIONAL ISOTHERMAL FORGING ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-NITROGEN AUSTENITIC STEEL

A.V.Kim, S.A. Akkuzin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.Yu. Litovchenko

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

E-mail: kim.a.v@stud.tsu.ru

Abstract. *The effect of multidirectional isothermal forging on the microstructure and mechanical properties of high-nitrogen austenitic steel has been studied. It is shown that during thermomechanical treatment the steel microstructure is fragmented with the formation of high- and low-angle boundaries. The studied thermomechanical treatment lead to an increase in yield strength in 2.5 times with a decrease in relative elongation.*

Введение. В настоящее время широко распространено использование аустенитных коррозионностойких сталей в качестве конструкционных материалов, что объясняется рядом их преимуществ, таких как повышенная структурно-фазовая стабильность, немагнитные свойства, жаропрочность, высокая пластичность в закаленном состоянии и высокая коррозионная стойкость в различных агрессивных средах. Однако невысокая прочность аустенитных сталей в закаленном состоянии ограничивает их использование в качестве конструкционных материалов. Высокоазотистые аустенитные стали имеют преимущества перед традиционными хромоникелевыми сталями за счет более высоких прочностных свойств и меньших затрат на производство. Азот, как элемент внедрения, позволяет увеличить эффективность различных механизмов упрочнения в сталях [1]. Использование термомеханических обработок (ТМО) позволяет повышать механические свойства сталей за счет модификации их микроструктуры. В данной работе исследуется влияние термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали.

Экспериментальная часть. В настоящей работе исследована стабильная высокоазотистая аустенитная сталь ВНС-53-Ш (08Х21Г11АН6) в исходном состоянии и после ТМО. Исходное состояние (~ 100 % аустенита) получено закалкой Т = 1100 °С, 1 час, размер образцов 26.5×15×15 мм^3. ТМО состояла из пластической деформации методом изотермической всесторонней ковки при температуре 600 °С за 3 цикла, включающих нагрев, деформацию на ≈ 50 %, закалку в воду и смену оси деформации при последующем обжатии.

Механические испытания осуществляли при температурах 20 и 275 °С методом активного растяжения с использованием образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 13×2×1 мм. Поврежденный слой удалялся механической шлифовкой с последующей полировкой. Фольги получали методом электрополировки в растворе хромового ангидрида (CrO_3, 50 г) в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4, 450 мл) при напряжении U = 12 В. Электронно-микроскопические исследования тонких фольг проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Результаты. В исходном состоянии сталь ВНС-53-Ш представлена относительно равноосными аустенитными зернами, внутри которых присутствуют двойники отжига размерами в несколько десятков мкм. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано наличие планарных дислокационных субструктур, дефектов упаковки и микродвойников (Рис. 1 *а*). Также в структуре присутствуют частицы карбидов типа MX (где M – V, Ti или Nb, X – C или N) различных размеров: относительно мелких – менее 100 нм и относительно крупных – около 1 мкм (Рис. 1 *б*).

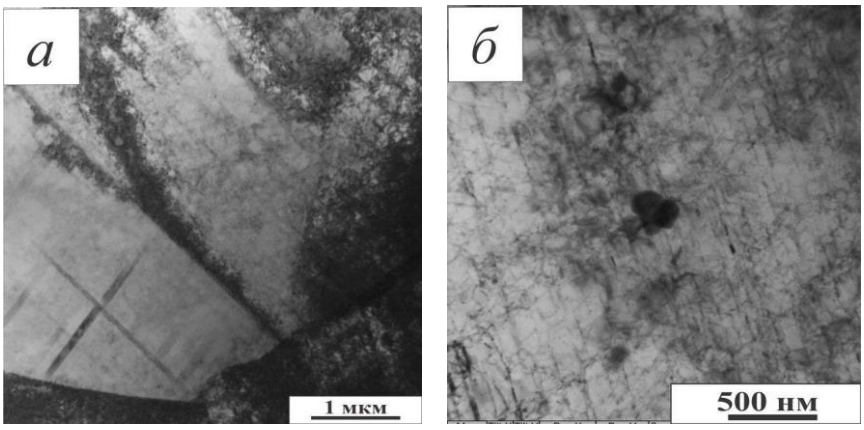


Рис. 1. Светлопольные изображения микроструктуры стали в исходном состоянии:
а) светлопольное изображение планарных субструктур и двойников;
б) светлопольное изображение микроструктуры с крупными частицами

В результате проведенной термомеханической обработки происходит значительная фрагментация зерен с формированием внутренней субструктуры с новыми мало- и высокоугловыми границами разориентации. Проведенные исследования показали, что пластическая деформация развивается неоднородно. Ближе к краю образца микроструктура представлена зернами аустенита с повышенной плотностью дислокаций и отдельными полосами локализованной деформации с микродвойниками (Рис. 2 *а*). В центральной части образца обнаружена разориентированная фрагментированная структура субмикрокристаллического масштаба (Рис. 2 *в*). Дифракционный анализ показал, что в этой области наблюдается множество мало- и высокоугловых границ разориентации. Это подтверждается наличием азимутальных разориентировок между рефлексами и параллельностью рефлексов 111γ и 200γ (Рис. 2 *г*).

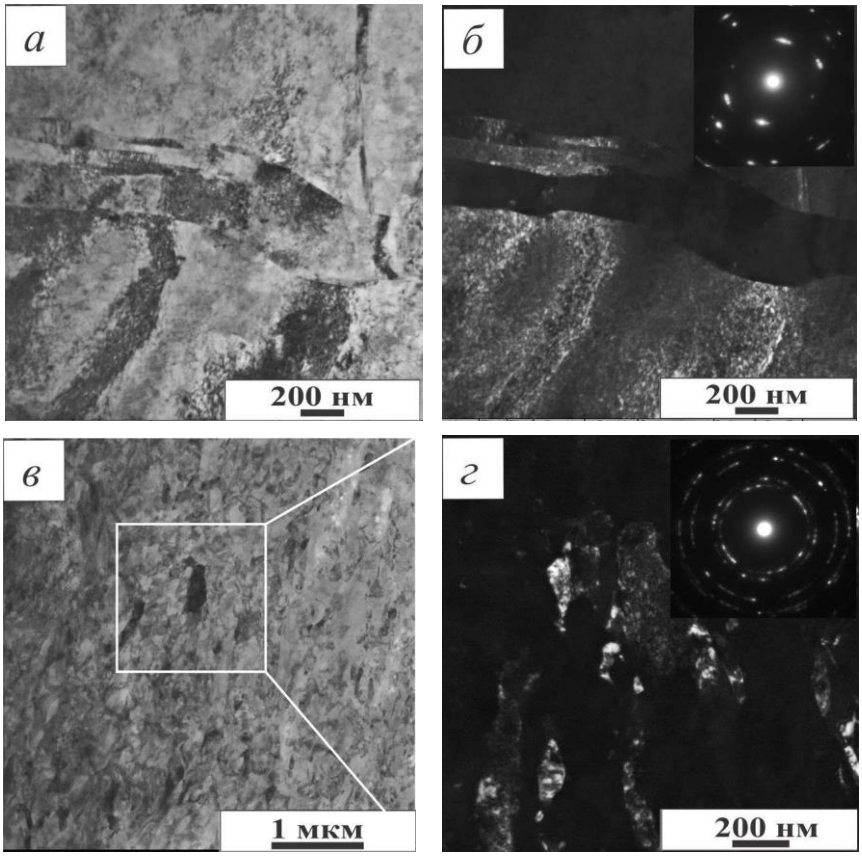


Рис. 2. Микроструктура стали после ТМО:
а) светлопольное изображение полосы фрагментации;
б) темнопольное изображение с соответствующей дифракционной картиной;
в) светлопольное изображение фрагментированной структуры центральной части образца;
г) темнопольное изображение с соответствующей дифракционной картиной

Полученная фрагментированная микроструктура обеспечивает повышение предела текучести стали с 523 МПа (в исходном состоянии) до 1311 МПа после ТМО. При этом относительное удлинение уменьшается с 38.9% до 9.7%. При повышенной температуре испытаний (275 °С) предел текучести увеличивается до 1214 МПа по сравнению с 269 МПа в исходном состоянии. В результате неоднородности изученной структуры может наблюдаться различие в механических свойствах различных участков образца стали.

Заключение. Показано, что, в результате проведенной изотермической всесторонней ковки, деформация развивается неоднородно: сформирована фрагментированная субмикрокристаллическая структура с новыми мало- и высокоугловыми границами разориентации. Проведенная ТМО обеспечивает повышение предела текучести стали в ≈ 2.5 раза по сравнению с исходными значениями при температуре 20 ºС, при этом уменьшается относительное удлинение стали.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2019. №3. С. 173-187.

УДК 621.791.14:620.186

ИЗНОС ИНСТРУМЕНТА ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА ПРИ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКЕ АДДИТИВНО ПОЛУЧЕННОГО КОМПОЗИТА Cu-Fe

Е.О. Княжев, А.О. Панфилов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055
E-mail: clothoid@ispms.ru

FRACTURE OF CARBIDE TOOL DURING FRICTION STIR PROCESSING OF ADDITIVELY PRODUCED Cu-Fe COMPOSITE

E.O. Knyazhev, A.O. Panfilov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4, 634055
E-mail: clothoid@ispms.ru

Abstract. *In this paper, we show the possibility of frictional stirring treatment of a Cu-Fe composite fabricated by electron beam additive manufacturing. The influence of processing and cooling parameters on the structure, properties and wear of the tool is shown.*

Введение. Обработка аддитивно произведенных материалов уже давно рассматривается многими учеными по миру, в том числе существует множество работ по фрикционной перемешивающей обработке (ФПО) таких материалов [1]. Данный вид обработки позволяет избавить материал от различных дефектов, таких как несплошности, поры и неоднородности структуры [2]. Особенно интересна при этом обработка аддитивно полученных композитных материалов, так как их производство и исследование в последнее время набирает популярность [3–5]. Но, тогда возникает ряд технологических проблем, таких как подбор параметров обработки, применение охлаждения и материал инструмента.

В данной работе показана возможность обработки трением с перемешиванием композита Cu-Fe, изготовленного методом электронно-лучевого аддитивного производства. Показано влияние параметров обработки и охлаждения на структуру, свойства и износ инструмента.

Экспериментальная часть. Методом двухпроволочного электронно-лучевого аддитивного производства были изготовлены композиты Cu-Fe с различным процентным соотношением меди и железа (90:10; 75:25; 50:50). Подробное описание их получения и механических свойств было описано в работе [6]. Полученные аддитивные материалы были разрезаны с помощью электроэрозионного станка на пластины толщиной 3 мм, поверхность образцов была предварительно подготовлена. После материал был обработан методом ФПО инструментом на основе карбида вольфрама марки GU20 на установке для исследования сварки и обработки трением с перемешиванием (рис.1). Получившиеся таким образом материалы подвергались оптическим исследованиям, а также механическим испытаниям.



Рис. 1. Установка для исследования процесса сварки трением с перемешиванием

Результаты. В результате исследования структуры поперечного сечения зоны перемешивания после одного прохода композита с соотношением железа и меди 50:50 можно сказать, что слоистая структура аддитивного материала переходит в типичную для обработки луковичную структуру с одним ядром с наступающей стороны, в отступающей стороне можно заметить образование дефектов в ЗТМВ (рис. 3, а), что можно связать с недогревом материала. При этом в структуре все еще наблюдается высокая неоднородность, а также многочисленные частицы износа инструмента (рис. 3, б). При дальнейшей обработке происходят значительные изменения структуры материала, что обусловлено дальнейшим износом инструмента, ввиду чего механическое воздействие производилось преимущественно плечами инструмента на приповерхностные зоны материала. Также наблюдаются большие включения частиц износа инструмента. Сам же инструмент потерял свою изначальную форму (рис. 2) и более не может быть применен для проведения обработки.



Рис. 2. Инструмент после ФПО обработки аддитивного композита Cu-Fe

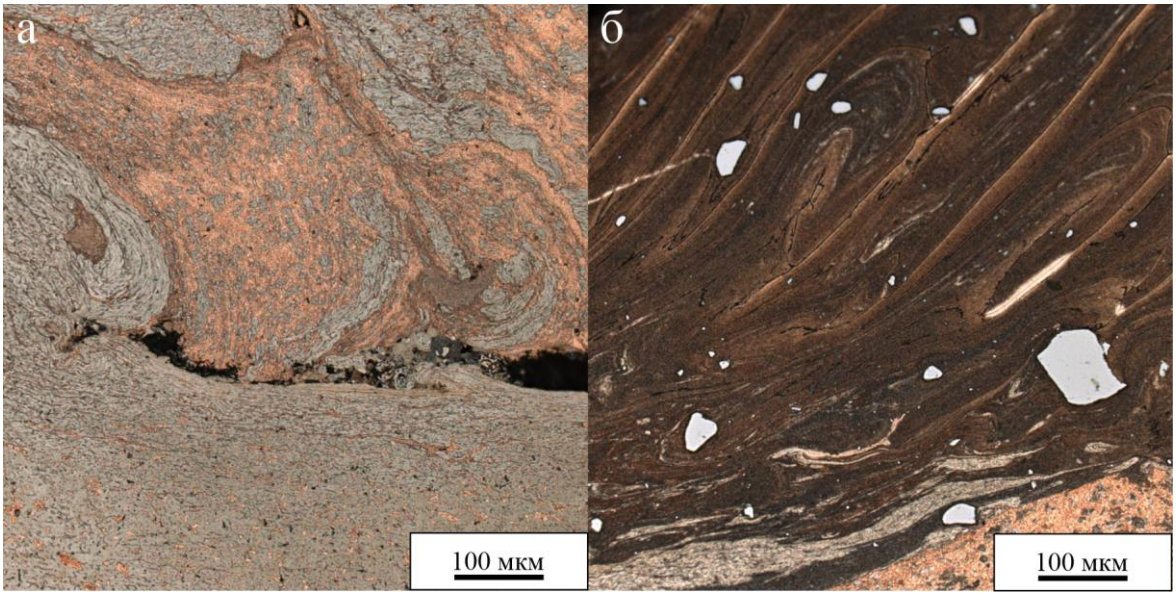


Рис. 3. Микроструктура зоны перемешивания аддитивных композитов Cu-Fe с соотношением 1:1 после фрикционной перемешивающей обработки. а – дефекты обработки в нижней части зоны перемешивания; б – включения частиц износа инструмента

Несмотря на высокую твердость и жаропрочность инструмента из твердого сплава GU20, в процессе фрикционной перемешивающей обработки происходит его постепенный износ. Это может быть обусловлено высокой вязкостью аустенитной стали, входящей в состав композиционного материала, и значительными знакопеременными динамическими нагрузками на материал.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zykova A. и др. Evolution of microstructure and properties of Fe-Cu, manufactured by electron beam additive manufacturing with subsequent friction stir processing // Mater. Lett. North-Holland. – 2022. – V. 307. – P. 131023.
2. Osipovich K. и др. Features of Microstructure and Texture Formation of Large-Sized Blocks of C11000 Copper Produced by Electron Beam Wire-Feed Additive Technology // Materials (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2022. – V. 15, № 3. – P. 814.
3. Shu X. и др. Microstructure evolution of copper/steel gradient deposition prepared using electron beam freeform fabrication // Mater. Lett. North-Holland. – 2018. – V. 213. – P. 374–377.
4. Chen G. и др. Crystallographic texture and mechanical properties by electron beam freeform fabrication of copper/steel gradient composite materials // Vacuum. Pergamon. – 2020. – V. 171. – P. 109009.
5. Moskvina V.A. и др. Stabilization of austenitic structure in transition zone of “austenitic stainless steel/NiCr alloy” joint fabricated by wire-feed electron beam melting // Mater. Lett. North-Holland. – 2020. – V. 277. – P. 128321.
6. Osipovich K.S. и др. Gradient transition zone structure in “steel–copper” sample produced by double wire-feed electron beam additive manufacturing // J. Mater. Sci. Springer. – 2020. – V. 55, № 22. – P. 9258–9272.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ТОНКОЙ НИКЕЛИД ТИТАНОВОЙ ПРОВОЛОКИ НА ЕЁ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.А. Ковалёва, Г.А. Байгонакова, А.В. Ветрова
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Г.А. Байгонакова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: marina.kovalyova.16@gmail.com

EFFECT OF HEAT TREATMENT OF THIN NICKELIDE-TITANIUM WIRE ON ITS FUNCTIONAL AND MECHANICAL PROPERTIES

M.A. Kovaleva, G.A.Baigonakova, A.V. Vetrova
Scientific Supervisor: PhD. G.A. Baigonakova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: marina.kovalyova.16@gmail.com

Abstract. *This paper presents the results of experimental studies of the mechanical behavior of thin nickel-titanium wire after heat treatment in various modes. In the experiments, a current wire of 100 μm was used, with different annealing temperatures (from 300 °C to 600 °C) for 5 min. The deformation diagrams of wire tension before failure and in the load-unload cycle were obtained. The resulting diagrams made it possible to reveal the change in some characteristics as a result of annealing.*

Введение. В настоящее время возникает высокая потребность в разработке материалов на основе сплава TiNi, в частности, тонкой проволоки. Это связано с тем, что сплавы никелида титана широко используются в клинической практике благодаря таким свойствам, как эффект памяти формы, сверхэластичность, коррозионная стойкость [1, 2]. Качество проволоки определяется, как составом сплава, так и принципом термомеханической обработки. Деформационное поведение и свойства проволок из никелида титана достаточно глубоко изучено, однако в литературе все еще достаточно редкими являются работы по изучению тонких TiNi проволок диаметром меньше 100 мкм [3]. Важно изучить не только деформационное поведение тонких проволок, но и влияние термообработки на механические свойства образцов. Термическая обработка проволоки применяется в процессе получения проволоки во время волочения через фильеры. Также из проволоки толщиной от 100 мкм и меньше получают трикотажный материал в виде сетки. В процессе вязания данного трикотажа проволока деформируется, приобретает остаточные напряжения. Для устранения напряжений применяют дополнительный отжиг, температура которого может изменяться от 300 °C до 600 °C. Проволока также подвергается термической обработке при создании из нее различных других медицинских изделий: скоб, ортодонтических дуг, стентов и так далее.

Таким образом, данное исследование является актуальным, потому что благодаря изучению свойств отожжённой проволоки, мы сможем оценить дальнейшее поведение конструкций из данных проволок и возможное изменение их свойств после термообработки.

Экспериментальная часть. Сплавы TiNi выплавляли в индукционной печи, полученные слитки многократной термомеханической обработке с промежуточными отжигами (Т = 450 °С) с целью получения проволоки диаметром 100 мкм в 4 этапа: ручьевой прокат слитка диаметром 20 мм до прутка толщиной 7 мм (20 циклов); ротационная ковка прутка от толщины 7 мм до проволоки толщиной 3,5 мм (7 циклов); холодное волочение проволоки от 3,5 мм до 500 мкм (25 циклов); горячее волочение проволоки проводили в течение 50–70 циклов с промежуточными отжигами при температуре 450 °С от диаметра 500 мкм до толщины 100 мкм. Отжиг готовых образцов проволоки диаметром 100 мкм проводился в трубчатой печи в течение 5 мин при каждой температуре от 300 °С до 600 °С с интервалом 100 °С. Для отжига образцов тонкой проволоки (100 мкм) использовалась трубчатая печь проходного типа СОУЛ-04,4/12. Образцы проволоки помещали в кварцевую трубку и в воздушной среде устанавливали в печь. Отжиг происходил в течение 5 мин. После отжига, проволока охлаждалась в воздушной среде, до полного остывания. Деформационные диаграммы до разрыва и в цикле нагрузка-разгрузка получили методом одноосного растяжения.

Результаты. На рисунке 1 представлены диаграммы растяжения образцов до разрушения. Поведение всех зависимостей σ(ε) полученных одноосным растяжением образцов проволоки из никелида титана толщиной 100 мкм точно соответствуют деформационному поведению нитиноловых образцов, исследованных в литературе.

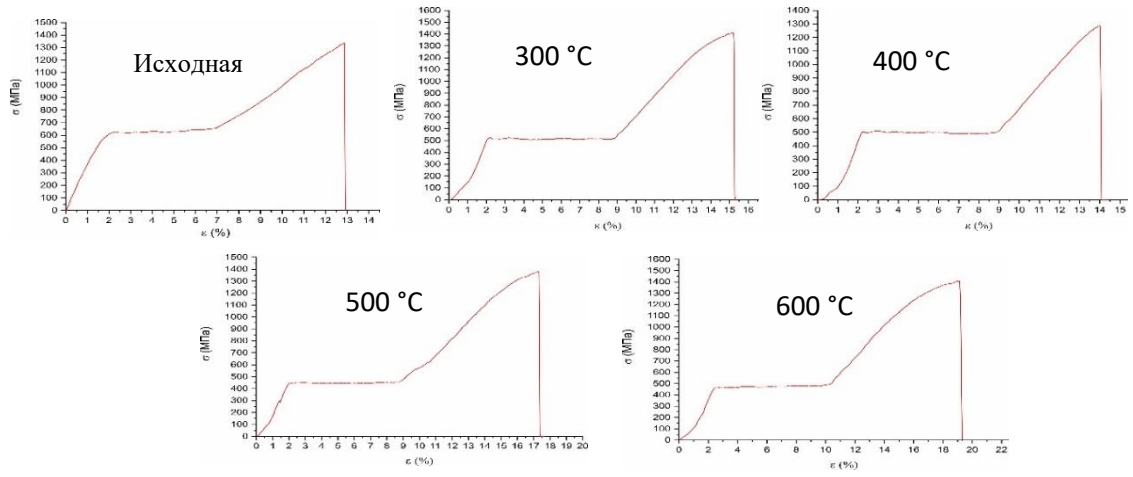


Рис. 1. Деформационные диаграммы растяжения до разрыва проволок с разной температурой ТО

На всех кривых однократного растяжения в области 9% – 15% относительной деформации обнаружен участок линейного упрочнения мартенсита, сопровождающийся линейным ростом развиваемых напряжений от 500 МПа до 1300 МПа. При относительной деформации 15 % – 19 % на всех кривых обнаружен криволинейный участок пластической деформации, соответствующий образованию шейки за счет поперечного сжатия при удлинении.

В ходе циклических испытаний были получены следующие зависимости (рис. 2). Зависимость σ(ε) контрольного образца начинается гладким линейным участком упругой деформации аустенита. Когда напряжения достигают критического уровня при 350–500 МПа, появляется плато текучести протяженностью 7,5% соответствующее мартенситному переходу А => М. Напряжение обратного мартенситного перехода также зависит от температуры отжига.

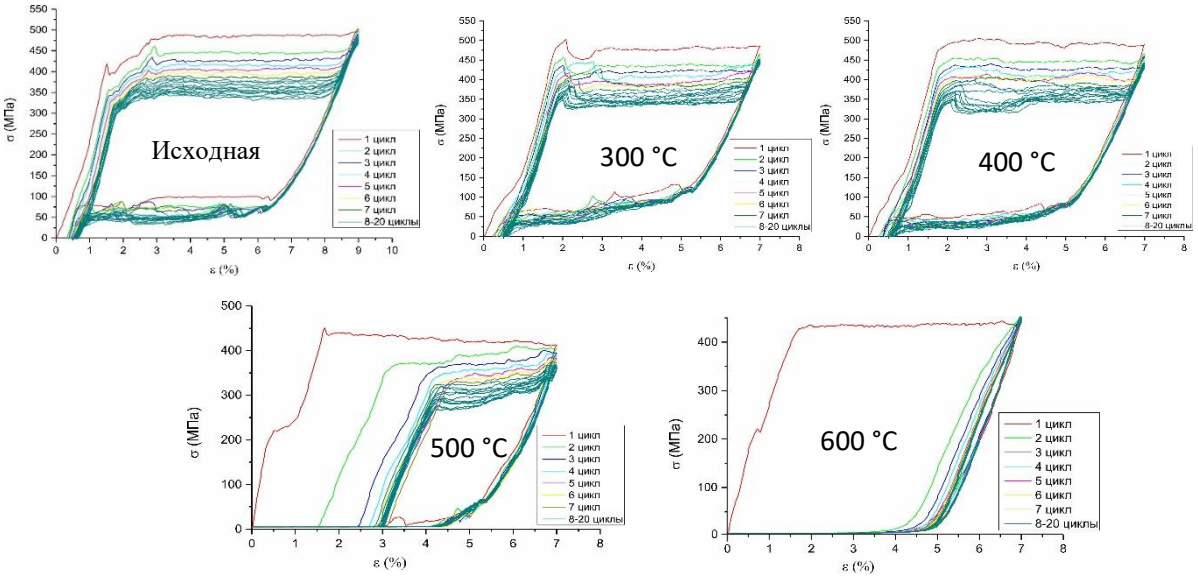


Рис. 2. Деформационные диаграммы циклического растяжения проволок с разной температурой ТО

При температурах отжига 300–400 °C напряжение обратного мартенситного перехода мало отличается от контрольного не отожжённого образца. При температуре отжига 500 °C напряжение обратного мартенситного перехода резко снижается, что приводит к его незавершенности и появлению остаточной деформации 1,5–3 % возрастающей в течение 4-х циклов внешней нагрузки. При температуре отжига 600 °C критическое напряжение обратного перехода снижается еще сильнее и это приводит к резкому возрастанию остаточной деформации до 4,5 % уже после 1-го цикла нагрузки.

Заключение. При одноосном растяжении проволоки до разрыва повышение температуры ТО в интервале 300 - 600 °C приводит к уменьшению напряжения мартенситного сдвига от 600 до 450 МПа, росту максимальной деформации до разрушения от 13 до 18 % и практически не оказывает влияние на механические свойства проволоки такие, как предел прочности, величину мартенситного плато, интервалы пластической и упругой деформации.

При температуре выше 500 °C при циклировании индуцированное напряжением мартенситное превращение подавляется. Термообработка при температурах ниже 500 °C обеспечивает максимальную сверхэластичность. При циклических испытаниях после 8 цикла обнаружена стабилизация сверхэластичного поведения без проявления остаточной деформации.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu Y.Q., Du H.J., Huang W., Zhang S., Hu M. TiNi based thin films in MEMS applications: A review. // Sens. Actuators A. – 2004. – Vol. 112. P. 395–408.
2. Margan N. B. Medical shape memory alloy applications – the market and its products. / N. B Margan // Mater. Sci. Eng. A, – 25 July 2004. – Vol. 378, is. 1 – 2, P. 16-23.
3. Jenko M., Godec M., Kocijan A., [et al.] A new route to biocompatible Nitinol based on a rapid treatment with H2/O2 gaseous plasma. // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 473. – P. 976–984.

УДК 531.57

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЕНИЯ ТРАДИЦИОННЫХ ЗАРЯДОВ В УСЛОВИЯХ СОПЛОВОЙ БОМБЫ

А.Д. Кодякова
Научный руководитель: к.ф.-м.н. К.С. Рогаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ssstasya.kod@mail.ru

EXPERIMENTAL STUDY OF THE COMBUSTION OF TRADITIONAL CHARGES UNDER THE CONDITIONS OF A NOZZLE BOMB

A.D. Kodyakova
Scientific Supervisor: PhD. K.S. Rogaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ssstasya.kod@mail.ru

Abstract. *One of the main tasks of the internal ballistics of barrel systems is to increase the muzzle velocity of the missile element. One of the promising directions is the use of new high-density fuels as an attached charge. To use these fuels in desktop systems, knowledge about the combustion of the studied fuels is required. It is possible to obtain these regularities from an experiment conducted under the conditions of a nozzle bomb.*

This paper presents technical solutions that make it possible to study various types of high-density fuels under the conditions of a nozzle bomb. Various options for realizing the maximum pressure in the combustion chamber of a nozzle bomb are considered, due to the use of various methods of "opening" the nozzle block.

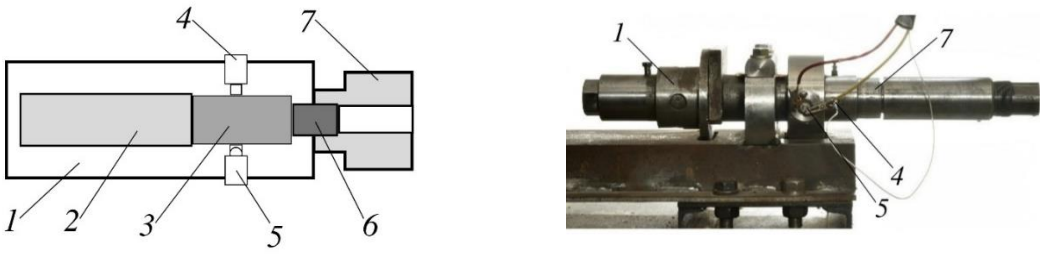
Ведение. Для применения новых перспективных топлив в составе метательного заряда для ствольных систем, необходимо знание о принципах их горения и газообразования. Данные знания можно получить из экспериментов, проведенных в условиях манометрической или сопловой бомбы [1]. Недостаток манометрической бомбы заключается в том, что горение исследуемого образца происходит в замкнутом объеме, что не соответствует условиям выстрела. В сопловой бомбе объем является полузамкнутым, что позволяет получить характеристики горения не только при росте давления, но и при спаде, который реализуется за счет открытия полового блока [2]. При этом скорость оттока газа может регулировать за счет установки сопел с различным диметром критического сечения.

В данной работе рассмотрены технические решения, позволяющие обеспечить необходимый уровень максимального давления в камере сопловой бомбы при исследовании традиционных зарядов.

Сопловая бомба представляет собой короткоствольную баллистическую установку, в камеру сгорания которой устанавливается топливный моноблок, торцом горения к соплу. В камеру сгорания устанавливается датчик давления и воспламенительное устройство [3]. В сопло запрессовывается снаряд-заглушка. При проведении эксперимента в камере реализуется импульс давление, который выдавливает пробку из сопла. В случае медленно горящих топлив возникает проблема достижения достаточно высоких давлений в камере сгорания – сопло открывается при низком давлении и топливо не успевает перейти в

режим ускоренного горения. Это явление препятствует исследованию некоторых видов топлив в условиях сопловой бомбы.

Экспериментальная часть. В исследовании использовалась лабораторная сопловая бомба с возможностью установки сопел различной конфигурации (с диаметром критического сечения до 20 мм) и объемом камеры сгорания 118 см^3 (рис. 1). Для регистрации давления в камере сгорания использовался пьезоэлектрический датчик давления «2Т6000» совместно с комплексом «Нейва-10000». Для отслеживания движения снаряда-заглушки использовался СВЧ-радар. В качестве имитатора перспективного высокоплотного топлива использовался материал близкий по плотности, данный имитатор помещалась в полиэтиленовый контейнер. Использование данного имитатора в контейнере необходимо для уменьшения объема камеры сгорания. Высокоплотные топлива не способны гореть при низких давлениях, в связи с чем необходимо сформировать начальное давление, позволяющее топливу прейти в ускоренный режим горения. Для формирования начального давления использовался дополнительный воспламенительный заряд, состоящий из одноканального пироксилинового пороха, данный пороховой заряд помещался в бумажный картуз.



а) *б*)

Рис. 1. Сопловая бомба: а – схема; б – внешний вид: 1 – корпус, 2 – топливный моноблок, 3 – пороховой заряд, 4 – датчик давления, 5 – воспламенительное устройство, 6 – сопло, 7 – сопловой блок

В исследовании рассматривалось три механизма открытия соплового блока: полиэтиленовая пробка; полиэтиленовая пробка с дополнительной массой; текстолитовая пробка. В случае использования полиэтиленовая пробка запрессовывалась в сопловой блок, что обеспечивает открытие сопла на уровне порядка 40 МПа. Полиэтилен является прозрачным для электро-магнитного излучения, поэтому для регистрации движения на торец пробки наклевалась алюминиевая фольга. Во втором случае для увеличения времени выхода пробки из сопла к полиэтиленовой пробке добавлялась дополнительная масса в виде стального стержня, который устанавливался перед соплом для утяжеления снаряда-заглушки, увеличение максимального давления зависит от массы стального стержня. Замена полиэтилена на текстолит приводит к увеличению давления форсирования до уровня 100 МПа.

Результаты. В результате проведенного исследования определены максимальные давления реализуемые в камере заряжания сопловой бомбы при использовании различных способов открытия соплового блока. На рис. 2 представлены экспериментально полученные зависимости давления в камере сгорания от времени. При использовании полиэтиленовой пробки и 15 г пороха в камере заряжания реализуется максимальное давление 43.5 МПа. Увеличение массы порохового заряда до 25 г приводит к увеличению максимального давления 70.4 МПа. При реализации данных давлений в камере происходит не полное сгорания порохового заряда.

При использовании 15 г пороха и увеличении массы снаряда-заглушки путем установки стального стрежня массой 352.18 г максимальное давление возрастает до 114 МПа. Увеличение массы стального стержня до 630.15 г максимальное давление составляет 132.5 МПа. Как показал расчет по формуле пиростатики в данных экспериментах происходит сгорание большей части порохового заряда. Использование данного механизма открытия соплового блока требует значительно большего времени на подготовку эксперимента, в виду наличия дополнительного стального стержня и ведущих устройств для него.

При замене материала пробки с полиэтилена текстолит максимальное давление в камере заряжания достигает 121 МПа. Данный способ позволяет в зависимости от диметра пробки реализовать требуемые максимальные давления в камере заряжания, время подготовки эксперимента сопоставим при использовании полиэтилена и не требует дополнительного изготовления стального стержня. В эксперименте при использовании 15 г порохового заряда, происходит сгорание большей его части.

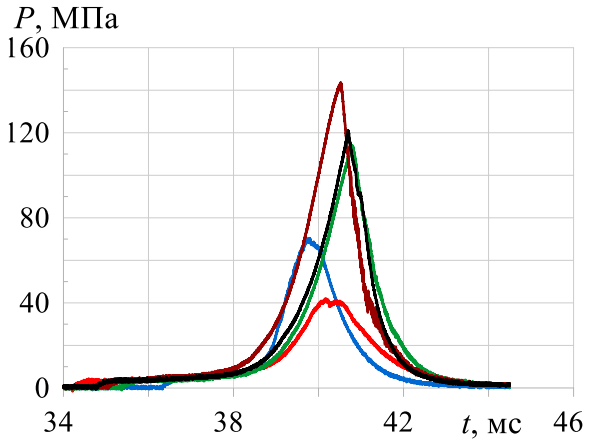


Рис. 2 Зависимость давления от времени в сопловой бомбе:
— – полиэтилен, ω=15 г; — – полиэтилен, ω=25 г; — – полиэтилен, ω=15 г, m=352.18 г;
— – полиэтилен, ω=15 г, m=630.15 г; — – текстолит, ω=15 г

Заключение. Представленное экспериментальное исследование горения традиционных зарядов в условиях сопловой бомбы может быть использовано для исследования принципов горения и газообразования новых высокоплотных топлив в условиях, близких к реальному выстрелу для дальнейшего применения данных топлив в ствольных системах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10054, https://rscf.ru/project/21-79-10054/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. – М. : Оборонгиз, 1962. – 703 с.
2. Ищенко А. Н., Хоменко Ю. П., Бураков В. А., Зимин Д. А. Исследование горения пористых моноблочных диспергирующихся топлив в полузамкнутом объеме // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 15-23.
3. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Романьков А.В., Храповский В.Е., Беляев А.А., Кроули А.Б. Конвективное горение блочных зарядов из семиканальных пороховых зерен, ингибированных поливинилбутиралем // Химическая физика. – 2015. – Т. 34, № 5. – С. 1–11.

УДК 669-1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ Ti-42Nb СПЛАВА МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ

М. Козадаева, И.Ю. Грубова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. М. А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mariakoz71@gmail.com

THE OPTIMAL PARAMETERS DETERMINATION FOR THE FORMATION Ti-42Nb ALLOY BY ELECTRON BEAM MELTING MANUFACTURING

M. Kozadayeva, I.Y. Grubova

Scientific Supervisor: PhD. M.A. Surmeneva

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

E-mail: mariakoz71@gmail.com

Abstract. *Additive Manufacturing (AM) techniques allows producing metal implants with the suitable porosity, size and geometric design in a shorter time period. Titanium and its alloys have been widely used as biomedical materials for segmental bone reconstruction due to their good mechanical and biological properties. In order to decrease elastic modulus Nb is used as β-stabilizing element in titanium alloys. However, due to the EBM technology to be sophisticated the process parameters of production must be carefully selected. In this study several types of Ti-42 wt.% Nb samples were EBM-manufactured and investigated.*

Введение. Создание и внедрение имплантатов, способных замещать или восстанавливать дефекты костной ткани, является актуальной проблемой мультидисциплинарных исследований. Использование аддитивных технологий, в частности метода электронно-лучевой плавки, для производства изделий для медицины позволяет создавать из металла конструкции сложных форм с системой взаимосвязанных пор в более короткие сроки [1].

Механическая совместимость металлических конструкций и кости является важнейшим фактором, влияющим на эффективность имплантации. Механические свойства каркаса должны быть максимально близки к таковым у окружающей его костной ткани. Любое снижение жесткости имплантата за счет использования материала с более низким модулем Юнга обязательно вызовет перераспределение напряжений кости [2], минимизируя, таким образом, экранирующие эффекты и продлевая срок службы имплантата. Добавление ниобия позволяет снизить модуль упругости сплава, путем стабилизации β-фазы [3]. ЭЛП является сложным технологическим процессом. Поэтому в настоящее время режимы получения высококачественных изделий подобраны лишь для ограниченного числа сплавов. В настоящей работе проведена отработка режимов печати для титанового сплава с содержанием ниобия 42 вес. % (Ti-42Nb) и подобраны оптимальные параметры.

Экспериментальная часть. Исходным материалом был выбран порошок титана с содержанием ниобия 42 вес. % (Ti-42Nb) AMtrinsic® производителя TANIOBIS GmbH, Германия, полученный

методом распыления. Образцы были получены на установке для послойного ЭЛП ARCAM A2 EE-PBF (GE Additive, Швеция) с изменением тока, скорости и энергии печати. Процесс проводился при температуре 725-750 °C в вакууме. Заданная толщина слоя составила 100 мкм. Было отработано 49 режимов для изготовления монолитных образцов сплава размером 15×15×15 мм. Поверхностная энергия пучка менялась в диапазоне 2,40-5,15 Дж/мм^2, скорость сканирования – 300-2000 мм/с. Для оптических исследований использовалась установка NT MDT (Россия) с установленным объективом 10х. Исследование фазового состава образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000, Shimadzu, Япония.

Результаты. Исходя из полученных результатов оптических исследований, было определено окно технологических параметров для послойного ЭЛП сплава Ti-42Nb, а также построена зависимость влияния параметров печати на формирование разных типов дефектов в объёме и на поверхности образцов. Режимы с малым током пучка 3,5 мА и скоростями сканирования 700 и 900 мм/с характеризовались большей долей несплавленных дефектов (крупных пор с нерасплавленными или не полностью расплавленными частицами порошка [4], разбросанными по направлению печати), а также в виде не проплавленных областей около границы слоёв. Повышение скорости сканирования приводит к образованию неглубоких ванн расплава, оставляя длинные области не полностью расплавленного порошка, что также подтверждается высокой пористостью 17,4 % и 21,7 % образцов, изготовленных при скорости сканирования 700 мм/с и 900 мм/с, соответственно. Сочетание высоких значений скорости сканирования и тока пучка приводит к образованию аналогичных дефектов. Однако из-за более глубокого проникновения пучка в металл под слоем порошка возможно образование крупных и сферических пор внутри слоя. Образцы с максимальным током и скоростью сканирования – 5 мА, 800 мм/с, 5 мА, 900 мм/с и 7,5 мА, 900 мм/с – имеют пористость 12,0 %, 13,9 % и 8,8 % соответственно. Кроме того, в других исследованиях образцы с высокой мощностью пучка и скоростью сканирования демонстрируют так называемое «комкование» [5].

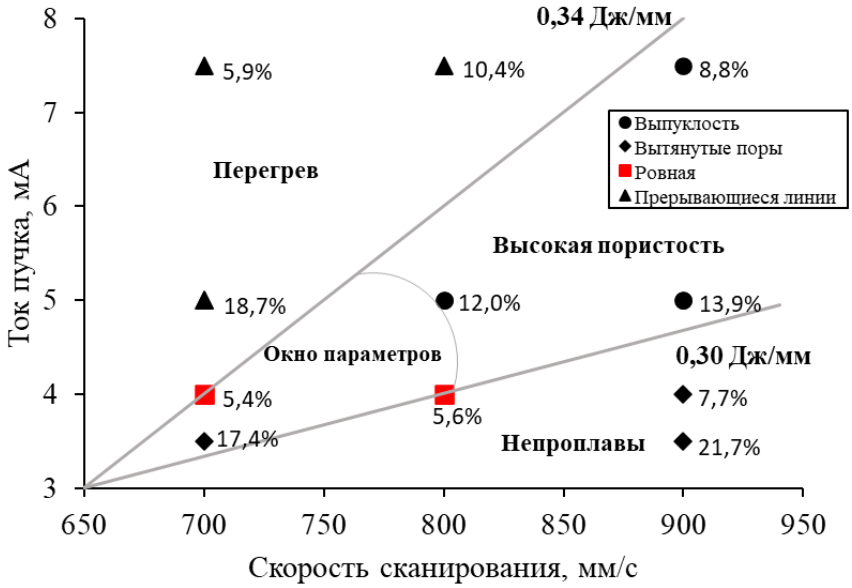


Рис. 1. Окно параметров для сплава Ti-42Nb

Наиболее удачными являются образцы, полученные при токе пучка 4 мА. При скоростях сканирования 700 и 800 мм/с они показали наименьшую пористость 5,4 и 5,6 %. Такое сочетание

параметров при среднем токе и низкой скорости сканирования привело к практически полному сплавлению металла. При малой скорости сканирования (700 мм/с) ток пучка 5 и 7,5 мА приводит к выделению избыточной локальной тепловой энергии, что приводит к образованию в образцах пор типа «замочная скважина». Недавние исследования характеристик ванны расплава показывают, что такие поры могут образовываться в результате испарения низкоплавких элементов сплава [5]. Из-за высокой скорости охлаждения и высокой вязкости металла в ванне расплава газ не может выйти со дна ванны расплава. Пористость образцов, изготовленных в режимах 5 и 7,5 мА 700 мм/с, составляет 18,7 % и 5,9 %, а при режиме 7,5 мА, 800 мм/с – 10,4 %.

Анализ РФА показал наличие β-фазы, а также мартенситной α″-фазы. Особенно образцы, полученные в режимах 4 и 7,5 мА 700 мм/с. Согласно авторам [6], небольшое количество данной фазы в β-сплавах приводит к улучшению механических свойств.

Заключение. В результате работы были исследованы образцы сплава Ti-42Nb, полученные методом послойного ЭЛП в различных режимах. Подобранное окно параметров включает в себя всего два режима – 4 мА 700 мм/с и 4 мА 800 мм/с, что может указывать на термическую неустойчивость сплава. Данные режимы позволяют получить монолитные образцы с низкой пористостью, равномерным составом, состоящий в основном из зерен β-фазы, между которыми наблюдается небольшое количество мартенсита, который улучшает механические свойства. Используя полученные данные возможно получать пористые гироидные каркасы из данных сплавов для применения в медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-10223.

1. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niinomi M. Wear Characteristics of Surface Oxidation Treated New Biomedical Beta-Type Titanium Alloy in Simulated Body Environment // Tesu-to-Hagane. – 2002. – Vol. 88(9). – P. 567-574.
2. Ryan G., Pandit A., Apatsidis D.P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopedic applications // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27. – P. 2651–2670.
3. Fischer M., Joguet D., Robin G. In situ elaboration of a binary Ti–26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders // Mater Sci Eng C. – 2016. – Vol. 62. – P. 852-859.
4. Motyka M. et al. Phase Transformations and Characterization of α + β Titanium Alloys // Comprehensive Materials Processing. Elsevier Ltd. – 2014. – Vol. 2. – P. 7–36.
5. Cao S. et al. Review of laser powder bed fusion (LPBF) fabricated Ti-6Al-4V: process, post-process treatment, microstructure, and property // Light: Advanced Manufacturing. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences. – 2021. – Vol. 2, № 2. – P. 1.
6. Surmeneva M.A., Khrapov D., Koptyug A. In situ synthesis of a binary Ti–10 at % Nb alloy by electron beam melting using a mixture of elemental niobium and titanium powders // Journal of Materials Processing Technology. – 2020. – Vol. 282. – P. 116646.

УДК 539.25:539.26: 539.382.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА TI-6A1-4V, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

М.А. Кругляков
Научный руководитель: к.т.н. Е.Н. Степанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Kruglyakov97@tpu.ru

COMPARATIVE STUDIES OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TI-6A1-4V TITANIUM ALLOY OBTAINED BY VARIOUS METHODS

M.A. Kruglyakov
Scientific Supervisor: Ph.D., E.N. Stepanova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Email: Kruglyakov97@tpu.ru

Abstract. *The aim of the work was to carry out comparative studies of the structural-phase state and mechanical properties of the Ti-6Al-4V alloy obtained by various methods. With increasing temperature, Ti-6Al-4V alloys acquire improved plasticity properties while decreasing strength. Analysis of fractograms of the fracture surface showed that at room and at elevated temperatures, areas of ductile fracture are observed, characterized by the presence of microdepressions on the fracture surface. With an increase in temperature on the fracture surface, the formation of pores is observed in the EBM samples, which is one of the main reasons for the deterioration of the plasticity characteristics of the samples.*

Введение. Необходимость производства сплавов на основе титана привела к стремительному развитию промышленности по изготовлению данных материалов. Аддитивное производство – один из таких методов, включающий в себя несколько методик, одной из которых является электронно-лучевое сплавление (ЭЛС). Широкая область применения метода обусловлена возможностью создания изделий с градиентными свойствами. ЭЛС предоставляет возможность изготовления деталей с высокой точностью, сложными внутренней структурой и внешней формой с возможностью внесения коррективов в процессе печати [1].

Целью данной работы являлось исследование структурно-фазового состояния и механических свойств сплава Ti-6Al-4V, полученного различными методами, в частности классическим и аддитивным.

Экспериментальная часть. В качестве материала был использован сплав Ti-6Al-4V, предварительно полученный классическим методом, подверженный многостадийной обработке, и методом ЭЛС. Пробоподготовка производилась шлифованием на наждачной бумаге с различной фракцией размера зерна. Электрополирование: электролит: 80 об. % ледяной уксусной кислоты и 20 об. % хлорной кислоты (напряжение 10 В, время полировки 30 с). Травление образцов проводили в 2% растворе HF и H_2O. Микроструктура сплава: растровый электронный микроскоп Philips SEM 515. Рентгеноструктурный анализ (РСА): Shimadzu XRD 7000. Испытания на растяжение: испытательная машина ПВ-2013М при 25-600^{o}C.

Результаты. По результатам сканирующей электронной микроскопии структура образцов, изготовленных методом ЭЛС, характеризуется наличием относительно крупных исходных β-зерен (размер которых варьируется от 40 до 100 мкм), внутренний объем которых представлен α-пластинами с толщиной 0,5 мкм, объединенными в колонии. В состоянии, полученном традиционным способом, образец сплава Ti-6Al-4V имеет поликристаллическую структуру, состоящую из неравноосных зерен α фазы титана и прослоек β фазы титана между ними. В прослойках β фазы наблюдаются пластинки и частицы α фазы. Размеры зерен α фазы изменяются в пределах 10-20 мкм в продольном и поперечном сечении, а размеры прослоек α+β фазы – в пределах 5-10 мкм.

Рентгеноструктурный анализ показал, что сплав Ti-6Al-4V вне зависимости от метода изготовления является двухфазным и содержит α и β фазы титана в разном процентном соотношении. Полученные значения отличаются от табличных для α титана (a = 2,9250 Å, C = 4,8660 Å) и β титана (a = 3,2830 Å) в связи с наличием легирующих элементов в сплаве.

Испытания на одноосное растяжение показали, что для кривых «напряжение – деформация» как ЭЛС, так и литых образцов сплава Ti-6Al-4V характерно в общем случае наличие трех стадий деформации: упрочнения, установившейся деформации и разупрочнения. Особенностью кривых «напряжение-деформация» для обоих материалов является относительно короткая стадия установившейся деформации, за которой следует продолжительная стадия падающего напряжения, на которой можно выделить два участка с разными скоростями снижения напряжения.

В таблице 1 представлены механические характеристики сплавов Ti-6Al-4V: предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B), однородная деформация (ε_B) и деформация до разрушения (ε).

Таблица 1

Механические свойства образцов титанового сплава Ti-6Al-4V

Состояние	Температура, ºС	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	ε_B, %	ε, %
ЭЛС	25	1071	1132	2,6	3,2
	450	592	703	4,8	14,4
	600	520	563	3,7	23,0
Литой	25	971	1018	7	17,0
	450	570	660	10,5	22,9
	600	434	471	5,6	56,5

Анализируя данные таблицы 1 можно сделать вывод о том, что во всем исследованном диапазоне температур прочностные характеристики ЭЛС сплава Ti-6Al-4V превышают соответствующие значения для литых образцов в 1,1-1,2 раза. В то же время, для ЭЛС-образцов с повышением температуры величины пластических характеристик меньше аналогичных величин для образцов, полученных традиционным образом в 5,3 раза, 1,6 раза, 2,5 раза, соответственно.

Полученные данные согласуются с данными, полученными в работе [2], где были исследованы механические свойства литого сплава после обработки поверхности электронным пучком, в частности σ_B и ε_B. В работе [3] значения параметра σ_B при комнатной температуре для литых образцов варьируются в диапазоне 1094-1140 МПа, а значения параметра ε_B в диапазоне 6,4-9,9 %. В работе [4] исследовались механические свойства литого сплава (σ_B) при комнатной температуре, показавшие значения сопоставимые с данными таблицы 1, а именно 1050 МПа. Также в данной работе были получены значения σ_B при температуре 400ºС, где предел прочности сплав составил 780 МПа [4].

Сравнительный анализ микроструктуры показал, что при повышении температуры до 450ºС наблюдаются области вязкого разрушения с наличием дефектов, пор, размерами 15-20 мкм. При повышении температуры до 600ºС число дефектов увеличивается, также увеличивается их размер; поверхность разрушения сплава в обоих состояниях имеет вид вязкого чашечного излома, а на поверхности разрушения ЭЛС-сплава наблюдаются поры размером 20-30 мкм; цепочки пор размером 5-10 мкм.

Заключение. В работе были представлены и описаны структура и фазовый состав исследуемого сплава, а также объяснены особенности влияния структуры на механические свойства исследуемого материала. Исследования структурно-фазового состояния показали, что для данного сплава характерно наличие двух фаз (α+β) с объемной долей α-фазы, равной 91,8% для ЭЛС-образца и 89,8% для литого. Показано, что во всем исследованном диапазоне температур прочностные характеристики ЭЛС сплава Ti-6Al-4V превышают соответствующие значения для литых образцов в 1,1-1,2 раза. В то же время, для ЭЛС-образцов с повышением температуры величины пластических характеристик меньше аналогичных величин для образцов, полученных традиционным образом в 5,3 раза, 1,6 раз, 2,5 раза, соответственно. Анализ микроструктуры показал, что по всей площади поверхности разрушения как при комнатной, так и при повышенной температурах наблюдаются области вязкого разрушения, характеризуемого наличием ямочек, микроуглублений на поверхности излома. При повышении температуры у ЭЛС образцов на поверхности разрушения наблюдаются поры размером 20-30 мкм; цепочки пор размером 5-10 мкм. Наличие пор – одна из причин ухудшения пластических характеристик образцов, полученных методом ЭЛС по сравнению с литыми образцами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szymczyk-Ziolkowska P., Hoppe V., Rusinska M., Gasiorek J., Ziolkowski G., Dydak K., Czajkowska J., Junka A. The Impact of EBM-Manufactured Ti6Al4V ELI Alloy // Materials Science and Engineering A. – 2020. – Vol. 13. – P. 1-22. doi:10.3390/ma13122822.
2. Panin A.V. et al. Multiscale deformation of commercial titanium and Ti ─ 6Al-4V alloy subjected to electron beam surface treatment // Physical Mesomechanics. – 2018. – V. 21., №. 5. – P. 441-451.
3. Синьмин Ц. Влияние водорода на механические свойства титанового сплава Ti-6Al-4V // Электронный научный архив ТПУ, 2017. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://earchive.tpu.ru/handle/11683/39663. (Дата обращения 03.04.2023)
4. Валиев Р.Р. Повышение эксплуатационных свойств титанового сплава на основе измельчения зеренной микроструктуры и модификации поверхности: Автореф. Дис. … канд. Техн. наук. – Уфа, 2018. – 20 с.

УДК 620.172.22; 620.186.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОСТЕННОГО ИЗДЕЛИЯ ИЗ СТАЛИ ER70S-6, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ ПЕЧАТИ

А.Е. Кузнецова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.П. Буякова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: aekuznetsova@ispms.ru

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THIN-WALLED ER70S-6 PART PRODUCED BY WIRE ARC ADDITIVE MANUFACTURING

A.E. Kuznetsova

Scietntific Supervisor: Prof., Dr. S.P. Buyakova

Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic str., 2/4, 634055

E-mail: aekuznetsova@ispms.ru

Abstract. *In this paper, a study of electric arc wire printing by the Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) method was carried out. The aim of the work was to study the conditions for the formation of the structure and mechanical properties of a steel product obtained by layer-by-layer electric arc printing with ER70S-6 wire. Semi-automatic welding was carried out using a mixture of carbon dioxide and argon in the standard Gas Metal Arc Welding (GMAW) welding mode. The internal structure of the "wall" can be divided into 3 zones, which are distinguished by the cooling rate, re-heat input when printing the next layer and the structure. The upper part of the "wall" (zone 1) consists of coarse ferrite grains, widmanstatten and acicular ferrite. The middle part of the wall (zone 2) consists of a granular ferrite structure. The base of the wall (zone 3) contains a finely dispersed structure and bainitic ferrite. It is shown that the microhardness values of zone 2 and its mechanical properties under static tension are similar to those of the substrate. Static tensile tests were carried out on horizontal and vertical samples. Horizontal samples from upper part of the wall demonstrated decrease in yield strength, relative elongation and yield plateu, and the ones from lower part showed the increase in these parameters. Vertical sample demonstrated a significant decrease in yield strength and relative elongation compared to both substrate material and horizontal samples. This proved heterogenity of properties in diffetent zones of the wall.*

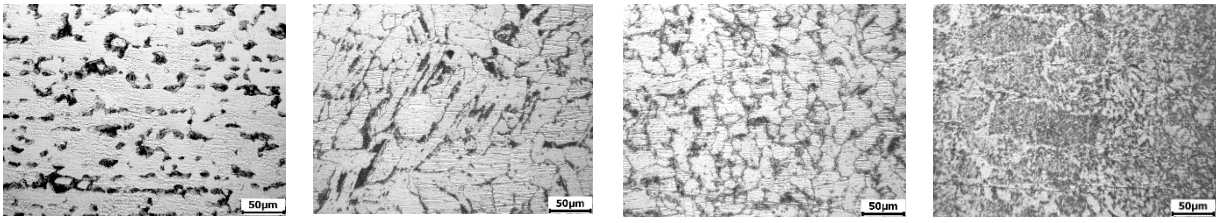
Введение. В настоящее время ведутся активные исследования свойств изделий, получаемых различными методами аддитивного производства. Электродуговая проволочная печать, известная как Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) – один из методов аддитивного производства, в котором используется сварочная дуга в качестве источника энергии, а сырьём выступает металлическая проволока. Данному методу присущи высокая производительность, низкие затраты на сырьё, а также возможность производства крупногабаритных изделий. Благодаря своим преимуществам электродуговое проволочное формование уже находит применение в медицине и архитектуре и является экономически выгодным при малосерийном производстве и производстве прототипов [1]. Электродуговая проволочная

печать способствует более экономному расходу ресурсов по сравнению с традиционными методами производства [2]. При этом, несмотря на свои преимущества, у изделий, получаемых электродуговой проволочной печатью, имеются различные дефекты, например, пористость, неоднородность структуры и остаточные напряжения [3].

В связи с этим целью данной работы является исследовать особенности формирования изделий из конструкционной стали методом электродугового проволочного формования, их микроструктуры и механических свойств.

Экспериментальная часть. Для послойной печати была использована сварочная проволока ER70S-6 диаметром 1.2 мм на подложке из стали 09Г2С, близкой по химическому составу. Наплавка проволоки проводилась в режиме стандартной наплавки плавящимся электродом Gas Metal Arc Welding (GMAW). Предварительно, на основании режимов, идущих в комплекте со сварочным оборудованием,были подобраны оптимальные параметры печати, обеспечивающие стабильное горение дуги, минимальное разбрызгивание и ровный наплавленный слой. Сформированная стенка состояла из 50 слоёв.

Результаты. В состоянии поставки сталь 09Г2С имеет феррито-перлитную структуру и выраженную полосчатость в направлении прокатки. Средний размер зерна составляет 18,4±0,7 мкм. В поперечном сечении стенок можно выделить три зоны. Зона 1 (до 30 мм от вершины стенки) имеет видманштеттову структуру, также встречаются дендриты, квазиполигональный феррит (20,8±1,5 мкм) и отдельные области с игольчатым ферритом. Зона 2 (30...60 мм от вершины стенки) состоит из ферритных зёрен с включениями перлитной составляющей зёренного типа. Размер ферритного зерна по высоте стенки в нижней части зоны 2 уменьшается до 16,5±0,8 мкм. Зона 3 (основание стенки, 60...70 мм от вершины) включает в себя сразу несколько структурных состояний: феррито-перлитная структура переходит в высокодисперсную смесь феррита и цементита. В центре зоны 3 (1-2 слой стенки) структура наиболее близка к бейниту, сочетающемуся с аллотриоморфным ферритом по границам бывших аустенитных зёрен.



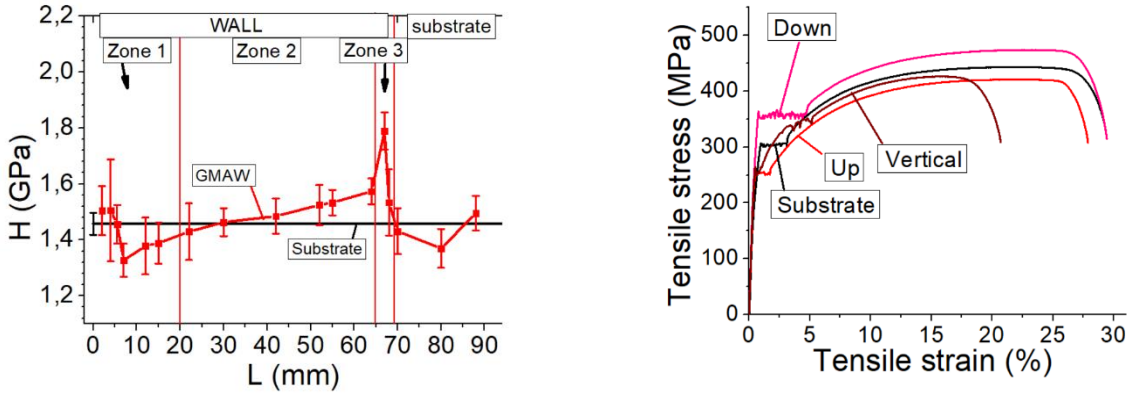
а *б* *в* *г*

Рис.1. Микроструктура: поставка (а), верхняя часть стенки (б), средняя часть (в), основание (г)

Измерение микротвёрдости выполнялись на поверхности поперечного сечения стенки (рис. 2а) на приборе ПТМ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 0,98 Н (100 г). Начало координат на графике (0 мм) соответствует вершине стенки (зона 1). Видманштеттов феррит в зоне 1 демонстрирует небольшое повышение микротвёрдости, затем снижение на промежутке 5-20 мм для стенок. В зоне 2 идёт постепенный ростмикротвёрдости, а среднее значение наиболее близкок к значению микротвёрдости в подложке.В зоне 3 зафиксирован резкий скачок значения микротвёрдости.

Испытания на статическое растяжение (рис. 2б) проводились со скоростью перемещения подвижного захвата 0,6 мм/мин. Горизонтальные образцы были взяты из верхней (UP) и нижней

(DOWN) части стенки. Верхние образцы попали в зону 1, состоящую из ферритных зёрен, видманштеттова и игольчатого феррита. Для таких образцов наблюдается снижение площадки текучести, небольшое снижение предела прочности и относительного удлинения по сравнению с материалом подложки. Для образцов из нижней части стенки (зоны 2) с зернистой ферритно-перлитной структурой, наблюдается обратная картина, площадка текучести и предел прочности повышаются. Для вертикального образца, изготовленного вдоль поверхности поперечного среза стенки, наблюдается уменьшение предела текучести, относительного удлинения, а так же отмечено отсутствие площадки текучести.



а *б*

Рис. 2. (а) Изменение микротвёрдости. (б) Кривые деформации при растяжении

Заключение. Исследование показало, что структура полученной стенки отличается неоднородностью, что повлияло на её микротвёрдость и механические свойства. Значения микротвёрдости зоны 2 и её механические свойства при статическом растяжении не уступают таковым значениям подложки. Неоднородность структуры проявилась также при испытаниях на растяжение, где у вертикального образца отсутствует площадка текучести, а значение относительного удлинения меньше, чем у других образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН №FWRW-2021-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans, S.I., Wang, J., Qi, J., He, Y., Shepherd, P., & Ding, J. (2022). A review of WAAM for steel construction – Manufacturing, material and geometric properties, design, and future directions. Structures, Vol. 44, pp. 1506-1522.
2. Gao, C., Wolff, S., & Wang, S. (2021). Eco-friendly additive manufacturing of metals: Energy efficiency and life cycle analysis. Journal of Manufacturing Systems, Vol. 60., pp. 459-472.
3. Jafari, D., Vaneker, T.H.J., & Gibson, I. (2021). Wire and arc additive manufacturing: Opportunities and challenges to control the quality and accuracy of manufactured parts. Materials and Design, Vol. 202, pp. 109471.

УДК 539.17

НЕКОГЕРЕНТНОЕ ФОТОРОЖДЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНО-ЗАРЯЖЕННОГО ПИ-МЕЗОНА НА ВЭПП-3

А.С. Кузьменко, М.Я. Кузин, Б.И. Василишин

Научный руководитель: д.ф-м.н. В.В. Гаузштейн

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ask147@tpu.ru

INCOHERENT NEGATIVE PION PHOTOPRODUCTION AT VEPP-3

A.S. Kuzmenko, M.Ya. Kuzin, B.I. Vasilishin

Scientific Supervisor: Dr. V.V. Gauzshtein

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

E-mail: ask147@tpu.ru

Abstract. *The work provides a description of the analysis of experimental statistics accumulated at the VEPP-3 in 2021. The measurements were performed at the VEPP-3 storage ring by using its internal deuterium-gas target featuring a tensor polarization with the aid of detection of two protons in coincidence. The experimental results obtained in this way are compared with their counterparts calculated theoretically*

Введение. Экспериментальное изучение фоторождения пи-мезона на тензорно-поляризованном дейтроне к настоящему времени проводится только на внутренней тензорно-поляризованной мишени ускорительно-накопительного комплекса ВЭПП-3. Первые результаты измерения компонент тензорной анализирующей способности когерентного и некогерентного фоторождения нейтрального пиона были получены из экспериментальной статистики, накопленной в 2003 году и имели невысокую статистическую точность, поскольку эксперимент планировался для изучения фоторасщепления дейтрона [1, 2]. В 2013 году на ускорительно-накопительном комплексе ВЭПП-3 был проведен эксперимент, основной целью которого было изучение когерентного фоторождения нейтрального пиона на дейтроне. Полученные результаты измерения T_{20} компоненты тензорной анализирующей способности реакции $\gamma d \to d\pi^0$ опубликованы в работе [3].

Цель данной работы – представить первые экспериментальные результаты измерения T_{20} компоненты тензорной анализирующей способности для некогерентного фоторождения отрицательно-заряженного пиона на дейтроне. Использованная экспериментальная статистика была набрана в 2021 году.

Экспериментальная часть. Основным изучаемым каналом реакции, при постановке данного эксперимента, являлся канал фоторасщепления дейтрона, где на совпадение регистрируются протон и нейтрон. Однако триггер был наст роен также на регистрацию двух протонов на совпадение, что соответствует реакции некогерентного фоторождения трицательно-заряженного пиона. На рис. 1 изображена схема эксперимента. Установка использует пучок электронов с энергией до 2 ГэВ с ускорительного комплекса ВЭПП-3.

Экспериментальная установка включает два плеча регистрации – верхнее и нижнее (см. рисунок 1). Каждое плечо состоит из набора дрейфовых камер, тонкого сцинтилляционного счетчика (вето-счетчик), набора толстых пластмассовых сцинтилляторов (протонный детектор) и нейтронного сэндвич-калориметра. Информация с дрейфовых камер используется для восстановления треков заряженных частиц, что, в свою очередь, используется для восстановления полярных и азимутальных углов вылета протонов и электронов. Нейтронные калориметры установлены для регистрации нейтронов с энергией более 100 МэВ.

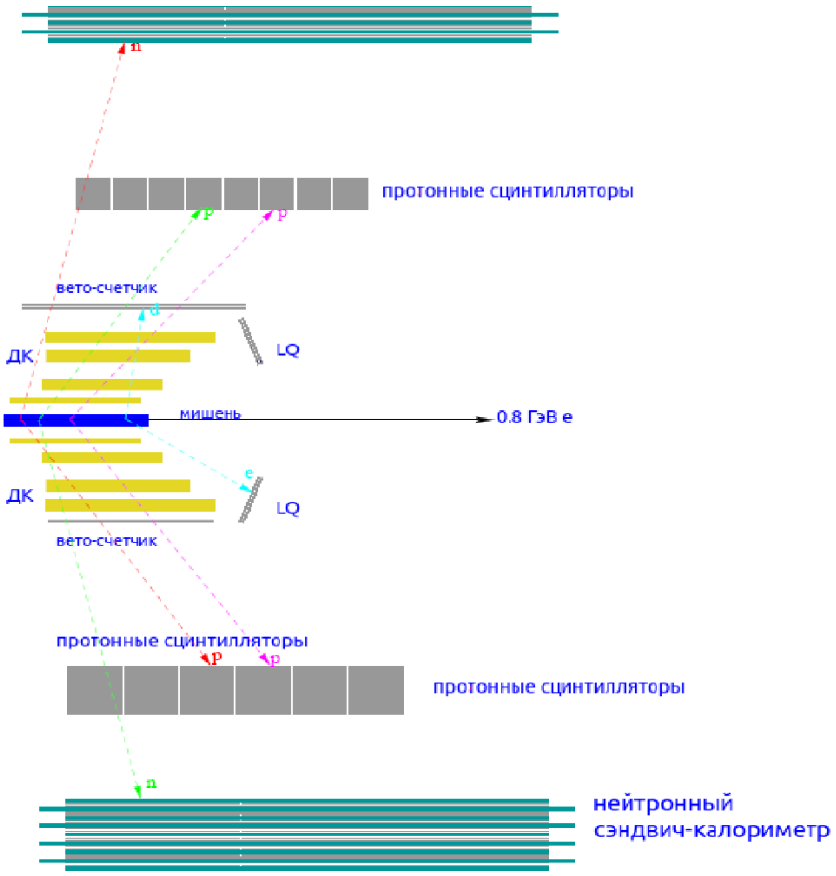


Рис. 1. Общая схема эксперимента

Регистрация на совпадение двух протонов – условия отбора для событий-кандидатов исследуемого канала реакции. В нижнем плече идентификация протонов осуществлялась по амплитуде сигнала с одного из протонных сцинтилляторов и времени пролета от тонкого вето-счетчика до сцинтиллятора, где протон полностью потерял свою энергию. В верхнем плече для идентификации протонов использовался ΔE/E анализ. То есть, строится зависимость амплитуды с одного из протонных сцинтилляторов и амплитудой с тонкого вето-счетчика. Результаты идентификации протонов продемонстрированы на рисунке 2. Далее, по амплитуде с сцинтиллятора, где протон остановился, восстанавливалась кинетическая энергий протона.

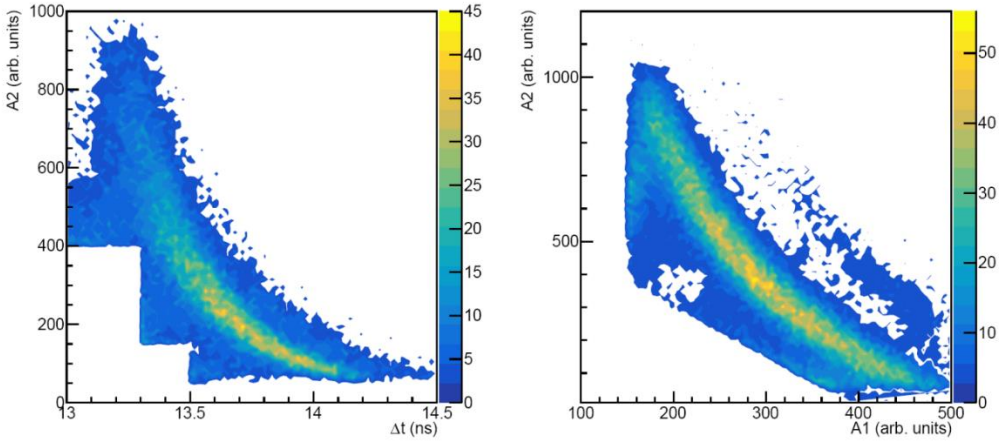


Рис. 2. Идентификация протонов для нижнего (слева) и верхнего (справа) детекторов

Результаты. На рис. 3 приведены первые результаты эксперимента в сравнении с теоретическим и предсказаниями, выполненными в импульсном приближении с учетом перерассеяния частиц конечном состоянии.

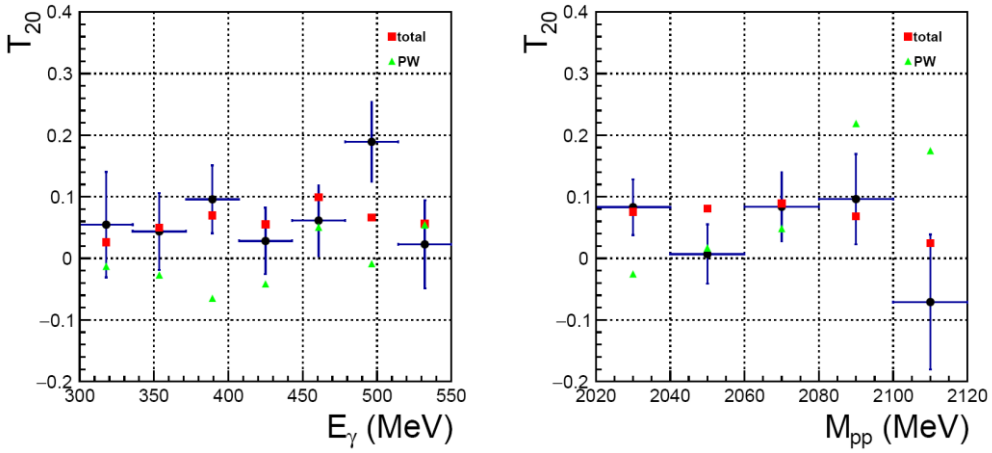


Рис. 3. Результаты эксперимента. Красные квадраты – результаты расчетов в импульсном приближении с учетом перерассеяния. Зеленые треугольники – без учета перерассеяния

Как видно из сравнения, учет нуклон-нуклонного и пион-нуклонного перерассеяния приводит к значительному улучшению согласия между теорией и экспериментом.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 22-22-00016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gauzshtein V.V. et al. Measurement of tensor analyzing powers of the incoherent pion photoproduction on a deuteron // Nuclear Physics A – 2017. – V. 968. – P. 23.
2. Lukonin S.E. et al. Measurement of tensor analyzing power components for the incoherent π^0-meson photoproduction on a deuteron // Nuclear Physics A – 2019. – V. 986. – P. 75.
3. Gauzshtein V.V. et al. Measurement of the tensor analyzing power T_{20} for the reaction $\gamma d \rightarrow d\pi^0$ // European Physical Journal A – 2020. – V. 56. – P. 169.

УДК 534.422

СЛУЧАЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ: $H_2C = CD_2$, СОСТОЯНИЯ ($v_2 = 1$, A1) / ($v_7 = 2$, A1)

Д.А. Кузьминов, П.А. Глушков
Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. Е.С. Бехтерева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dak97@tpu.ru

RANDOM RESONANCES IN POLYATOMIC MOLECULES: $H_2C = CD_2$, STATES ($v_2 = 1$, A1) / ($v_7 = 2$, A1)

D.A. Kuzminov, P.A. Glushkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,
E-mail: dak97@tpu.ru

Abstract. *The work is devoted to the experimental and theoretical study of the deuterated ethylene isotopologue $H_2C = CD_2$. The analysis of vibrational-rotational absorption bands v2 and 2v7, registered in the range of 1060-2000 cm-1 with a high resolution of 0.0025 cm-1, was performed. The main contributions to the off-diagonal resonace blocks of the effective Hamiltonian, which describe Coriolis-type resonances, are calculated.*

Введение. Молекула этилена важна для многочисленных научных и прикладных задач физики, химии, астрофизики, метеорологии, атмосферной оптики. Этилен – это природное ненасыщенное органическое соединение, содержащееся в окружающем воздухе и влияющее на химический состав атмосферы и глобальный климат. В результате реакции с гидроксильным (OH) радикалом этилен играет значительную роль в химии тропосферы и образовании озона. Этилен является одним из наиболее важных веществ, изучаемых в астрофизике. Он был обнаружен в атмосферах внешних планет Юпитера, Сатурна, Нептуна. Поэтому в течение многих лет молекула этилена и ее различные изотопологи были предметом обширных исследований.

Экспериментальное исследование. Исследуемый спектр высокого разрешения молекулы $CH_2 = CD_2$ зарегистрирован в области 1060-2000 $см^{-1}$, где расположены полосы v_2 и $2v_7$. С помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker IFS-125HR были сняты два спектра, при общих экспериментальных условиях: температуре 294 К и разрешении 0.0025 $см^{-1}$. Различие заключается в длине оптического пути – 16 м и 24 м – и давлении – 0,3 мбар и 1,4 мбар, соответственно. Два спектра необходимы для проведения наиболее полного анализа серий переходов с большими значениями квантовых чисел J, K_a, для которых линии становятся слабо интенсивными. На Рисунке 1 приведен обзорный спектр, зарегистрированный с меньшим давлением.

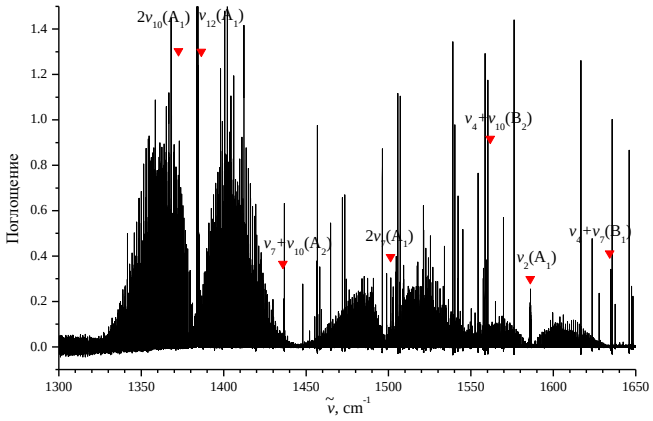


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы $CH_2 = CD_2$, зарегистрированный с давлением 0,3 мбар и длиной пути 16 м при комнатной температуре

Рассматриваемые полосы в заданном диапазоне ν_2 (растяжение C = C) и $2\nu_7$ (первый обертон внеплоскостного колебания $CH_2 = CD_2$) являются полосами *a* - типа [1]. Правила отбора для таких полос

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 2n; \Delta K_c = 2n+1.$$

В дальнейшем будет решена обратная спектроскопическая задача: определены вращательные, центробежные и резонансные параметры, которые входят в систему резонирующих состояний.

В данном диапазоне присутствуют полосы $\nu_{12}(A_1)$, $2\nu_{10}(A_1)$, $\nu_7+\nu_{10}(A_2)$, $\nu_4+\nu_{10}(B_2)$, $\nu_4+\nu_7(B_1)$ соответствующие состояния которых резонируют по типам Ферми, Дарлинг-Деннисона и Кориолиса [2]. Метод эффективных операторов, используемый для теоретического анализа, включая описание резонансных взаимодействий построен для 8 состояний. Матрица эффективного оператора, при этом, имеет вид, приведенный на Рисунке 2.

		A_1				A_2		B_1	B_2
		$2\nu_{10}$	ν_{12}	$2\nu_7$	ν_2	$\nu_7+\nu_{10}$	$\nu_8+\nu_{10}$	$\nu_4+\nu_7$	$\nu_4+\nu_{10}$
A_1	$2\nu_{10}$	W		DD	F	$\xi^z_{7,10}$	$\xi^z_{8,10}$		$\xi^x_{4,10}$
	ν_{12}		W						
	$2\nu_7$			W	F			$\xi^y_{4,10}$	
	ν_2				W				
A_2	$\nu_7+\nu_{10}$					W		$\xi^x_{4,10}$	$\xi^y_{4,7}$
	$\nu_8+\nu_{10}$						W		$\xi^y_{4,8}$
B_1	$\nu_4+\nu_7$							W	$\xi^z_{10,7}$
B_2	$\nu_4+\nu_{10}$								W

Рис. 2. Матрица эффективного оператора

$$H_{eff} = \sum_{vv'} H^{vv'} \quad (1)$$

Эффективный гамильтониан (1) содержит в диагональной части W- гамильтониан Уотсона [2]:

$$H_{vv} = E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J_{xy}^2 -$$
$$\Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 +$$
$$[J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^6 +$$
$$[J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6] + P_K^v J_z^{10} + [J_{xy}^2, p_K^v J_z^8]$$

где A^v, B^v, C^v – эффективные вращательные параметры с колебательным состоянием v, а другие параметры представляют собой коэффициенты центробежных искажений разного порядка.

Для резонансных блоков, отвечающих за взаимодействие типа Ферми вид оператора

$$H_{v\tilde{v}} = {}^{v\tilde{v}}F_0 + {}^{v\tilde{v}}F_K J_z^2 + {}^{v\tilde{v}}F_J J^2 + {}^{v\tilde{v}}F_{KK} J_z^4 + {}^{v\tilde{v}}F_{KJ} J_z^2 J^2 + {}^{v\tilde{v}}F_{JJ} J^4 + \ldots + {}^{v\tilde{v}}F_{xy}(J_x^2 - J_y^2) +$$
$${}^{v\tilde{v}}F_{Kxy}[J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)] + {}^{v\tilde{v}}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \ldots ,$$

где ${}^{v\tilde{v}}F_0$ – параметр чисто колебательного взаимодействия. Все остальные параметры описывают колебательно-вращательную часть Ферми-взаимодействия.

Резонанс типа Кориолиса имеет вид

$$H_{v\tilde{v}} = iJ_y H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z] + [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \ldots ,$$

где J_α (α = x, y, z) являются компонентами оператора углового момента, значения $H_{v\tilde{v}}^{(i)}$ (i = 1,2,3) являются операторами.

Анализ спектра молекулы $CH_2 = CD_2$ полос v_2 и $2v_7$ выполнен с использованием метода комбинационных разностей до максимального значения квантового числа K_a = 10, квантовое число в некоторых сериях достигает значений J^{max} = 35. Параметры основного состояния и его структура были взяты из работы [2].

Результаты. Проведен анализ колебательно-вращательных переходов в полосах v_2 и $2v_7$. Всего найдено 3015 переходов. Количество экспериментально определенных колебательно-вращательных уровней составило 722.

Заключение. Выполненный анализ колебательно-вращательных полос дает информацию о положениях линий поглощения этилена $H_2C = CD_2$ в спектральной области 1300-1650 $см^{-1}$. Полученная информация используется для решения обратной спектроскопической задачи в модели эффективных операторов с учетом резонансных взаимодействий типа Ферми и Кориолиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulz B., Encrenaz T., Bézard B., Romani P., Lellouch E., Atreya S.K. Detection of C_2H_4 in Neptune from ISO/PHTS observations // Astronomy and Astrophysics. – 1999. – V. 350. – L13–L17. – P. 1-6.
2. Bézard B., Moses J.L., Lacy J., Greathouse T., Richter M., Griffith C. Detection of ethylene (C_2H_4) on Jupiter and Saturn in non-auroral regions // Bulletin of the American Astronomical Society. – 2001. – V. 33. – P. 1079.

УДК 621.793.79:620.178.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ И НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ TI-AL-TA-N, ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ

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

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE AND BIAS VOLTAGE ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF TI-AL-TA-N COATINGS DOPED WITH SILICON

E. D. Kuzminov, Yu.A. Garanin
Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky ave., 2/4, 634055
E-mail: evgenij_kuzminov00@mail.ru

Abstract. *The influence of the deposition parameters of Ti-Al-Ta-Si-N coatings obtained by DC magnetron sputtering is investigated. It is shown that an increase in the substrate temperature to 425°C leads to an increase in residual stresses, hardness, and reduced Young's modulus. An increase in the negative bias voltage U_s from 0 to –250 V causes a decrease in the growth rate of coatings, on the one hand, and an improvement in mechanical characteristics, on the other hand.*

Введение. Покрытия на основе нитридов переходных металлов получили широкое распространение в различных областях промышленности благодаря своим механическим, трибологическим и термических свойствам. В частности, покрытия Ti-Al-N обладают высокой твердостью и износостойкостью при температурах до 900 °C [1]. Однако при более высоких температурах происходит переход кубической фазы AlN в менее прочную фазу вюрцита. Повышение термической стабильности покрытий Ti-Al-N может быть достигнуто путем их легирования дополнительными химическими элементами. Например, введение тантала позволяет увеличить термическую стабильность (до 1200 °C), а также существенно повысить трещиностойкость покрытий на основе системы Ti-Al-N [2, 3]. В то же время, их более низкая твердость и столбчатая структура, которая благоприятствует проникновению кислорода к подложке, ограничивают применение покрытий Ti-Al-Ta-N для защиты деталей и механизмов в условиях высоких температур. Известно, что несмешиваемость фаз Si_3N_4 и Ti-Al-N приводит к фрагментированию столбчатых зерен и выделению аморфной фазы Si_3N_4 на их границах [4]. Поэтому возможным решением указанной проблемы может служить дополнительное легирование покрытий Ti-Al-Ta-N кремнием с целью создания двухфазной аморфно-нанокристаллической структуры. Однако в настоящее время отсутствуют данные о нанесении подобных покрытий методом магнетронного распыления и, соответственно, влиянии параметров

нанесения на их характеристики. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния температуры подложки и величины смещения на структуру и механические характеристики покрытий Ti-Al-Ta-Si-N.

Экспериментальная часть. Покрытия системы Ti-Al-Ta-Si-N наносили методом реактивного магнетронного распыления в среде из смеси газов аргона и азота на подложки из стали (12Х18Н10Т) и кремния (100). Стальные подложки подвергались механической шлифовке и полировке до зеркального блеска с последующей очисткой в ультразвуковой ванне в спирте. Перед нанесением покрытий, подложки подвергались ионной очистке в атмосфере аргона в течение 20 минут при давлении 0,1 Па. Осаждение покрытий проводили с помощью двухмагнетронной распылительной системы с использованием мишеней TiAlSi (30/60/10 ат. %) и Ta (99,9 ат. %).

Методами энергодисперсионной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции были изучены элементный состав, микроструктура поперечного сечения и фазовый состав покрытий соответственно. Механические характеристики покрытий были исследованы методом наноиндентирования. Остаточные напряжения в покрытиях были определены с помощью метода прогиба кремниевой подложки, путем измерения радиуса её кривизны контактным профилометром до и после нанесения покрытия.

Результаты. Установлено, что изменение температуры подложки T_s в диапазоне от 25 до 425 °C не оказывает существенного влияния на элементный и фазовый составы, морфологию поверхности, микроструктуру и скорость осаждения покрытий Ti-Al-Ta-Si-N. В то же время, увеличение T_s приводит к повышению остаточных сжимающих напряжений, что, в свою очередь, способствует росту их твердости H и приведенного модуля Юнга E^*. Однако более медленный рост E^* обусловливает увеличение отношений H/E^* и H^3/E^{*2}, что свидетельствует о повышении трещиностойкости покрытий с ростом температуры подложки.

Показано, что увеличение отрицательного напряжения смещения U_s от 0 до –250 В приводит к снижению относительного содержания в покрытиях Al и Si, и, как следствие, к росту содержания Ti, что связано с увеличением влияния эффекта самораспыления (преимущественно легких атомов Al и Si) из-за бомбардировки высокоэнергетическими ионами. Самораспыление покрытий также обусловливает снижение скорости их осаждения, которая линейно падает с ростом U_s, и рост шероховатости поверхности (Рис. 1.). Кроме того, с увеличением U_s из-за снижения содержания Si с 11 до 8 ат. % микроструктура покрытий меняется от однородной мелкозернистой к столбчатой. Остаточные сжимающие напряжения в покрытиях сначала возрастают, достигая –5,8 ГПа при U_s = −100 В, после чего снижаются до –2,8 ГПа при U_s = −250 В. Твердость и приведенный модуль Юнга, а также отношения H/E^* и H^3/E^{*2}, демонстрируют аналогичную зависимость от U_s вследствие того, что небольшое U_s способствует уплотнению структуры покрытий благодаря внедрению высокоэнергетических ионов, а при больших U_s они, напротив, становятся менее плотными из-за образования столбчатых зерен.

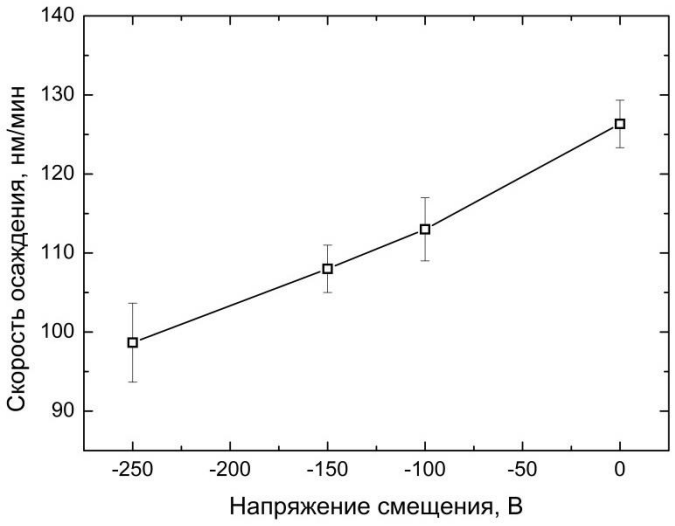


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытий Ti-Al-Ta-Si-N от напряжения смещения, приложенного к подложке

Заключение. В результате проведенных исследований было выявлено, что увеличение температуры подложки до 425 °С приводит к повышению твердости, приведенного модуля Юнга, а также отношений H/E^* и H^3/E^{*2}, однако не оказывает влияния на структуру и элементный состав покрытий. Увеличение отрицательного напряжения смещения U_s от 0 до –250 В способствует более интенсивному самораспылению покрытий и тем самым оказывает влияние на состав, скорость осаждения и шероховатость поверхности покрытий. Это обусловливает изменение микроструктуры покрытий от однородной мелкозернистой к столбчатой и наличие максимума механических характеристик при $U_s = -100$ В.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ №22-19-00441. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rachbauer R., Gengler J.J., Voevodin A.A., Resch K., Mayrhofer. P.H. Temperature driven evolution of thermal, electrical, and optical properties of Ti–Al–N coatings // Act. Mater. – 2012. – V. 60. – P.2091-2096.
2. Eremeev S.V., Shugurov A.R. Chemical bonding analysis in $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ solid solutions // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 395. – P. 125803.
3. Seidl W.M., Bartosik M., Kolozsvari S., Bolvardi H., Mayrhofer. P.H. Influence of Ta on the fracture toughness of arc evaporated Ti-Al-N // Vacuum. – 2018. – V. 150. – P. 24-28.
4. Cao F., Munroe P., Zhou Z., Xie Z. Mechanically robust TiAlSiN coatings prepared by pulsed-DC magnetron sputtering system: Scratch response and tribological performance // Thin Solid Films. – 2018. – V. 645. – P. 222-230.

УДК 53.043

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А.Е. Кульчманов, Е.В. Форат
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aek44@tpu.ru

SURFACE TREATMENT OF LUMINESCENT OXIDE CERAMICS BY LASER RADIATION

A.E. Kulchmanov, E.V. Forat
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. D.T. Valiev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aek44@tpu.ru

Abstract. *The surface of luminescent oxide ceramics (yttrium aluminum garnet, magnesium aluminate spinel, zirconia dioxide) was treated by pulse laser irradiation. It was found that by changing the parameters of the duration, speed and power of pulse laser radiation, it is possible to obtain smooth tracks on the surface of oxide ceramics. It is shown that laser radiation treatment has a positive effect on the luminescent properties of oxide ceramics.*

Введение. Люминесцентные оксидные керамики (YAG: Ce^{3+}, ZrO_2-Y_2O_3, $MgAl_2O_4$), легированные ионами-активаторами, активно применяются в качестве преобразователей излучения для светотехнических применений. На сегодняшний день особое внимание направлено не только на химический состав и условия спекания оксидных керамик, но и на микроструктурный состав, в частности, поверхностные слои. Известно, что увеличение параметра шероховатости Ra поверхности люминесцентной керамики YAG: Ce^{3+} приводит к повышению эффективности преобразования падающего излучения, (росту интенсивности фотолюминесценции) [1, 2]. Обработка поверхности в данных работах проводилась механическим способом – абразивами разной степени зернистости. В случае обработки поверхности лазерным излучением необходимо учитывать изменение не только механических параметров, но и фазового состава поверхностного слоя, возникающего вследствие химических превращений, происходящих при нагреве. Эти изменения были исследованы в работе [3], в которой авторы, используя лазерное сверление образцов YAG: Ce^{3+}: выполнили ряд отверстий с диаметром 100 мкм, при этом зона, подвергшаяся тепловому воздействию лазерного луча, имела диаметр 150 мкм. Рентгенофазовый анализ зоны показал присутствие в составе соединений $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$ и Al_2O_3. Исследование фотолюминесценции образцов показало переменное пропускание синего света и желтое свечение, что дает возможность регулировать соотношением спектральных составляющих белого излучения. Таким образом, обработка поверхностных слоев керамики лазерным излучением может позволить добиться дополнительного контроля над энергетическими и спектральными характеристиками керамических материалов.

Целью данной работы является определение возможности модификации (макроструктурирования) поверхности оксидных керамик переменного состава лазерным импульсно-периодическим воздействием с наносекундной длительностью импульса для последующего улучшения их излучательных свойств.

Экспериментальная часть. В качестве исследуемые образцов оксидной керамики были выбраны следующие составы: алюмоиттриевый гранат, активированный церием, иттрий стабилизированный диоксид циркония, алюмомагниевая шпинель. Образцы были получены методом искрового плазменного спекания. Методика получения образцов подробно описана в [4]. Обработка образцов проводилась на технологическом лазере для гравировки металлов «Мини Маркер 2» производства ООО «Лазерный центр», г. Санкт-Петербург. Основой установки является иттербиевый импульсный волоконный лазер. Формируемое на поверхности лазерное пятно составляло 50…70 мкм при использовании объектива для рабочего поля 100x100 мм. Длительность лазерного импульса установки определяется программно и может составлять 200, 100, 50 или 25 нс. Интегральную спектральную эффективность измеряли с использованием интегрирующей сферы и калиброванного спектрометра AvaSpec-ULS3648. Источником возбуждения служило излучение чипа с $\lambda_{возб}$ = 395, 447 нм.

Результаты. Параметры обработки выбирались исходя из соображений избегать макропробоя и разрушения образцов. Воздействие на лазерном технологическом комплексе производилось при частоте следования лазерных импульсов 20…90 кГц. Длительность лазерного излучения составляла 100 или 200 наносекунд, более короткие импульсы практически не оказывают влияния на поверхность. Скорость перемещения лазерного пучка по поверхности образца варьировалась от 4 до 400 мм/с – таким образом изменялось наложение лазерных пятен друг на друга. Обработка производилась с плотностью 5 штрихов/мм (рис. 1). Фотографии поверхности были сделаны на цифровую фотокамеру Canon EOS600D через микроскоп МБС-9.

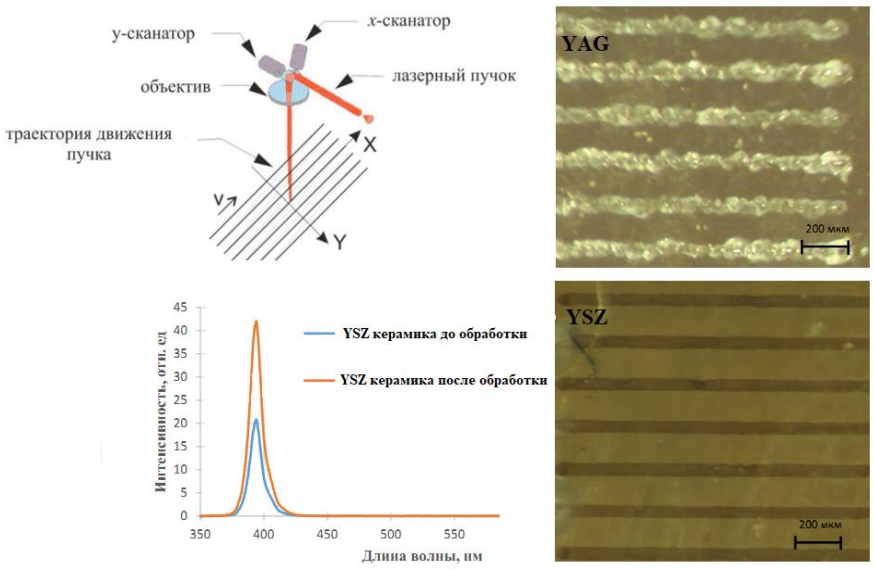


Рис. 1. Схема построчного облучения образца, микрофотографии обработанных поверхностей образцов керамики YAG и YSZ, спектр излучения образца иттрий стабилизированного диоксида циркония до и после обработки лазерным излучением

Ожидается, что более «жесткий» режим обработки будет достигаться при уменьшении длительности импульсов $\tau_и$ и скорости перемещения лазерного пятна на поверхности образца V, увеличения частоты повторения импульсов f.

Образец YAG оказался довольно чувствителен к лазерному воздействию – на поверхности образовывались трещины при $V < 400$ мм/с и $\tau_и < 200$ нс. По этой причине были проведены испытания при $V = 400$ мм/с и $\tau_и = 200$ нс от частоты следования импульсов. Для образца керамики на основе YSZ был найден режим обработки без разрушения материала вокруг области воздействия (Рис. 1).

Оценка интегральной спектральной эффективности свечения образцов керамики после лазерной обработки показала, что наблюдается рост интенсивности свечения. Результат измерения для образца керамики YSZ показан на рис. 1.

Заключение. В работе приведены результаты лазерного макроструктурирования поверхности оксидных керамик переменного состава лазерным импульсно-периодическим воздействием с наносекундной длительностью импульса для последующего улучшения их излучательных свойств. Было установлено, что, изменяя параметры длительности, скорости и мощности лазерного излучения удается получить ровные треки на поверхности оксидных керамик. Показано, что обработка лазерным излучением положительно влияет на люминесцентные свойства оксидных керамик.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Отделения Материаловедения ИШНПТ ТПУ – доценту, к.ф.-м.н. И. Ю. Зыкову и инженеру В. Д. Пайгину за помощь в проведении экспериментов и плодотворную дискуссию. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-73-10100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner A., Ratzker B., Kalabukhov S., Frage N. Enhanced external luminescence quantum efficiency of ceramic phosphors by surface roughening // Journal of Luminescence. 2019. – Vol. 213. – P. 454-458. doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.058.
2. Chen W., Cao D., Dong Y., Xiong J., Trofimov Y., Lishik S., Zhang G., Fan J., Enhancing luminous flux and color rendering of laser-excited YAG: Ce^{3+} single crystal phosphor plate via surface roughening and low-temperature sintering a $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ phosphor-in-borate glass // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 251. – P. 119225, doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119225.
3. Nien, Yung-Tang & Ma, Chia-Wei & Chen, In-Gann. (2014). Effect of Laser Drilling on the Microstructure and Luminescence of YAG:Ce,Si Phosphor Ceramics. International Journal of Applied Ceramic Technology, no. 12 (4), pp. 745-749. DOI:10.1111/ijac.12345.
4. Paygin Vladimir, Dvilis Edgar, Alishin Timofei, et al., Application of collector pressing method to manufacture various optically transparent oxide ceramics using SPS technique // Optical Materials. 2022. – Vol. 128. – P. 112332.

УДК 620.181:539.21

IN-SITU ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ MIL-101

Н. Курдюмов, Р.Р. Эльман
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nek6@tpu.ru

IN-SITU POSITRON SPECTROSCOPY OF HYDROGEN-INDUCED DEFECT STRUCTURE CHANGES IN A COMPOSITE BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE AND METAL-ORGANIC FRAMEWORK STRUCTURE MIL-101

N. Kurdyumov, R.R. Elman
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nek6@tpu.ru

Abstract. *The development of physical and chemical bases for the creation of new functional materials, including effective hydrogen storage materials, is an urgent problem of modern materials science, especially in the field of hydrogen energy. Magnesium-based alloys can accumulate up to 7.6 wt.% hydrogen [1]. However, hydrogenation of such alloys is slow and considerable temperature increase up to 573 K and higher is required [2]. The addition of MOFs can reduce the sorption and desorption temperature of the composites, which in turn reduces the desorption activation energy. MOFs particles as a result of mechanical synthesis can be distributed on the surface of larger* Mg/MgH_2 *particles, providing some catalytic effect. The influence of milling parameters and peculiarities of evolution of the defect structure of composites during sorption-desorption has not been fully investigated, and it is agreed that changing such parameters as drum rotation speed and milling time can significantly affect the results obtained. The application of positron spectroscopy (PS) to study the intrinsic defect structure of the material as well as the evolution of composite defects in hydrogen sorption and desorption processes is becoming relevant. It is worth noting that, at the moment, positron diagnostics methods have not been used to study the interaction of hydrogen with composites based on magnesium hydride and metal-organic framework structures.*

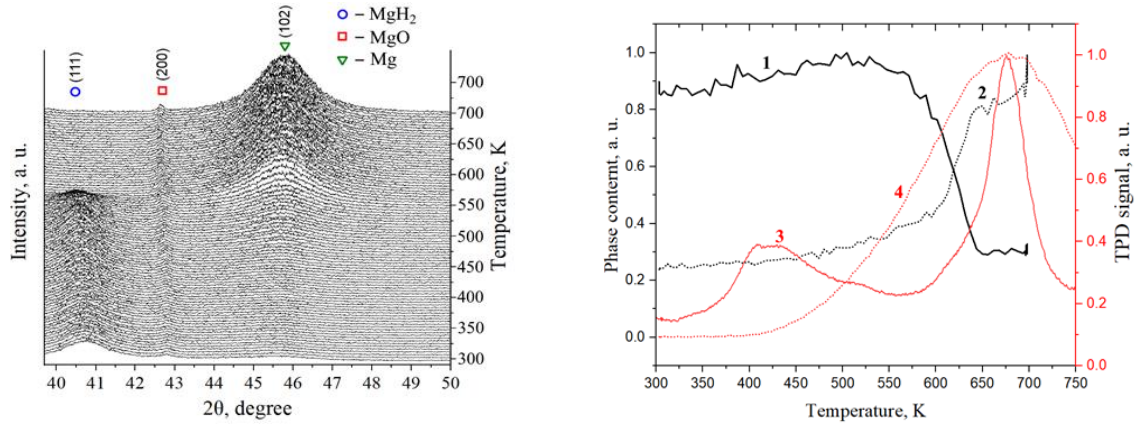
Введение. Разработка физико-химических основ создания новых функциональных материалов, в том числе эффективных материалов-накопителей водорода, является актуальной проблемой современного материаловедения, особенно в области водородной энергетики. Сплавы на основе магния могут накапливать до 7,6 масс.% водорода [1]. Однако гидрирование таких сплавов осуществляется медленно и требуется значительное повышение температуры до 573 К и выше [2]. Добавление МОКС может снижать температуру сорбции и десорбции композитов, что в свою очередь уменьшает энергию

активации десорбции. Частицы МОКС в результате механического синтеза могут распределяться на поверхности более крупных частиц Mg/MgH_2, обеспечивая некоторый каталитический эффект.

Влияние параметров измельчения и особенности эволюции дефектной структуры композитов при сорбции-десорбции до конца не исследовано, и сходятся во мнении, что изменение таких параметров, как скорость вращения барабанов и время измельчения, может значительно повлиять на получаемые результаты. Становится актуальным применение метода позитронной спектроскопии (ПС) для исследования собственной дефектной структуры материала, а также эволюции дефектов композитов в процессах сорбции и десорбции водорода. Стоит отметить, что в данный момент для исследования взаимодействия водорода с композитами на основе гидрида магния и металлоорганических каркасных структур методы позитронной диагностики не использовались.

Таким образом, целью данной работы является применение позитронной спектроскопии для исследования микроструктурных изменений в процессе высокотемпературной сорбции водорода материалах накопителях на основе порошков магния, гидрида магния и МОКС MIL-101(Cr).

Экспериментальная часть. Были получены композиционные материалы на основе MgH_2–5 масс.% MIL-101(Cr). Механический синтез композита MgH_2–5 масс.% MIL-101(Cr) проводился в планетарной шаровой мельнице при параметрах: соотношение масс шаров к порошку – 20:1, продолжительность – 60 минут, частота вращения – 15 Гц. Структура композита представляет собой ядро-оболочку, в котором наноразмерные частицы хрома и обломков металлоорганического каркаса равномерно распределяются на поверхности более крупных частиц гидрида магния, тем самым увеличивая удельную площадь поверхности. Особенности сформированной структуры обеспечивают повышение сорбционных и десорбционных характеристик композита. Композит MgH_2–5 масс.% MIL-101(Cr) имеет более низкую температуру наводороживания и способен поглощать водород уже при 528 K.



(а) (б)

Рис. 1 Дифракционные картины in situ РСА Д для композита MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr) а); график фазового перехода с нормированными спектрами температурно-программированной десорбции: 1 - фаза MgH_2; 2 - фаза Mg; 3 - спектры температурно-программированной десорбции H_2 для композита MgH_2–5 масс.% MIL-101(Cr); 4 - спектры температурно-программированной десорбции H_2 для MgH_2 (б)

Результаты. Анализ изменения фазового состава композита MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr) при термостимулированной десорбции водорода в атмосфере аргона осуществлялся в режиме *in situ* методом рентгеновской дифракции (рисунок 1а, б). При линейном нагреве со скоростью 6 °C/мин в диапазоне

углов 38,5-50 (2θ) наблюдаются рефлексы β-MgH_2 с тетрагональной решеткой типа рутила, ГПУ Mg и слабые отражение MgO с ГЦК решеткой. Снижение интенсивности (111) β-MgH_2 начинается при температуре ~ 550 К, а при 580-600 К рефлекс полностью исчезает, что указывает на полное разложение MgH_2. С ростом температуры наблюдается небольшое смещение рефлексов β-MgH_2 в сторону меньших углов 2θ. Объемная доля фазы MgO не изменяется.

При механосинтезе композита металлоорганический каркас является прекурсором для осаждения атомов хрома на поверхности частиц магния, что формирует структуру ядро-оболочка особой морфологии. Данные атомы и другие наноразмерные частицы являются центрами захвата водорода, на которых молекулярный водород эффективно диссоциирует на атомарный, стекает на поверхность магния и поглощается в объеме.

In situ позитронная спектроскопия композита MgH_2–5 масс.% MIL-101(Cr) при водородном и термическом воздействии, также подтверждает наличие данного эффекта. Для установления влияния гидрида был дополнительно синтезирован композит Mg–5 масс.% MIL - 101(Cr) на основе чистого магния в условиях идентичных синтезу MgH_2–5 масс.% MIL - 101(Cr). Комплексный анализ временных корреляций параметров доплеровского уширения аннигиляционной линии, давления и температуры в процессах термического и водородного воздействия на композит MgH_2–5 масс.% MIL-101(Cr) и его составляющие позволяет получить наиболее полные данные о сорбционных и десорбционных свойствах и внутренней структуре. Показано, что частицы металлоорганического каркаса внедряются в поверхность частиц порошка магния при синтезе, повышая сорбционные и десорбционные свойства магния за счет более развитой поверхности, ингибирования агломерации частиц, при этом формируется развитая дефектная структура и происходит измельчение порошка. Металлоорганический каркас MIL – 101(Cr) частично сохраняется после механического синтеза и остается относительно стабильным при нагреве до 613 К. Сформированная в результате синтеза дефектная структура способствует быстрой диффузии водорода в объем.

Заключение. Полученные данные характеризуют структуру перспективных композитов для хранения и транспортировки водорода на основе магния и металлоорганических каркасных структур в процессе термического и водородного воздействий, что позволяет выработать рекомендации по их применению или модифицированию. Результаты *in situ* позитронной спектроскопии, позволяют установить механизмы повышения основных характеристик материалов накопителей водорода, а также разработать технологические подходы формирования и управления их структурой.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH2–Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems //Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – V. 292., № 1-2. – P. 247-252.
2. Ma Z. et al. Improving hydrogen sorption performances of MgH2 through nanoconfinement in a mesoporous CoS nano-boxes scaffold //Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 406. – P. 126790.

УДК 669.24’1’871’25-539.371:548.55

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$

И.Д. Курлевская, А.Б. Тохметова

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко; профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: kurl.irina@yandex.ru

THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT REGIME ON MECHANISM OF MARTENSITE TRANSFORMATIONS IN SINGLE CRYSTALS OF $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ ALLOY

I.D. Kurlevskaya, A.B. Tokhmetova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. E.Y. Panchenko, Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov

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

E-mail: kurl.irina@yandex.ru

Abstract. *The influence of thermal treatment regime on mechanism of thermoelastic martensite transformations has been studied in [001]$_{L21}$-oriented single crystals of $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ ferromagnetic alloy. The investigation was carried out in as-grown state and after high-temperature annealing at 1373 K, 0,5 h and at 1448 K, 1 h, where heterophase structure with γ(γ′)-particles is formed. It was shown, that γ(γ′)-particles became larger, martensitic transformation temperatures, thermal and mechanical hysteresis increased with higher temperature and time treatment in comparison with the initial as-grown state. The maximum elastocaloric effect reaches ~9 K in as-grown state and after annealing at 1373 K, 0,5 h.*

Введение. В связи с возросшими требованиями к материалам приводов (повышенная надёжность, долговечность, широкий интервал рабочих температур) ферромагнитные сплавы с памятью формы являются весьма привлекательными для исследований. Большим потенциалом обладают сплавы NiFeGaCo, испытывающие термоупругие $L2_1$(B2)-10M/14M-$L1_0$ мартенситные превращения (МП) при проявлении эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) в широком интервале температур [1]. Данные сплавы являются перспективными в твердотельном охлаждении благодаря значительному эластокалорическому эффекту (ЭКЭ) величиной 6 – 10 K [2]. Улучшение параметров функциональных свойств возможно путём выбора режима термообработок, что позволяет управлять структурой и свойствами материала. Так, за счёт получения гетерофазной структуры возможно повысить прочность, пластичность материала и циклическую стабильность его функциональных свойств. Большая часть исследований проведена на монокристаллах сплава NiFeGaCo в однофазном состоянии, однако изучения свойств гетерофазных монокристаллов в зависимости от режима термообработки проведено не было. Поэтому целью работы является установление закономерностей влияния режима термообработки на закономерности МП в монокристаллах сплава $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$.

Экспериментальная часть. Монокристаллы сплава $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ выращены методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы для испытаний на сжатие имели форму

параллелепипеда с размерами (3×3×6) мм^3. Для исследования выбраны монокристаллы вдоль $[001]_{L21}$-направления, которое характеризуется максимальным ресурсом деформации при сжатии ε_0 = -6,25 %.

Исследования проводились на монокристаллах в трех структурных состояниях: после роста без дополнительных обработок (I состояние), после старения в аустените при температуре 1373 K в течение 0,5 ч. (II состояние) и при температуре 1448 K в течение 1 ч. (III состояние) с последующей закалкой в воду. Исследование структуры образцов методом оптической металлографии проводилось на микроскопе Keyence VHX-2000. Исследование характеристических температур МП проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра NETZSCH DSC 404 F1. Механические испытания при исследовании СЭ осуществлялись на электро-механической испытательной машине Instron 5969. Измерение температуры образца при исследовании ЭКЭ проводилось высокочувствительной термопарой Т-типа в условиях СЭ для определения величины адиабатического охлаждения ΔT_{ad} со скоростью разгрузки $6{,}7 \cdot 10^{-1}$ с$^{-1}$

Результаты. Исследования методом оптической металлографии показывает, что монокристаллы сплава $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ в состоянии I характеризуются однофазной структурой $L2_1$-аустенита (рисунок 1 а). В состоянии II за счёт термообработки формируется гетерофазная структура с частицами γ(γ′)-фазы объёмной долей $f \approx 23$ (± 0,3) % размерами до ≈ 73 мкм (рисунок 1 б). Для состояния III длина частиц γ(γ′)-фазы достигает 102 мкм с $f \approx 20$ (± 0,3) % (рисунок 1 в). Таким образом, при повышении температуры и времени старения наблюдается укрупнение частиц при незначительном изменении объёмной доли.

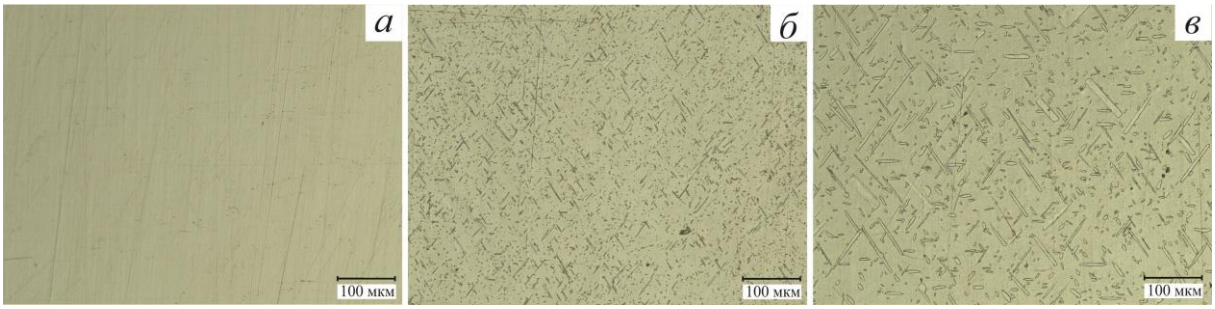


Рис. 1. Микроструктура сплавов $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ после роста в исходном состоянии (а), после старения в аустените при T = 1373 K, 0,5 ч. (б) и при T = 1448 K, 1 ч. (в) с последующей закалкой в воду

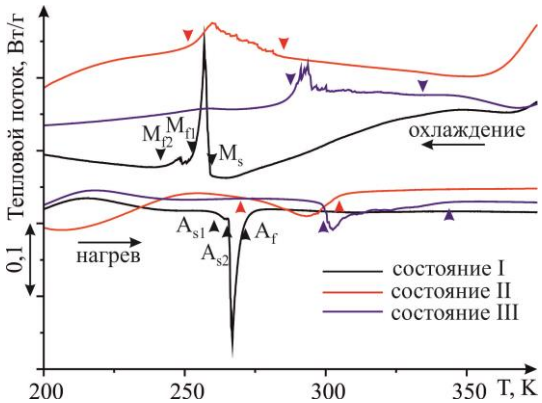


Рис. 2. Кривые ДСК, полученные при охлаждении/нагреве для монокристаллов сплавов $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ в трёх состояниях

Исследования методом ДСК (рисунок 2) свидетельствуют о стадийном характере МП в исследуемых монокристаллах (так, в состоянии I могут быть определены M_{f1} = 252 K и M_{f2} = 241 K). Видно, что при увеличении температуры и времени термообработки наблюдается повышение характеристических температур МП (состояние I – M_s = 259 K, состояние II – M_s = 283 K, состояние III – M_s = 332 K), расширение температурных интервалов МП и размытие пиков.

Из рисунка 3 а видно, что при 298 K в состояниях II и III за счёт повышения характеристических температур МП наблюдается ЭПФ. С ростом температуры критические напряжения образования мартенсита σ_{Ms} для всех состояний увеличиваются в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса. При T = 548 K необратимость наблюдается лишь в состоянии I. По сравнению с однофазным гетерофазные состояния демонстрируют снижение σ_{Ms} (при 373 K от 264 МПа до 176 МПа для состояния II и от 264 МПа до 88 МПа для состояния III) и повышение механического гистерезиса $\Delta\sigma$, характеризующего рассеяние энергии в 1,2 – 1,8 раза. Предполагается, что крупные частицы γ(γ′)-фазы затрудняют движение межфазной границы при МП, повышая диссипацию энергии. Исследование ЭКЭ (рисунок 3 б) в условиях СЭ показало, что состояния I и II характеризуются одинаковой величиной ΔT_{ad} = 7 – 9 K. Тогда как в состоянии III ΔT_{ad} ниже на 1 – 2 K, критические напряжения σ_{Ms} минимальны, что позволяет упростить конструкцию твердотельных охлаждающих устройств.

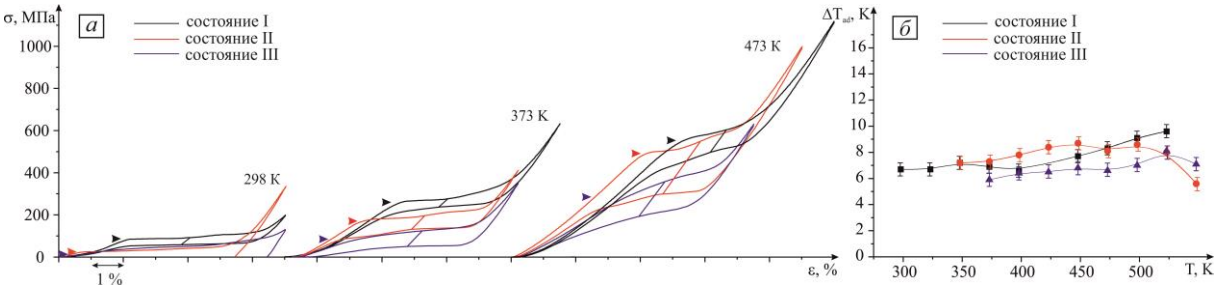


Рис. 3. Зависимость кривых σ(ε)(а) и величины ЭКЭ (б) от температуры испытания при проявлении СЭ для трёх различных состояний [001]$_{L21}$-монокристаллов $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$

Заключение. Экспериментально показано, что в монокристаллах сплава $Ni_{48}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ в результате старения в аустените с последующей закалкой в воду формируется гетерофазное состояние. При повышении температуры и времени обработки частицы укрупняются, повышаются температуры МП, термический и механический гистерезисы. Значительное снижение критических напряжений образования мартенсита в гетерофазном состоянии позволяет прикладывать меньшую нагрузку при использовании сплава в качестве исполнительных элементов и твердотельных холодильников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamilton R.F. [et al.] Inter-martensitic transitions in Ni–Fe–Ga single crystals // Acta Mater. – 2007. – V. 55., № 14. – P. 4867–4876.
2. F. Xiao [et al.] Elastocaloric effect in $Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ single crystals // Acta Mater. – 2015. – V. 296. – P. 292–300.

УДК 621.793

АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ РАЗЛИЧНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА МИКРОТРОНА ТПУ

М.А. Лаппо
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mal19@tpu.ru

ALGORITHM FOR SIMULATION OF TRANSITION RADIATION FROM VARIOUS TARGETS FOR THE ELECTRON BEAM PARAMETERS OF A TPU MICROTRON

M.A. Lappo
Scientific Supervisor: PhD. D.A. Shkitov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mal19@tpu.ru

Abstract. *Calculations of the generated radiation in time dynamics for different targets were carried out and spectral and angular characteristics of radiation in the GHz frequency range were obtained.*

Введение. Подготовка перед проведением экспериментальных исследований на сложных установках требует предварительного моделирования. На рис. 1 изображена схема эксперимента, с помощью которой планируется зарегистрировать закрученное излучение и определить степень его «закрученности». Поэтому перед проведением измерений [1] на микротроне ТПУ было проведено несколько циклов моделирования процессов взаимодействия электронного пучка с различными мишенями в CST Studio Suite [2], работа над которыми была начата ранее [3, 4].

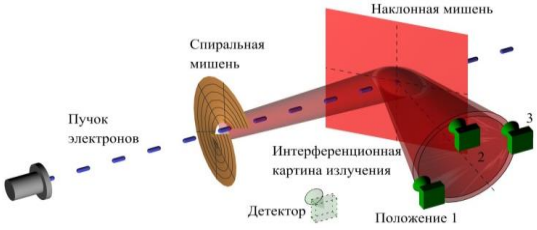


Рис. 1. Схема регистрации излучения

Экспериментальная часть. Модели мишеней были разработаны с учётом их параметризации: размеров, углов наклона мишени и их расположения относительно траектории пучка. Построены следующие модели мишеней: квадратный экран переходного излучения со стороной 300 мм, $\alpha = 45^{\circ}$ (угол наклона к пучку); медное кольцо r = 10 мм, R = 150 мм; геликоид, выполненный из меди, с параметрами, как у кольца и шагом спирали 150 мм; тефлоновая прямоугольная треугольная призма с катетами 171 мм и гипотенузой 241 мм, высота призмы 37 мм, прицельный параметр 15 мм. Толщина мишеней Δh = 1 мм. Мишени выполнены из двух основных материалов PEC (идеальный проводник), представленный серым цветом и pure copper (чистая медь) – желтым цветом (рис. 2). Данные модели собраны в схемы (см. рис. 2).

Далее проведена настройка параметров моделирования, которые были рассчитаны или соответствуют реальному эксперименту. Такими параметрами являются: расстояния от источника до мишени 120 мм, расстояние между мишенями 300 мм, энергия пучка 5.7 МэВ, модель эмиссии по Гауссу, заряд пучка 10^{-11} Кл, диапазон частот 5-30 ГГц. Настраиваемые параметры: число ячеек разбиения и количество ячеек на длину волны указаны на рис. 2, время моделирования 2.5 нс (рис. 2а, 2б) и 3 нс (рис. 2в-д). Время моделирования подбиралось с учетом расстояний моделируемого пространства, и оценивалось, как время, затрачиваемое частицей, движущейся со скоростью света от источника до мишени и плюс время движения генерируемого излучения до края области моделирования.

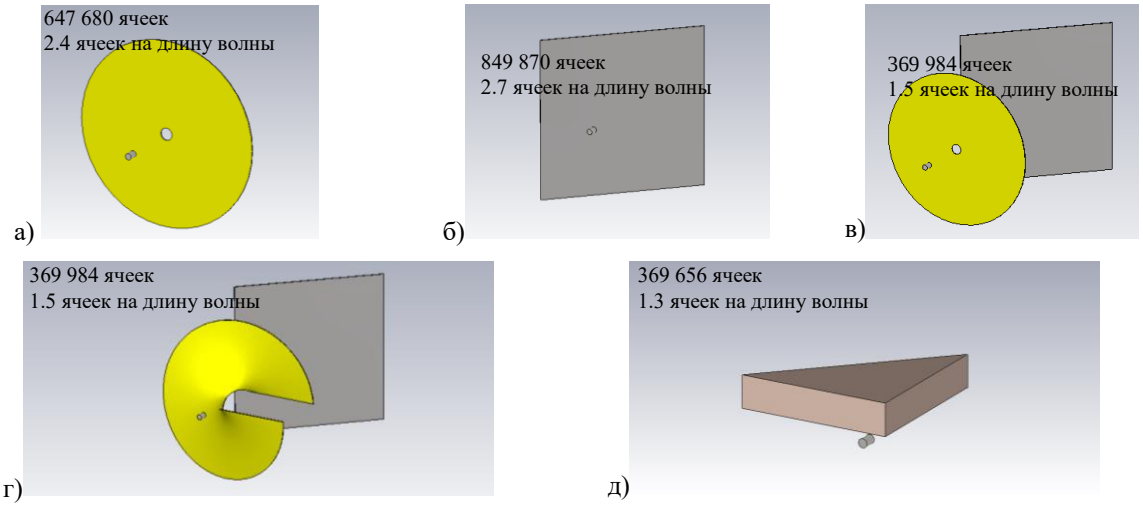


Рис. 2. Схемы моделирования: (а) круглая мишень с круглым отверстием (кольцевая мишень), (б) наклонный плоский прямоугольный экран, (в) система «кольцевая мишень + наклонный экран», (г) система «спиральная мишень + наклонный экран», (д) тефлоновая прямоугольная треугольная призма

Результаты. Для фиксации параметров излучения в CST Studio Suite для упрощения обработки данных необходимо использовать специальные инструменты, таковыми являются пробы – точки наблюдения. Пробы позволяют получить зависимость поля от времени, спектр излучения в заданной точке наблюдения для всех компонент (см. рис. 3). Пробы использовались для схем, представленных на рис. 2а, 2б. Для схем на рис. 2в-д пробы не задавались, а производилась выгрузка данных по всей временной области моделирования в каждой точке с шагом 21.5 мм. Это значительно усложнило обработку данных, так как необходимо извлекать требуемые данные из большого и в нашем случае с большим шагом сетки моделирования, что уменьшило точность расчётов. При моделировании данных для схемы на рис. 2а пробы располагались только в горизонтальной области, по причине симметрии задачи. На рис. 2б пробы располагались в горизонтальной и вертикальной плоскости. Для этих схем пробы расположены на расстоянии 300 мм с шагом 6.75 мм и в количестве 25 и 29 шт. для схем соответственно.

Заключение. Таким образом, CST Studio Suite позволяет моделировать процессы генерации переходного излучения и выдаёт результаты, сопоставимые и совпадающие с теорией в аналогичных случаях. Однако, доступ производителя в настоящее время к CST Studio Suite ограничен, дальнейшая ситуация с программным обеспечением непонятна, поэтому принято решения перейти и осваивать другое программное обеспечение – COMSOL Multyphysics.

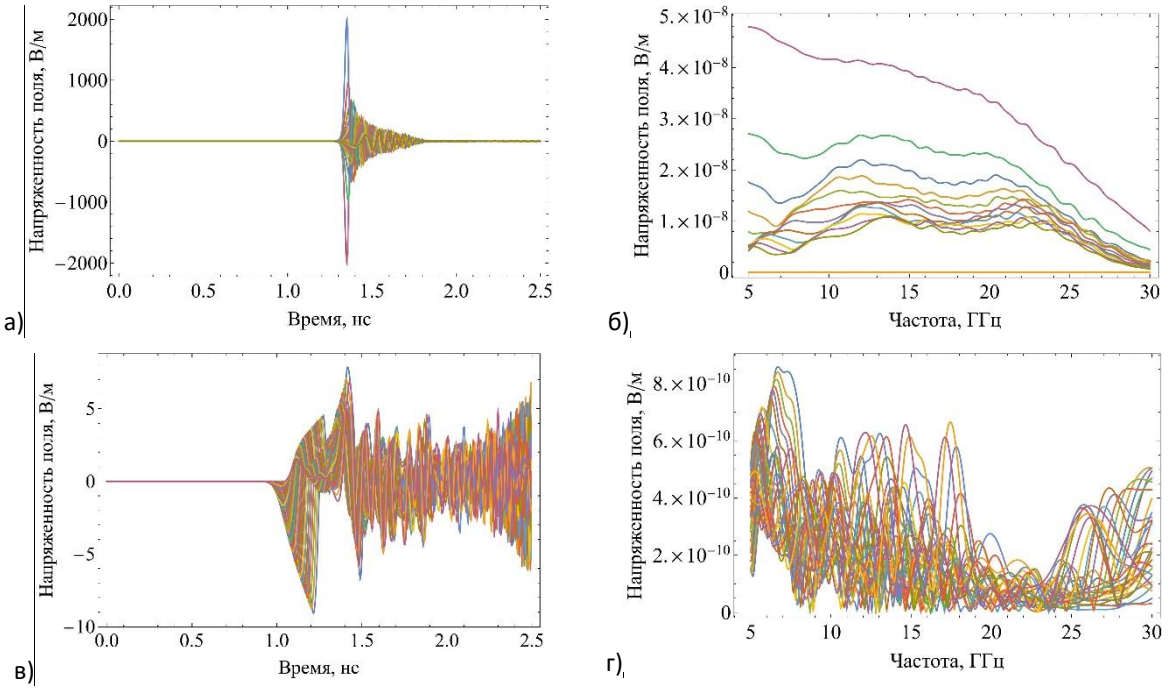


Рис. 3. Результаты моделирования: (а), (в) зависимость напряжённости поля от времени для схем на рис. 2а, б, (б), (в) спектр излучения для схем на рис. 2а, б

Работа выполнена в ТПУ при поддержке гранта: ГЗ "Наука" №19.0003.ГЗБ.2023. Расчёты выполнены на вычислительном кластере Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердников Н.С., Шкитов Д.А., Шевелев М.В. Подготовка к эксперименту по исследованию закрученного излучения на микротроне ТПУ // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Сборник тезисов докладов XI Международной научно-практической конференции, г. Томск, 07-09 сентября 2022 г. – Томск: Ветер, 2022. – С. 82-83. – Режим доступа: https://ftf.tpu.ru/upload/constructor/e91/fkwzzw9b2m4zxfmvx97al94hpwidlkn1.pdf
2. CST – Computer Simulation Technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.cst.com (дата обращения: 10.12.2022)
3. Лаппо М.А., Шкитов Д.А. Построение моделей мишеней переходного и черенковского излучений в CST Studio Suite // Инструментальные методы и техника экспериментальной физики: Материалы 60-й Междунар. науч. студ. конф. 10-20 апреля 2022 года. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2022. – С. 281. – Режим доступа: https://www.nsu.ru/upload/iblock/60d/zfewjaxdqpp520qwmtdh4y6l5pdqk4pz/МНСК_Физика_2022_б-ка.pdf
4. Лаппо М.А., Бердников Н.С., Шкитов Д.А. Разработка моделей в CST Studio Suite для моделирования поляризационного излучения // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7-ми томах, Томск, 26-29 апреля 2022 года. – Томск: НИ ТПУ, 2022. – С. 116-118. – Режим доступа: http://earchive.tpu.ru/handle/11683/72915

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА

В.А. Лариков, Г.А. Байгонакова, В.С. Турская

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.С. Марченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: calibra1995se@gmail.com

INFLUENCE OF SILVER NANOPARTICLES ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POROUS TITANIUM NICKELIDE ALLOYS

V.A. Larikov, G.A. Baigonakova, V.S. Turskaya

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. E.S. Marchenko

Tomsk State University, Russia, 36 Lenin Ave, Tomsk, 634050

E-mail: calibra1995se@gmail.com

Abstract. *The paper presents a study of the effect of additives of silver nanoparticles on the structure and mechanical properties of porous titanium nickelide alloys obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The structure and phase composition of the alloys were studied by X-ray diffraction analysis, scanning and transmission electron microscopy. The mechanical properties of porous alloys have been studied in compression tests.*

Введение. Разработка и исследование новых материалов на основе TiNi является перспективным направлением в области медицинского материаловедения. Пористые сплавы на основе TiNi вызывают высокий научный и практический интерес благодаря уникальной комбинации эффекта памяти формы и сверхэластичности в сочетании с такими технологическими и механическими свойствами, как прочность и пластичность, коррозионная стойкость, биосовместимость [1-3], а также способности заполняться тканевыми клетками и биологическими жидкостями из-за наличия сквозной пористости, что позволяет их использовать в медицине, в частности, для создания материалов для остеопластики [4, 5].

Технологические методы условия получения определяют пористость и микроструктуру имплантатов. Пористость материала могут быть подобраны с целью механического соответствия с тканью и прорастания принимающей (прилегающей) биологической ткани в поры, что способствует формированию и ремоделированию кости. Защитный поверхностный слой, самопроизвольно образующийся на поверхности пористых никелид титановых сплавов в процессе получения методом СВС, повышает его биологическую совместимость и коррозионную стойкость. Морфология пористо-проницаемой структуры никелида титана подобна структуре костных тканей, а прочный и сверхэластичный каркас сохраняют опорную функцию для врастания костной ткани и позволяет длительно выдерживать знакопеременные физиологические нагрузки в организме.

В настоящее время при разработке имплантатов особое внимание уделяют материалам с антимикробной активностью для предотвращения инфекции. Как известно, серебро обладает

антибактериальной активностью и низкой токсичностью при определенных концентрациях. Кроме того, бактерии проявляют низкую склонность к развитию резистентности к серебру. Благодаря включению частиц серебра в пористый сплав TiNi полученный материал может обладать улучшенными биосовместимостью и антибактериальными свойствами, способствуя адгезии и росту клеток на поверхности материала, что особенно полезно при разработке медицинских имплантатов, контактирующих с биологическими жидкостями. Добавление частиц серебра в TiNi также может улучшить его механические свойства, такие как прочность, пластичность, вязкость, что может привести к получению более прочного и долговечного пористого сплава, который может быть полезен в тех случаях, когда требуется высокая механическая прочность.

Целью настоящего исследования является изучение влияния легирования серебром на структуру и физико-механические свойства пористых сплавов никелида титана, полученных методом СВС.

Экспериментальная часть. Порошки никелида титана марки ПН45Т55ОМ, никеля марки ПНК ОТ-4, титана марки ПТОМ-2 и нано порошок серебра со средним размером частиц – 8 нм с концентрациями 0,2 ат. % Ag и 0,5 ат. % Ag были смешаны между собой. Образцы сплава TiNiAg получали методом СВС предварительно наполнив печь инертным газом аргоном для предотвращения окисления порошков во время нагрева. Синтез инициировали электродугой, предварительно выдержав в печи стабильную температуру 520 °C. После протекания СВ-синтеза образцы охлаждали погружением в воду до комнатной температуры. Изучение фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в CuKα-излучении. Индицирование дифрактограмм проводили с помощью программы полнопрофильного анализа PowderCell 2.4 и сопоставлением с базой данных PDF 4+. Изображения поверхности сплавов TiNiAg получали с помощью сканирующего электронного микроскопа с катодом Шоттки Tescan MIRA 3 LMU, оборудованного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments Ultim Max 40. Исследование прочностных свойств проводили на установке Instron 5969 по схеме нагружения сжатием. Образцы для прессования с геометрическими размерами 6×3×3 мм были вырезаны из заготовки с помощью электроискровой машины. Далее, проводилось одноосное нагружение сжатием при комнатной температуре 24 °C до разрушения. При изучении механических свойств для каждого состава было испытано не менее 5 образцов.

Результаты. По результатам проведенного рентгеноструктурного анализа было установлено, что фазовый состав исследуемых сплавов представлен Ti_4Ni_2O, Ti_2Ni, TiNi(B19'), TiNi(B2) фазами. Фаз на основе Ag обнаружено не было, вероятно, из-за малого количества серебра. Количественный рентгеноструктурный анализ сплавов TiNiAg показал рост объемной доли мартенситной фазы TiNi со структурой B19', вторичных фаз на основе соединений Ti_2Ni, Ti_4Ni_2O и снижение доли аустенитной фазы TiNi со структурой B2 с ростом содержания концентрации серебра в сплаве (рис. 1(a)).

Матрица пористого СВС-сплава TiNi без добавления серебра состоит из фазы серого цвета TiNi и темно-серых включений интерметаллической фазы $Ti_2Ni(O)$ с примесью кислорода (рис 1(b)). СЭМ-изображения пористых сплавов TiNi с с концентрацией серебра 0,2 ат. % и 0,5 ат. % показали присутствие серебра в виде светлых частиц размером до 2 мкм, которые локализуются преимущественно на включениях $Ti_2Ni(O)$ или Ti_4Ni_2O, а также в виде крупных частиц CaAg размером до 7 мкм (рис. 1(c, d)).

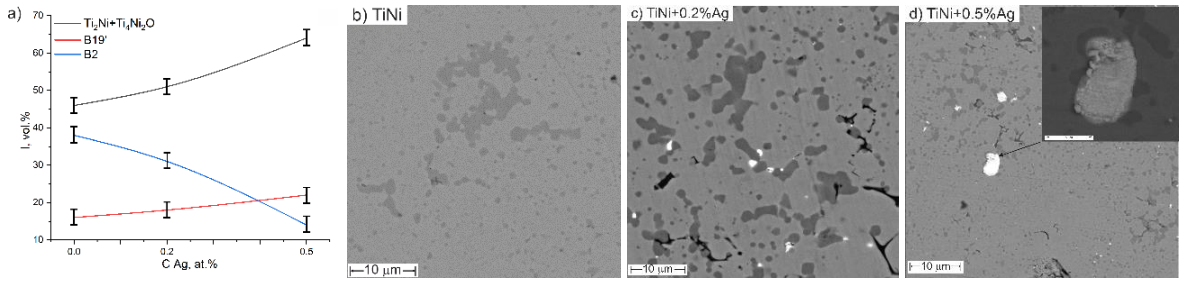


Рис. 1. а) концентрационная зависимость объемной доли фаз образцов пористого СВС-сплава TiNiAg; растровое изображение микроструктуры и картирование по химическим элементам пористого СВС-сплава b) TiNi; c)TiNi+0,2% Ag; d) TiNi+0,5% Ag

При исследовании механических свойств пористых СВС-сплавов TiNiAg по схеме нагружения сжатием было установлено, что предел прочности не зависел от концентрации серебра в сплаве и составил 74±2 МПа. С увеличением содержания серебра обнаружено снижение предела упругости с 26 до 12 МПа, модуля упругости с 1700 до 950 МПа, а также увеличение максимальной деформации до разрушения при сжатии с 7 до 27 %.

Заключение. В результате проведенных исследований можно сделать выводы, что серебро ограниченно растворяется в фазе TiNi(B2) до 0,1 ат. % и кристаллизуется в виде частиц чистого серебра или незначительного количества твердого раствора кальция в серебре. Крупнокристаллические частицы серебра размером до 2 мкм обнаружены в матрице в зонах перитектической кристаллизации включений $Ti_2Ni(O)$ или Ti_4Ni_2O. В поверхностном слое Ti_4Ni_2O частицы серебра кристаллизовались в нанокристаллическом состоянии с размерами до 10 нм равномерно. Установлен рост пластических свойств с 7 до 27 % с увеличением объемной доли серебра, при этом предел прочности при сжатии не изменяется и составляет 70±4 МПа. Физико-механические свойства находятся на приемлемом уровне для применения пористых сплавов TiNiAg в качестве имплантационного материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда по гранту № 22-72-10037, https://rscf.ru/project/22-72-10037/

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // Progress in Mater. Sci. – 2005. – № 50. – P. 511-678.
2. Eggeler G., Hornbogen E., Yawny A., Heckmann A., Wagner M. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – V. 378. – P. 24–33.
3. Yang, S.F., Leong, K.F., Du, Z.H., Chua, C.K. Review: The design of scaffolds for use in tissue engineering Part 1. // Traditional approaches. – 2001. – no. 7. –P. 679–690.
4. Hornbogen E. Microstructure and Thermo-Mechanical Properties of NiTi Shape Memory Alloys // Mater. Sci. Forum. – 2004. – V. 455. – P. 335–341.
5. Shen J.-J.; Lu N.-H.; Chen C.-H. Mechanical and elastocaloric effect of aged Ni-rich TiNi shape memory alloy under load-controlled deformation // Mater. Sci. Eng. A. – 2020. – V. 788. – P. 139554.

УДК 539.231

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО СОСУДИСТОГО ТРАНСПЛАНТАТА ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ TISIN ПОКРЫТИЙ

А.А. Лаушкина, Д.В. Сиделёв
Научный руководитель: н.с., к.т.н. Е.Н. Больбасов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aal76@tpu.ru

SURFACE MODIFICATION OF POLYMER VASCULAR GRAFT BY DEPOSITION OF TISIN COATING

A.A. Laushkina, D.V. Sidelev
Scientific Supervisor: researcher, Ph.D. E.N. Bolbasov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aal76@tpu.ru

Abstract. *This paper aims to study a role of duration of surface modification of polymer vascular graft based on polyvinylidene fluoride (PVDF) on its wettability and biocompatibility by deposition of TiSiN coating. Surface modification of membranes was carried out by dual magnetron sputtering of Ti and Si targets in Ar+N_2 atmosphere. The modification duration was varied out between 3, 10, 20 and 40 min. In vitro biocompatibility tests of PVDF membranes showed a non-linear dependence on modification duration. A role of TiSiN coating deposition on functional properties of PVDF membranes is discussed in the investigation.*

Введение. В настоящее время сердечно-сосудистые заболевания приводят к таким патологиям как инсульт [1], инфаркт миокарда [2], ишемическая болезнь сердца [3]. Они становятся одной из наиболее распространенной причиной смерти населения во всём мире. Хирургическое восстановление кровотока в поврежденном сосуде путем замены пораженного участка на искусственный сосуд или сосудистый патч позволяет восстановить кровоток, предотвратив смерть пациента или снизить последствия патологий, вернуть “качество” жизни [4, 5]. Одним из эффективных способов восстановления поверженного кровеносного сосуда является замещение его поражённого участка на полимерный сосудистый трансплантат. Формирование на поверхности искусственного полимерного сосуда тонкого неорганического покрытия обеспечивающего условия для улучшения адгезии и пролиферации эндотелиальных или стволовых клеток [6].

Экспериментальная часть. Сосудистые трансплантаты получали из 6 масс. % раствора поливинилиденфторида и его сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом и ПВДФ с соотношением 1 к 4. Растворителем служила смесь ацетона и диметилацетамида в соотношении 4 к 1. Модифицирование поверхности трансплантата осуществляли с помощью дуальной магнетронной распылительной системы с Ti (99,9 %) и Si (99,99 %) мишенями в среде аргона и азота. Морфологию исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав поверхности исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерения краевого

угла смачивания поверхности и расчет свободной поверхностной энергии (СПЭ) образцов проводили с помощью метода лежащей капли на приборе DSA 25. Поверхностная энергия была рассчитана с использованием метода Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле посредством измерения краевых углов смачивания водой и формамидом. Испытания биосовместимости сосудистых трансплантатов выполнялось для клеточной структуры из человеческих мультипотентных мезенхимальных стволовых клеток (ММСК) и проводилось с повтором через 6 месяцев.

Результаты. В работе было выявлено, что при увеличении длительности обработки сосудистых трансплантатов наблюдалось изменение их морфологии. Наблюдалось оплавление полимера, приводящее к поперечным разрывам волокон. При увеличении времени модификации от 3 до 40 мин происходило увеличение среднего диаметра волокон от 0,48 до 0,69 мкм, что обусловлено конденсацией покрытия на волокнах полимерного сосуда. Элементный состав поверхности изменяется по мере увеличения длительности плазменной модификации. Концентрация Ti, Si, N и O практически линейно возрастают, а концентрации C и F наоборот уменьшаются при увеличении длительности обработки от 3 до 40 мин. Плазменная модификация поверхности почти не влияет на угол смачивания водой для всех испытаний с различной по длительности обработки. Однако, по мере дальнейшего увеличения длительности плазменной обработки от 3 до 40 мин наблюдается уменьшение краевого угла формамида от 41 до 6 °C, увеличение свободной поверхностной энергии до ~2500 мДж/м^2. Анализ результатов биосовместимости на начальном этапе и через 6 месяцев, полученных с помощью флуоресцентной микроскопии с количественным и качественным анализом адгезировавшихся клеток (рис. 1 и табл. 1), показал нелинейную зависимость приживаемости клеточной структуры от условий модификации.

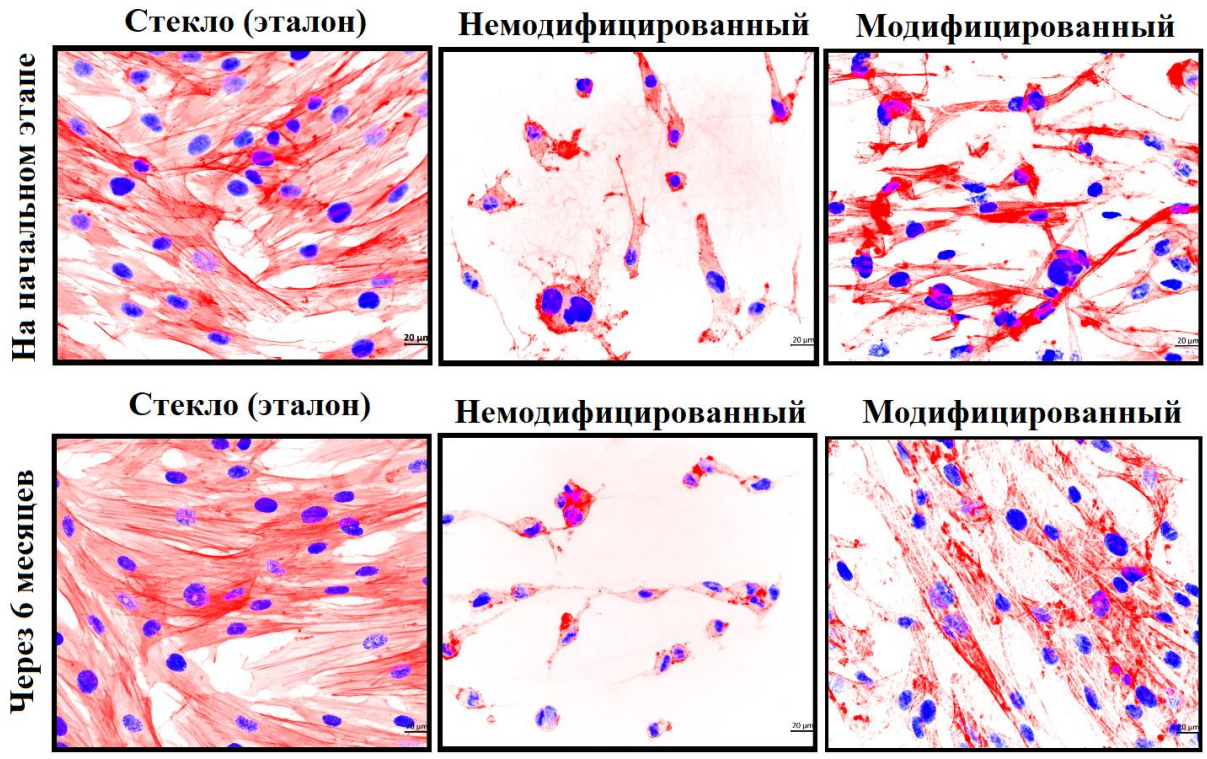


Рис. 1. ММСК, адгезированные на поверхности стекла и образцов (красный – цитоскелет, синий – ядра клеток).

Таблица 1

Количество адгезировавшихся ММСК на поверхности исследуемых образцов, клетки/мм²

Образец	На начальном этапе			Через 6 месяцев		
	Среднее значение	SD	SE	Среднее значение	SD	SE
TiSiN-0	187	39,4	6,6	269	112,7	26,6
TiSiN-3	254	38,5	5,2	563	163,5	47,2
TiSiN-10	401	47,5	8,3	552	176,3	45,5
TiSiN-20	306	74,4	12,1	544	135,9	33,0
TiSiN-40	284	74,1	11,9	517	208,0	55,6
SD – стандартное отклонение; **SE** – стандартная ошибка.						

Заключение. В результате проведенных исследований было показано, что модифицирование полимерных сосудистых трансплантатов с помощью TiSiN покрытий приводит к значительному увеличению биосовместимости по сравнению с образцом без обработки. Также, данное исследование показало, что через 6 месяцев поверхность модифицированных образцов не деградирует, а наоборот увеличивает биосовместимость.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20262).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ntaios G., Wintermark M., Michel P. Supracardiac atherosclerosis in embolic stroke of undetermined source: the underestimated source // Eur. Heart J. – 2021. – P. 1789-1796.
2. Golforoush P., Yellon D.M., Davidson S.M. Mouse models of atherosclerosis and their suitability for the study of myocardial infarction // Basic Res. Cardiol. – 2020. – P. 1-24.
3. Hansson G.K. Inflammation, Atherosclerosis, and Coronary Artery Disease // The New England Journal of Medicine. – 2005. – P. 1685-1695.
4. Zhang Y., Liu Y., Jiang Z., Wang J., Xu Z., Meng K., Zhao H. Smart Materials in Medicine Poly (glyceryl sebacate)/ silk fi broin small-diameter arti fi cial blood vessels with good elasticity and compliance // Smart Mater. Med. – 2021. – P. 74-86.
5. Moore M.J., Tan R.P., Yang N., Rnjak-kovacina J., Wise S.G. Bioengineering artificial blood vessels from natural materials // Trends Biotechnol. – 2021. – P. 693-707.
6. Shin Y.M., Bin Lee Y., Kim S.J., Kang J.K., Park J., Jang W., Shin H. Mussel-Inspired Immobilization of Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF) for Enhanced Endothelialization of Vascular Grafts, Biomacromolecules. – 2020. – P. 2020-2028.

УДК 537.9

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА Z-ТИПА

В.В. Лемешов, Р.Д. Капитанов

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Вагнер

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: lemeshov.vlad01@mail.ru

STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON Z-TYPE HEXAGONAL FERRITE

V.V. Lemeshov, R.D. Kapitanov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. D.V. Wagner

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

E-mail: lemeshov.vlad01@mail.ru

Abstract. *Composite materials based on $Ba_3Co_{1.9}Ti_{0.4}Fe_{23.7}O_{41}$ hexaferrite and $BaTiO_3$ ferroelectric were fabricated. Their magnetic properties were studied using a pulsed magnetometer. Spectra of reflection coefficients of samples of composite materials have been studied. As a result, it was shown that these materials can be used as absorbers of electromagnetic radiation.*

Введение. В настоящее время в жизнедеятельности современного общества активно используются разнообразные технические электронные устройства, например, компьютеры нового поколения, современные радиостанции, сверхвысокочастотные (СВЧ) и бытовые приборы, антенны. Это приводит к возрастанию интенсивности побочного электромагнитного излучения (ПЭМИ), которое оказывает негативное воздействие на биологические объекты и функционирование техники. Данная проблема решается использованием радиопоглощающих материалов, которые эффективно взаимодействуют с электромагнитными полями, тем самым снижая интенсивность ПЭМИ и повышая качество работы аппаратуры [1]. Одними из наиболее подходящих материалов для изготовления поглощающих покрытий являются композиционные материалы (композиты) на основе ферритов с гексагональной кристаллической структурой (гексаферритов) и сегнетоэлектриков с высокими значениями магнитных диэлектрических потерь. На основании этого, целью данной работы является изготовление и исследование физических свойств композитов на основе гексаферрита $Ba_3Co_{1,9}Ti_{0,4}Fe_{23,7}O_{41}$ ($Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$) и сегнетоэлектрика $BaTiO_3$.

Экспериментальная часть. Порошок гексаферрита $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ был синтезирован по стандартной керамической технологии, которая подробно описана в работе [1]. Исследование фазового состава на поликристаллическом дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, показало, что гексаферрит содержит более 90 % фазы гексаферрита Z-типа. В качестве сегнетоэлектрической фазы изготавливаемых композитов использовался $BaTiO_3$ произведённый компанией ООО «НеваРеактив» (ТУ-6-09-3963-84). Размеры частиц порошка $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ составляли менее 50 мкм, размеры частиц порошка $BaTiO_3$ менее 40 мкм. Исследование магнитных свойств порошков, с различным соотношением масс. %, $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ и $BaTiO_3$

проводили на импульсном магнитометре. Характеристики магнитометра и методика измерения описана в работе [2]. Измерения проводили при температуре 300 К в импульсных магнитных полях до 13 кЭ.

Из порошков гексаферрита и сегнетоэлектрика было изготовлено 5 образцов композиционных материалов, характеристики которых представлены в таблице 1. В качестве наполнителя композитов использовалась смесь порошков $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ и $BaTiO_3$ в разном соотношении масс. %. В качестве связующего применяли эпоксидный клей ЭД-20 (ООО «НПК Астат», г. Дзержинск, Россия). Для изготовления композитов порошки и эпоксидный клей, в массовом соотношении 70 %: 30 %, перемешивались в пластиковой ёмкости в течение 15–20 минут до однородного состояния, с целью избежания образования агломератов и градиента наполнителя. Полученную смесь помещали в специальную фторопластовую форму, диметр формы 7 мм, высота 5 мм. После полной полимеризации, композиты извлекались из данной формы и подвергались механической обработке для изготовления образцов тороидальной формы. Геометрические размеры указаны в таблице 1. Размеры образцов соответствовали размеру измерительной коаксиальной ячейки для удобства проведения измерений поглощающих свойств. Измерение коэффициентов отражения изготовленных композиционных материалов проводили на векторном анализаторе цепей Р4М-18 (АО НПФ МИКРАН, г. Томск, Россия).

Таблица 1

Состав и геометрические размеры образцов композиционных материалов

№	$Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$, масс. %	$BaTiO_3$, масс. %	Внешний диаметр, мм	Внутренний диаметр, мм	Высота образца, мм
1	100	0	7	3	3
2	90	10	7	3	3
3	80	20	7	3	3
4	70	30	7	3	3
5	60	40	7	3	3

Результаты. Для исследования магнитных свойств, при помощи импульсного магнитометра, были получены петли магнитного гистерезиса, которые представлены на рисунке 1а. Графики зависимости намагниченности насыщения (M_s)и коэрцитивной силы (H_c) от содержания $BaTiO_3$ в композитах приведена на рисунке 1б.

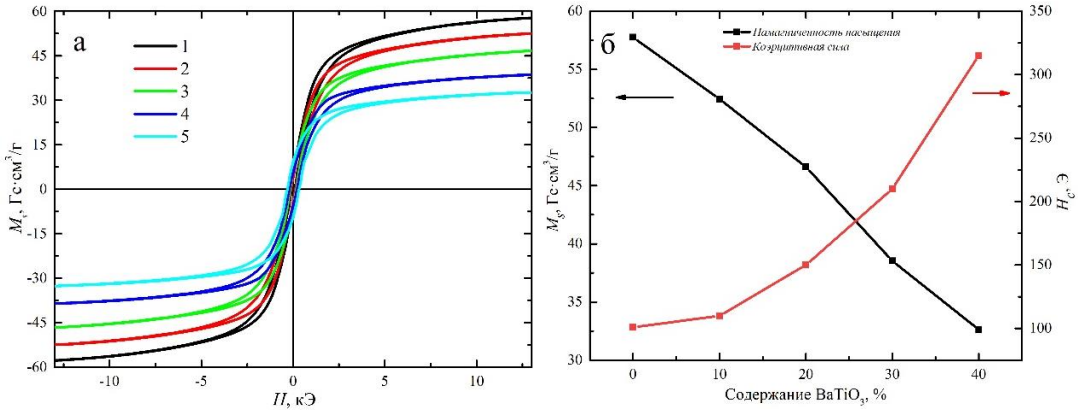


Рис. 1. Петля гистерезиса исследуемых композитов (а) и зависимость M_s и H_c от содержания $BaTiO_3$ (б)

Гексаферрит $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ является магнитомягким, поэтому все образцы демонстрируют узкие петли гистерезиса. Содержание в композитах $BaTiO_3$ приводит к уменьшению значений M_s, так как содержание магнитной фазы уменьшается. Увеличение содержания сегнетоэлектрика препятствует вращению стенок магнитных доменов во время намагничивания или размагничивания магнитных частиц $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ во внешнем магнитном поле, что приводит к увеличению H_c.

На рисунке 2 представлены частотные зависимости спектров коэффициентов отражения исследуемых композитов. Все образцы проявляют поглощающее свойства. Образцы № 1–№ 3 поглощают электромагнитное излучение на уровне -5 дБ (70 %) в широкой полосе частот. Также обнаружено, что добавление 10 масс. % $BaTiO_3$ приводит к уменьшению коэффициента отражения в диапазоне частот 7–12 ГГц. Это может быть вызвано диэлектрическими потерями в сегнетоэлектрике. Дальнейшее увеличение содержания $BaTiO_3$ приводит к ухудшению поглощающих свойств, так как значительно уменьшается содержание магнитной фазы.

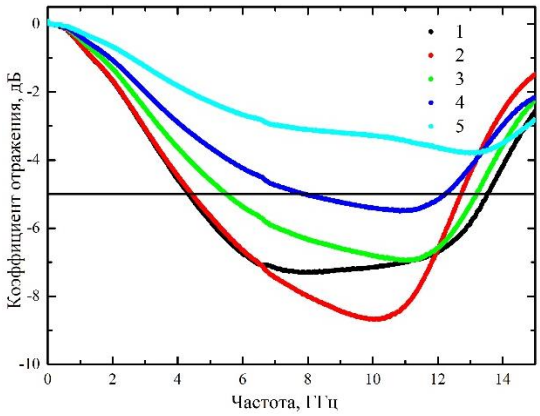


Рис. 2. Частотные зависимости спектров коэффициентов отражения композиционных материалов

Заключение. Исследованы магнитные свойства и коэффициенты отражения композитных материалов на основе $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ и $BaTiO_3$. Уменьшение намагниченности насыщения с увеличением содержания $BaTiO_3$ в композитах имеет линейный характер, что связано с уменьшением фазы $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$. Для коэрцитивной силы наблюдался экспоненциальный рост, вызванный неравномерным распределением магнитной фазы в исследуемых композитах и уменьшением вращения стенок доменов магнитных частиц гексаферрита. В ходе исследования показано, что изготовленные материалы являются эффективными поглотителями электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-79-00074), https://rscf.ru/project/22-79-00074/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вагнер Д.В. Высокочастотные электромагнитные характеристики композитных радиоматериалов на основе гексагональных ферритов: дис. … канд. тех. наук. – Томск, 2019. – 105 с.
2. Wagner D. Investigation of $BaFe_{12}O_{19}$ Hexaferrites Manufactured by Various Synthesis Methods Using a Developed Pulsed Magnetometer // Inventions. – 2023. – V. 8 (1). – P. 26.

УДК 536.752

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР MIL-101

Е.С. Леонова, Н. Курдюмов. Р.Р. Эльман

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: esl24@tpu.ru

EFFECT OF MECHANICAL SYNTHESIS ON HYDROGEN DESORPTION IN COMPOSITES BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE AND METAL-ORGANIC STRUCTURES MIL-101

E.S. Leonova, N. Kurdyumov, R.R. Elman

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

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

E-mail: esl24@tpu.ru

Abstract. *Hydrogen energy is an alternative to the current energy scenario based on fossil fuel consumption, which creates huge economic and environmental problems. In this context, the development of a safe, efficient and economical way to store hydrogen is a necessary step in order to become more competitive with other fuels. Metal hydrides, in particular magnesium hydride MgH_2, are a promising method for storing hydrogen, but magnesium hydride has a high desorption activation energy, and a lot of energy must be applied to extract hydrogen. Therefore, it is necessary to develop a technique to reduce this energy. One such method is the synthesis of magnesium hydride with MIL-101 metal-organic framework structures, which makes it possible to lower the activation energy of hydrogen desorption. In the experimental part of the work, composite materials based on MgH_2–5 wt % MIL-101(Cr) were obtained. The mechanical synthesis of the MgH_2–5 wt. % MIL-101(Cr) composite was carried out in a planetary ball mill with the following parameters: the mass ratio of balls to powder was 20:1, the duration was 60 minutes, and the rotation frequency was 15 Hz. The peak temperature of desorption from magnesium hydride MgH_2 is 719 K at a heating rate of 283 K/min. To evaluate the efficiency of hydrogen desorption from the MgH_2+MIL-101(Cr) composite, $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_p$ was plotted (where β is the heating rate and T_p is the temperature of the hydrogen yield peak) for pure MgH_2 and the MgH_2–5 wt % MIL-101 composite (Cr). The activation energy of hydrogen desorption for the MgH_2–5 wt % MIL-101(Cr) composite is 36% lower than for pure magnesium hydride and is (120 ± 2) kJ/mol. This is how a technique for obtaining a composite based on magnesium hydride and MIL-101(Cr) metal-organic framework structures is being developed.*

Введение. Защита окружающей среды имеет первостепенное значение для устойчивого развития и роста нации. Разработка альтернативных источников энергии, которые могут решить такие серьезные проблемы, как глобальное потепление, приобрела серьезную актуальность. Водород, обладающий высокой топливной эффективностью (141,7 МДж/кг) и экологичностью (продуктом сгорания является

вода), является наиболее перспективной альтернативой источникам энергии на основе ископаемого топлива [1, 2]. Водородная энергетика является альтернативой нынешнему энергетическому сценарию, основанному на потреблении ископаемого топлива, которое создает огромные экономические и экологические проблемы. В этом контексте разработка безопасного, эффективного и экономичного способа хранения водорода является необходимым шагом для того, чтобы стать более конкурентоспособным по отношению к другим видам топлива. Помимо хранения водорода в газе и жидкости, хранение водорода в твердом теле рассматривается как жизнеспособная альтернатива, поскольку в нем можно содержать больше водорода на единицу объема, чем в жидком или газообразном водороде высокого давления. Перспективным методом хранения водорода являются гидриды металлов, в частности гидрид магния MgH_2, но гидрид магния имеет высокую энергию активации десорбции, и чтобы извлечь водород необходимо приложить большую энергию. Поэтому необходимо разработать методику по снижению этой энергии. Одним из таких методов является синтез гидрида магния с металл-органическими каркасными структурами MIL-101, что позволяет понизить энергию активации десорбции водорода.

Экспериментальная часть. Были получены композиционные материалы на основе MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr). Механический синтез композита MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr) проводился в планетарной шаровой мельнице при параметрах: соотношение масс шаров к порошку – 20:1, продолжительность – 60 минут, частота вращения – 15 Гц.

Результаты. Для композита MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr) при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдается один широкий эндотермический пик, который соответствует выделению водорода. Пиковая температура десорбции водорода из MgH_2–5 масс. % MIL - 101(Cr) при скорости нагрева 6 К/мин составляет 577 К, для гидрида магния она составила 719 К.

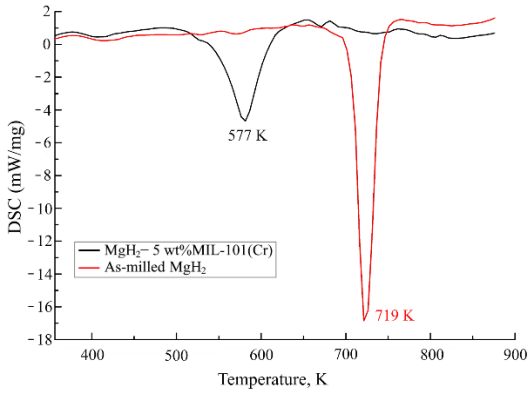


Рис. 1. ДСК, красный - гидрид магния; черный - композит MgH_2–5 масс.% MIL-101(Cr)

Для оценки эффективности десорбции водорода из композита MgH_2+MIL-101(Cr) была построена зависимость $ln\frac{\beta}{T_P^2}$ от $\frac{1000}{T_p}$, (где β- скорость нагрева, T_p - температура пика выхода водорода) для чистого MgH_2 и композита *MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr).* Энергия активации десорбции водорода для композита MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr) на 36 % меньше, чем для чистого гидрида магния и составляет (120 ± 2) кДж/моль. Это явление может быть связано с тем, что при механосинтезе композита МОКС является прекурсором для осаждения атомов хрома на поверхности частиц магния. Где может формироваться структура ядро-оболочка особой морфологии. Данные атомы и другие наноразмерные

частицы являются центрами захвата водорода, на которых молекулярный водород эффективно диссоциирует на атомарный, стекает на поверхность магния и поглощается в объеме.

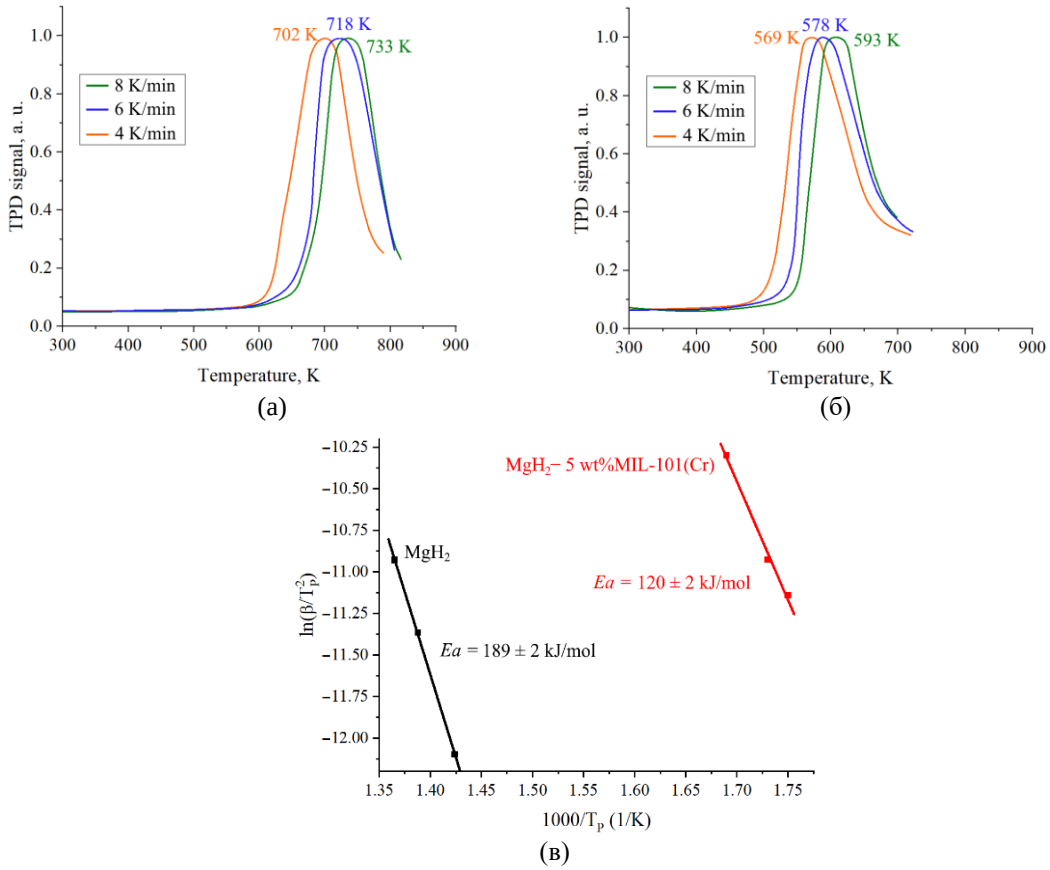


Рис. 2. Кривые сорбции (а) MgH_2, (б) MgH_2–5 масс. % MIL-101(Cr), (в) график зависимости $ln(\beta/T_p^2)$ от $1000/T_p$ для MgH_2 и MgH2–5 мас. % MIL-101(Cr)

Заключение. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что получен композит с равномерным распределением наноразмерных частиц хрома на поверхности более крупных частиц гидрида магния. Энергия активации десорбции водорода из композита на основе гидрида магния и металл-органических каркасных структур, сформированного при соотношении шаров к порошку 20:1, продолжительностью 60 минут и частоте вращения барабанов 15 Гц, составляет 120,3±1,6 кДж/моль, что на 36 % ниже, по сравнению с энергией активации десорбции водорода из гидрида магния (189,1±1,5 кДж/моль).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang F. et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, №. 33. – P. 14535-14552.
2. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414. – P. 353-358.

УДК 535.37

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СВЕТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Цзысюань Ли
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.И. Олешко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: li8633@yandex.ru

STIMULATED LUMINESCENCE OF LED HETEROSTRUCTURES WHEN EXCITED BY A HIGH-CURRENT ELECTRON BEAM

Zixuan Li
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Oleshko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: oleshko@tpu.ru

Abstract. *In the present study，we performed the effect of electron beam energy density on the amplitude and spectral characteristics of two LED heterostructures AlGaN/GaN and InGaN/GaN grown by sapphire metal organic vapor epitaxy. The spatial distribution of stimulated cathodoluminescence characteristics on the growth plate surface was studied.*

Введение. В последнее время ведется активная работа по совершенствованию способов выращивания нитридных соединений третьей группы A^3N, свойства которых позволяют создать оптоэлектронные приборы с уникальными параметрами. Однако на пути получения качественных гетероструктур существуют объективные сложности, связанные с подбором оптимальных технологических режимов, влияющих на свойства эпитаксиальных слоев GaN, InGaN, AlGaN. В последние годы технология изготовления светодиодных гетероструктур сделала большой шаг вперед, поскольку стали использоваться новые методы контроля материалов. Особая роль принадлежит люминесцентным методам, которые позволяют контролировать наличие дефектов собственной и примесной природы и определять пригодность структур для изготовления источников света. При проведении фундаментальных исследований и катодолюминесцентной диагностики полупроводниковых кристаллов и тонкопленочных гетероструктур широкое распространение получили высокоэнергетические (~ 300 кэВ) сильноточные (10^2–10^3 А) электронные пучки (СЭП), формируемые в вакуумном диоде со взрывоэмиссионным катодом [1].

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния плотности энергии СЭП на спектральные, амплитудные и пространственные характеристики импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) двух гетероструктур – AlGaN/GaN (ГС–1) и InGaN/GaN (ГС–2), выращенных методом металлоорганической газофазной эпитаксии на сапфире.

Экспериментальная часть. Образцы получены различными производителями. Гетероструктура AlGaN/GaN (ГС–1) содержала сверхрешетку (60 пар с содержанием алюминия в AlN–25 %).

Гетероструктура InGaN/GaN (ГС–2) с множественными квантовыми ямами – без сверхрешеток. Возбуждение люминесценции осуществлялось сильноточным электронным пучком (СЭП) при температуре 300 К. Плотность энергии СЭП регулировалась в диапазоне от 0,01 до 0,25 Дж/см^2. Средняя энергия электронов в спектре пучка составляла ~ 250 кэВ, длительность импульса тока ~ 12 нс. Интегральные за импульс спектры ИКЛ (метод «спектр за импульс») регистрировались с помощью оптоволоконного спектрометра AvaSpec ULS2048CL-EVO-RS (диапазон 190-1100 нм, спектральное разрешение ~ 1,5 нм). Для увеличения спектрального разрешения использовался дополнительный метод регистрации спектра ИКЛ с помощью МДР-23 и цифровой фотокамеры SONY DSLR-A500, которая устанавливалась на выходе монохроматора при снятой выходной щели. В этом случае появлялась возможность регистрации фрагментов спектра ИКЛ, шириной ~ 25 нм за один импульс возбуждения со спектральным разрешением ~ 0,13–0,2 нм. Эта методика позволяла с высокой точностью регистрировать изменение спектра стимулированной ИКЛ при регистрации в различных областях поверхности, выращенных гетероструктр.

Результаты. На рис. 1 приведены спектры ИКЛ спонтанного (а, в) и стимулированного (б, г) излучения гетероструктр. ГС-1 и ГС-2, измеренные методом «спектр за импульс».

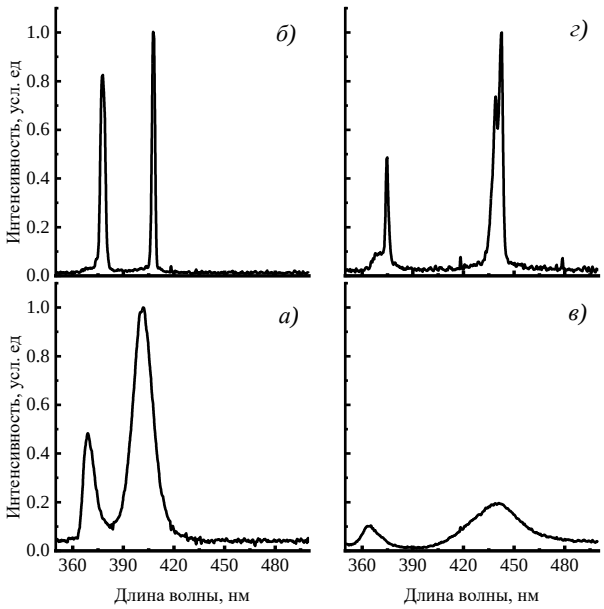


Рис. 1. Спектры спонтанного (а, в) и стимулированного (б, г) излучения гетероструктур ГС-1 и ГС-2, измеренные методом «спектр за импульс»

Видно, что при плотности энергии электронного пучка (*H*) ~ 0,01 Дж/см^2 в спектрах образцов ГС-1 и ГС-2 регистрируются полосы спонтанной люминесценции буферного слоя GaN (λ_m = 368 нм) с полушириной на полувысоте FWHM ≈ 70 мэВ. Дополнительно к ней в спектре ИКЛ гетероструктуры AlGaN/GaN наблюдается полоса спонтанной люминесценции с максимумом при λ_m ~ 404 нм и шириной на полувысоте FWHM ≈ 98 мэВ (рис. 1, *а*), а в спектре синей гетероструктуры – полоса с максимумом при λ_m ~ 441 нм, FWHM ≈ 207 мэВ (рис. 1, *в*). Увеличение плотности энергии (*H*) электронного пучка

приводит к формированию на длинноволновом крыле полосы спонтанной люминесценции гетероструктуры ГС-1 узкой полосы стимулированной ИКЛ при λ_m ~ 408 нм, FWHM ≈ 23 мэВ, интенсивность которой нарастает с увеличением *H* с 0,01 до 0,2 Дж/см^2 (рис. 1, *б*). В образце ГС-2 при 0,2 Дж/см^2 формируется две близко расположенные полосы вынужденного излучения при λ_m ~ 439 и 443 нм с суммарной полушириной FWHM ≈ 75 мэВ (рис. 1, *г*). Для увеличения спектрального разрешения мы использовали метод регистрации спектра с применением МДР-23 и цифровой фотокамеры SONY DSLR-A500. Изображение кристалла проецировалось на входную щель монохроматора. Пространственное (по поверхности образца) распределение спектра вынужденного излучения в ГС-1 (а) и ГС-2 (б) приведены на рис. 2.

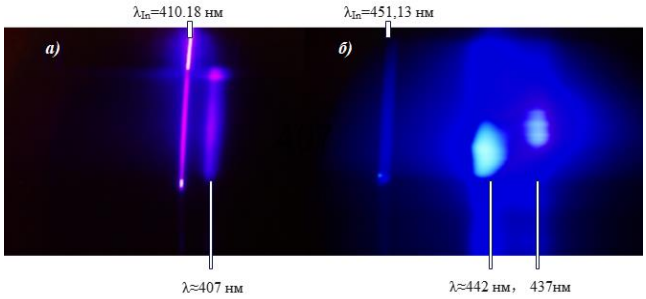


Рис. 2. Пространственное распределение спектра вынужденного излучения в ГС-1 (а) и ГС-2 (б)

Для определения максимумов в спектрах вынужденного излучения использовали атомные линии индия – In I 410,18 и 451,13 нм. Средние размеры зон зондирования варьировались в диапазоне от 0,5 до 2,7 мм. Видно, что спектр вынужденного излучения, измеренный из зоны зондирования в ГС-1, не изменяется (λ_m ~ 407 нм). В ГС-2 формируется две полосы вынужденного излучения с максимумами при λ_m ~ 437 и 442 нм с неоднородным пространственным распределением. В других пространственных зонах ГС-2 регистрировалось до 3-4 полос вынужденного излучения с различным спектральным составом, изменяющимся в диапазоне от 437 до 442 нм.

Заключение. Проведены сравнительные исследования спектральных характеристик спонтанной и стимулированной люминесценции двух гетероструктур AlGaN/GaN и InGaN/GaN при возбуждении сильноточным электронным пучком с плотностью энергии, варьируемой в диапазоне 0,01–0,2 Дж/см^2. Определены максимумы и полуширины полос спонтанной и стимулированной катодолюминесценции.

Установлено, что в ГС-2 спектры стимулированной католдолюминесценции, измеренные в различных локальных областях гетероструктуры InGaN/GaN, различаются. Наблюдается изменение положения максимумов полос вынужденного излучения в диапазоне 437–442 нм, что может быть обусловлено изменением состава квантовых ям в различных областях гетероструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Цзысюань, Олешко В.И., Воробьева Л.В. Люминесцентный контроль светодиодных гетероструктур, выращенных методом металлоорганической газофазной эпитаксии на сапфире // Изв. вузов. Физика. – 2022. – Т. 65., № 11. – С. 77–81.

УДК 669:539.381.296

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ТРЕХСЛОЙНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО МАТЕРИАЛА

Ю.В. Ли
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.А. Баранникова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail:jul2207@mail.ru

PLASTIC FLOW HETEROGENEITY OF THREE-LAYER CORROSION-RESISTANT MATERIAL

Yu.V. Li
Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.A. Barannikova
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky ave., 2/4, 634055
E-mail: jul2207@mail.ru

Abstract. *This paper presents heterogeneity of plastic flow at micro- and macro-scale levels of corrosion resistant bimetal based on a compound of austenitic stainless steel (301 AISI) and low-carbon construction steel (A 283 Grade C) using the Digital Image Correlation methods and the Method of digital statistical speckle photography. The staging of stress-strain curves was analyzed. The stress–strain relationships were obtained from tensile tests, which were performed on mechanical test LFM-125 over the room temperature and strain rate* $7{,}94\times10^{-5}$ s^{-1}*. The distribution patterns of plastic deformation localization fronts during the plastic flow were considered in the main and cladding layers of the material.*

Введение. Многолетние исследования природы пластической деформации однослойных металлов и сплавов с ОЦК, ГЦК, ГПУ и тетрагональной решетками на разных масштабных уровнях привели к заключению, что процесс пластического течения склонен к неоднордности на всех этапах деформирования от предела текучести до разрушения, принимая на всем пути различные закономерно меняющиеся формы [1, 2].

Появление новых слоистых материалов - биметаллов, обладающих еще более сложным строением, в том числе на микро- и макроуровнях, требует детального изучения процесса деформирования с учетом основного, плакирующего и переходного слоя.

Биметаллические материалы эффективно используются для работы в условиях действия динамических и циклических нагрузок в области низких климатических и криогенных температур в изделиях и конструкциях ответственного назначения.

В данной работе рассматривается процесс локализации пластической деформации и накопления повреждений коррозионностойкого трехслойного биметалла, где в качестве основного слоя используется поликристаллический ОЦК сплав ($\alpha - Fe$), в качестве плакирующего поликристаллический ГЦК сплав ($\gamma - Fe$).

Экспериментальная часть. Образцы размерами $42 \times 8 \times 2$ мм в форме двойной лопатки вырезались в направлении поперек проката. Одноосное растяжение выполнялось на испытательной машине LFM-125 со скоростью подвижного захвата $7{,}94\times10^{-5}$ $с^{-1}$ при комнатной температуре.

Анализ стадийности деформационных кривых производился с использованием функциональных логарифмических координат $ln(s - s_0) = f(ln\, e)$ и определением участков на деформационной кривой, характеризующихся какой-либо постоянной величиной и соответствующих определенным законам деформационного упрочнения.

Результаты. Деформационные кривые $\sigma(\varepsilon)$ образцов биметалла в сравнении с отдельными составляющими $\alpha - Fe$ и $\gamma - Fe$ представлены на рисунке 1. Они охватывают области упругих, пластических деформаций и разрушения. Кривая слоистого материала в области пластических деформаций расположена между кривыми для его составляющих компонент. На кривых нагружения слоистого материала, как и для $\alpha - Fe$, выявляются зуб и площадка текучести, на которой заметны колебания деформирующего напряжения (рисунок 1). Однако в слоистом материале зуб и площадка текучести появляется раньше, чем в образцах стали $\alpha - Fe$.

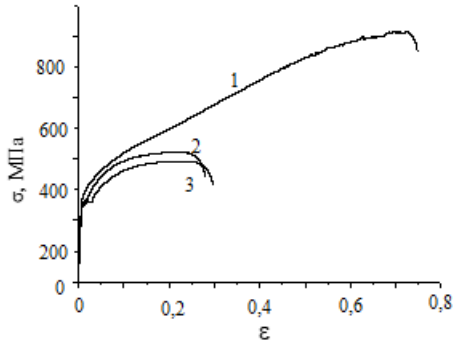
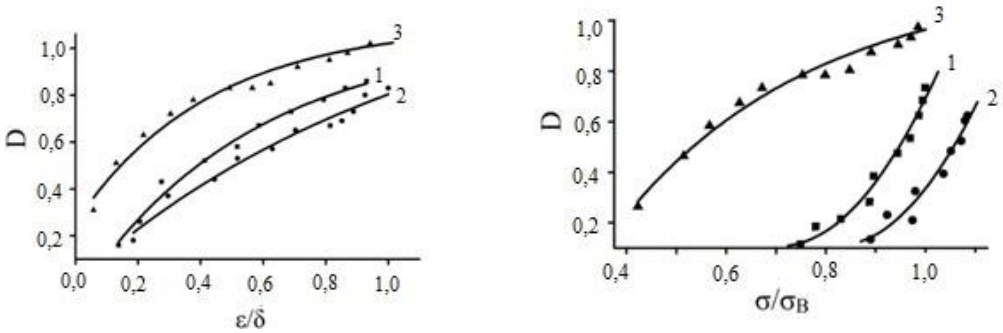


Рис. 1. Диаграммы нагружения: 1 – $\gamma - Fe$; 2 – слоистый материал; 3 – $\alpha - Fe$

По значениям секущего модуля $\tilde{E}_i$, определяемого наклоном линейного участка кривых нагружения, был определен параметр повреждаемости D [2] для основного и плакирующего слоя биметалла и рассмотрена зависимость параметра поврежденности от величин общей деформации и напряжений, нормированных, соответственно, на значения относительного удлинения до разрыва δ и предела прочности σ_B каждого материала (рисунок 2).

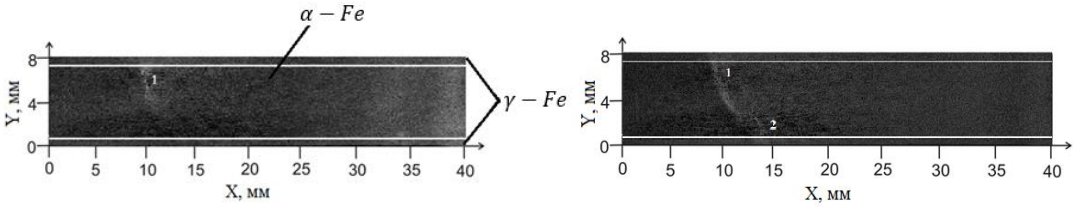


а) б)

Рис. 2. Зависимость параметра поврежденности D от нормированных характеристик пластичности ε/δ (а) и прочности σ / σ_B (б): 1 – $\gamma - Fe$; 2 – слоистый материал; 3 – $\alpha - Fe$

Было выявлено, что накопление повреждений при одинаковом уровне деформаций и напряжений в $\gamma - Fe$ (кривая 3 на рисунке 2) происходит быстрее, чем в $\alpha - Fe$ (кривая 2 на рисунке 2) и слоистом материале (кривая 1 на рисунке 2), основным слоем которого является $\alpha - Fe$.

Неоднородность пластического течения начинается с площадки текучести при ε_{tot} = 0,006 фронт локализации пластической деформации в виде полосы Чернова – Людерса (ПЧЛ) зарождается на верхней границе раздела плакирующий слой – основной слой ($Fe_\gamma - Fe_\alpha$.) и прорастает в основном и плакирующем слоях биметалла (рисунок 3).



(а) (б)

Рис. 3. Зарождение (а) и распространение (б) ПЧЛ на площадке текучести в биметалле

На стадии параболического деформационного упрочнения в основном слое $\alpha - Fe$ наблюдалось шесть стационарных эквидистантно расположенных очагов локализации пластической деформации ε_{xx} с пространственным периодом $\lambda = 4 \pm 1$ мм.

На стадии предразрушения биметалла неподвижные ранее очаги локализации пластической деформации в основном слое Fe_α начинают согласованное движение с тенденцией к их слиянию к высокоамплитудному максимуму локальных деформаций (к месту формирования шейки и дальнейшему разрушению образца).

Заключение. Таким образом, в настоящей работе рассмотрено распространение фронтов локализации пластической деформации трехслойного металлического композита. Показано, что на всем протяжении пластического течения очаги локализации пластической деформации в основном слое биметалла формируются и эволюционируют закономерным образом. Граница раздела материалов является областью зарождения фронтов ПЧЛ на ранних этапах деформирования. Накопление повреждений при одинаковом уровне деформаций и напряжений в плакирующем слое биметалла происходит быстрее, чем в основном слое и свидетельствует о зарождение трещин в плакирующем слое, $\gamma - Fe$ в то время как в основном слое биметалла $\alpha - Fe$ трещинообразования не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuev L.B., S.A. Barannikova. Autowave plasticity: principles and possibilities // Technical Physics. – 2020. – V. 65., №. 5. – P.741-748.
2. Luo A.C.J., Mou Y.H., Han R.P.S. A Large anisotropic damage theory based on an incremental complementary energy equivalence model // International journal of fracture. – 1995. – V. 70. – P. 19-34.

УДК 538.975; 539.231; 539.951

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ОБРАБОТОК НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ КРУЧЕНИЕМ

В.В. Лобань[1], Ф.А. Дьяченко[2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер[1, 2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: slavalob357@gmail.com

EFFECT OF ELECTRON-BEAM TREATMENTS ON THE DEFORMATION BEHAVIOR AND SUPERELASTICITY OF NICKEL TITANIUM ALLOY UNDER QUASI-STATIC AND CYCLIC TORSION

V.V. Loban'[1], F.A. D'yachenko[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner[1,2]

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

[2] Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 634055,

E-mail: slavalob357@gmail.com

Abstract. *The paper presents the results of a study of the deformation behavior and superelasticity of Ti-Ni-Ta-based surface alloys synthesized on the TiNi-substrate after quasi-static and cyclic torsion. It has een found that the electron-beam synthesis does not have a critical effect on the integral inelastic properties of the TiNi-substrate, but, on the contrary, leads to an increase in the strength characteristics of the material, as well as to an increase in the accumulation and recovery of inelastic deformations. Subsequent heating of TiNi-specimens with surface Ti-Ni-Ta alloys to T ≅ 323 K after the end of cyclic tests leads to a complete return of the accumulated deformation.*

Введение. Поиск и разработка новых материалов для медицинских имплантатов постоянно находятся в центре внимания материаловедов. В частности, в области эндоваскулярной и кардиохирургии используются сплавы на основе никелида титана (сплавы TiNi), проявляющие уникальные неупругие свойства – эффекты памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ) [1]. При эксплуатации имплантаты из сплавов TiNi подвергаются механическим и химическим воздействиям, что приводит к разрушению изделий. Поверхностное легирование сплавов TiNi способствует повышению их прочностных и функциональных свойств, но также может приводить к понижению интегральных физико-механических характеристик [2]. Модифицировать поверхность сплавов TiNi, без критического влияния на интегральные физико-механические характеристики, можно с использованием аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового способа синтеза поверхностных сплавов (ПС) на основе систем из Ti, Ni и Ta [3]. Тем не менее нет достаточных сведений о поведении системы [ПС/TiNi-подложка] при макроскопических механических испытаниях. В частности, не установлено, какое влияние оказывает ПС на изменение неупругих свойств (ЭПФ-СЭ) сплава TiNi при испытаниях на кручение.

Цель работы – исследовать влияние электронно-пучковых обработок на деформационное поведение и сверхэластичность никелида титана при квазистатическом и циклических нагружениях кручением.

Экспериментальная часть. Образцы для исследований изготовлены из промышленного сплава TiNi марки ТН-1, полученного методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем. Химический состав сплава: Ti (баланс)-55.75 Ni-0.035 O-0.02 C-0.003 N-0.001 H (вес. %). В работе исследованы TiNi-образцы в виде игл квадратного сечения (1×1×25 мм), которые были вырезаны методом электроэрозионной резки из горячекатаного листового проката. Подготовку поверхности игл проводили на виброгалтовке SP-A12 (*Carlo De Giorgi*, Италия) в течение t = 100 часов. Очистку поверхности проводили в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой при $T \approx 298$ К, в течение t = 15 мин. Далее иглы подвергали электролитической полировке (состав и концентрация кислот в пропорциях 3 ч. уксусной CH_3COOH + 1 ч. хлорной $HClO_4$, время полировки (t от ~5 до ~10 с.), величина силы тока и напряжения ($I \approx 1$ А, U от ~15 до ~20 В), температура водно-ледяной смеси ($T \approx 278$ К)) и промывке в ультразвуковой ванне при $T \approx 373$ К, в течение t = 30 мин.

Формирование поверхностных сплавов на основе системы Ti-Ni-Ta на TiNi-подложке с использованием аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового способа синтеза осуществляли в едином вакуумном цикле на модернизированной установке «РИТМ-СП» (*ООО «Микросплав»*, Россия) [4]. Для выглаживания поверхностей образцов и гомогенизации структуры и фазового состава их поверхностных слоев применяли импульсные обработки низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в режиме поверхностного плавления (E_s = 2,5 Дж/см^2, n = 10). Далее, на поверхность TiNi-образцов магнетронным методом, осаждали пленки разного химического состава: $Ti_{70}Ta_{30}$ и $Ti_{60}Ta_{40}$ (ат. %) толщиной ~50 нм. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП при плотности энергии пучка E_s = 2 Дж/см^2 и числе импульсов n = 5. Число циклов синтеза N (осаждения-плавления) повторяли 20 и 30 раз, соответственно. Таким образом, ожидаемая эффективная толщина, сформированных [TiNi-Ta_{30}]ПС и [TiNi-Ta_{40}]ПС составляла ~ 1 и ~ 1,5 мкм, соответственно.

Механические испытания кручением для оценки физико-механических и неупругих свойств проводили на образцах в форме игл квадратного сечения размерами 1 × 1 × 25 мм (длина рабочей части ~18 мм). Испытания проводили на установке «НДВ-100» (*ООО «Метротест»*, Россия) в соответствии ГОСТ 3565–80. Цикл испытаний включал (1) нагружение образца кручением вокруг его оси с постоянной скоростью (70 град./мин (4%/мин)) до величины деформации γ_{max} = 4%; (2) с такой же скоростью вращения в противоположном направлении снимали нагрузку до нуля. Количество циклов испытаний N составляло 20. Тензометрический датчик – 10 Н*м. Испытания проводили при температуре 298 ± 1 К. Накапливаемую и возвращаемую деформацию фиксировали в виде кривых «момент силы M – угол закручивания φ», которые далее перестраивали в зависимости «напряжение сдвига τ – деформация кручения γ». На каждый тип обработки к испытаниям на кручение подвергали по 3 образца.

Результаты. По экспериментальным данным (диаграммам τ–γ, рисунок 1а) определяли напряжение начала накопления мартенситной деформации (τ_M), механический гистерезис напряжения (Δτ), величины неупругой деформации, накопленной при нагружении ($\gamma_{1\to2}$) и возвращенной при разгрузке ($\gamma_{3\to4}$), и величину пластической деформации ($\gamma_{пласт}$), накапливаемой после каждого цикла испытаний. Далее строили зависимости этих параметров от цикла «нагружения-разгрузки» N. Обработку и построение зависимостей проводили с использованием программно-вычислительных комплексов Mathcad и Origin.

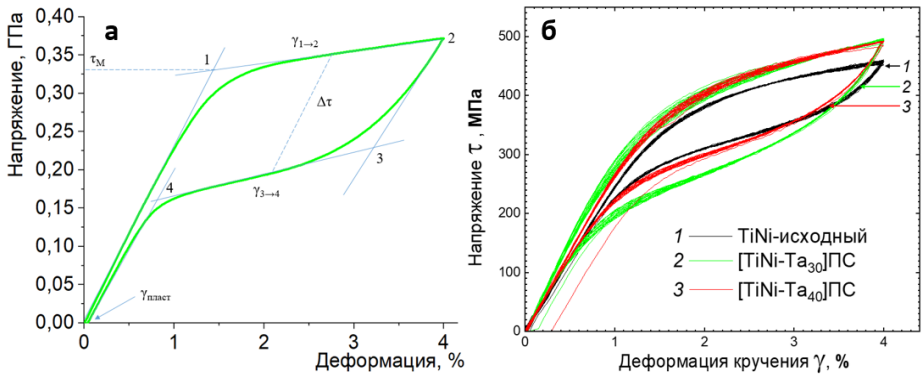


Рис. 1. Схематический вид τ–γ диаграммы при деформации кручением, где τ_M – напряжение начала накопления мартенситной деформации, $\Delta\tau$ – механический гистерезис напряжения; $\gamma_{1\to2}$ и $\gamma_{3\to4}$ – величина неупругой деформации накопленной при нагружении и возвращенной при разгрузке, $\gamma_{пласт}$ – величина пластической деформации (а). Диаграммы τ–γ циклического «нагружения-разгрузки» при кручении (N = 20, γ_{max} = 4%), полученные при постоянной температуре испытания (T = 298 ± 1 K) (б): 1 – образец TiNi-исходный; 2 – образец с [TiNi-Ta$_{30}$]ПС; 3 – образец с [TiNi-Ta$_{40}$]ПС

Заключение. Выполнены исследования о влиянии электронно-пучковых обработок на деформационное поведение и сверхэластичность образцов сплава TiNi при циклических нагружениях кручением, проанализированы экспериментальные данные. Обнаружено, что электронно-пучковый синтез поверхностных Ti-Ni-Ta сплавов не оказывает критического влияния на интегральные неупругие свойства TiNi-подложки, а напротив, приводит к повышению силовых характеристик TiNi-подложки (параметры τ и $\Delta\tau$) и к увеличению накопления и возврата неупругой деформации. Последующее нагревание TiNi-образцов с поверхностными Ti-Ni-Ta сплавами до $T \cong 323$ K после окончания циклических испытаний приводит к полному возврату накопленной деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-29-00047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohd J.J., Leary M., Subic A., Gibson A.M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Mater. Des. – 2014. – Vol. 56. – P. 1078–1113.
2. Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е. Иванов Ю.Ф. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками – Новосибирск, 2019. – 347 с.
3. Дьяченко Ф.А., Мейснер Л.Л., Шугуров А.Р., Нейман А.А., Семин В.О., Атовуллаева А.А Механические свойства поверхностных Ti−Ni−Ta- и Ti−Ni−Ta−Si-сплавов, синтезированных на подложках из никелида титана // ЖТФ. – 2021. – Т. 91., №.1. – С. 51–57.
4. Марков А.Б., Миков А.В., Озур Г.Е., Падей А.Г. Установка РИТМ-СП для формирования поверхностных сплавов // ПТЭ. – 2011. – №6. – С. 122–126.

УДК 621.791.722

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ИЗДЕЛИЙ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ14, ПОЛУЧЕННЫХ ПРОКАТКОЙ И МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Т.А. Лобова[1,2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Панин[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: tal4@tpu.ru

HEAT TREATMENT OF HOT-ROLLED AND ELECTRON BEAM ADDITIVE MANUFACTURRD VT14 TITANIUM ALLOY

T.A. Lobova[1,2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Panin[2]

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

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

E-mail: tal4@tpu.ru

Abstract. *The influence of the initial state of samples of titanium alloy VT14 produced by rolling and electron-beam additive technology on the change in their microstructure and mechanical properties during heat treatment was studied using optical microscopy and X-ray diffraction analysis. The results showed that during heat treatment the prior β grains size did not change, but the interlayers of residual β phase in the rolled products decreased, and in the 3D-printed samples the size of the α plates changed. During heat treatment, the β-phase content decreased in all samples and the ω-phase completely disappeared.*

Введение. Сплав ВТ14 (4Al-3Mo-1V) относится к классу термообрабатываемых α+β титановых сплавов, и является наиболее предпочтительным конструкционным материалом для аэрокосмических применений. Электронно-лучевая проволочная аддитивная технология может расширить применение титанового сплава ВТ14, поскольку данная технология обладает низкой себестоимостью, высокой скоростью производства и возможностью изготовления деталей сложно формы, по сравнению с традиционными методами. Поскольку микроструктура и фазовый состав изделий из титановых сплавов, полученных традиционными методами литья и штамповки, и аддитивным методом, имеют существенные отличия, то и результат термообработки образцов, полученных разными методами, может иметь значительную разницу [1, 2]. Целью данной работы является исследование влияния исходного состояния образцов титанового сплава ВТ14, полученных методами прокатки или электронно-лучевой аддитивной технологии, на изменение их микроструктуры и механических свойств в процессе термической обработки.

Экспериментальная часть. Образцы титанового сплава ВТ14, находящегося в прокатанном состоянии, представляли собой прямоугольные пластины с размерами 20 мм × 50 мм × 2 мм, вырезанные методом электроискровой резки из прутка диаметром 40 мм. 3D-напечатанные заготовки из титанового сплава ВТ14 были получены методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии (англ. Electron Beam

Additive Manufacturing, сокр. EBAM). Образец виде стенки с размерами 100 мм × 10 мм × 60 мм был получены плавлением проволоки ВТ14 в вакууме 1,3 × 10^{-3} Па электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ, ток пучка при наплавлении первого слоя составлял 58 мА, последующие слои наплавлялись при токе 36 мА. Скорость печати составляла 200 мм/мин.

Термическая обработка образцов титанового сплава ВТ14, изготовленных разными методами, заключалась в закалке от 900°С (время выдержки 1 час) с последующем отпуском при 500°С в течение 12 ч.

Для металлографических исследований шлифованная и полированная поверхность титановых образцов подвергалась предварительному травлению в реагенте Кролла (2% HF, 2% HNO_3, и 96% H_2O). Микроструктуру образцов из титанового сплава ВТ14, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии и прокаткой, изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT. Микротвердость измеряли на твердомере ПМТ-3. Анализ фазового состава исследуемых образцов выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на основании анализа дифрактограмм, полученных с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000.

Результаты. Микроструктура прокатанных образцов сплава ВТ14 состоит из первичных неравноосных β зерен, средние продольные и поперечные размеры которых составляют 180 и 120 мкм соответственно (рис.1, а). Внутри первичных β зерен наблюдаются пластины α фазы, поперечные размеры которых не превышают 2 мкм. Закалка и последующий отпуск не влияют на размеры первичных β зерен, однако приводят к уменьшению толщины прослоек остаточной β фазы (рис. 1, б,в).

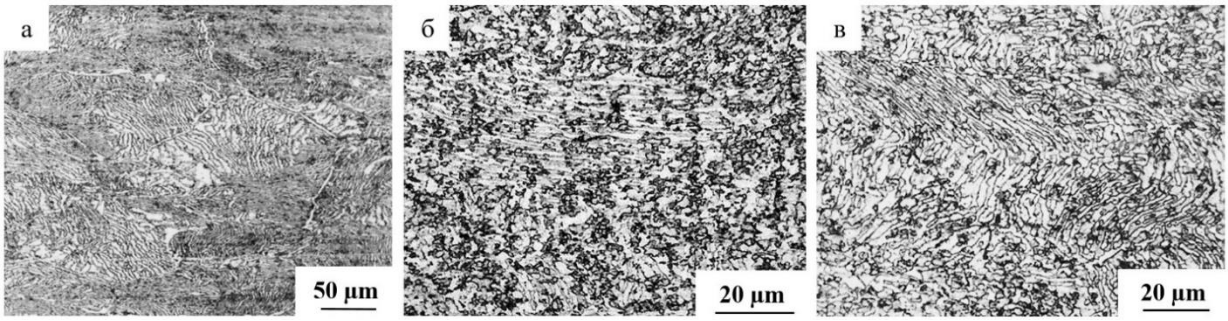


Рис. 1. Оптические изображения микроструктуры структуры прокатанных образцов титанового сплава ВТ14 до термической обработки (а), после закалки от 900°С (б) и закалки от 900°С с последующем отпуском при 500°С в течение 12 ч (в)

Микроструктура 3D-напечатанных образцов состоит из столбчатых первичных β зерен, ориентированных вдоль направления роста изделия, внутри первичных β зерен располагаются разориентированные ламели α-Ti (рис. 2, а). Средние продольные и поперечные размеры α-ламелей в образце до термической обработки составляют 17 мкм и 2,5 мкм. Термическая обработка по-прежнему не влияет на зеренную структуру 3D-напечатанных образцов титанового сплава ВТ14, однако после закалки средние продольные размеры α-ламелей увеличились до 20 мкм, а их поперечные размеры не изменились (рис.2, б). В процессе отпуска, напротив продольные размеры α-ламелей уменьшились до 12 мкм, а их поперечные размеры остались без изменений (рис.2, в).

Рентгеноструктурный анализ показал, что объемная доля β фазы в прокатном образце ВТ14 до термическая обработки составляет 8,5 %, ω фазы – 2 %. После закалки объемная доля β фазы уменьшается до 2,5 %, а после закалки и последующем отпуске ее величина не превышает 1,3 %, ω фаза после термообработок не наблюдается. В 3D-напечатанных образцах ВТ14 до термической обработки объемная доля β фазы

составляет 7,6 %, а ω фазы – 2,5 %. В образце, который подвергался закалки от 900°С, выделилась фаза α" – 40 %, а объемные доли β фазы составляет 1,5 %, ω не наблюдалось. После закалки от 900 °С с последующем отпуском при 500 °С в течение 12 ч объемные доли α" фазы – 16 %, β – 2,2 %, ω отсутствовала.

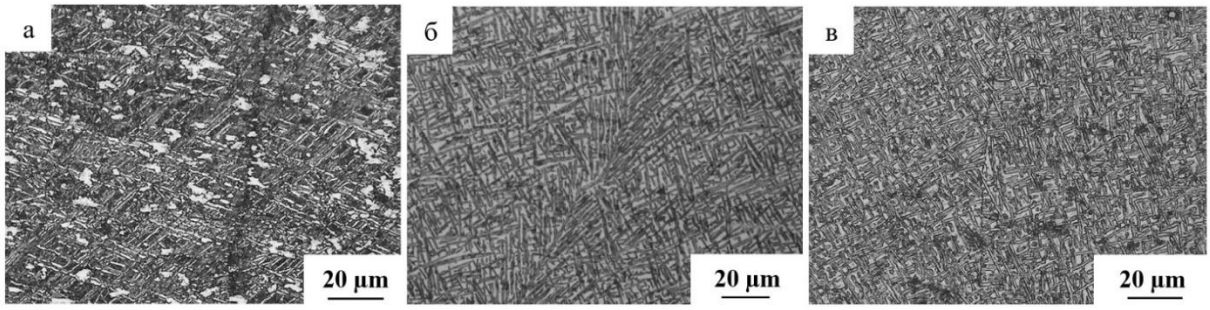


Рис.2. Оптические изображения микроструктуры 3D-напечатанных образцов титанового сплава ВТ14 до термической обработки (а), после закалки от 900 °С (б) и закалки от 900 °С с последующем отпуском при 500 °С в течение 12 ч (в)

Значения микротвердости прокатанного образца ВТ14 до термической обработки составило 3400 МПа, а после закалки с последующим отпуском – 3200 МПа. Микротвердость образца ВТ14, изготовленного методом электронно-лучевой аддитивной технологии, составляла 3100 МПа, после термообработок значение микротвердости повысилось до 3700 МПа.

Заключение. В работе показано, что закалка от 900 °С (выдержка – 1 ч) и последующий отпуск при 500 °С в течение 12 ч не влияет на зеренную структуру прокатанных и 3D-напечатанных образцов, но изменяет их внутризеренную структуру. В прокатанных образцах ВТ14 после закалки и отпуска размеры пластин α фазы не изменяются, но уменьшаются поперечные размеры прослоек остаточной β фазы. В 3D-напечатанных образцах ВТ14 продольные размеры α-ламелей увеличиваются после закалки и уменьшаются после отпуска. Основной фазой в исходных прокатанных и 3D-напечатанных образцах ВТ14 является α фаза, вторыми фазами являются β и ω фазы. Независимо от метода получения образцов ВТ14 содержание β-фазы в результате их термообработки уменьшается до ~2,5 %, при этом ω фаза полностью растворяется. Кроме того, в 3D напечатанных образцах после закалки образуется α" фаза (40 %), однако при последующем отпуска, вследствие развития α"→α+β превращения, ее содержание уменьшается до 16 %. После термической обработки 3D-напечатанный образец демонстрирует значение микротвердости 3700 МПа, что на 19 % выше, чем у исходного. В случае прокатанного образца, микротвердость после термообработки снизилась на 6 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan Zhechaoa, Feng Hongwei. Study on selective laser melting and heat treatment of Ti-6Al-4V alloy // Results in Physics – 2018. – V. 10. – P. 660-664.
2. Lothar W. Meyer., Lutz Krüger., Kristin Sommer., Thorsten Halle., Matthias Hockauf. Dynamic strength and failure behavior of titanium alloy Ti-6Al-4V for a variation of heat treatments // Mech Time-Depend Mater. – 2008. – V. 12. – P. 237-247.

УДК 669.15-192:61

БИОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Н.А. Лугинин[1,2], В.В. Чебодаева[1], А.Е. Резванова[1]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

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

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: nikishek90@gmail.com

BIOACTIVE COMPOSITES FOR BONE TISSUE REPAIR BASED ON IRON

N.A. Luginin[1,2], V.V. Chebodaeva[1], A.E. Rezvanova[1]

[1]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4, 634055

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,

E-mail: nikishek90@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed studies of the microstructure and phase composition of metal-ceramic composites from Fe 90 wt. % - Cu 10 wt. % powder and hydroxyapatite (Fe-Cu-HA). The composite material was obtained using additive manufacturing based on the 3D printing method with different content of powder (40, 45 and 50 %) and polymer parts (60, 55 and 50 %). It is shown that varying the proportion of Fe-Cu-HA powder does not significantly affect the elemental and phase compositions of the material. X-ray phase analysis showed the presence of three phases in the material: alpha iron, copper and hydroxyapatite. It is shown in the experiment that an increase in the polymer component of the composite leads to an increase in the defectiveness of the structure, as well as an increase in microstresses.*

Введение. Биодеградируемые материалы способны обеспечить достаточную временную поддержку для костной ткани, не требуя повторного хирургического вмешательства в организм. В качестве растворимого материала целесообразным является использование металлов, так как они обладают более высокими механическими характеристиками по сравнению с полимерными аналогами [1]. Многие исследователи разрабатывают и изучают свойства биоматериалов на основе железа в силу того, что данный металл участвует во многих метаболических процессах, таких как перенос кислорода, энергетический обмен, работа ферментов и синтез ДНК [2]. Несмотря на его огромный потенциал для использования в биоразлагаемых ортопедических имплантатах, его применение ограничивает низкая скорость коррозии в физиологических средах [3]. Введение в сплавы на основе железа медь позволит повысить скорость резорбции благодаря образованию гальванической пары Fe-Cu и обеспечить антибактериальность имплантируемому материалу [4]. Для того обеспечения биоактивности материала перспективно вводить частицы гидроксиапатита (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) [5], обладающих превосходной биосовместимостью и близкому составу с минеральной фазой человеческой кости [6].

Целью данной работы было создание пористого биорезорбируемого композитного материала на основе порошков железа, меди и гидроксиапатита, обладающего антибактериальными и биоактивными

свойствами, методом «3-d принтинга» с добавлением пластифицирующих связок в виде полимеров.

Экспериментальная часть. В качестве исходного порошка для создания композитов использовали нанопорошок номинального состава: Fe – 90 мас. %, Cu – 10 мас. % (Fe-Cu), полученный методом электровзрыва проволоки (ЭВП) диаметром 0,35 и 0,10 мм марок СТ1 и М1 длиной 120 мм [7]. Нанопорошок производится в атмосфере аргона. К металлической части композита был добавлен порошок стехиометрического гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_2(OH)_6$ (ГАП, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия) в количестве 5 мас. %.

Для печати методом 3-d принтинга была изготовлена полимерная составляющая следующего номинального состава: 75 мас. % – канифоль, 15 мас. % – 1.6 гександиол, 10 мас. % –этиленвинилацетат. Металлокерамическая и полимерные части были смешаны в следующих соотношениях: 50 к 50 (50Fe-Cu-HA), 45 к 55 (45Fe-Cu-HA), 40 к 60 мас. % (40Fe-Cu-HA) соответственно.

Результаты. Оптические изображения микроструктуры композитов представлены на рисунке 1.

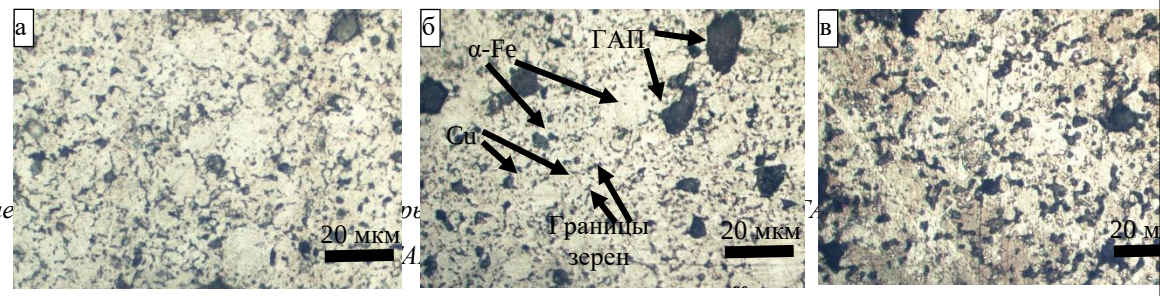


Рис. 1. Оптиче

Структура образцов после спекания представляет собой зерна фазы «альфа-железо» (светлые участки) средним размером $d = 10 \pm 5$ мкм с мелкими включениями медной фазы (рыжие участки) средним размером $d = 1 \pm 0.5$ мкм, при чем некоторые зерна отделены друг от друга широкими границами зерен (темные вытянутые области). Кроме того, их доля повышается с ростом полимерной составляющей до спекания. В структуре композита присутствуют частицы гидроксиапатита (ГАП), средним размером 20 ± 10 мкм (темные области неправильной формы).

На рисунке 2 представлены рентгенограммы композитов на основе Fe-Cu- ГАП после спекания. В результате рентгенофазового анализа были обнаружены интенсивные пики фазы «α-Fe». В таблице 1 представлены рассчитанные параметры решеток основной фазы железа, а также величины областей когерентного рассеяния (ОКР) и напряжений второго рода соответствующей фазы.

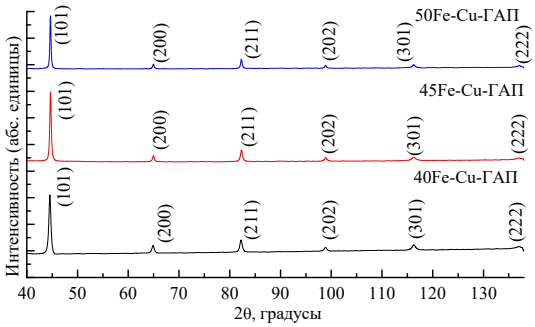


Рис. 2. Расчетные рентгенограммы образцов композита с варьирующийся полимерной частью

Объем элементарной ячейки и параметр решетки основной фазы во всех композитах соответствуют справочным данным в пределах ошибки измерения. Однако уменьшение доли порошка Fe-Cu-ГАП и увеличение доли полимерной составляющей в композите после спекания ведет к

увеличению величины напряжений второго рода, а также к уменьшению ОКР. Композиты характеризуются одинаковым значением открытой пористости (≈ 15 %), при этом величина ОКР и микронапряжений второго рода указывают на увеличение дефектности структуры, из чего следует вывод об увеличении количества или среднего размера закрытых пор с изменением доли полимерной составляющей композитов до консолидации.

Таблица 1

Расчетные параметры структуры фазы «α-Fe» по данным РСА для композитов

Образец	Параметр решетки a, Å	Объем элементарной ячейки, Å^3	ОКР, нм	ε*, %
Справочные данные (COD 96-110-0109)	2.868	23.590	-	-
50Fe-Cu- ГАП	2,867±0,001	23,580±0,016	53	11,7
45Fe-Cu- ГАП	2,868±0,001	23,590±0,016	45	13,6
40Fe-Cu- ГАП	2,869±0,001	23,600±0,016	37	15,7

*Микродеформация, вызванная напряжениями второго рода

Заключение. В результате работы были получены металлокерамические биорезорбируемые композиты на основе системы железо-медь-гидроксиапатит методом 3-d принтинга, позволяющим формировать медицинские изделия сложной формы. Данные композиты обладают разным значением закрытой пористости, что, может оказывать влияние на механические и коррозионные свойства материала. Данный факт позволит изготавливать медицинские имплантаты для различных приложений, варьируя полимерную составляющую на этапе формирования изделия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00207. https://rscf.ru/project/22-73-00207.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang M.-H. et al. An asymmetric surface coating strategy for improved corrosion resistance and vascular compatibility of magnesium alloy stents // Mater Des. – 2020. – Vol. 196. – P. 109182.
2. Lin W. et al. In vivo degradation and endothelialization of an iron bioresorbable scaffold // Bioact Mater. – 2021. – Vol. 6, № 4. – P. 1028-1039.
3. Lin W. et al. Long-term in vivo corrosion behavior, biocompatibility and bioresorption mechanism of a bioresorbable nitrided iron scaffold // Acta Biomater. – 2017. – Vol. 54. – P. 454-468.
4. Gutmanas E.Y. et al. Drug loaded biodegradable load-bearing nanocomposites for damaged bone repair. // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1882. – P. 020025 (1-13).
5. Yamasaki H., Sakai H. Osteogenic response to porous hydroxyapatite ceramics under the skin of dogs // Biomaterials. – 1992. – Vol. 13, № 5. – P. 308-312.
6. LeGeros R.Z. Calcium Phosphate-Based Osteoinductive Materials // Chem Rev. – 2008. – Vol. 108, № 11. – P. 4742–4753.
7. Pervikov A., Glazkova E., Lerner M. Energy characteristics of the electrical explosion of two intertwined wires made of dissimilar metals // Phys Plasmas. 2018. Vol. 25, № 7. P. 070701.

УДК 53.03

АНАЛИЗ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Д.А. Лушников[1]

Научный руководитель: к.ф.-м.н. М.А. Шипуля[2]

Научный консультант: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ю. Эрвье[3]

[1]Томский университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: den.lushnikoff@yandex.ru

ANALYSIS OF PHENOMENOLOGICAL MODELS OF THE GROWTH OF NANOWIRES

D.A. Lushnikov[1]

Scientific Supervisor: Ph.D. M.A. Shipulya[2]

Scientific Consultant: Prof., Dr. Yu.Yu. Hervieu[3]

[1]Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: den.lushnikoff@yandex.ru

Abstract. *In this paper, the analysis of the most well-known models of the growth of nanowires is carried out. The main types of analytical dependence of the average growth rate on the effect of self-shadowing of crystals in the ensemble for the most popular models of the growth process are revealed.*

Введение. Нитевидные нанокристаллы (ННК) были впервые получены уже более чем полвека назад. В настоящее время ННК получили очень широкое применение в качестве конструктивных элементов в различных электронных приборах. Основным способом получения ННК является метод осаждения из газовой фазы [1]. Имеется большое число феноменологических моделей, описывающих физические процессы, происходящие на различных стадиях роста ННК при использовании данного метода. В большинстве моделей, например, модель [2], кинетика роста ННК описывается без учета эффекта затенения поверхности данного ННК соседними ННК, что справедливо лишь в случае достаточно разреженного массива ННК. Кроме того, не учитывается затенение отдельным ННК поверхности подложки вокруг данного ННК (эффект самозатенения [3]). В работах [3-5] представлены модели, описывающие изменение средней скорости роста кристаллов в ансамбле с течением времени.

Экспериментальная часть. Целевой функцией для указанных моделей являются средние значения высоты $h(t)$ кристаллов в зависимости от времени. Следует отметить, что в работах [2-5]

используются различные приближения, терминология и обозначения параметров моделей. Таким образом, сравнение, анализ и приведение к общему виду указанных моделей представляет интерес с точки зрения описания физики роста нитевидных нанокристаллов на различных стадиях этого процесса.

Результаты. Для проведения анализа удобно представить выражения для целевой функции каждой из указанных моделей роста в виде таблицы 1. Общими параметрами для всех моделей являются: J – плотность потока адатомов на подложку, α – угол падения адатомов относительно подложки, β – угол смачивания капли катализатора на вершине ННК, $\bar{r}$ – средний радиус ННК в ансамбле, λ_f – средняя длина свободного пробега атомов по боковой поверхности ННК. В модели 1 (источник [3]) для учета зависимости от формы капли катализатора используется параметр $\chi = 2/\left(1-\cos\left(\beta\right)\right)$, а также S – площадь подложки и N – количество ННК в ансамбле. Модель 2 (источник [4]) подразумевает использование метода Монте-Карло для вероятностного описания ростового процесса. В данном случае в явном виде выделены три различных вклада в среднюю скорость роста ННК в ансамбле. В частности, коэффициент перекрытия γ определяет вклад от эффекта затенения в массиве ННК, расположенном на подложке: $p(h,\alpha,t) = 2\pi\sum_k\left(\lambda_f r(z_k)/\overline{r^2}\right)\left(\theta\left(\bar{h}-z_k-\bar{l}\cot\left(\alpha\right)\right)-\theta\left(h(t)-z_k-\lambda_f\right)\right)$, где $\bar{r}$ – средний радиус, $\bar{h}$ – средняя высота, а $\bar{l}$ – среднее расстояние между ННК в ансамбле, z_k – высота столкновения адатома из потока с k – ым ННК, имеющим радиус в точке столкновения равный $r(z_k)$. Вклад в рост от атомов, диффундирующих по боковой поверхности, определятся величиной $f(h,\alpha,t) = \kappa\theta\left(h(t)-\bar{h}+\bar{l}\cot\left(\alpha\right)\right)$, где κ определяет коэффициент прилипания адатома к боковой поверхности. В данных вкладах используется обозначение $\theta(x)$ для тета-функции Хевисайда. Второе слагаемое в скобках модели 2 определяет вклад в рост от атомов, диффундирующих по подложке и поднявшихся к моменту времени t на высоту $z(h,\alpha,t) = \min\left(\lambda_f, \max\left(h(t)-\bar{h}+\bar{l}\cot\left(\alpha\right)\right)\right)$. В работе [5] с целью выделения влияния указанного выше эффекта затенения ННК в ансамбле, рассматриваются два предельных случая. Модель 3 соответствует двум различным предельным случаям расположения ННК в массиве. В первом случае предполагается достаточно редкое расположение (большое значение $\bar{l}$ для второй модели и малое значение отношения N/S для первой), а во втором – наоборот, более плотное. При этом первый вклад в среднюю скорость роста в обоих случаях остается неизменным и определяет зависимость концентрации адатомов от направления потока. Для аналитического описания зависимости средней скорости роста от времени в каждом данных случаев используется величина Ω_S, которая характеризует объем ННК. В первом случае $f\left(\alpha\right) = \sqrt{2J^{-1}D_f n_m \sin\left(\alpha\right)/\overline{r^2}}$, где в явном виде выделены максимальная концентрация n_m и коэффициент диффузии $D_f = \left(\lambda_f^2/2\tau\right)$ адатомов по боковой поверхности. При этом параметр τ определяет среднее время жизни адатома на боковой поверхности, по истечении которого он либо переходит в вершину ННК и дает вклад в рост, либо покидает боковую поверхность и продолжает свое

движение по подложке или боковой поверхности другого ННК. Во втором случае зависимость от диффузии по боковой поверхности пропадает, и величина второго вклада дается выражением $f(\alpha) = 2\cos(\alpha) / N\overline{r^2}$. Таким образом, сравнение и анализ рассмотренных моделей возможно провести, используя указанные предельные случаи.

Таблица 1

Сравнение основных моделей роста ННК

№	Функциональная зависимость
1	$\frac{d}{dt}h(t) = J\left[\chi + \frac{2\lambda_f}{\bar{r}}\tan\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)\tanh\left(\frac{h(t)}{\lambda_f}\right) + \left(\frac{S}{\pi\bar{r}^2 N} - \chi - \frac{2h(t)}{\bar{r}}\tan\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)\right)\cosh^{-1}\left(\frac{h(t)}{\lambda_f}\right)\right]$
2	$\frac{d}{dt}h(t) = J\left[f(h,\alpha,t) + 2\left(z(h,\alpha,t)/\bar{r}\right)\cot(\alpha) + \gamma p(h,\alpha,t)\right]$
3	$\frac{d}{dt}h(t) = \frac{1}{2}J\Omega_S\left(1 + \cos(\alpha) + f(\alpha)\right)$

Заключение. В результате проведенного анализа были выявлены 3 наиболее популярных модели, описывающих физические эффекты во время ростового процесса ансамбля ННК. Модель 1 описывает процесс без учета затенения ННК от соседних ННК, однако учитывает эффект самозатенения и зависимость от формы капли катализатора на вершине ННК. Модель 2 в явном виде выделяет вклад в скорость роста от коэффициента затенения ННК в ансамбле. Модель 3 рассматривает эффект затенения в виде одного из своих предельных случаев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner R.S., Ellis, W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Applied Physics Letters. – 1964. – V. 4. – P. 89.
2. Dubrovskii, V.G., Hervieu, Yu.Yu. Diffusion-induced growth of nanowires: Generalized boundary conditions and self-consistent kinetic equation // J. Cryst. Growth. – 2014. – V. 401. – P.431.
3. Dubrovskii V.G. Reconsideration of nanowire growth theory at low temperatures // Nanomaterials. – 2012. – V. 11. – P. 2378.
4. Sabelfeld K.K., Kablukova E.G.A stochastic model of the nanowires growth by molecular beam epitaxy // Sibirskii Zhurnal Vychislitel'noi Matematiki. – 2017. – V. 20, № 2. – P. 181 – 199.
5. Sibirev N.V., Tchernycheva M., Timofeeva M., Harmand J.C., Cirlin G.E., Dubrovskii V.G Influence of shadow effect on the growth and shape of InAs nanowires // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 111. – P. 104317.

УДК 531/534

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ C_{60} В ГАЗЕ

Д.В. Мамонтов, А.С. Челнокова, О.Д. Носырев
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. А.М. Бубенчиков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: orevaore@mail.ru

STUDY OF C_{60} DYNAMICS IN GAS

D.V. Mamontov, A.S. Chelnokova, O.D. Nosyrev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.M. Bubenchikov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: orevaore@mail.ru

Abstract. *In the present work, we performed calculations of the molecular dynamics of fullerene in a volume filled with nitrogen. The temperatures of the gas component and fullerene were estimated, the ergodicity hypothesis was tested, and the velocity distribution of nitrogen molecules was obtained, corresponding to the theoretical Maxwell distribution.*

Введение. Изобретения в сфере наноуглеродных материалов используются в устройствах для перекачки воды в наноразмерных масштабах, создания систем для локального охлаждения областей того же масштаба и контейнеров для доставки лекарственных веществ, а также многих других приложений [1-7]. Большое значение при разработке новых наноразмерных устройств имеет метод математического моделирования, позволяющий оптимизировать экспериментальный поиск в сфере нанотехнологий [8-13].

В настоящей работе проводились расчеты классической молекулярной динамики. Предметом исследования был газ азота, в который помещен фуллерен C_{60}. Начальные скорости всех молекул соответствовали их средней тепловой при температуре 300 К. Направление вектора скорости при этом было случайным.

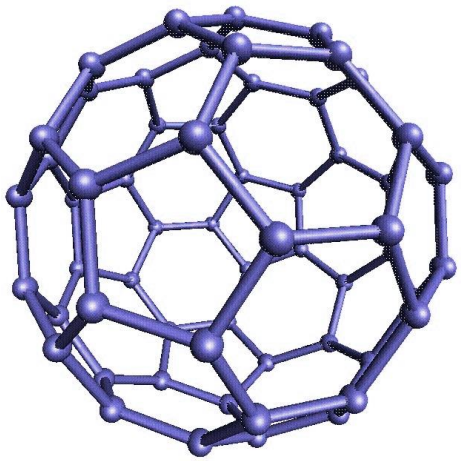


Рис. 1. Схематическое изображение фуллерена C_{60}

Наибольший интерес в данной работе вызывает температура фуллерена. Можно ли определить температуру всего лишь одной молекулы, будет ли поддерживаться между газом и фуллереном термодинамическое равновесие и как распределится энергия фуллерена по степеням свободы.

Цель этой статьи постараться ответить на вышеописанные вопросы.

Экспериментальная часть. Разработанная математическая модель полностью опирается на уравнения классической механики. Скорости центров масс определяются из (1).

$$\sum_{k=1}^{N} m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = gradU, \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i. \quad (1)$$

Здесь m_i – масса атома, $\mathbf{v}_i$ – его скорость центра масс, U – потенциал взаимодействия, $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор атома. N – число атомов в молекуле. Потенциал взаимодействия – Леннарда-Джонса. Параметры Леннарда-Джонса – табличные. При этом, для молекул азота и для молекулы фуллерена рассчитывается поступательная скорость перемещения, но для фуллерена рассчитываются ещё и вращательные скорости. Угловые скорости находятся из уравнения выражающего теорему об изменении момента количества движения фуллерена для относительного движения около его центра масс. Уравнения интегрируются при помощи метода Рунге-Кутты 4 порядка с постоянным шагом по времени.

Для того чтобы сэкономить время расчета, моделирование проводится в объёме, ограниченном кубом. При приближении к стенкам куба молекулы зеркально отражаются, не меняя энергии системы. Таким образом заданы граничные условия, имитирующие периодичность, при которой молекулы улетают в смежные объемы и прилетают из них.

Результаты. В результате моделирования, примерно через 1 нс скорости молекул азота выстраиваются соответственно с теоретическим распределением Максвелла, аналитический вид которого представлен в (2):

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)}. \quad (2)$$

Температуры компонент представлены на рисунке 2.

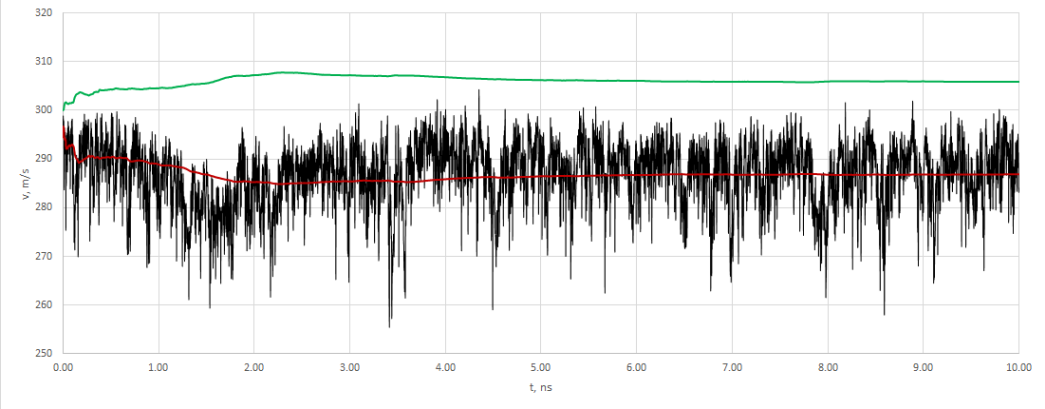


Рис. 2. Температура компонент

Черной линией на рис. 2 показана температура азота мгновенная, а красной линией показано осреднение этой температуры во времени. Видно, что температура газа снизилась со временим. Послужить этому могли две причины. Во-первых, это взаимодействие с фуллереном, и, во-вторых, это может быть некомпенсированная потенциальная энергия. Зеленая линия – осредненное значение

температуры фуллерена. Она является зеркальным отражением температуры азота. При этом наблюдается температурное неравновесие между двумя компонентами. При этом обе температуры устанавливаются на определенном значении. Здесь мы полагаем, что определение температуры осреднением по количеству молекул аналогично осреднение по количеству взаимодействий для одной молекулы. Вращательная энергия фуллерена оказалась такой же, как кинетическая, более того, энергия распределилась равномерно и по всем степеням свободы.

Заключение. В результате проведенных исследований получены данные о динамике и энергии фуллерена в газе. Энергия фуллерена распределилась равномерно по всем степеням свободы. Хотя наблюдается некоторое температурное неравновесие компонент, это можно объяснить тем, что не вся кинетическая энергия больших молекул является температурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farimani, A.B., Wu, Y.B. & Aluru, N.R. Rotational motion of a single water molecule in a buckyball // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – |P. 17993-18000.
2. Heiranian, M., Farimani, A.B. & Aluru, N.R. Water desalination with a single-layer MoS2 nanopore // Nat. Commun. – 2015. – Vol. 6. – P. 8616-8616.
3. Suk, M.E. & Aluru, N.R. Water Transport through Ultrathin Graphene. // J. Phys. Chem. Lett – 2010. – Vol. 1. – P. 1590-1594.
4. Komatsu, K., Murata, M. & Murata, Y. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C60 by organic synthesis // Science – 2005. – Vol. 307. – |P. 238–240.
5. Ma, F. et al. Proton transfer in the complex H3N center dot center dot center dot HCl catalyzed by encapsulation into a C-60 cage // ChemPhysChem. – 2009. – Vol. 10. – P. 1112-1116.
6. Kurotobi, K. & Murata, Y.A single molecule of water encapsulated in fullerene C-60 // Science. – 2011. – Vol. 333. – P. 613-616.
7. Xu, B.X. & Chen, X. Electrical-driven transport of endohedral fullerene encapsulating a single water molecule // Phys. Rev. Lett. – 2013. – Vol. 110. – P. 156103.
8. Lun-Fu, A., Borodin, V., Bubenchikov, M., Bubenchikov, A., Mamontov, D. Fullerene in a Magnetic Field. // Crystals – 2022. – Vol. 12. – P. 521.
9. Lun-Fu A.V. et al. Numerical study of rotational dynamics of carbon nanotori during intermolecular interaction. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2022. – Vol. 2211. – P. 012004.
10. Bubenchikov M. et al. Studying the possibility of using fullerenes inside carbon nanotubes as a molecular engine. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2022. – Vol. 2211. – P. 012005.
11. Lun-Fu et al. Interaction of molecular tori in columnar structures // J. Phys.: Condens. Matter– 2021. – Vol. 34. – P. 125101
12. Bubenchikov A.M. et al. Dynamic state of columnar structures formed on the basis of carbon nanotori // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Vol. 29. – P. 825-831.
13. Bubenchikov A.M. et al. Movement of fullerenes and their dimers inside carbon nanotubes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Vol. 29. – P. 803-809.

УДК 666.3-128

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛАМИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ NB/TI$_3$AL(SI)C$_2$-TIC, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Ю.Р. Мингазова, Е.Б. Кашкаров, Д.Г. Кроткевич, А.В. Абдульменова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND DEFORMATION BEHAVIOR OF NB/TI$_3$AL(SI)C$_2$-TIC LAMINATED COMPOSITES PRODUCED BY SPARK PLASMA SINTERING

Y.R. Mingazova, E.B. Kashkarov, D.M. Krotkevich, A.V. Abdulmenova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

Abstract. *This article is devoted to the preparation of laminated composites Nb/Ti$_3$Al(Si)C$_2$-TiC by spark plasma sintering of preceramic papers and metal foils. Sintering was carried out at a temperature of 1250 °C and a pressure of 50 MPa. After sintering, the composites demonstrate non-catastrophic failure characterized by brittle fracture of hard preceramic paper-derived layers and ductile fracture mechanism of soft Nb layers.*

Введение. MAX-фазы представляют относительно новый класс наноламинированных материалов, в общем виде описываемых формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элемент преимущественно IIIA-IVA групп, X – C, N или B, n = 1-3 [1]. MAX-фазы сочетают в себе уникальные свойства как металлов, так и керамики. Они обладают высокой температурой плавления, низкой плотностью, высокой прочностью и коррозионной стойкостью, высокой тепло- и электропроводностью. При повышенных температурах и механических нагрузках MAX-фазы подвергаются пластической деформации [2], однако на макроскопическом уровне при комнатных температурах они демонстрируют хрупкое разрушение со степенью деформации, аналогичной традиционной керамике.

Существуют различные подходы для улучшения механических свойств материалов на основе MAX-фаз, такие как упрочнение частицами вторичной фазы, упрочнение путем формирования твердого раствора в M, A или X слое, армирование металлами и непрерывными волокнами. Одним из перспективных подходов является получение металлокерамических композиционных материалов с повышенной вязкостью разрушения, достигаемой за счет послойного армирования пластичными металлическими слоями [3]. Для получения таких композитов в данной работе предлагается подход, основанный на применении прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе MAX-фаз и металлических фольг из пластичного тугоплавкого металла (Nb). Целью работы является установление закономерностей формирования микроструктуры и механических свойств металлокерамических ламинированных композитов Nb/Ti$_3$Al(Si)C$_2$-TiC, полученных искровым плазменным спеканием.

Экспериментальная часть. Исходное сырье представляет из себя слоистый образец с чередующимися слоями прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе MAX-фазы

$Ti_3Al(Si)C_2$ (TAC) и фольги Nb. Прекерамическая бумага была изготовлена с помощью динамического формирователя листов D7 (Sumet Systems GmbH, Denklingen, Германия). Прекерамические листы бумаги и фольга чередовались послойно, т.е. на каждый слой бумаги приходился один слой Nb. Общее количество слоев 25, внешние слои TAC. Толщина одного слоя прекерамической бумаги составляла порядка 300 мкм, а металлической фольги ~ 100 мкм. Исходный многослойный образец синтезировался методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Advanced Technology SPS 10-4. Спекание осуществлялось в среде вакуума при температуре 1250 °C и давлении 50 МПа в течение 5 мин.

Исследование фазового состава образцов осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония). Микроструктура и элементный состав полученных материалов анализировались методом СЭМ на микроскопе Tescan Vega 3, оснащенного приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Анализ механических свойств композитов проводился методом наноиндентирования с использованием NHT-2 (CSM Instruments, Швейцария). Нагрузка при вдавливании составляла 30 мН. Твердость и модуль Юнга рассчитывали по методу Оливера-Фарра.

Результаты. Исходная прекерамическая бумага на основе TAC состоит из кристаллических фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ (90 об. %), TiC (7 об. %) и Al_2O_3 (3 об. %), соответствующих порошковому наполнителю, а также аморфной фазы, соответствующей органическим волокнам целлюлозы. Ниобиевая фольга состоит из чистой фазы Nb с объемно-центрированной кубической решеткой. Анализ фазового состава, спеченного ламината проводился на поперечном шлифе образца. После спекания обнаружены фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, Nb. Соотношение $Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC (в керамических слоях) уменьшается по сравнению с исходной прекерамической бумагой, что объясняется частичным разложением MAX-фазы в результате спекания прекерамических бумаг и образованием реакционного слоя (РС) на границе раздела металл/керамика.

Анализ результатов СЭМ поперечного шлифа и РС ламинированного композита, установлено, что толщина керамического слоя составила 95±5 мкм, толщина ниобиевого слоя – 82±2 мкм. ЭДС-картирование показало однородное распределение Nb в металлических слоях и почти равномерное распределение Ti, Al, Si и C в каждом керамическом слое. На границах раздела металл/керамика наблюдается РС толщиной 16,5±1,5 мкм (рис. 1). Этот слой обогащен Al, Si и Nb и имеет столбчатую зернистую структуру. Элементный анализ РС показал образование сложных соединений: TiC, $(Ti,Nb)_5Si_3$, Nb_2Al, $Nb(Fe,Al)_2$, Nb_3Al, что связано с процессом взаимной диффузии атомов керамического и ниобиевого слоев.

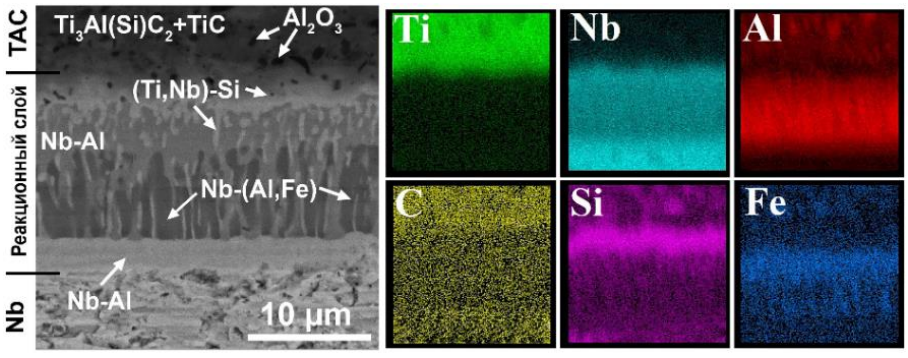


Рис. 1. СЭМ-изображение реакционного слоя с соответствующими EDS-картами

Рассмотрено деформационное поведение монолитного образца ТАС и ламинированного композита Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC. Анализ деформационных кривых и поверхностей разрушения показал изменение характера разрушения с хрупкого на хрупко-вязкое благодаря добавлению слоев Nb. Трещины отклоняются и разветвляются на границах раздела, а в слоях Nb образуются шейки, связанные с пластической деформацией при растягивающих напряжениях.

На рисунке 2 представлены результаты измерения нанотвердости и модуля Юнга вдоль поперечного шлифа полученного образца. Видно, что твердость в реакционном слое постепенно увеличивается от 1,5 до 17 ГПа при переходе от слоя Nb к слою ТАС. Это связано с образованием интерметаллида Nb-Al (7-10 ГПа) в РС и присутствием более твердых фаз $(Ti,Nb)_5Si_3$ (12-17 ГПа). Модуль упругости в РС увеличивается от 105±5 ГПа (слой Nb) до 400±40 ГПа (ТАС), что также хорошо коррелирует с микроструктурными изменениями в РС (рис. 2б). Таким образом, образование более твердых и хрупких фаз на границах РС/ТАС приводит к расслоению и преимущественному распространению трещин вдоль хрупкой границы при испытаниях на изгиб.

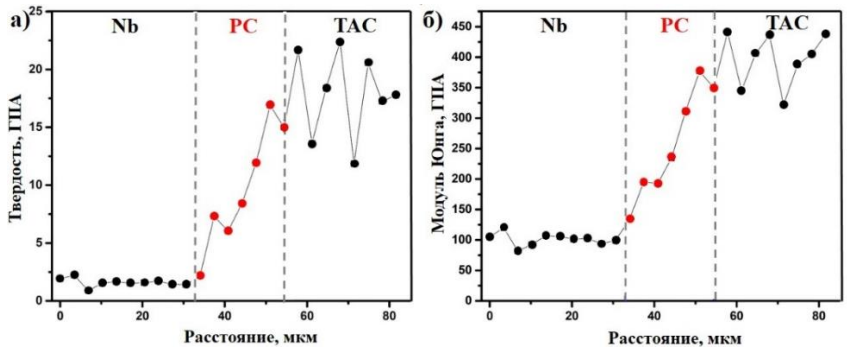


Рис. 2. Твердость при наноиндентировании (а) и модуль Юнга (б) при переходе от слоя Nb к слою ТАС

Заключение. В рамках исследования были получены ламинированные композиты методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и металлических фольг Nb. Слоистые композиты демонстрируют хрупко-вязкое деформационное поведение, характеризующееся хрупким разрушением твердых слоев из прекерамической бумаги и вязким механизмом разрушением пластичных слоев Nb. Разрушение ламинированного композита сопровождается отклонением и разветвлением трещин на границе раздела РС/ТАС и пластической деформацией слоев Nb.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента МК-1048.2022.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. The Mn+ 1 AXn phases and their properties // Ceramics science and technology. – 2013. – P. 299-347.
2. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases—a family of metallic ceramics // Int. Mater. Rev. – 2011. – V. 56. – P. 143.
3. Chantikul P. et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – V. 64., №. 9. – P. 539-543.

УДК 537.534

МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ: ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

А.И. Мусин[1]

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.Н. Самойлов[2]

[1]Государственный университет просвещения,

Россия, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, 119991

E-mail: ai.musin@physics.msu.ru

COMPUTER SIMULATION METHODS FOR SINGLE CRYSTAL ION SPUTTERING: THE MAIN FEATURES

A.I. Musin[1]

Scientific Supervisor: Prof., Ph.D. V.N. Samoilov[2]

[1]State University of Education, Russia, Moscow Region, Mytishchi, Very Voloshinoy str., 24, 141014

[2]Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow, Leninskie gory, 1, 119991

E-mail: ai.musin@physics.msu.ru

Abstract. *In the present study, we performed a review of the main features of computer models which are used for ion sputtering investigations. The molecular dynamics (MD) models and their main problems were described.*

Введение. Спектр применения ионно-пучковых технологий велик: это напыление тонких пленок, очистка и травление поверхности, модификация поверхности, ионная имплантация, и так далее. Для эффективного применения ионных пучков актуально глубокое изучение процессов взаимодействия ионов с поверхностью твердого тела. Одним из результатов такого взаимодействия является ионное распыление, которому посвящено значительное число работ [1, 2]. Эффект распыления может иметь положительное значение: анализ распыленных частиц помогает много узнать о составе и структуре поверхности, но также и отрицательное – например, при загрязнении камеры термоядерного реактора продуктами распыления его стенок.

Экспериментальная часть. Предметом нашего рассмотрения в докладе стали особенности компьютерных моделей ионного распыления, представленных в научной литературе. Для выявления особенностей мы использовали *метод критического анализа*.

Результаты. Компьютерные модели, рассматриваемые в литературе, можно разделить на три группы: модели в приближении парных столкновений, модели с использованием метода Монте-Карло, а также молекулярно-динамические модели. Модель парных столкновений используется в известных вычислительных программах, например, SRIM [3]. Для аморфных мишеней подход с парными столкновениями совмещается с методом Монте-Карло, как, например, в [4].

Однако наиболее распространен *метод молекулярной динамики (МД)*. В рамках метода атомы рассматриваются как классические частицы, динамика которых описывается системой обыкновенных

дифференциальных уравнений Ньютона второго порядка с потенциальной энергией взаимодействия U, которая зависит от координат всех частиц. Задание функции U и является основной проблемой МД.

В простейших случаях учитывается только парное взаимодействие атомов, для этого необходимо задать потенциал межатомного взаимодействия. Существует подход *ab initio* (от первых принципов), в котором с помощью квантовой химии табулируются потенциалы взаимодействия атомов [5]. Более простым способом является задание потенциала как функции с набором параметров.

Для металлов, в которых значительно влияние электронов на потенциальную энергию атома, необходим иной подход, получивший название *метода погруженного атома* (embedded-atom-method, EAM). В рамках этого подхода Г. Акландом был создан многочастичный потенциал [6], в котором потенциальная энергия каждого атома зависит не только от расстояний до ближайших соседей, но и от плотности электронов ρ в данной точке.

Влияние температуры позволяет учесть *метод ванны Берендсена* [7], в рамках которого к классическим уравнениям Ньютона добавляются слагаемые, обеспечивающие передачу кинетической энергии от атомной системы к термостату (или в обратном направлении), благодаря этому температура системы сравнивается с заданной температурой термостата.

Для численных расчетов динамики атомной системы из N атомов необходимо интегрировать систему $3N$ уравнений. Применительно к ионному распылению возможно следующее облегчение расчетов: рассматривать только финальную стадию распыления, т.е. эмиссию атомов с поверхности кристалла. В работе [8] было предложено для грани монокристалла (001) рассмотреть только эмитируемый атом и 4 ближайших к нему атома поверхности. Эта модель, несмотря на свою простоту, позволяет воспроизвести основные особенности угловых и энергетических распределений распыленных атомов.

На основе модели из [8] нами была создана модель с 20 атомами поверхности. Вылет атома из узла происходил с энергией, которая изменялась в диапазоне от 0.5 до 100 эВ с шагом 0.01 эВ, под различными азимутальным и полярным углами. Шаг по азимутальному углу составил 0.5°, шаг по косинусу полярного угла 1/450. В качестве потенциала взаимодействия использовался отталкивающий потенциал Борна-Майера $V(r) = A\ \exp(-r/b)$. Притяжение атома к поверхности учитывалось путем введения потенциального барьера, высота которого равнялась энергии связи. Результаты расчетов по указанной модели приведены, например, в [9].

Также на основе модели [10] была создана полномасштабная МД-модель распыления, в рамках которой рассчитывалась динамика монокристаллического блока (001) из 4032 атомов никеля при бомбардировке ионами аргона с энергией 200 эВ. Нижний слой блока был фиксирован, а по бокам были применены периодические граничные условия. Ионы падали случайным образом в элементарную треугольную область по нормали к поверхности.

Отличительная особенность модели связана с поставленной нами задачей, в рамках которой требуется отследить предысторию каждого распыленного атома и узнать, как и насколько сильно поворачивается его траектория в процессе вылета. Поэтому алгоритм фиксирует энергию, полярный и азимутальный углы не только на большом расстоянии от поверхности (>10 Å), но и на высоте 0.3 Å. Полученные по этой модели результаты планируется опубликовать в отдельной статье.

Заключение. В результате работы был проведен обзор существующих методов компьютерного моделирования, выявлены основные подходы к моделированию. Приведены методы, которые

использовались нами в предыдущих работах, указаны их отличия от существующих. Обзор был включен в диссертацию автора, которая готовится к защите.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calcultaions from Threshold to MeV Energies / Ed. by R. Behrisch, W. Eckstein. – Berlin Heidelberg New York: Springer, 2007. – 470 p.
2. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.
3. SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) code [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.srim.org (дата обращения: 20.02.2023).
4. Mahady K. et al. Monte Carlo simulations of nanoscale Ne+ ion beam sputtering: investigating the influence of surface effects, interstitial formation, and the nanostructural evolution // Nanotechnology. – 2016. – V. 28, no. 4. – P. 045305.
5. Marx D., Hutter J. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation // In: Modern methods and algorithms of quantum chemistry / Ed. by J. Grotendorst. – Julich, Germany: NIC-Directors, 2000. – P. 301-449.
6. Ackland G.J. et al. Simple N-body potentials for the noble metals and nickel // Phil. Mag. A. – 1987. – V. 56, no. 6. – P. 735-756.
7. Berendsen H.J.C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 13, no. 3. – P. 177-187.
8. Самойлов В.Н., Носов Н.В. Эффекты фокусировки по азимутальному углу атомов, эмитированных с граней (001) Ni и (001) Au // Поверхность. – 2014. – № 3. – С. 81-92.
9. Самойлов В.Н., Мусин А.И. Эффекты фокусировки атомов, эмитированных с грани (001) Ni, с разрешением по углам и энергии // Известия РАН. Сер. физич. – 2018. – Т. 82, № 2. – С. 171-176.
10. Kornich G.V., Betz G. MD simulation of atomic displacements in pure metals and metallic bilayers during low energy ion bombardment at 0 K // Nucl. Instr. Meth. B. – 1998. – V. 143, no. 4. – P. 455-472.
11. Voevodin Vl. et al. Supercomputer Lomonosov-2: Large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community // Supercomp. Front. Innov. – 2019. – V. 6, no. 2. – P. 4-11.

УДК 620.17

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

А.В. Николаева
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: nikolaeva@ispms.ru

MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON TITANIUM ALLOY BT6 AND COPPER OBTAINED BY ELECTRON BEAM ADDITIVE TECHNOLOGY

A.V. Nikolaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4, 634055
E-mail: nikolaeva@ispms.ru

Abstract. *In this work, composites based on titanium alloy Ti6Al4V with a copper content of 15 and 19 wt. % were obtained by the method of electron beam additive manufacturing. The effect of various alloying element additives on the mechanical properties of the obtained alloys has been studied. It is shown that in Ti6Al4V composites with a copper content of 15 and 19 wt. %, there is an increase in tensile strength by 48 % and 50 % compared to the original alloy Ti6Al4V, respectively. It was found that an increase in the Cu content leads to an increase in the volume fraction of the Ti_2Cu phase from ~10 to 16 vol. %.*

Введение. Титан и титановые сплавы широко применяются во многих отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, авиационная и морская промышленность [1, 2]. Примерами использования титановых сплавов являются различные элементы крепления и шасси самолетов. Однако технически чистый титан не обладает оптимальными механическими и трибологическими свойствами, что ограничивает его применение для изготовления деталей, подвергаемых высоким механическим нагрузкам. Тем не менее, механические свойства титановых сплавов могут быть заметно улучшены путем их легирования рядом элементов, что позволит регулировать баланс стабильных и метастабильных фаз в конечной микроструктуре и, следовательно, механические свойства титанового сплава, включая прочность, пластичность и модуль упругости [3]. В литературе мало исследований о влиянии заэвтектоидных концентраций меди композитов ВТ6-Cu на их механические свойства, таким образом целью данной работы является изучение влияния заэвтектоидных концентраций Cu на механические свойства композитов ВТ6-Cu, полученных проволочным электронно-лучевым аддитивным производством.

Экспериментальная часть. В данном исследовании на экспериментальной установке для электронно-лучевого аддитивного производства металлических изделий были выращены стенки титанового сплава с добавлением меди путем послойного нанесения материала. Для 3D-печати образцов использовалась проволока из титанового сплава марки ВТ6 и медная проволока марки М1. Таким образом были получены композиты на основе титанового сплава с содержанием меди 15 и 19 вес. %. Из полученных вертикальных

стенок вырезали образцы для механических испытаний на растяжение. Для детального изучения проводилась шлифовка образов на наждачной бумаге разной зернистости, полировка алмазной пастой и травление реагентом HF:HCl:HNO_3:H_2O в соотношении 2:3:4:41. Макро- и микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа, а также сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (EDS).

Результаты. По результатам оптической микроскопии из рисунка 1а видно, что макроструктура исходного титанового сплава представлена столбчатыми зернами, со средним размером зерен в длину – 10,7±3,2 мм и ширину - 1,1±0,3 мм. В композитах ВТ6-15 вес. % и ВТ6-19 вес. % Cu формируются равноосные зерна размером 223±27 мкм и 170±53 мкм, соответственно (рис. 1 б, в). На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения микроструктуры полученных образцов (рис. 2 а, б). Результаты EDS анализа показали участки с высоким содержанием меди в композитах ВТ6-15 вес. % Cu и ВТ6-19 вес. % Cu, соответствующие фазе Ti_2Cu, образующейся в результате фазового разложения β-фазы (рис. 2в, спектр 1, 4, 5).

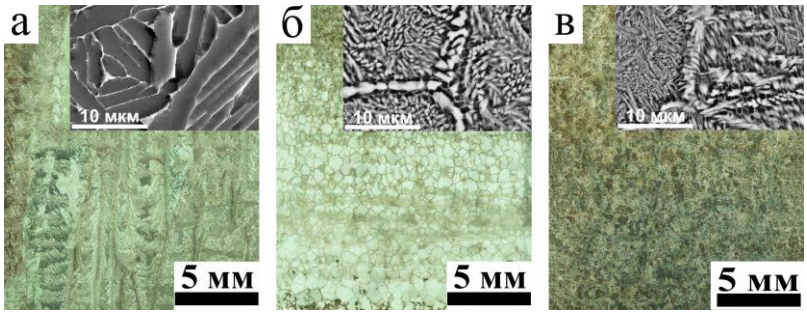
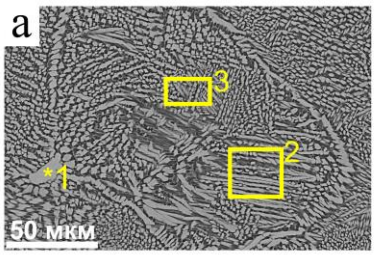
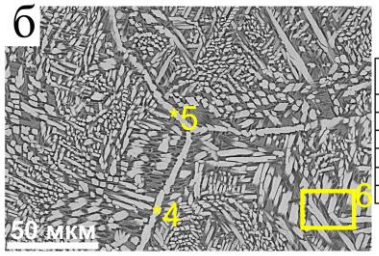


Рис. 1. Макроструктура образца ВТ6 (а), ВТ6-15 вес. % Cu (б) и ВТ6-19 вес. % Cu (в)





в

№ спектра	Химический состав, вес. %			
	Al	Ti	V	Cu
1	1,1	60,4	1,1	37,4
2	2,4	74,8	2,4	20,3
3	2,6	75,7	2,3	19,5
4	0,7	61,6	0,9	36,8
5	0,7	61,6	0,8	36,9
6	2,5	74,7	1,8	20,9

Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктуры композитов ВТ6 с содержанием Cu 15 вес. % (а) и 19 вес. % (б), EDS анализ композитов (в)

Также в результате быстрого охлаждения во время печати происходит ограничение роста первичных β-зерен и образуется тонкая мартенситная структура (рис. 1 б, в). Было обнаружено высокое содержание твердого раствора Cu в матрице полученных композитов ВТ6-Cu (рис. 2в, спектр 2, 3, 6). По результатам рентгенофазового анализа обнаружено, что увеличение содержания Cu в титановом сплаве ВТ6 приводит к увеличению объемной доли фазы Ti_2Cu с ~10 до 16 об. %.

На рисунке 2 представлены кривые напряжение-деформация по результатам испытаний образцов на одноосное растяжение. Показано, что предел прочности образцов ВТ6-15 вес. % Cu и ВТ6-19 вес. % Cu составил 914 МПа и 928 МПа, соответственно, увеличившись на 48 % и 50 % по сравнению со сплавом

ВТ6 без добавления меди (рис. 3). Стоит отметить, что пластичность полученных образцов значительно уменьшилась и не превышает 3 %.

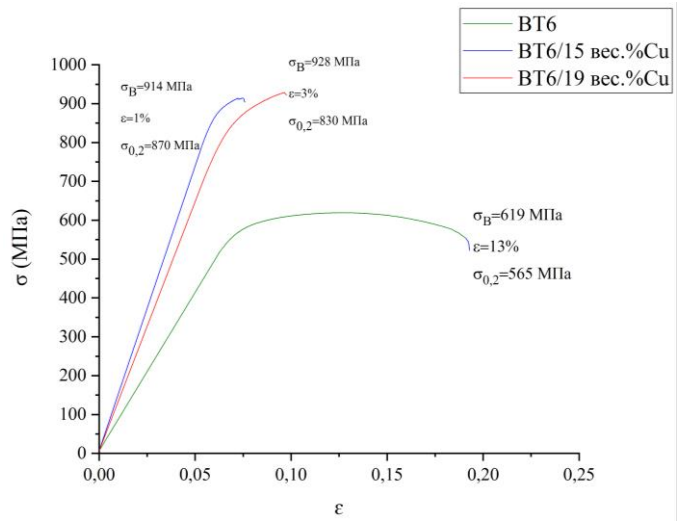


Рис.3. Диаграмма напряжение-деформация для титанового сплава ВТ6, ВТ6-15 вес. % Cu и ВТ6-19 вес. % Cu, изготовленных методом электронно-лучевого аддитивного производства

Заключение. В исследовании было показано, что в композитах ВТ6-15 вес. % Cu и ВТ6-19 вес. % Cu с увеличением добавки Cu повышение предела прочности связано с твердорастворным упрочнением за счет растворения Cu в α/β колониях, а также зернограничным упрочнением и образованием тонкой мартенситной структуры. Также в сплавах ВТ6-Cu с увеличением концентрации меди произошло упрочнение матрицы за счет увеличения осаждения объемной доли фазы Ti_2Cu.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012. Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-1174.2022.4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inagaki I. et al. Application and features of titanium for the aerospace industry // Nippon steel & sumitomo metal technical report. – 2014. – Vol. 106, No. 106. – P. 22–27.
2. Sachdev A. K. et al. Titanium for automotive applications: challenges and opportunities in materials and processing // Jom. – 2012. – Vol. 64. – P. 553–565.
3. Wang X. et al. Effect of Cu-induced eutectoid transformation on microstructure and mechanical properties of Ti–6Al–4V alloy by laser wire deposition // Materials Science and Engineering: A. – 2022. – Vol. 833. – P. 142316.

УДК 538.951

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТОК НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА КАНТОРА

А.С. Нифонтов[1,2], М.Ю. Панченко[2], Е.А. Загибалова[1,2]

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

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: asn42@tpu.ru

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF A HIGH-ENTROPY CANTOR ALLOY

A.S. Nifontov[1,2], M.Yu. Panchenko[2], E.A. Zagibalova[1,2]

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. E.G. Astafurova

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

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky pr. 2/4, 634055

E-mail: asn42@tpu.ru

Abstract. *The effect of microstructural parameters (density of grain boundaries and precipitates) on hydrogen embrittlement of equiatomic high-entropy alloy (CoCrFeMnNi) was investigated. Regardless of the phase composition and grain size of the specimens, hydrogen-charging leads to a decrease of their plasticity and brittle cracking of the surface layers during tensile testing. Both the decrease in grain size and the precipitation of σ-phase contribute the hydrogen embrittlement of the Cantor alloy: the hydrogen embrittlement index for such specimens decreases by 2 times (K_H = 12 %) relative to the initial coarse-grained single-phase specimens (K_H = 26 %).*

Введение. Эквиатомный сплав CoCrFeMnNi (сплав Кантора) – один из известных представителей высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) с ГЦК кристаллической решеткой. Он обладает следующими отличительными особенностями: сохранение высокой пластичности и вязкого характера разрушения как при комнатных, так и при криогенных температурах, стойкость к коррозии и радиационному повреждению [1]. В работе [2] было показано, что при одинаковых режимах насыщения сплав Кантора более устойчив к водородному охрупчиванию, чем стабильные аустенитные стали, которые принято считать наиболее стойкими к негативному влиянию водорода по сравнению со сталями других классов [2]. Поэтому необходимы комплексные исследования закономерностей водородного охрупчивания перспективного сплава Кантора в водородосодержащих средах. Целью данной работы является установление влияния микроструктуры на закономерности водородного охрупчивания высокоэнтропийного сплава Кантора.

Экспериментальная часть. В качестве материала для исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Кантора (ВЭС) с ГЦК кристаллической решёткой. Химический состав исследуемого сплава: 20Fe-20Mn-20Cr-20Ni-20Co (ат. %). Для формирования

гомогенного твердого раствора была проведена термомеханическая обработка литых заготовок, общая для всех исследуемых состояний. Она включала в себя отжиг при температуре 1200°С в течение 2 ч с последующей закалкой в воду и прокатку с осадкой 75%. После прокатки для получения различной микроструктуры были проведены следующие обработки: 1 – отжиг при 1200 °С в течение 2 ч с последующей закалкой в воду для формирования крупного аустенитного зерна (К-ВЭС), 2 – после отжига (1200 °С, 2 ч) для выделения вторичных фаз проводили старение при температуре 900°С в течение 1 ч (С-ВЭС), 3 – для формирования мелкокристаллической структуры прокатанные образцы отжигали при Т=950°С в течение 1 ч с последующей закалкой в воду (М-ВЭС). Наводороживание образцов проведено электролитическим методом при плотности тока j_H = 10 мА/см^2 в течение 50 ч при комнатной температуре в 3 %-водном растворе NaCl (с добавлением 3 г/л NH_4SCN). Поверхности разрушения образцов были изучены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, микроскоп LEO EVO 50, Zeiss). Исследование микроструктуры проводили с помощью металлографического (оптического) микроскопа (ОМ, микроскоп Altami MET 1C) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, микроскоп JEOL JEM 2110). Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН 7 (Буревестник) с использованием Co Kα излучения. Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили на механической установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария) при начальной скорости деформации 5×10^4 с$^{-1}$ при комнатной температуре.

Результаты. На рисунке 1 приведены ОМ-изображения поверхности К-ВЭС и М-ВЭС образцов и ПЭМ-изображение микроструктуры С-ВЭС образца. И-ВЭС и С-ВЭС образцы характеризуются одинаковым средним размером зерна – 215 ± 77 мкм. Средний размер зерна для М-ВЭС образцов составляет 25 ± 10 мкм (рис. 1 б). Рентгеноструктурный анализ показал, что независимо от режима термической обработки на рентгенограммах К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС образцов наблюдаются пики только от аустенитной ГЦК фазы. Однако с помощью ПЭМ анализа в С-ВЭС образцах по границам зерен были выявлены частицы интерметаллидной σ-фазы пластинчатой формы (размер пластин 150±25 нм в ширину и 740±170 нм в длину) (рис.1 в). Результаты ЭДС анализа σ-фазы в С-ВЭС образцах свидетельствуют о том, что частицы обогащены по хрому (рис. 1 в). Для К-ВЭС и М-ВЭС образцов электронно-микроскопические исследования подтвердили формирование однофазной аустенитной ГЦК структуры.

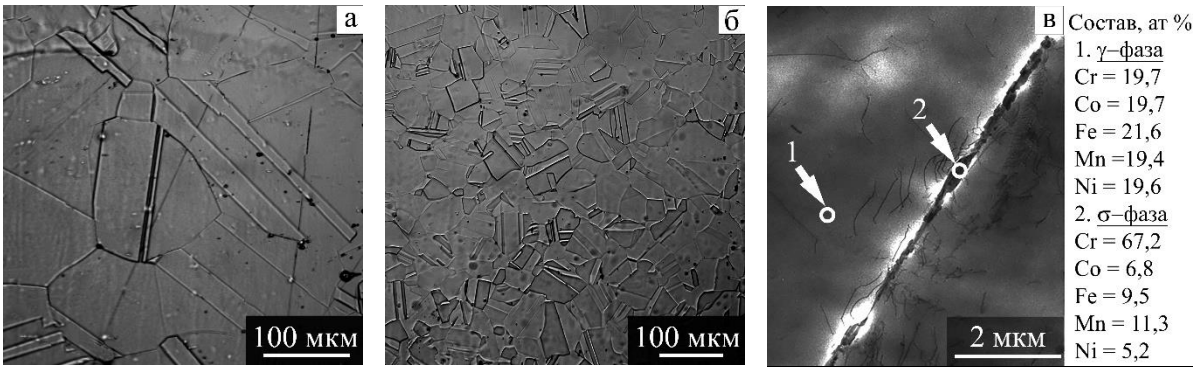


Рис. 1. ОМ-изображения поверхности образцов: (а) - И-ВЭС, (б) – М-ВЭС; (в) – изображение С-ВЭС образца, полученное в режиме сканирующей ПЭМ с результатами ЭДС-анализа

На рисунке 2 показаны диаграммы, демонстрирующие влияние насыщения водородом на механические свойства (удлинение до разрушения - δ, предел текучести - $\sigma_{0,2}$ и предел прочности - $\sigma_в$),

полученные после испытаний на одноосное статическое растяжение при комнатной температуре для исследуемых К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС образцов до и после наводороживания. Анализ экспериментальных данных показывает, что насыщение водородом вызывает увеличение $\sigma_{0,2}$ во всех состояниях, что вызвано твердорастворным упрочнением сплава атомами водорода.

Коэффициент водородного охрупчивания K_H, характеризующий вызванное водородом уменьшение удлинения до разрушения, был вычислен по формуле:

$$K_H = [(\delta_0 - \delta_H) / \delta_0] \times 100\ \%, \quad (1)$$

где δ_0 и δ_H – полное удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов. В С-ВЭС и М-ВЭС образцах величина K_H почти в два раза меньше, чем в К-ВЭС сплаве. Снижение коэффициента водородного охрупчивания указывает на положительное влияние уменьшения размера зерна и выделения зернограничных частиц σ-фазы при старении на устойчивость к водородному охрупчиванию.

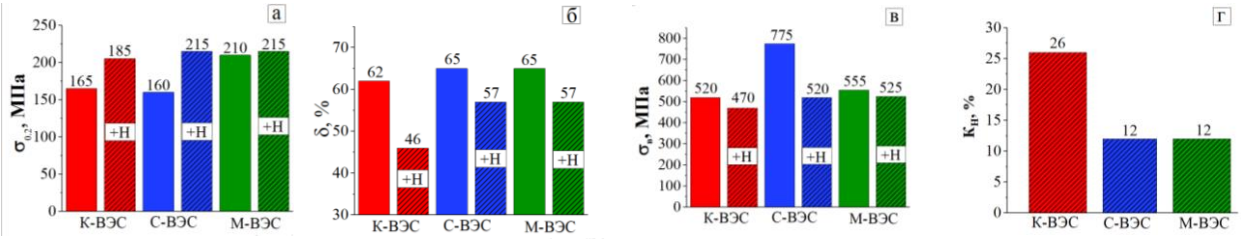


Рис. 2. Влияние наводороживания на механические свойства К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС образцов: (а) - удлинение до разрушения; (б) - предел текучести; (в) - предел прочности; (г) - коэффициент водородного охрупчивания (K_H); «+H» указывает на предварительное насыщение образцов водородом

До наводороживания образцы во всех состояниях разрушаются вязко транскристаллитно. Насыщение водородом образцов К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС вызывает появление поверхностного хрупкого слоя, который разрушается интеркристаллитно хрупко. Измельчение зёренной структуры и выделение частиц σ-фазы в сплаве не приводит к изменению макро- и микромеханизмов разрушения наводороженного слоя, но способствует уменьшению его толщины (D_H): для И-ВЭС образцов D_H = 69,7±20,7 мкм, для М-ВЭС образцов D_H = 21,5±5 мкм, а для С-ВЭС образцов D_H = 28,0±7,0 мкм. Это согласуется с данными, полученными при анализе механических свойств.

Заключение. Независимо от фазового состава и размера зерна исследуемых образцов, насыщение водородом приводит к уменьшению их пластичности. Уменьшение размера зерна и выделение зернограничной σ-фазы приводит к повышению устойчивости к водородному охрупчиванию многокомпонентного сплава Кантора.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering A – 2004 – V. 375–377 – P. 213–218.
2. Li, X. [et al]. Hydrogen embrittlement and failure mechanisms of multiprincipal element alloys: A review // J. Mater. Sci. Technol. – 2022. – № 122. – P. 20-32.

УДК 531/534

ТЕПЛОВАЯ МАШИНА НА ВРАЩАЮЩИХСЯ ФУЛЛЕРЕНАХ

О.Д. Носырев, Р.А. Ибрагимов, Д.В. Мамонтов
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.С. Капарулин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: odnosyrev@stud.tsu.ru

HEAT ENGINE ON ROTATING FULLERENES

O.D. Nosyrev, R.A. Ibragimov, D.V. Mamontov
Scientific Supervisor: PhD. D.S. Kaparulin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: odnosyrev@stud.tsu.ru

Abstract. *The heat engine on rotating fullerenes is considered. The working body follows Carnot cycle in the coordinate angular momentum - angular velocity. A numerical experiment is carried out to demonstrate the part working cycle. The conclusion is made about the prospects of creating thermal machines based on chiral effects.*

Введение. Термодинамика и статистическая механика вращающихся систем изучаются со времен работ Максвелла [1, 2]. В последние годы наибольший интерес вызывает изучение класса киральных эффектов, возникающих во вращающихся системах частиц с собственным угловым моментом [3]. Хотя киральные эффекты обычно изучают в системах элементарных частиц, они могут наблюдаться и в классических системах, состоящих из молекул. Предметом настоящей работы является исследование термодинамики вращающихся система крупных углеродных молекул, в частности, фуллеренов. Фундаментальным результатом в области классической статистической механики является распределение Гиббса для вращающейся системы, впервые полученное в [2],

$$f(\Gamma) = \frac{1}{Z_0}\exp\left(-\frac{E(\Gamma)-(\Omega, J(\Gamma))}{kT}\right);$$

$$Z_0 = \int \exp\left(-\frac{E(\Gamma)-(\Omega, J(\Gamma))}{kT}\right)d\Gamma.$$

Здесь E - внутренняя энергия, J - полный угловой момент, T - температура, а k - постоянная Больцмана. Предполагается, что энергия и полный угловой момент являются функциями микроскопического состояния Γ. Величина Z_0 - статистическая сумма, $d\Gamma$ обозначает элементарный элемент объема фазового пространства. Оценки показывают, что макроскопическое вращение возбуждает вращательные степени свободы, если произведение угловой скорости ω и момента инерции частицы I составляет, по меньшей мере, порядок постоянной Планка $\hbar$. Для малых молекул это неравенство требует очень высоких угловых скоростей порядка 10^{10} c^{-1}и выше, находящихся далеко за пределами технических возможностей современных центрифуг. Для тяжелых молекул, таких как фуллерены, неравенство может быть выполнено при гораздо меньших угловых скоростях в диапазоне 10^5 - 10^6 оборотов в минуту из-за их большего момента инерции. Такие угловые скорости доступны с помощью современных технологий.

Конкретной целью настоящей работы является создание тепловой машины на основе киральных эффектов в макроскопической системе, содержащей фуллерен C60.

Экспериментальная часть. Рассматривается тепловая машина, состоящая из сферического сосуда с гелием, в центре которого закреплен вращающийся вдоль оси z декартовой системы координат фуллерен. Взаимодействие атомов гелия атомами углерода, образующими фуллерен, и друг с другом описывается потенциалом Леннард-Джонса. На границе сферы заданы условия абсолютно упругого отражения. Тепловая машины работает по циклу Карно. На рисунке 1 представлен график цикла работы тепловой машины в координатах (ω,J) и в координатах (T,S). На отрезке AB фуллерену задается начальная скорость ω_0. Газ начинает раскручиваться при постоянной температуре. Затем, на участке BC, вынимается фуллерен и газу придается дополнительная угловая скорость, температура газа уменьшается. На участке CD в систему добавляется фуллерен, который уменьшает угловую скорость газа при постоянной температуре. Далее происходит адиабатическое торможение газа до ω_0. В координатах (ω,J) рабочий цикл изображается двумя участками изотерм и адиабат. Уравнения кривых определяются уравнениями состояниями фуллерена в поле центробежных сил, которые имеют следующий вид:

$$S = \ln\left(\sqrt{\frac{8\pi\theta^3 I^3}{\hbar^6}}\left(1+\frac{\hbar^2 I^2}{4\theta}+\frac{\omega^2 I}{\theta}-\frac{273\hbar^4 I^4}{64\theta^2}-\frac{17\hbar^2\omega^2}{48\theta^2}+\frac{\omega^4 I^2}{8\theta^2}\right)\right)+\frac{3}{2}-\frac{10\hbar^4}{36\theta^2 I^2}-\frac{5\omega^2\hbar^2}{72\theta^2},\quad J=\omega I+\frac{5\hbar^2\omega}{36\theta}.$$

Совершение работы тепловой машиной достигается за счет того, что энтропия фуллерена зависит от угловой скорости вращения окружения. Конкретная задача численного эксперимента, рассматриваемого в настоящей работе состояла в том, чтобы пронаблюдать обмен энергией вращательного движения между фуллереном C60 и газом и убедиться в наличии киральных эффектов в такой системе.

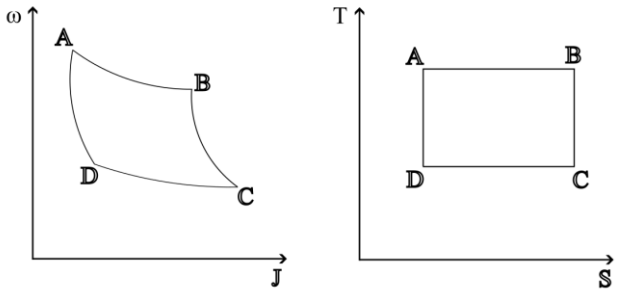


Рис. 1. Цикл Карно, работы тепловой машины в координатах (ω,J) и (T,S)

Результаты. В данной работе рассматривается участок AB цикла Карно работы тепловой машины. В ходе проведения численного эксперимента были установлены следующие параметры системы. Радиус сферы составляет 3 нанометра. Количество частиц газа гелия $N = 100$. Температура газа на изотерме AB составляет 268 Кельвинов. Угловая скорость фуллерена имеет фиксированное значение $\omega_0 = 3*10^{12}$ Герц. Угловая скорость газа измеряется следующим образом.

$$\omega = \frac{J}{I},\quad где\quad J = m\sum_{i=1}^{100}(x_i p_y^i - y_i p_x^i),\quad I = m\sum_{i=1}^{100}(x_i^2 + y_i^2),$$

здесь m – масса атома гелия, x_i, y_i – координаты i-ой частицы газа, p^i_x, p^i_y – компоненты импульса i-ой частицы.

На рисунке 2 представлены значения угловой скорости вращения газа гелия при отсутствии вращения у фуллерена в зависимости от времени. На рисунке 3 представлены значения угловой

скорости вращения газа гелия при отсутствии вращения фуллерена с угловой скоростью ω_0 в зависимости от времени.

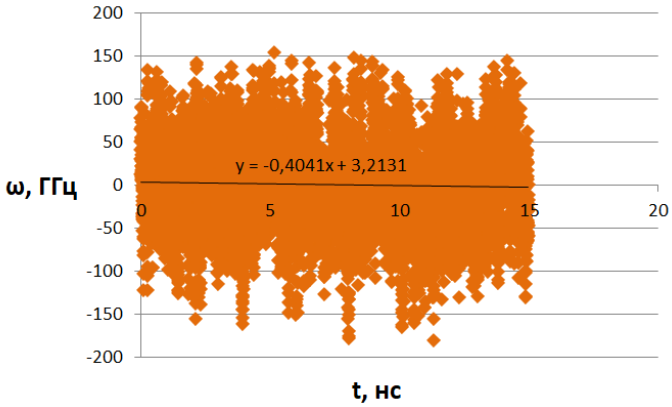


Рис. 2. График угловой скорости газа при угловой скорости фуллерена $\omega_0 = 0$

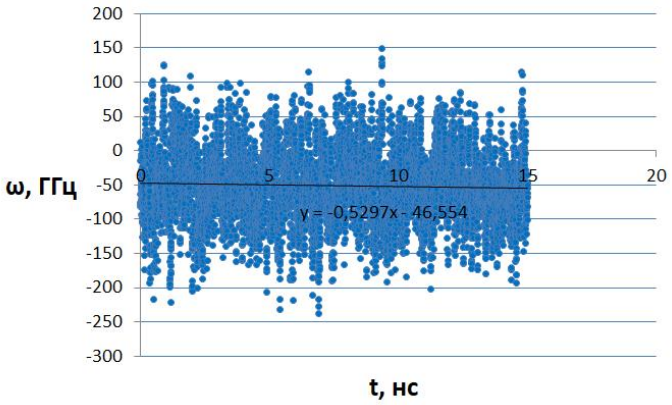


Рис. 3. График угловой скорости газа при угловой скорости фуллерена $\omega_0=3*10^{12}$Герц

Заключение. На представленных графиках видно, что угловая средняя угловая скорость газа за 15 нс при отсутствии вращения составляет 3 гигагерца. Тогда как при вращении фуллерена с угловой скоростью $\omega_0 = 3*10^{12}$ средняя угловая скорость за 15 нс составляет -47 гигагерц. Изменение скорости вращения свидетельствует о возможности обмена энергией вращательного движения между гелием и фуллереном. Это демонстрирует возможность создания тепловой машины, основанной на киральных эффектах в системе фуллеренов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxwell J.C. On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points // Cambr. Phil. Trans. – 1879. – V. 12. – P. 713-741.
2. Gibbs J.W. Elementary principles in statistical mechanics: developed with especial reference to the rational foundations of thermodynamics. – New York : C. Scribner, 1902. – 207 p.
3. Fukushima K. Extreme matter in electromagnetic fields and rotation // Progress in Particle and Nuclear Physics. – 2019. – V. 107. – P. 167-199.

УДК 538.91:538.97

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМ СПЛАВОМ Nb-Ni-Ti-Zr-Co: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

С.О. Огнев, Л.А. Святкин
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: soo1@tpu.ru

FEATURES OF THE INTERACTION OF HYDROGEN WITH THE HIGH-ENTROPY ALLOY Nb-Ni-Ti-Zr-Co: FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS

S.O. Ognev, L.A. Svyatkin
Scientific Supervisor: Ph.D., E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: soo1@tpu.ru

Abstract. *We present the results of ab initio study of the binding energies of a hydrogen atom in the HEA (high-entropy alloys) Nb-Ni-Ti-Zr-Co lattice. The correlation between the binding energy and the niobium concentration in the alloy was found. Regions of niobium concentration, at which the binding energy takes the minimum values, are found. Between 30 and 52 at. % Nb in Nb-Ni-Ti-Zr-Co lattice, a plateau at the minimum of the average binding energy of the hydrogen atom in the lattice is observed.*

Введение. Мембранная технология является одним из наиболее эффективных подходов к выделению и очистке водорода благодаря низким эксплуатационным затратам, высокой производительности и низкому энергопотреблению [1]. Металлические мембраны обладают наибольшей селективностью в отношении выделения водорода. Металлы V группы (V, Nb, Ta и т.д.) с ОЦК решеткой наиболее проницаемы для водорода и сплавы на их основе являются многообещающими материалами-кандидатами для мембран разделения водорода. Однако, в большинстве случаев одноэлементные мембраны V группы страдают водородным охрупчиванием при высокой температуре, что не позволяет их широко использовать для разделения водорода в промышленности [2]. Решением проблемы охрупчивания является использование многокомпонентных мембран на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Одним из таких ВЭС является сплав Nb-Ni-Ti-Zr-Co, характеризующийся «эффектом коктейля»: элементы с разным сродством к водороду предотвращают образование гидридов и позволяют сохранить высокую проницаемость за счет однофазной ОЦК структуры. Для оценки влияния содержания ниобия в решетке на расположение и энергию связи водорода в сплаве Nb-Ni-Ti-Zr-Co были проведены расчеты из первых принципов с использованием приближения виртуального кристалла.

Экспериментальная часть. Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта [3]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Бурке и Эрнцерхофа [4]. Работа выполнялась в

пакете программ ABINIT с использованием приближения виртуального кристалла [5]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы ВЭС-водород. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек 10×10×10 всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ.

Результаты. В работе была оптимизирована атомная структура системы Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H с ОЦК структурой для различных соотношений атомов металлов в расчетной ячейке. Расчетная ячейка содержит два атома сплава, на которые приходится один атом водорода. Энергия связи атома водорода рассчитана по формуле:

$$E_b = \frac{1}{2}E(H_2) + E(A_2) - E(A_2H),$$

где $E(H_2)$, $E(A_2)$ и $E(A_2H)$ – полная энергия молекулы водорода, двух атомов сплава A_2 без и при наличии в ней атома водорода в одном из междоузлий соответственно. Для определения влияния концентрации ниобия на параметры решетки и энергию связи атома водорода в сплаве Nb-Ni-Ti-Zr-Co были рассмотрены концентрации Nb от 10 до 60 ат. %, а концентрации остальных элементов брались одинаковыми. Результаты расчетов представлены на рисунках 1 и 2.

На рисунке 1 представлена зависимость параметров решетки ВЭС от концентрации ниобия в нем. Из рисунка видно, что увеличение концентрации ниобия в системе Nb-Ni-Ti-Zr-Co приводит к повышению параметра ОЦК решетки *a*. Установлено также, что в зависимости от координации атомов водорода наблюдается разный характер искажения параметров ОЦК решетки сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co. Присутствие атомов водорода в сплаве Nb-Ni-Ti-Zr-Co приводит к тетрагональным искажениям решетки вдоль параметра *c* при октаэдрической координации и вдоль параметра *a* при тетраэдрической координации. Необходимо отметить, что с ростом концентрации Nb тетрагональные искажения ОЦК решетки сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H^T уменьшаются.

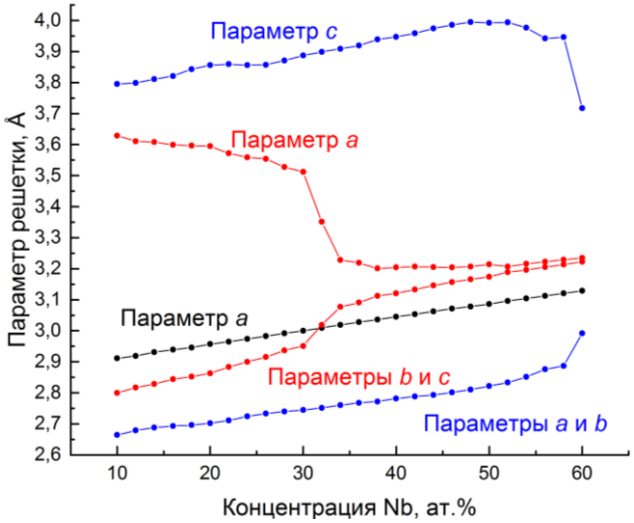


Рис. 1. Зависимость параметров решетки ВЭС от концентрации ниобия. Черным цветом показан параметр a системы Nb-Ni-Ti-Zr-Co, красным – параметры решетки Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H^T при размещении атома водорода в тетраэдрическом (T) междоузлии, синим – параметры решетки Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H^O при размещении атома водорода в октаэдрическом (O) междоузлии

Из рисунка 2 видно, что при 32 ат. % ниобия энергия связи атома водорода в тетраэдрических междоузлиях минимальна и принимает отрицательные значения, то есть тетраэдрические междоузлия являются неустойчивыми, и водород будет размещаться в октаэдрических междоузлиях с энергией связи ~ 0.2 эВ/атом. В случае 56 ат. % ниобия атомы водорода будут располагаться в основном в тетраэдрических междоузлиях, в октаэдрических междоузлиях в этом случае энергия связи водорода минимальна, но остается положительной (~ 0.02 эВ/атом).

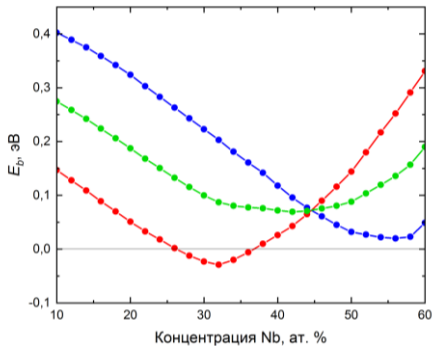


Рис. 2. Зависимость энергии связи атома водорода в решетке высокоэнтропийного сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co от концентрации ниобия. Синей линии соответствует энергии связи атома водорода в октаэдрическом междоузлии, красной – тетраэдрическом, зеленой – среднее значение энергии связи водорода в решетке

Заключение. В работе выполнены первопринципные расчеты энергий связи атома водорода в ВЭС Nb-Ni-Ti-Zr-Co с ОЦК структурой. Рассчитана зависимость энергии связи от концентрации ниобия Установлено, что минимум среднего значения энергии связи водорода наблюдается при концентрации ниобия ~ 43 ат. %. При концентрации ниобия 44 ат. % энергии связи в обоих типах междоузлий одинаковы, что свидетельствует об примерно равной вероятности заполнения атомами водорода рассматриваемых междоузлий. В промежутке от 30 до 52 ат. % Nb наблюдается плато минимума среднего значения энергии связи атома водорода в решетке, которое составляет ~ 0,08 эВ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nathan W. Ockwig and Tina M. Nenoff Membranes for Hydrogen Separation // Chemical Reviews. – 2007. – №107. – С. 1078-4110.
2. Erhu Yan et al Design of Nb-based multi-phase alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement // Journal of Membrane Science. – 2020. – №595. – 117531.
3. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
5. Bellaiche L. and Vanderbilt D. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites // Physical Review B. – 2000. – №61. – P. 7877.

УДК 538.91:538.97

АДСОРБЦИЯ АТОМА КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ (001) И (110) СОЕДИНЕНИЙ TiN, TaN, AlN: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

С.О. Огнев
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: soo1@tpu.ru

ADSORPTION OF SILICON ATOMS ON (001) AND (110) SURFACES OF TiN, TaN, AlN COMPOUNDS: FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS

S.O. Ognev
Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: soo1@tpu.ru

Abstract. *We present the results of ab initio study of silicon atom adsorption on the (001) and (110) surfaces of TiN, TaN, AlN compounds with NaCl structure. All possible symmetric nonequivalent positions of the silicon atom on the surfaces under study are considered, and the binding energy for the silicon atom in these positions is calculated. The most energetically favorable positions for adsorption on the (001) and (110) surfaces under consideration have been established.*

Введение. В настоящее время многие вопросы, связанные с проблемами трения и изнашивания остаются актуальными. Возрастающие требования со стороны современной промышленности к фрикционным материалам заставляют искать новые пути улучшения их функциональных свойств. На сегодняшний день одним из основных способов повышения эффективности работы и долговечности деталей и механизмов является нанесение износостойких защитных покрытий. Одним из наиболее перспективных направлений решения этой проблемы является применение нанокристаллических многокомпонентных покрытий на основе твердого раствора Ti-Al-N, обладающих высокой твердостью в сочетании с термической стабильностью и стойкостью к окислению [1]. В частности, одновременное введение тантала и кремния в нанокристаллическую композицию Ti-Al-N позволит создавать покрытия с улучшенными свойствами, характерными для систем $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ (высокая трещиностойкость, термостойкость и стойкость к окислению [2]) и системы $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ (нанокристаллическая структура и высокая твердость [3]). Изучение поведения атомов Si на поверхности $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ позволит получить информацию о начальных стадиях формирования различных фаз композита Ti-Al-Ta-Si-N. Наиболее простыми и стабильными структурными единицами композита Ti-Al-Ta-Si-N являются соединения TiN, AlN и TaN со структурой NaCl, поэтому понимание особенностей их взаимодействия с атомами кремния необходимо для более глубокого понимания свойств и структурно-фазовой стабильности рассматриваемого композита.

Экспериментальная часть. Все расчеты в данной работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта [4]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Бурке и Эрнцерхофа [5]. Работы выполнялась в пакете программ ABINIT. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн была выбрана равной 400 эВ. На каждой итерации самосогласования электронной плотности пленок (001) и (110) собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетках *k*-точек 7 x 7 x 1 и 8 x 8 x 1 соответственно. Релаксация положений атомов металла и азота проводилась в 3 атомных слоях ближайших к поверхности (100) и в 4 атомных слоях ближайших к поверхности (110). Релаксация считалась завершенной, когда значения сил, действующих на атомы, было менее 10 мэВ/Å.

Результаты. Изучение взаимодействия кремния с поверхностью (001) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl проводилось при степени покрытия адсорбатом 12,5%, а с поверхностью (110) – при степени покрытия 25%. Для гетерогенной поверхности (001) использовалась пленка, состоящая из 5 атомных слоев, для гетерогенной поверхности (110) – из 7 слоев (рисунок 1). Атом кремния размещался в одном из четырех симметричных неэквивалентных положений на изучаемых поверхностях. Энергия связи атома Si на поверхностях рассчитывалась по формуле

$$E_b = E(\text{Si}) + E(\text{MeN}) - E(\text{MeN-Si}),$$

где E(Si), E(MeN) и E(MeN-Si) – полные энергии атома кремния, чистой пленки MeN и пленки MeN с адсорбированным атомом Si соответственно, Me – металл (Al, Ti или Ta).

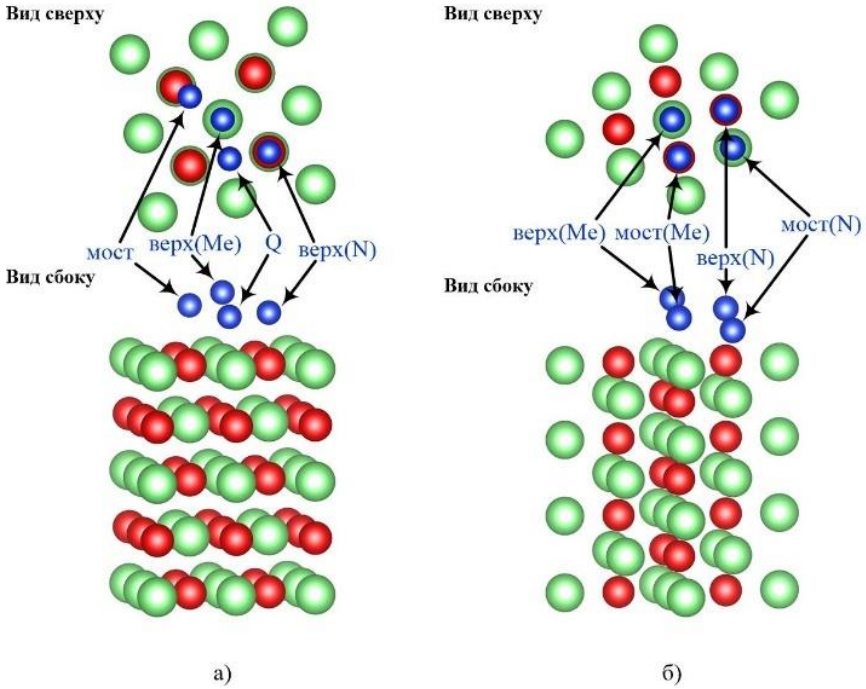


Рис. 1. Положения адсорбции атома Si на поверхностях (001) (а) и (110) (б) пленок MeN. Рассмотренные в работе положения атома кремния показаны синими шариками. Зеленые и красные шарики – атомы металла и азота соответственно

Результаты расчетов энергий связи атома кремния на поверхностях (001) и (110) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl представлены на рисунке 2. Во всех рассмотренных случаях энергия связи

кремния положительна, при этом в случае поверхности (001) позиция мост является нестабильной: в результате релаксации атом кремния уходит в ближайшее положение верх(N).

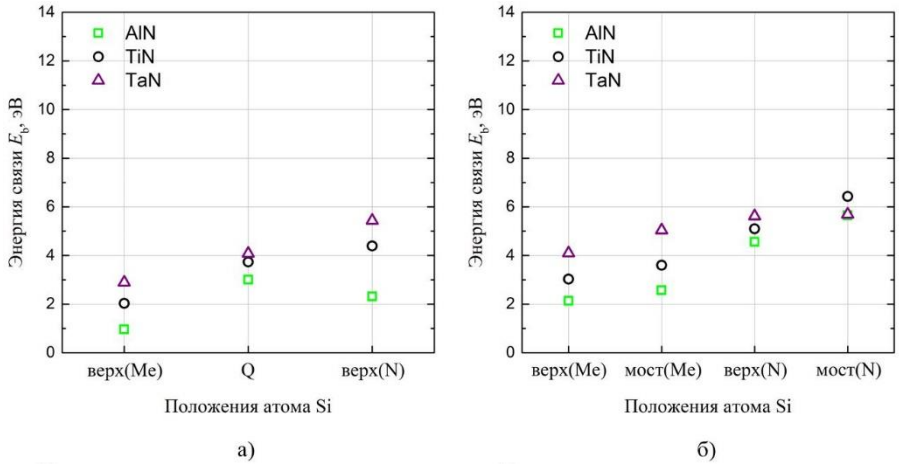


Рис. 2. Энергия связи атома Si, адсорбированного на поверхностях (001) (а) и (110) (б)

Для поверхности (001) наибольшие энергии связи соответствуют позициям верх(N) для соединений TiN и TaN и позиции Q для соединения AlN. В случаях положения верх(Me) минимум энергии обусловлен возможно отсутствием вблизи атома кремния атомов азота. На поверхности (110) всех рассмотренных соединений атому кремния энергетически более выгоднее адсорбироваться в положение мост(N). Чуть меньше энергия связи кремния наблюдается в положении верх(N). Поверхности TaN(001) и TaN(110) характеризуются наибольшими энергиями связи адсорбированного атома кремния (за исключением лишь положения мост(N) на поверхности TiN(110), в котором энергия связи атома кремния выше, чем на поверхности TaN(110)).

Заключение. В рамках работы проведена оптимизация псевдопотенциальным методом положений атома кремния на поверхностях (001) и (110) соединений TiN, AlN и TaN со структурой NaCl и рассчитаны его энергии связи. Показано, что во всех случаях энергия связи кремния положительна. На поверхностях (001) и (110) атом кремния имеет наибольшие энергии связи при адсорбции в окрестности атомов азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, исследовательский проект №. 22-19-00441.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 342. – P. 58-79.
2. Bartosik M., Rumeau C., Hahn R., Zhang Z.L., Mayrhofer P.H. Fracture toughness and structural evolution in the TiAlN system upon annealing // Sci. Rep.– 2017. – V. 7. – P. 16476.
3. Shugurov A.R., Kuzminov E.D., Kasterov A.M., Panin A.V., Dmitriev A.I. Tuning of mechanical properties of Ti1-xAlxN coatings through Ta alloying // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 382. – P. 125219.
4. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.

УДК 544.542.2

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА БАЛЛИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

М.П. Орлова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: maria-orlova-93@mail.ru

IMPACT ANALYSIS ENERGY ADDITIVES ON THE MIXED COMPOSITIONS BALLISTIC CHARACTERISTICS

M.P. Orlova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Arkhipov

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

E-mail: maria-orlova-93@mail.ru

Abstract. *The results of thermodynamic calculations are presented: the combustion temperature, the condensed phase and oxidizing agents with the introduction of various energy additives. Based on the analysis results, combustion characteristics are obtained, and the content of the main condensed products of combustion is reduced while maintaining the energy characteristics of the fuel.*

Введение. Смесевые композиции (СК) используются в качестве твердых топлив ракетных двигателей и газогенераторах. В состав СК входят горючее-связующее, кристаллический окислитель и энергетические добавки [1]. В качестве энергетической добавки используются металлические порошки Al (алюминия) $Q_{Al} = 31$ МДж/кг (Q – теплота сгорания), бора (B) $Q_{B} = 58$ МДж/кг, магния (Mg) $Q_{Mg} = 24{,}7$ МДж/кг, кремния (Si) $Q_{Si} = 32{,}4$ МДж/кг.

Одним из недостатков Al и B является образование большого количества конденсированной фазы до 35 мас. %. Конденсированная фаза (k-фаза) приводит к потерям удельного импульса ($I_{уд}$).

Цель настоящей статьи**.** На основание термодинамических расчетов оценить возможность частичной замены Al и B на Mg и Si.

Экспериментальная часть. Наряду с экспериментальными способами исследования высокотемпературных процессов с физико-химическими превращениями существует вычислительный эксперимент, с привлечением математического аппарата равновесной термодинамики, используемый в настоящем исследовании. Коэффициент избытка окислителя (α) для всех систем принимали равным 0,5.

Основные расчеты проведены при степени расширения сопла 40/1.

За базовые СК выбрали следующие системы: A_1: ПХА – 69,238 мас. %, СКДМ-80 – 15,762 мас. %, Al – 15 мас. %; B_1: ПХА – 76,496 мас. %, СКДМ-80 – 18,504 мас. %, B – 15 мас. %.

Добавки магния (Mg) и кремния (Si) вводили за счет убыли алюминия и бора.

Для термодинамического расчета использовали программный комплекс TERRA, директива – адиабатическое расширение [2].

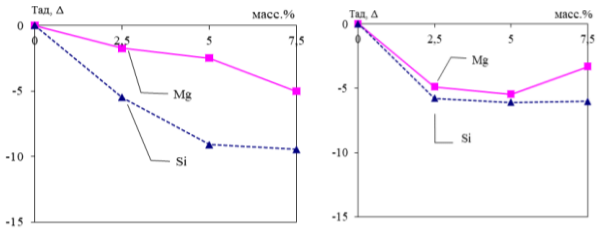
Исходные данные для расчета: энтальпия образования $\Delta H_{скдм\text{-}80}$ = - 1086,8 кДж/кг, $\Delta H_{NH_4ClO_4}$ = - 2514,27 кДж/кг, атмосферное давление p_a = 0.1 МПа, давление в камере $p_к$ = 4 МПа.

Таблица 1

Основные теплофизические и термодинамические характеристики исследуемых СК

Композиция	Компонентный состав энергетических добавок, мас. %				Суммарная доля конденсированных продуктов сгорания					Тепло-физические данные	
	Al	B	Mg	Si	B_2O_3, моль/кг	Z $_{B2O3}$	Al_2O_3, моль/кг	Z $_{Al2O3}$	Z	$T_{ад}$,K	$I_{уд}$, с
A_1	15	–	–	–	–	–	2.780	0.284	0.283	3065	268
A_2	12.5	–	2.5	–	–	–	–	–	0.276	3012	266
A_3	10	–	5	–	–	–	–	–	0.264	2989	265
A_4	7.5	–	7.5	–	–	–	–	–	0.258	2911	263
A_5	12.5	–	–	2.5	–	–	2.316	0.236	0.290	2905	265
A_6	10	–	–	5	–	–	1.853	0.189	0.296	2786	264
A_7	7.5	–	–	7.5	–	–	1.390	0.142	0.302	2775	263
B_1	–	15	–		2.726	0.190	–	–	0.229	2469	255
B_2	–	12.5	2.5	–	3.273	0.228	–	–	0.299	2348	257
B_3	–	10	5	–	3.508	0.244	–	–	0.267	2334	256
B_4	–	7.5	7.5	–	2.858	0.199	–	–	0.266	2387	255
B_5	–	12.5	–	2.5	2.650	0.184	–	–	0.322	2326	256
B_6	–	10	–	5	2.230	0.155	–	–	0.320	2318	256
B_7	–	7.5	–	7.5	1.811	0.126	–	–	0.317	2320	255

Результаты. Согласно результатам расчета, композиция A_1 имеет следующие характеристики: адиабатическая температура горения $T_{ад}$ = 3065 К, удельный импульс $I_{уд}$ = 268 с. Композиция B_1: адиабатическая температура горения $T_{ад}$ = 2469 К, удельный импульс $I_{уд}$ = 255 с. При анализе расчетных данных смесевых композиций A_2-A_7, B_2-B_7 основное внимание уделялось влиянию металлических добавок Mg и Si (в количестве 2,5; 5; 7,5 мас. %) на изменение температуры продуктов сгорания в сопловом блоке двигателя, удельного импульса, содержания конденсированных продуктов сгорания в выходном сечение сопла.

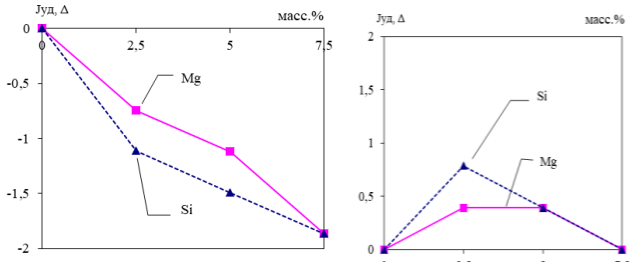


a *b*

Рис. 1. Влияние металлических добавок Mg и Si на изменение адиабатической температуры горения (a) в СК A_1-A_7,(b) в СК B_1-B_7

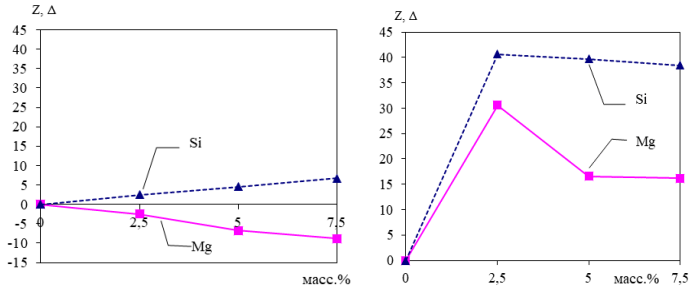
На (рис. 1 *a*, *b*) видно, что для систем СК A_1-A_7 как добавка Mg, так и добавка Si показывают монотонное уменьшение изменения значений $T_{ад}$, для СК B_1-B_7 характерно, что при введении добавки Mg свыше 5 мас. % происходит монотонное увеличение значений изменения $T_{ад}$ на 3 %.

Значение удельного импульса при введение энергетической добавки магния и кремния остается постоянным или незначительно снижается (рис. 2 *a*). На (рис. 2 *b*) заметен небольшой пик значений изменения удельного импульса для СК B_2-B_7 при введение добавки Mg в количестве 2.5 мас. %.



a *b*

Рис. 2. Влияние металлических добавок Mg и Si на изменение удельного импульса (a) в СК A_1-A_7, (b) в СК B_1-B_7



a *b*

Рис. 3. Влияние металлических добавок Mg и Si на содержание конденсированных продуктов сгорания (a) в СК A_1-A_7, (b) в СК B_1-B_7

Заметное влияние металлической добавки проявляется при содержании выше 2.5 мас. % от веса топливной композиции. Установлено, что наиболее эффективно снижает содержание конденсированных продуктов сгорания для всех СК добавка магния (рис. 3 *a*, *b*). Для СК A_2-A_7 добавка Si повышает конденсированные продукты сгорания, добавка Mg снижает на 8,8 %.

При увеличении содержания добавки магния свыше 5 мас. % происходит полное исчезновение содержания конденсированного оксида алюминия за счет возникновения в продуктах сгорания шпинели ($MgAl_2O_4$). Для суммарного содержания конденсированных продуктов сгорания характерно следующее: добавка магния более эффективна.

Заключение. По результатам исследования композиций A_1-A_7, B_1-B_7 установлено, что активность влияния металлических добавок на адиабатическую температуру, удельный импульс (эффективность) и уменьшение конденсированных продуктов сгорания в выходном сечение сопла (тепловые потери) уменьшается по ряду: Mg >Si.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетические конденсированные системы / Под ред. Б.П. Жукова. – М Янус К, 2000. – 299 с.
2. Трусов Б. Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах // Московский государственный технический университет им. Н. Б. Баумана – М. 1982. – 35с.

УДК 538.971

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА ПРИ ПЛАНЕТАРНОМ ВРАЩЕНИИ ПОДЛОЖКИ

Э.Э. Оруджов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Г.А. Блейхер
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: elvin@tpu.ru

MODELING OF MAGNETRON DEPOSITION OF CHROMIUM WITH ROTATIONAL MOTION OF THE SUBSTRATE

E.E. Orujov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.A. Bleykher
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: elvin@tpu.ru

Abstract. *The present work investigates the method of simulating magnetron sputtering processes in the case of deposition of chromium coatings. The change in the angle and the distance between the substrate and magnetron target has its impact on the deposition rate and the energy transfer from deposition flux onto the surface of the substrate. This may result in differences in chromium coatings structure. The model was created to simulate the rotational motion of the substrate inside a magnetron sputtering system. The relations between deposition rate and various geometry of the system were found. The experimental verification is to be carried out.*

Введение. Хромовые покрытия чаще всего применяются для обеспечения коррозионной стойкости и износостойкости обрабатываемых изделий, повышения их твёрдости, а также в декоративных целях [1]. При магнетронном осаждении на планетарно вращающуюся подложку происходит изменение расстояния и углов между подложкой и мишенью магнетрона, что может приводить к изменениям потоков материала и энергии, достигающих подложки, и, как следствие, влиять на функциональные и адгезионные свойства покрытий [2]. Для исследования процесса магнетронного осаждения плёнок хрома была создана математическая модель, учитывающая планетарное вращение подложки. Данная модель позволяет получать данные о скорости осаждения и количестве осажденных частиц за время протекания процесса осаждения. Для верификации данной модели планируется проведение экспериментального исследования процесса нанесения хромовых покрытий на подложки из кремния при разных углах и расстояниях между подложкой и мишенью магнетрона.

Экспериментальная часть. Расчёт процесса осаждения производился численными методами на основе второго закона Ламберта-Кнудсена. Процесс осаждения разделяется на элементарные временные участки, в каждом из которых происходит расчёт осажденных потоков, а затем перемещение и поворот подложки в соответствии с заданными скоростями. Схема взаимного расположения элементов в математической модели указана на рисунке 1.

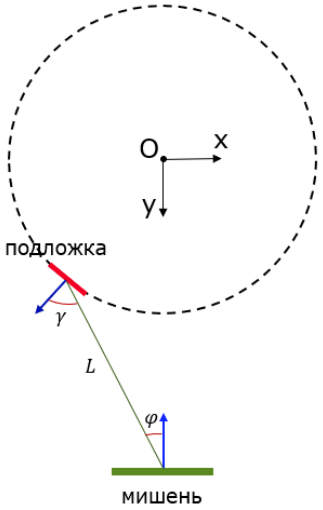


Рис. 1. Схема элементов в модели

Второй закон Ламберта-Кнудсена имеет вид [3]:

$$v_{dep_i} = \frac{v_i dS_i \cos\varphi_i \cos\gamma_i}{\pi L_i^2},$$

где v_{dep_i} – скорость осаждения на подложку с элементарной площадки мишени; v_i – общий поток распыляемых частиц с элементарной площадки мишени; dS_i – площадь элементарной площадки мишени; φ_i – угол между элементарной площадкой мишени и потоком с этой площадки к подложке; γ_i – угол между подложкой и потоком осаждаемых частиц; L_i – расстояние между участком мишени и подложкой.

Общий поток распыляемых частиц пропорционален ионному току на участке (I_{ion_i}) и рассчитывается по следующей формуле:

$$v_i = \frac{S \cdot I_{ion_i}}{e \cdot n_0},$$

где e – элементарный заряд; E – энергия частицы, эВ; n_0 – атомная плотность вещества мишени, шт./м^3.

Распределение ионного тока по поверхности мишени определяется в соответствии с распределением магнитного поля по мишени магнетрона. Моделирование магнитного поля проводилось в программной среде «Elcut 5.2» (г. Санкт-Петербург) [4].

В настоящей работе производился расчёт скоростей осаждения хромовых покрытий в течение одного полного вращения в следующей геометрии: расстояние от центра вращения до подложки – 15 см, расстояние от центра вращения до магнетрона – 25 см, скорость вращения подложки относительно центра вращения – 1 об/мин, скорость вращения подложки относительно своей оси – 9 об/мин. Соотношение указанных выше параметров выбрано исходя из характеристик реальной экспериментальной установки. В начальном положении подложка располагается напротив мишени в ближайшей к ней позиции.

Результаты. Выявлены зависимости скорости осаждения хрома от взаимного расположения мишени и подложки во времени. Экспериментальные зависимости представлены на рисунках 2 и 3. Полученные зависимости показывают уменьшение скорости осаждения примерно на порядок при увеличении расстояния между подложкой и мишенью с 10 до 60 см. Скорость осаждения также сильно зависит от углов γ и φ, сильно уменьшаясь при их приближении к 90°. Полученные зависимости требуют экспериментальной верификации используемой модели, что планируется сделать на следующем этапе работ.

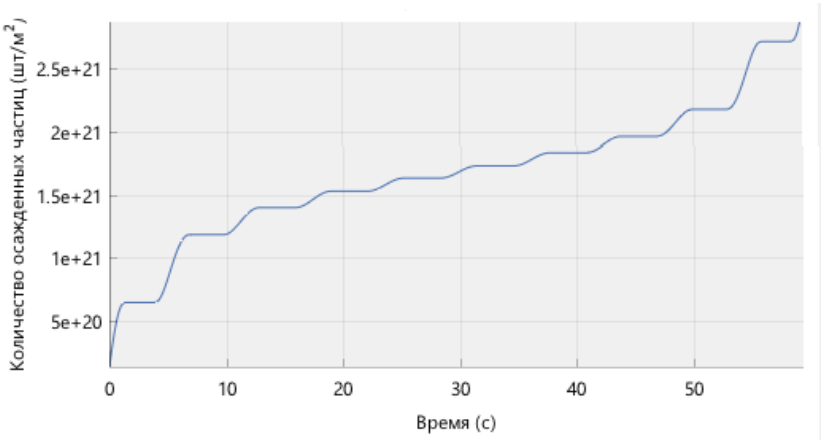


Рис. 2. Поток осажденных частиц на подложку в зависимости от времени процесса напыления

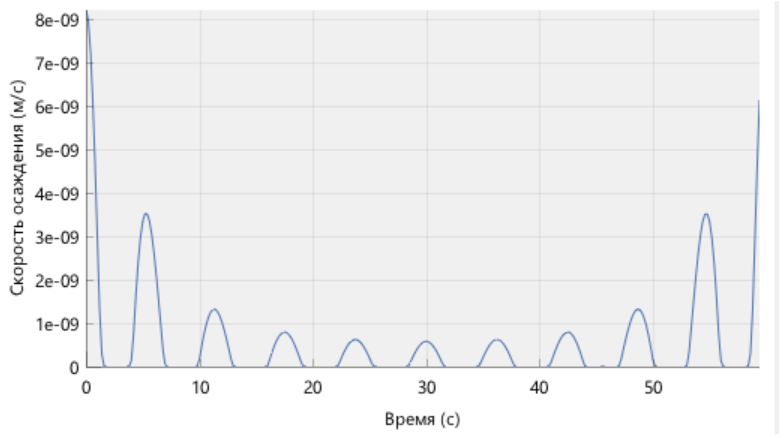


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения покрытия от времени процесса напыления

Заключение. В результате проведенных исследований была разработана математическая модель, позволяющая рассчитывать потоки осаждаемых частиц в динамической системе магнетронного распыления. Определены закономерности изменения скорости осаждения при планетарном вращении подложки в случае одиночного магнетронного распыления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grudinin V.A. et al. Magnetron deposition of chromium nitride coatings using a hot chromium target: Influence of magnetron power on the deposition rate and elemental composition // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 433. – P. 128120.
2. Metel A. et al. Products pre-treatment and beam-assisted deposition of magnetron sputtered coatings using a closed cylindrical grid inside a planetary rotation system // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 325. – P. 327-332.
3. Блейхер Г. А., Кривобоков В. П. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. – Новосибирск: Наука, 2014. – 248 с.
4. ELCUT – Программа моделирования. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://elcut.ru/. (дата обращения: 28.02.2023)

УДК 539.231

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА АЗОТА НА СВОЙСТВА CrAlN ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ С ПЛАЗМЕННЫМ АССИСТИРОВАНИЕМ

Е.С. Осипова, Д.В. Сиделёв
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eso8@tpu.ru

INFLUENCE OF NITROGEN FLOW ON PROPERTIES OF CrAlN COATINGS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING WITH PLASMA ASSISTED

E.S. Osipova, D.V. Sidelev
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. D.V. Sidelev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eso8@tpu.ru

Abstract. *The article describes influence of flow rate of reactive gas (nitrogen) on deposition rate of CrAlN coatings and its structural properties in the case of magnetron sputtering of "hot" Cr and Al targets using a radio-frequency plasma source (RF-ICP). It is shown that the increase in the flow rate of nitrogen leads to the increase in hardness of deposited coatings due to formation of the nitride phases of CrN and AlN.*

Введение. Покрытия CrAlN имеют широкое применение в качестве защитных за счёт того, что они обладают высокой микротвёрдостью, термостойкостью до 1000 °C, повышенной износостойкостью, высокой адгезией и коррозионной стойкостью. Для получения CrAlN покрытий обычно применяют реактивное магнетронное распыление, однако существуют значительные трудности, связанные с низкой скоростью осаждения сложных по составу покрытий на подложку и ввиду недостаточной стабильности процесса осаждения плёнки соединений металлов в атмосфере реактивных газов [1]. Они вызваны взаимодействием реактивного газа с атомами материала мишени, вследствие чего происходит образование плёнки химического соединения не только на поверхности подложки, но и на мишени, аноде магнетрона и стенках камеры. Это приводит к появлению электрических пробоев на поверхности мишени и снижению скорости распыления мишени [2]. Решение этих проблем состоит в поиске условий для обеспечения высокоскоростного осаждения покрытий на примере CrAlN. В настоящей работе предлагается использовать распыление горячей металлической мишени Cr и радиочастотного плазменного генератора (РПГ). Нагрев хромовой мишени ионами из плазмы до температуры ~1500 К позволит избежать образование слоя соединения (CrN) на её поверхности, потому как при такой температуре образование соединения нитрида хрома невозможно [3]. Использование РПГ позволяет активировать реактивный газ с целью его хемосорбции с материалом, конденсирующимся на подложке. В этом случае образование плёнки химического соединения на поверхностях мишеней может быть минимизировано.

Цель настоящей работы – определить влияние потока азота на скорость осаждения CrAlN покрытий и их структурные свойства при магнетронном распылении «горячей» Cr и Al мишеней с использованием РПГ.

Экспериментальная часть. Осаждение покрытий CrAlN происходило с помощью магнетронного распыления «горячей» хромовой и двух алюминиевых мишеней в смеси аргона и азота. Поток аргона был постоянным (Q_{Ar} =30 см^3/мин), а поток азота изменялся (Q_{N2} = 0, 15, 30 и 45 см^3/мин). Покрытия CrAlN осаждались на подложки из стали 12Х18Н10Т (25 × 25 × 2 мм^3). Перед осаждением покрытий производилась ионная очистка поверхности образцов в течении 20 мин при ускоряющем напряжении 2,5 кВ (среда – аргон, ток пучка – 35 мА). В процессе осаждения покрытий CrAlN использовался радиочастотный плазменный генератор (РПГ-128 [4]). Мощность РПГ составляло 1,25 кВт в течение всего процесса осаждения покрытий.

Для получения покрытий АЕ-1 (0 см^3/мин азота) и АЕ-2 (15 см^3/мин азота) одновременно на Cr и Al мишени подавалась мощность, равная 1,2 и 2 кВт, соответственно, а на образце изменялся потенциал смещения от -300 до -100 В с шагом 100 В каждую минуту. Время осаждения этих образцов составляло 1 час.

Для образцов АЕ-6 (30 см^3/мин азота) и АЕ-7 (45 см^3/мин азота) была применена следующая трёхэтапная схема осаждения. Первым этапом было необходимо создать металлический подслой из хрома. При этом на Cr мишень подавалась мощность, равная 1,2 кВт, а на образец потенциал смещения, который менялся от -300 до -50 В с шагом 50 В каждые 2,5 мин. Вторым этапом необходимо было создать переходный слой с постепенным увеличением потока N_2 с шагом 3,75 см^3/мин каждые 2,5 мин. Третьим этапом на Al мишень подавалась мощность, которая плавно менялась от 0 до 2 кВт с шагом 0,5 кВт каждые 2 мин. Затем время осаждения покрытия CrAlN составляет 1 час.

Полученные образцы были изучены методами рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD 7000S с Cu-Kα излучением (40 кВ, 30 мА) в диапазоне от 10 до 90° с шагом сканирования 0,0143°), сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-3400N) и индентированием (NHT^2 твердомер с индентором BT-59).

Результаты. При исследовании кристаллической структуры образцов методом рентгеновской дифракции (рис. 1) в образце АЕ-1 обнаружены фазы хром-алюминия ($Al_{45}Cr_7$), а также металлического хрома (Cr). Во втором образце АЕ-2 присутствуют фазы хром-алюминия (Al_3Cr_7), нитрида алюминия (AlN) и хрома (Cr). В образцах АЕ-6 и АЕ-7 были обнаружены фазы нитридов хрома (CrN) и алюминия (AlN). Также во всех образцах видны фазы материала подложки – α- и γ-Fe. Таким образом, при увеличении потока реактивного газа фазовый состав покрытий изменяется от смеси металлических фаз до смеси нитридных фаз.

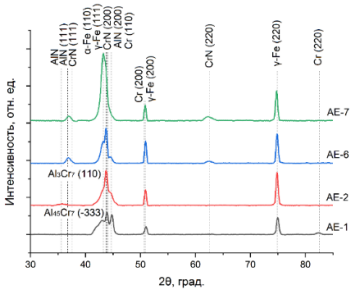


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов из стали 12Х18Н10Т с покрытиями CrAlN, полученными при различных потоках азота: АЕ-1 – 0, АЕ-2 – 15, АЕ-6 – 30 и АЕ-7 – 45 см^3/мин

Измерения твёрдости поверхности (рис. 2) образцов АЕ-1 и АЕ-2 показали, что их твёрдости соответствуют твёрдости металлических материалов (Cr – 7 ГПа, Al – 2 ГПа [5, 6]). Твёрдость образцов АЕ-6 и АЕ-7 равна 24,6 ± 3,5 и 23,5 ± 4,5 ГПа, соответственно. При увеличении потока реактивного газа

прослеживается повышение твердости покрытий CrAlN ввиду того, что фазовый состав покрытий изменяется от смеси металлических фаз к смеси нитридных фаз.

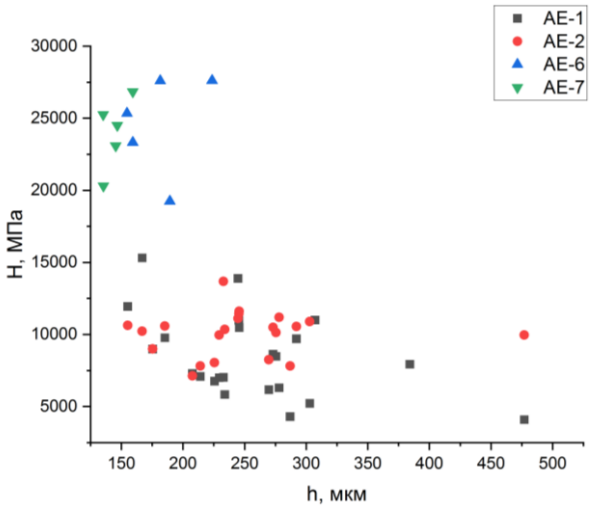


Рис. 2. Зависимость твёрдости поверхности образцов (H) от глубины проникновения индентора (h)

Заключение. В результате исследования влияния потока азота на свойства покрытий CrAlN установлено, что с увеличением потока реактивного газа фазовый состав покрытия изменяется от металлического к нитридному и, поэтому, увеличивается твёрдость образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии – Москва: Техносфера, 2010. – 528 с.
2. Минайчев В.Е. Нанесение плёнок в вакууме – Москва: Издательство Высшая школа, 1989. – 111 с.
3. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем – Москва: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
4. Пат. RU 2503079 C1. МПК H01J 37/00. МПК H05P 1/24. Генератор плазмы / Е.В. Берлин, В.Ю. Григорьев. Заявлено 24.04.2012; Опубл. 27.12.2013, Бюл. №36. – 15 с.
5. Grudinin VA., Bleykher, G.A., Sidelev D.V., Krivobokov V.P., Bestetti M., Vicenzo A., Franz S. Chromium films deposition by hot target high power pulsed magnetron sputtering: Deposition conditions and film properties. // Journal of Surface and Coatings Technology. 2019. – Vol. 375. – P 352-362.
6. Savvides N., Hoffman M. Characterisation of nanolayered aluminium/palladium thin films using nanoindentation. // Journal of Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, Issue 13 – P. 3698-3703.

УДК 620.184.3

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Cu/Al С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

А.О. Панфилов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Cu/Al COMPOSITES WITH DIFFERENT ALUMINUM ALLOY CONTENT OBTAINED BY ELECTRON BEAM ADDITIVE TECHNOLOGY

A.O. Panfilov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

Abstract. *In this research, copper-based composites with different compositions of aluminum-silicon alloy AK12 were obtained by the method of wire electron beam additive manufacturing. The macro- and microstructure of the obtained materials has been studied by optical and electron microscopy methods. Uniaxial tensile tests were made to determine the plasticity and tensile strength of the obtained composites, and microhardness was also measured over the entire height of the samples.*

Введение. Хорошо известно, что медь и сплавы на её основе активно используются во многих отраслях промышленности, как материалы, из которых изготавливают детали для узлов трения. Такая картина характерна для меди и её сплавов, т.к. эти материалы обладают достаточной прочностью и износостойкостью при воздействующих на них нагрузках при функционировании в условиях трения.

К проблемам материалов, применяющихся в узлах трения, относятся ускоренный износ, потери на трение и др. Так как прочностные и трибологические характеристики существующих на сегодня материалов оставляют желать лучшего, то решением данных проблем может стать разработка новых материалов с более совершенными характеристиками. К таким материалам, потенциально, можно отнести композиты на основе меди с различным добавлением алюминия.

В качестве методов производства новых материалов могут быть использованы методы аддитивного производства, применение которых в современном мире возрастает с каждым годом. В частности, метод электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП) [1] позволяет изготавливать материалы с одновременной подачей двух проволок, что приводит к формированию микроструктуры и свойств, достижение которых невозможно традиционными методами.

Целью данной работы являлось получение сведений о структуре и механических свойствах композитных материалов на основе меди М1 с различным объемным содержанием алюминиевого-

кремниевого сплава АК12, полученных методом электронно-лучевого аддитивного производства при одновременной двойной подаче филаментов.

Экспериментальная часть. Образцы композитов М1/ АК12 получали на лабораторной установке ЭЛАП с одновременной подачей двух филаментов. В качестве исходных материалов использовались филаменты меди М1 и алюминиевого-кремниевого сплава АК12. Микроструктуру полученных композитов исследовали методами оптической микроскопии (Altami MET 1C) и электронной микроскопии (LEO EVO 50). Микротвердость измеряли методом Виккерса на твердомере AFFRI DM-8. Для определения предела прочности и относительного удлинения были проведены испытания на одноосное растяжение на универсальной испытательной машине УТС -110М.

Результаты. На рисунке 1 приведены оптические изображения микроструктуры образцов, полученных ЭЛАП с различным содержанием алюминиевого сплава. В композите Cu/Al с содержанием 25 об. % АК12 наблюдаются разнонаправленные дендриты Cu (рис. 1а). В образцах с увеличением содержания алюминиевого сплава с 27 до 33 об. % (рис. 1 б-г) происходит образование и укрупнение интрметаллидов в теле зерен и по их границам.

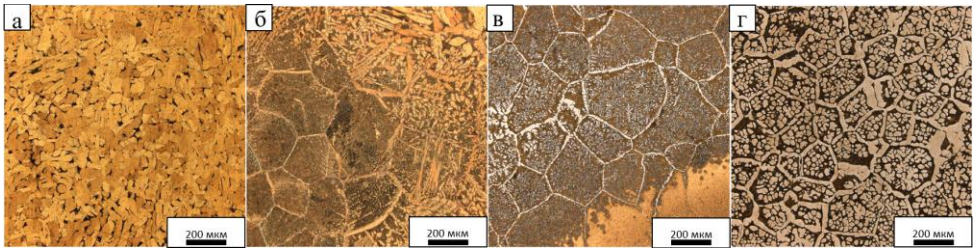


Рис. 1. Микроструктура композитов "М1/АК12", с различным содержанием алюминиевого сплава: а) 25 об. %, б) 27 об. %, в) 30 об. %, г) 33 об. %

Полученные в ходе измерения микротвердости композитов результаты (Рис. 2), позволяют проследить тенденцию увлечения микротвердости с увеличением объемного содержания АК12. Так, композит с содержанием алюминиевого сплава 25 об. % имеет среднюю величину микротвердости 1,38±0,2 ГПа, композит с 27 об. % имеет среднее значение микротвердости 3,45 ± 1 ГПа, среднее значение микротвердости композита с 30 об. % составляет 3,71 ± 0,8 ГПа, композит с содержанием 33 об. % имеет среднее значение 4,35 ± ГПа.

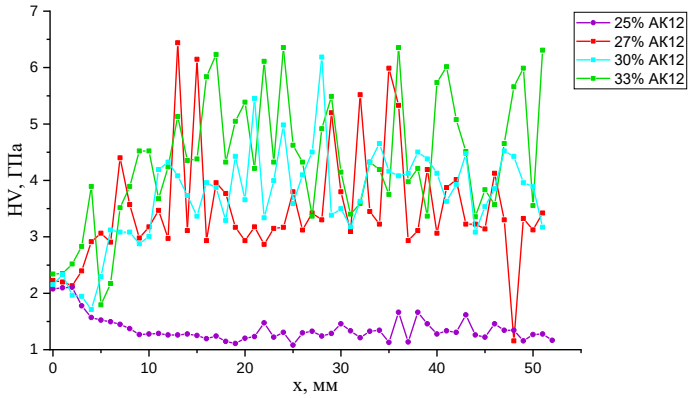


Рис. 2. Профили микротвердости образцов Cu/Al с различным содержанием АК12

Испытания композитов с различным содержанием алюминиевого сплава на статическое одноосное растяжение показали, что вне зависимости от места вырезки образцов, увеличение содержания алюминиевого сплава приводит к уменьшению относительного удлинения и росту прочности, что справедливо для образцов с содержанием алюминиевого сплава 25 %, 27 %, и 30 %. Образец с содержанием алюминиевого сплава 33% имеет наименьший предел прочности и относительное удлинение.

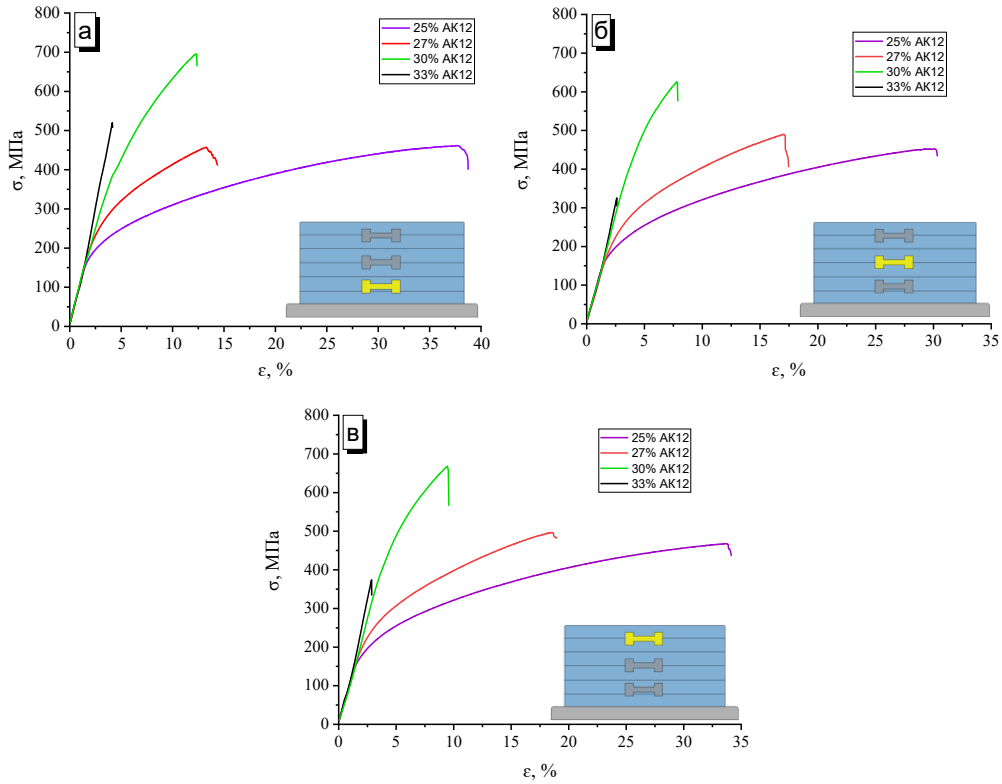


Рис. 3. Кривые напряжение-деформация, полученные при испытаниях на одноосное растяжение композитов Cu/Al, для образцов, вырезанных: а) в нижней части стенки; б) в средней части стенки; в) в верхней части стенки

Заключение. Таким образом, в работе получены композиты М1-АК12 с различным содержанием алюминиевого сплава АК12 методом ЭЛАП. Установлено, что с увеличением объемного содержания алюминиевого сплава наблюдается образование и укрупнение интерметаллидов, что приводит к росту микротвердости и охрупчиванию.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-1174.2022.4 и государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zykova A., Chumaevskii A., Panfilov A. etc. Aluminum Bronze/Udimet 500 Composites Prepared by Electron-Beam Additive Double-Wire-Feed Manufacturing // Materials. – 2022. – Vol. 15(18). – P. 6270.

УДК 621.791.14

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В ЗОНЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ОЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ И АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ РАЗЛИЧНОМ ЧИСЛЕ ПРОХОДОВ В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

А.О. Панфилов, Е.О. Княжев
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

FEATURES OF THE FORMATION OF MICROSTRUCTURE IN THE STIR ZONE OF TIN BRONZE AND ALUMINUM ALLOY WITH A DIFFERENT NUMBER OF PASSES DURING THE FRICTION STIR WELDING

A.O. Panfilov, E.O. Knyazhev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

Abstract. *An attempt has been made, using the technology of friction welding with mixing, to overlap plates of tin bronze C51900 and aluminum alloy AA2024 with different thicknesses. Using an optical and confocal microscope, the microstructure in the weld area was studied. A qualitative assessment of the weld for the presence of defects was carried out. To determine the change in mechanical characteristics, the microhardness was measured by the Vickers method on the bronze part along the entire sample.*

Введение. Различные виды и способы соединений медных и алюминиевых сплавов между собой уже давно применяются в различных отраслях промышленности. Однако, не каждый из этих методов позволяет получать качественный сварной шов. Например, аргоннодуговая сварка подразумевает плавление материалов, вследствие чего распределение меди и алюминия в сварном шве будет неоднородно в различных его частях. А при условии ограниченной растворимости в системе медь-алюминий, высокотемпературные процессы приводят к образованию хрупких интерметаллидных фаз [1].

Сварка трением с перемешиванием уже давно известна как технологически простой метод, позволяющий сваривать разные виды металлов [2, 3]. Более того, она позволяет делать сварку разнородных материалов, что делает ее перспективным методом создания Al/Cu соединений. Процесс СТП проходит при температурах ниже температуры плавления, за счет пластического течения разогретого металла.

Экспериментальная часть. Для получения неразъемных соединений использовалась лабораторная установка для сварки/обработки трением с перемешиванием (FSW/FSP). Исходными материалами выступали пластины оловянной бронзы марки БрОФ6,5-0,15 толщиной 2 мм и пластина алюминиевого сплава Д16 толщиной 12 мм. Процесс получение неразъемного соединения осуществлялся по следующей схеме (рис. 1). Пластину бронзы располагали поверх алюминиевой и, используя специальные захваты, пластины прижимали друг к другу для предотвращения их перемещения в процессе сварки трением.

Для оценки влияния количества проходов на формирование сварного шва, а также на его микроструктуру и микротвердость бронзовой части, была проведена сварка, включающая 1 и 4 прохода. Для проведения исследований вырезались образцы прямоугольной формы согласно схеме, приведенной на рисунке 1. Исследованием микроструктуры осуществлялась методом оптической микроскопии на микроскопах Altami MET 1C и конфокальном микроскопе Olympus LEXT 4100. Микротвердость измеряли на микротвердомере AFFRI.

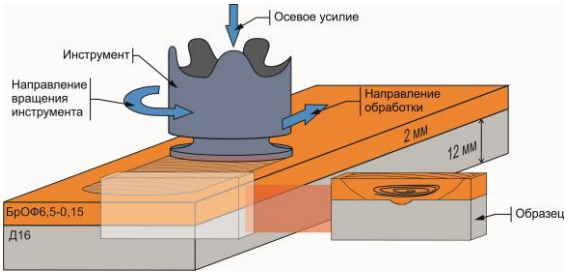


Рис. 1. Схема сварки трением с перемешиванием Брофб,5-0,15/Д16 и схема вырезки образца для проведения исследований

Результаты. На рисунке 2А приведено оптическое изображение микроструктуры сварного соединения бронзы и алюминиевого сплава, сформированной в результате одного прохода. На границе раздела между бронзовой и алюминиевой частями наблюдается растрескивание и образование непровара протяженностью на всю длину сварного соединения (рис. 2 А, рис. 2 А1, А3). Образование дефекта является следствием выбора неверного режима, при котором инструмент не смог достичь глубины, необходимой для формирование неразъемного соединения, в результате чего пластины бронзы имела “свободный ход” относительно пластины алюминия. При этом глубины внедрения инструмента было достаточно, чтобы достичь пластины алюминия. Об этом свидетельствует формирование мелкозернистой структуры (рис. 2 А2, А4) со средним размером зерна 6,32 ± 1,9 мкм. Микроструктура образца, подвергнутого четырем проходам, представлена сформированным сварным соединением (рис. 2 Б) между пластинами бронзы и алюминия. Видимых дефектов зоне сварного шва не наблюдается. Присутствуют следы эвтектики (рис. 2 Б2, Б4), образовавшиеся в процессе сварки при разогреве бронзы и алюминия, и их взаимной диффузии.

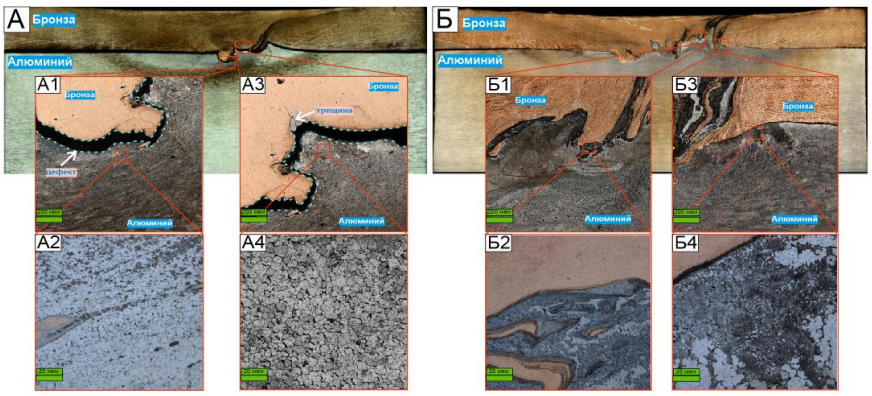


Рис. 2. Оптические изображения микроструктуры шва на границе раздела бронза-алюминий, полученного сваркой трением с перемешиванием, где: А – образец, подвергнутый одному проходу, А1-А4 изображения зон сварного шва; Б – образец, подвергнутый 4 проходам, Б1-Б4 изображения зон сварного шва

На рисунке 3 приведены профили распределения микротвердости бронзовой части для образцов с количеством проходов 1 и 4. Отметим, что в образце, подвергнутому одному проходу, наблюдается скачкообразное изменение значений микротвердости вдоль всего образца. При этом существенного отклонения результатов измерения от среднего значения (1,41 ГПа) не наблюдается, о чем также свидетельствуют результаты измерения минимального и максимального значения микротвердости (табл. 1), что указывает на формирование достаточно однородной микроструктуры. Результаты измерения микротвердости образца после 4 проходов показывают увеличение среднего значения микротвердости до 1,48 ГПа. При этом характер изменения микротвердости по сравнению с образцом, который был подвергнут одному проходу, существенно не отличается. Необходимо также отметить, что резкое повышение микротвердости в образце с 4 проходами связано с образованием интерметаллидов в объеме бронзы при взаимодействии алюминия и бронзы в процессе сварки.

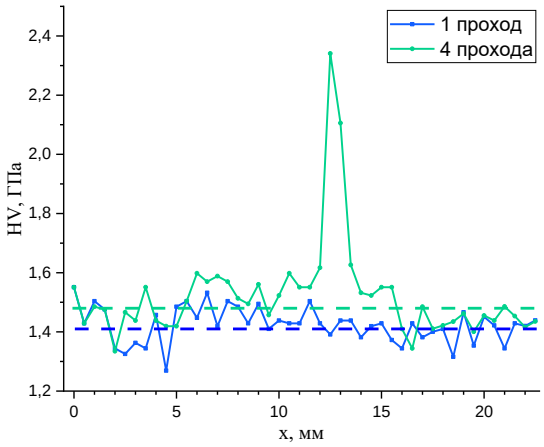


Рис. 3. Профиль распределения микротвердости бронзы

В таблице 1 представлены численные результаты измерения микротвердости бронзовой части, включающие: средние значения, а также максимальные и минимальные значения микротвердости.

Таблица 1

Значения микротвердости бронзовой части

№ прохода	HV среднее, ГПа	HV макс., ГПа	HV, мин., ГПа
1	1,41 ± 0,06	1,55	1,27
4	1,48 ± 0,17	2,34	1,31

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sommer A.K. etc. Considerations on a new brazing concept for vacuum brazing of aluminium and copper // Weld. World. Springer. – 2020. – V. 64, № 9. – P. 1589–1596.
2. Balasubramanian M. etc. Assessment of weld joint strengths on dissimilar alloys of Inconel 625 and aluminium 7068 using FSW process // Mater. Today Proc. Elsevier. 2020. – V. 33. – P. 4677–4680.
3. Sahu M., Ganguly S. Distribution of intermetallic compounds in dissimilar joint interface of AA 5083 and HSLA steel welded by FSW technique // Intermetallics. – 2022. – V. 151. – P. 107734.

УДК 538.9

СТРУКТУРА ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TiNi

С.А. Пахолкина, С.Г. Аникеев, О. Мамазакиров
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.Г. Аникеев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: pakholkina200362@gmail.com

STRUCTURE OF THE PORE SPACE OF BIOCOMPATIBLE POWDER ALLOYS BASED ON TiNi

S.A. Pakholkina, S.G. Anikeev, O. Mamazakirov
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD S.G. Anikeev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: pakholkina200362@gmail.com

Abstract. *The selected mode of obtaining a porous alloy based on TiNi by the SHS and diffusion sintering methods is characterized by different pore space conditions. The first method yielded large-porous samples with an average pore size of 171 μm, porosity of 64 %, and permeability in the longitudinal direction of 590 D. The pore space of SHS samples is characterized by a complex structure of interconnected pores due to the layer-by-layer synthesis mode, the product of which is a porous-permeable material with a high proportion of open pores. The sample obtained by diffusion sintering method retains the individuality of the initial particles of TiNi powder. A small amount of liquid phase in the sintering process leads to preservation of the original structure of the powder in the composition of inter-pore bridges. The average pore size of the material obtained by sintering was 123 μm, the porosity 55 %. The permeability in the longitudinal direction was 20 D.*

Введение. Оптимальный имплантат должен проявлять высокие эластичные свойства, иметь заданный гистерезис на деформационной диаграмме нагрузка-разгрузка, не вызывать развитие воспалительных реакций и инфекционных заболеваний [1]. То есть, быть биомеханически и биохимически совместимым.

Из всех имплантирующий материалов в медицине, выделяют металлы и их сплавы. Большинство материалов, используемых в настоящее время в медицине (титан, тантал, нержавеющая сталь), не проявляют, в отличие от биологических тканей, гистерезисных свойств [1]. Более того, биохимическая совместимость данных материалов обеспечивается тонким биоинертным слоем лишь в статических условиях. Однако в тканевых средах при динамических нагрузках происходит нарушение сплошности поверхностного слоя, что приводит к началу коррозионных процессов и отрицательно сказывается на свойствах таких материалов. С учетом данных требований, наиболее предпочтительным материалом для имплантации является никелид титана (TiNi). Сплавы на основе TiNi обладают эффектом памяти формы, сверхэластичности и высокой коррозионной стойкостью, но пористый никелид титана обладает важным свойством – проницаемостью, что позволяет импланту стать более биосовместимым [1, 2]. Создание пористых материалов на основе TiNi с оптимальными характеристиками возможно при использовании методов порошковой металлургии – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и спекания.

В основе получения пористого материала на основе TiNi методом СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия Ti и Ni [1]. Различают два вида процесса СВС, которые протекают в режиме послойного горения и в режиме теплового взрыва. В первом при возбуждении экзотермической реакции в некотором локальном объеме вещества выделяется тепло, которое путем теплопроводности нагревает соседние слои вещества и вызывает в них химическую реакцию, что обеспечивает перемещение зоны реакции в пространстве. Волна горения в данном случае состоит из нескольких зон: прогрева, реакции, дореагирования и структурирования [2]. В случае, когда температура нагрева шихты близка или ниже температуры появления эвтектики, жидкая фаза появляется во всем объеме шихты одновременно. При этом реакция синтеза развивается по типу теплового взрыва.

Альтернативным методом получения пористого материала на основе никелида титана является спекание. Спеканием порошковой формовки называют нагрев и выдержку ее при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств [3]. В процессе данного метода происходит уменьшение свободной поверхностной энергии за счет уменьшения плотности дефектов. Различают две методики спекания: диффузионное (спекание порошка TiNi) и реакционное (спекание порошков Ti и Ni). Для создания биосовместимых материалов на основе никелида титана пользуются диффузионным спеканием, а реакционное спекание используют для исследовательских целей.

При диффузионном спекании на начальной стадии происходит взаимное припекание порошинок TiNi, которое сопровождается увеличением контакта между ними. Отдельные порошинки сохраняют структурную индивидуальность. На средней стадии замкнутые поры в спекаемой системе еще не сформировались, а пустоты между порошинками уже исчезли и границы между элементами структуры расположены случайно. На последней стадии при дальнейшем повышении температуры в спекаемом теле отсутствует открытая пористость и оно приближается к монолитной структуре. На этой стадии происходит уплотнение тела, которое является следствием уменьшения числа и объема пор [3].

Существует два типа спекания: жидкофазное и твердофазное. При температуре, совпадающей с температурой плавления легкоплавкой эвтектики Ti_2Ni, происходит жидкофазное спекание. Твердофазное спекание происходит в отсутствие жидкой фазы [3].

Каждым из способов получают материал, обладающий конкретными свойствами (пористость, средний размер пор, распределение пор и межпоровых перемычек по размерам, взаимосвязанность порового пространства). Методом СВС получают крупногабаритные пористые образцы, которые используются в травматологии, вертебрологии, онкологии, а методом спекания – мелкогабаритные для челюстно-лицевой хирургии и стоматологии. Структурные параметры пористого материала зависят от метода получения. Таким образом, целью данной работы является изучение влияния параметров СВС и спекания на структуру порового пространства.

Экспериментальная часть. Методом СВС получен экспериментальный материал из порошка титана марки ПТОМ и порошка никеля марки ПНК-ОТ4. Порошки просушивали в лабораторном вакуумном шкафу при температуре 60–70 °С в течение 4–8 часов, а затем смешивали в V-образном смесителе. Порошковую шихту засыпали в кварцевые трубки диаметром 50 мм и уплотняли в течение 30 мин до пористости 45–50 %. Далее кварцевую трубку с шихтой устанавливали в реактор и подвергали нагреву в трубчатой электрической печи типа СУОЛ в атмосфере инертного газа аргона.

Высокотемпературный синтез инициировали при температуре начала синтеза 300 ℃. Время охлаждения реактора составляет 1 ч, после чего из кварцевой трубки извлекали пористый сплав TiNi. Из полученных цилиндрических заготовок вырезали образцы на электроискровом станке.

Методом диффузионного спекания получен экспериментальный материал из порошка никелида титана из порошка марки ПВ–Н55Т45 при температуре спекания 1250 ℃. Однократное спекание проводили в электровакуумной печи СНВЭ-1.31/16-И4 в течение 40 минут. Спекание проводили при давлении 10^{-4} Па. Начальная пористость насыпки составляла 55-60 %. Порошок засыпали в кварцевые капсулы, которые имели внутренний диаметр 13-14 мм и длину 65-80 мм.

С целью изучения макро- и микроструктуры образцов пористого сплава TiNi готовили металлографические шлифы по стандартной методике [4]. Структуру металлической матрицы полученных образцов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов Axiovert–40 MAT и Quanta 200 3D, соответственно. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного микроанализатора EDAX ECON IV.

Результаты. Выбранный режим получения пористого сплава на основе никелида титана методами СВС и диффузионного спекания характеризируется различным состоянием порового пространства. Первым методом получены крупнопористые образцы со средним размером пор 171 мкм, пористостью 64 %, проницаемостью в продольном направлении 590 Д. Поровое пространство СВС-образца характеризуется сложной структурой взаимосвязанных пор, что обусловлено послойным режимом синтеза, продуктом, которого является материал пористо-проницаемый материал с высокой долей открытых пор.

Методом диффузионного спекания получен образец, сохраняющий индивидуальность исходных частиц порошка TiNi. Малое количество жидкой фазы в процессе спекания приводит к сохранению исходной структуры порошка в составе межпоровых перемычках. Средний размер пор полученного материала методом спекания составил 123 мкм, пористость 55%. Проницаемость в продольном направлении составила 20 Д.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10045.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер, В.Э., Ходоренко Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во «МИЦ», 2011. – Т. 1. – 534 с.
2. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 214с.
3. Гегузин, Я. Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
4. Хаазен П. Физическое металловедение. – М.: Металлургия, 1987. – 640 с.

УДК 532.529.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЖИДКОСТИ ЭЖЕКЦИОННОЙ ФОРСУНКОЙ

К.Г. Перфильева, Н.Н. Золоторёв

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: k.g.perfiljeva@yandex.ru

EXPERIMENTAL STUDY OF THE SURFACE TENSION EFFECT ON REGULARITIES OF LIQUID DISPERSION BY EJECTIVE SPRAYER

K.G. Perfilieva, N.N. Zolotorev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Arkhipov

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

E-mail: k.g.perfiljeva@yandex.ru

Abstract. *The method and results of an experimental study the surface tension coefficient effect on regularities of liquid dispersion by ejective sprayer are presented. For change of the surface tension coefficient of liquid, anionic (sodium lauryl sulfate) and cationic (sintanol ALM-10) surfactants were used. For research, ejective sprayer with a gas passage in the form of a convergent nozzle.*

Введение. В настоящее время большое количество технологических процессов включает процесс диспергирования жидкостей, в частности, распыливание топлив в двигателях, системы пожаротушения, порошковая металлургия, химическая технология и др. Процесс генерации жидко-капельного аэрозоля существенно зависит от способа распыливания и физических свойств жидкости.

Существует множество способов распыливания жидкости, которые можно квалифицировать по методам подвода энергии, расходуемой непосредственно на диспергирование [1]. Наиболее широкое распространение получило пневматическое распыливание, обеспечивающее взаимодействие жидкости с высокоскоростным потоком газа в эжекционных форсунках.

Для повышения эффективности диспергирования жидкости форсунками, в частности, уменьшения размера капель в аэрозольном облаке необходимо учитывать влияние основных физических свойств распыливаемой жидкости. Одним из основных параметров, влияющих на размер капель в аэрозольном облаке при распыливании, является коэффициент поверхностного натяжения, который можно регулировать за счет введения в жидкость поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния концентрации анионных (лаурилсульфат натрия) и катионных (синтанол АЛМ-10) ПАВ на дисперсный состав капель в факеле распыла эжекционной форсунки.

Экспериментальная часть. Исследование дисперсного состава капель в факеле распыла эжекционной форсунки проводилось на пневмогидравлическом стенде [2], который состоит из форсунки,

лазерно-диагностического комплекса, систем подачи жидкости и газа. В качестве зондирующего устройства использовали лазерный модуль KLM-D532-5-5 с длиной волны $\lambda = 0{,}532 \pm 0{,}01$ мкм и мощностью 5 мВт. В ходе эксперимента применялась эжекционная форсунка с газовым трактом в форме конфузора.

Измерение дисперсного состава капель в факеле распыла форсунки проводилось методом малоугловой индикатрисы рассеяния. Угол рассеяния определялся из соотношения $\theta = \text{arctg}\, l_1/l_2$ (где l_1 – расстояние на линейке, l_2 – расстояние от центра измерительного объема до линейки). Интенсивность излучения, рассеянного полидисперсной системой частиц, определяется из уравнения [3]:

$$I(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^3 \frac{I_0}{\theta^2} \int_0^\infty f(\alpha)\alpha^2 J_1^2(\alpha \cdot \theta) d\alpha\,, \qquad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего на частицу излучения; θ – угол рассеяния; $f(\alpha)$ – дифференциальная функция счетного распределения частиц по размерам; $\alpha = \pi D/\lambda$ – параметр дифракции (безразмерный диаметр частиц); D – диаметр частиц; $J_1(\alpha \cdot \theta)$ – функция Бесселя первого рода первого порядка.

Решение интегрального уравнения (1) для функции $f(\alpha)$ имеет вид [3]:

$$f(\alpha) = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^3 \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\infty \beta(\theta) H(\alpha \cdot \theta) d\alpha\,.$$

Восстановление $f(\alpha)$ по измеренным значениям $I(\theta)$ проводилось численно с помощью технологии прямого поиска [4]. Дифференциальная функция счетного распределения частиц по размерам $f(\alpha)$ полученная из решения обратной задачи приводилась к $f(D)$, в качестве аппроксимирующей функции использовалось гамма-распределение:

$$f(D) = aD^{\alpha} \exp(-bD)\,,$$

где a, α, b – параметры распределения.

Связь среднемассового диаметра капель с параметрами гамма-распределения определяется в виде:

$$D_{43} = \frac{4+\alpha}{b}\,.$$

Результаты. В ходе эксперимента применялась «чистая» дистиллированная вода и с добавкой анионных (лаурилсульфат натрия) и катионных (синтанол АЛМ-10) ПАВ. Коэффициент поверхностного натяжения при добавлении лаурилсульфата натрия в дистиллированную воду изменялся и варьировался в диапазоне $\sigma = (33{,}5 \div 71{,}25)$ мН/м, а при добавлении синтанола АЛМ-10 в диапазоне $\sigma = (33{,}27 \div 71{,}25)$ мН/м.

На рис. 1 представлены зависимости безразмерного среднемассового диаметра капель $\bar{D}_{43} = D_{43}(\mu)/D_{43d.w.}$ (где $D_{43}(\mu)$ – среднемассовый диаметр капель при распыливании дистиллированной воды с добавкой ПАВ; где $D_{43d.w.}$ – среднемассовый диаметр капель при распыливании «чистой» дистиллированной воды) от коэффициента поверхностного натяжения жидкости σ. Введение ПАВ в дистиллированную воду позволяет уменьшить σ, что приводит к снижению среднемассового диаметра капель при диспергировании жидкости форсунками. При введении лаурилсульфата натрия в дистиллированную воду снижение составляет 11 %, а при введении синтанола АЛМ-10 – 18,7 %.

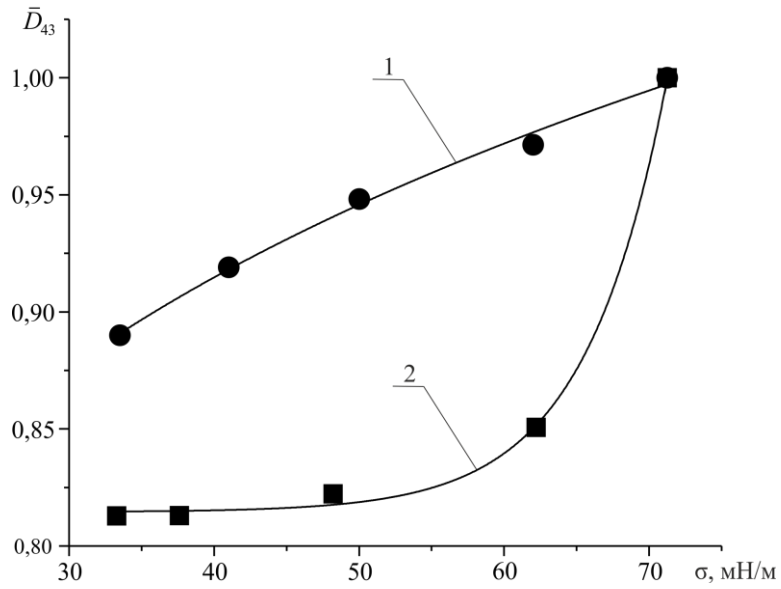


Рис. 1. Зависимости безразмерного среднемассового диаметра капель $\bar{D}_{43}$ от коэффициента поверхностного натяжения жидкости σ: 1 – дистиллированная вода с добавлением лаурилсульфата натрия*; 2 − дистиллированная вода с добавлением синтанола АЛМ-10*

Заключение. В результате проведенных исследований получены новые экспериментальные данные по влиянию типа и концентрации поверхностно-активных веществ на дисперсный состав капель в факеле распыла эжекционной форсунки. Показано, что при введении ПАВ в дистиллированную воду происходит снижение коэффициента поверхностного натяжения, что приводит к значительному уменьшению среднемассового диаметра капель при диспергировании жидкости форсунками. При введении лаурилсульфата натрия в дистиллированную воду снижение составляет ~ 11 %, а при введении синтанола АЛМ-10 ~ 18,7 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00092, https://rscf.ru/project/22-79-00092/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
2. Пат. 2612199 РФ. МПК G01N 21/47. Устройство для измерения малоугловой индикатрисы рассеяния / В.А. Архипов, В.Ф. Трофимов, И.К. Жарова, С.Е. Орлов, А.С. Усанина, А.Л. Астахов. Заявлено 01.12.2015. Опубл. 03.03.2017. Бюл. № 7. – 10 с.
3. Шифрин К.С., Колмаков И.Б. Вычисления спектра размеров частиц по текущим и интегральным значениям индикатрисы в области малых углов // Физика атмосферы и океана. – 1967. – Т. 3, № 12. – С. 1271-1279.
4. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Боровской И.Г., Шелупанов А.А. Технология прямого поиска при решении задач прикладной математики // Вычислительные технологии. – 1995. – Т. 4, № 10. – С. 19-25.

УДК:621.039.546

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ TiC ДЛЯ СТЕРЖНЕЙ УПРАВЛЕНИЯ НЕЙТРОНАМИ ИЗ HfH_x

А.В. Пирожков

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: alpir11260@gmail.com

IN SITU XRD STUDY OF TiC COATING FOR HfH_x NEUTRON CONTROL RODS

A.V. Pirozhkov

Scientific supervisor: Assoc. Prof., PhD. D.V. Sidelev

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

Email: alpir11260@gmail.com

Abstract. *An in situ study of the influence of the TiC coating on the process of high-temperature oxidation of HfH_2 samples was carried out. The samples were heated to a temperature of 900°C. Mass spectrometry data were also obtained. As a result of heating, the coating was destroyed, which led to the oxidation of the HfH_2 substrate.*

Введение. На данный момент в качестве материала стержней нейтронного контроля используется материал B_4C. Несмотря на то, что материал имеет высокое сечение поглощения тепловых нейтронов, он также имеет ряд недостатков, таких как: высокая стоимость и короткий срок службы. В качестве одной из возможных альтернатив данного материала научными группами рассматривается материал гидрида гафния . Гафний и его изотопы имеют большие сечения тепловых нейтронов, а водород присутствующий в данных соединениях способен замедлять быстрые нейтроны до тепловых [1]. Кроме того, при реакциях между нейтронами и изотопами Hf не происходит образования гелия, поэтому регулирующие стержни из Hf и его соединений могут иметь длительный срок службы. Гафний уже применяется для регулирующих и/или аварийных стержнях в атомных отраслях России, США и Японии, поэтому проводятся исследования по расширению функционала гафния в данных отраслях.

Однако при 550 ºС возможен распад гидрида гафния и последующая десорбция высвободившегося водорода с постепенным снижением доли гидрида в объёме поглощающего элемента. Это может привести к снижению поглощающей способности стержня. Для предотвращения данного эффекта предлагается использовать защитные покрытия. Среди большего числа покрытий перспективным может быть карбид титана (TiC).

Цель настоящей работы является изучение возможности использования TiC в качестве защитного покрытия для поглощающих элементов на основе гидрида гафния (HfH_x).

Экспериментальная часть. В качестве исследуемого материала использовались цилиндры из гидрида гафния (диаметром 10 мм). Для осаждения TiC покрытий использовалась вакуумная ионно-плазменная установка, оснащённая ионным источником и комплектом магнетронных распылительных систем с двумя катодами из титана (99,95%) и углерода (МПГ-6) [2]. Рентгенофазовые исследования in situ проводились с использованием синхротронного излучения на станции «Прецизионная дифрактометрия II»

Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН (Новосибирск, Россия). Образцы исследовали диапазоне·2θ 30-65° и нагревались со скоростью 20 °C/мин до двух максимальных температур (Tmax=700 и 900 °C), а затем выдерживались при максимальной температуре в течении определялся исследовался методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S с использованием CuKα излучения при 40 кВ и 30 мА.

Результаты. На рисунке 1 представлен in situ исследования таблетки из гидрида гафния с покрытием испытаний (900°C) наблюдается фаза TiO_2, что соответствует окислению покрытия.

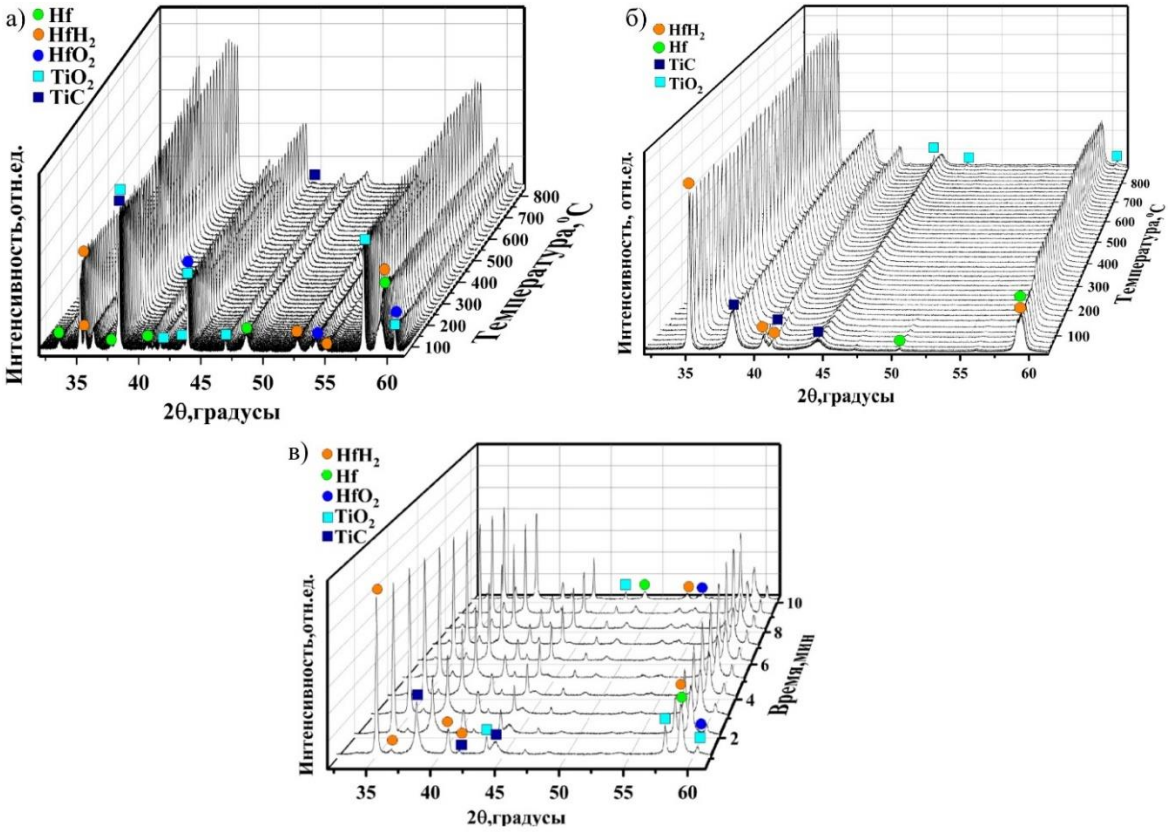


Рис. 1. In situ исследования образца HfH_2 с покрытием TiC. (а) – нагрев, (б) – охлаждение, (в) - выдержка

Дифрактограммы образца, полученные при изотермической выдержке (900°C) (рис. 1(в)) и показывают, что через 5 мин от начала высокотемпературного окисления происходит образование фазы

Полученные данные масс-спектрометрии, представленные на рис. 2, показывают, что резкий скачок водорода может свидетельствовать о процессе разрушения покрытия TiC, нанесенного на образец. Наиболее вероятно, что выход водорода из образца с покрытием произошёл при его растрескивании, когда целостность защитного покрытия была нарушена. Это привело к увеличению интенсивности процесса окисления гафния, что привело к образованию фазы HfO_2. После разрушения покрытия существенных изменений в составе образца не наблюдалось.

После эксперимента было обнаружено, что структурная целостность образца с TiC покрытием была нарушена, наблюдались обширные трещины по всей поверхности образца.

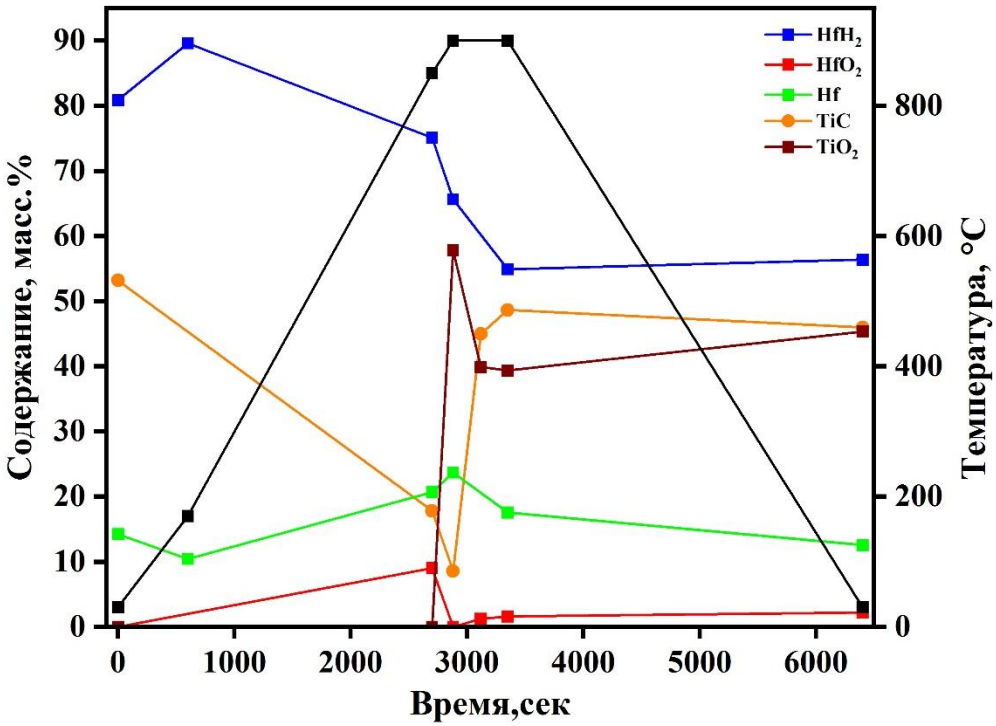


Рис. 2. График изменения фазового состава образцов

Заключение. В результате выполненного исследования установлено, что покрытия TiC не выдерживают длительного высокотемпературного окисления и разрушаются. Разрушение происходит как при 700°C, так и при 900°C. Это приводит к резкому окислению HfH_2, снижению его механических свойств и разрушению образца. Одной из возможных причин разрушения покрытия может быть различие коэффициентов термического расширения для разных фаз HfH_2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konashi K., Iwasaki T., Terai T., Yamawaki M., Kurosaki K., Itoh K. Study on Application of Hafnium Hydride Control Rods to Fast Reactors // Proc. 2006 Int. Congress on Advances in Nuclear Power Plants, Embedded Top. – 2006. – P. 2213-2217.
2. Sidelev D.V., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Krivobokov V.P. Nickel-chromium (Ni–Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 369. – P. 69-78.

УДК 621.3.038.613

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИСПАРИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПУЧКОВ ИОНОВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Д.С. Подойников

Научный руководитель: к.т.н. С.Л. Богомолов

Объединенный институт ядерных исследований,

Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980

E-mail: podoinikov@jinr.ru

DEVELOPMENT OF A HIGH-TEMPERATURE OVEN FOR PRODUCTION OF ION BEAMS OF SOLID SUBSTANCES

D.S. Podoinikov

Scientific Supervisor: PhD. S.L. Bogomolov

Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980

E-mail: podoinikov@jinr.ru

Abstract. *The research work is devoted to developing of a high temperature oven that can operate at temperatures up to 1500 °C and provide evaporation of solids into ECR ion sources. Different constructive solutions were considered and appropriate conditions for satisfaction of the specified requirements were determined.*

Введение. Основными методами инжекции атомов твердых веществ в плазму ионного источника являются ионное распыление для тугоплавких металлов [1], введение образца твердого вещества в плазму с последующим нагревом быстрыми электронами («insertion technique») [2], использование летучих металлоорганических соединений (MIVOC-метод) [3]. Для материалов с относительно низкой температурой испарения (до ~ 1000 °C) используется метод испарения из тигля с помощью резистивного нагревателя [4]. Целью данной работы является разработка высокотемпературного испарителя, способного обеспечивать температуру более 1500 °C для испарения тугоплавких металлов таких как титан, хром, никель, ванадий и другие.

Экспериментальная часть. В процессе разработки было предложено 2 конструктивных решения, различающихся геометрической структурой нагревательного элемента испарителя. В первом случае был использован трубчатый нагреватель из рениевой фольги толщиной 50 мкм (рис. 1), во втором – спираль из вольфрам-рениевой проволоки диаметром 0,15 мм (рис. 2).

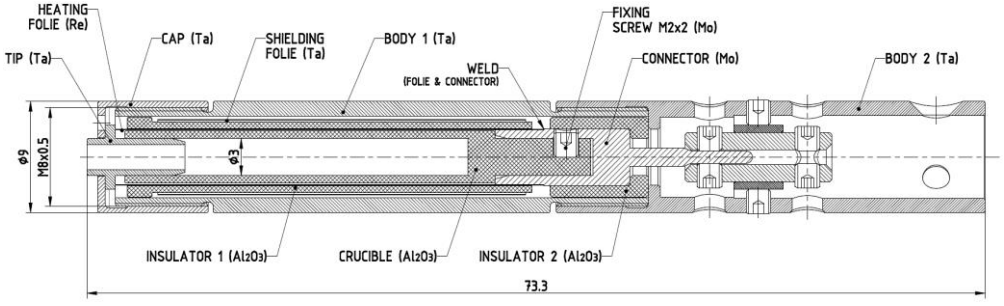


Рис.1. Конструкция испарителя с нагревательной фольгой

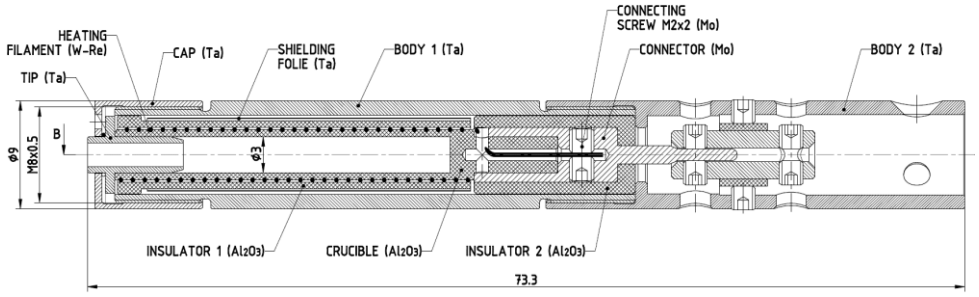


Рис.2. Конструкция испарителя с нагревательной спиралью

Использование трубчатого нагревательного элемента позволяет существенно упростить конструкцию керамических элементов испарителя. Ограничительным условием конструкции является максимально возможный диаметр испарителя ≤ 10 мм, что связано с конструктивными особенностями ионного источника.

Для моделирования распределения значений температуры использовалась программа конечно-элементного моделирования COMSOL Multiphysics. 3D-модели испарителей построены на основании реальных размеров. Для удобства моделирования модели приведены к двумерному виду (рис. 3).

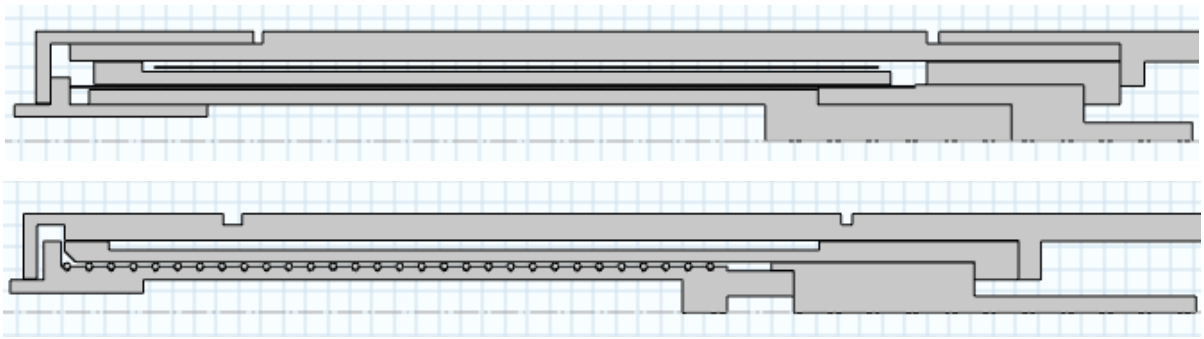


Рис.3. 2D-модели испарителя: сверху – с нагревательной фольгой, снизу – с нагревательной нитью

Тепловые условия модели включают в себя тепловое излучение с поверхности испарителя и теплообмен с конструктивными элементами и вводами напряжения. Ввод электрического напряжения осуществляется в центральной части нагревателя, заземление – в верхней части нагревателя.

Результаты. В процессе моделирования были изучены зависимости температуры элементов испарителя от электрической мощности нагревателя. В качестве показательных характеристик были выбраны максимальная температура на поверхности нагревателя, максимальная температура на внутренней поверхности тигля и температура на внешней поверхности испарителя. Зависимости значений этих температур от мощности нагревателя представлены на рис. 4.

Для испарителя с трубчатым нагревателем фольги при мощности порядка 85 Вт температура тигля достигает ~ 2000 ºС, при этом температура нагревателя составляет ~ 2200 ºС. Для испарителя с нагревателем в виде спирали при мощности 50 Вт температура тигля достигает ~ 1700 ºС при температуре нагревателя ~ 2000 ºС.

В данных моделях нагревательный элемент находится в контакте с керамическими узлами испарителя. Предельная температура, при которой начинают происходить поверхностные химические

реакции между материалом нагревательного элемента (вольфрам/рений) и керамическими узлами (Al_2O_3), составляет примерно 1700 °C [5]. Таким образом, для обеспечения надежной работы испарителя температуру тигля необходимо ограничить до величины 1450–1500 °C, чтобы температура нагревателя не превышала предельной величины.

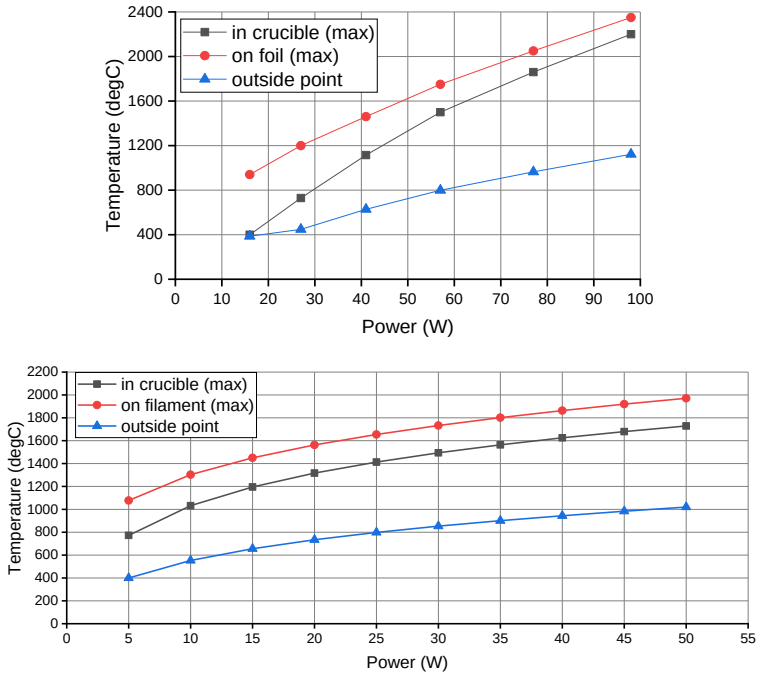


Рис. 4. Температурные зависимости при разной мощности нагревателя: сверху – испаритель с нагревательной фольгой, снизу – испаритель с нагревательной спиралью

Заключение. Проведено моделирование высокотемпературного испарителя с двумя типами нагревателей. На основе проведенных расчетов будет создан прототип испарителя, и проведены его термические испытаний с целью отработки конструкции и обеспечения эксплуатационной надежности. Также планируется провести моделирование испарителя, в конструкции которого будет минимизирован контакт нагревателя с керамическими элементами, что позволит увеличить температуру тигля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harkewicz R. et al. Ion plasma sputtering as a method of introducing solid material into an electron cyclotron resonance ion source // Rev. Sci. Instrum. – 1995. – Vol. 66. – P. 2883-2887.
2. Geller R. et al. Metal ion production in ECRIS // Rev. Sci. Instrum. – 1992. Vol. 63. – P. 2795-2800.
3. Koivisto H. et al. Metal ions from the volatile compounds method for the production of metal ion beams // Rev. Sci. Instrum. – 1998. – Vol. 69. P. 785-787.
4. Bogomolov S.L. et al. Production of High-Intensity Ion Beams from the DECRIS-PM-14 ECR Ion Source // Hysics of Particles and Nuclei Letters. – 2018. – Vol. 15, №. 7. – P. 878–881.
5. Ross K.J., Sonntag B. High temperature metal atom beam sources // Rev. Sci. Instr.1995. – Vol. 66. – P. 4409-4433,

УДК 535.376

ЛЮМИНОФОРНЫЙ ЭКРАН ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА МИКРОТРОНЕ ТПУ: ПРОЕКТИРОВАНИЕ

Д.А. Поломошнова
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E–mail: dap63@tpu.ru

PHOSPHOR SCREEN FOR ELECTRON BEAM DIAGNOSTICS ON THE TPU MICROTRON: DESIGN

D.A. Polomoshnova
Scientific Supervisor: PhD. D.A. Shkitov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E–mail: dap63@tpu.ru

Abstract. *The development of a phosphor screen for diagnosing the electron beam of the TPU microtron has begun. At the moment, the manufacturing method has been chosen and calculations have been carried out to find the required mass of the phosphor screen components.*

Введение. Люминофоры – это вещества, получаемые с целью практического применения их люминесценции. В настоящее время их применение в человеческой деятельности весьма разнообразно [1]. В том числе их применяют для диагностики размеров пучков заряженных частиц [2] (в этом случае их называют катодолюминофоры). Катодолюминофоры предназначены для преобразования энергии электронов высокой плотности в видимый свет. Преимущества данных люминофоров заключается в высокой яркости их свечения и их радиационной и термической стойкости в условиях повышенных плотностей тока возбуждающего электронного пучка. Катодолюминофоры представляют собой порошковые материалы, состоящие из активированных соединений на основе сульфида цинка, силикатов щелочноземельных металлов и цинка, бората индия, оксида и алюмограната. В качестве примера, приведём установку СКИФ [3]. На линейном ускорителе предполагается использование 8 люминофорных станций [4-7] для диагностики поперечного размера электронного пучка с люминофором марки P43 или его аналога, нанесенного методом электрофореза. Сейчас на микротроне ТПУ [8] тоже используются люминофорные экраны (ЛЭ). В наличии есть экран формата А4, с толщиной покрытия и самого основания из плотной бумаги около 0.5 мм (он используется на выведенном на воздух пучке электронов), однако состав и происхождение, как и свойства, его не известны (см. рис. 1). Сам экран уже значительно изношен.

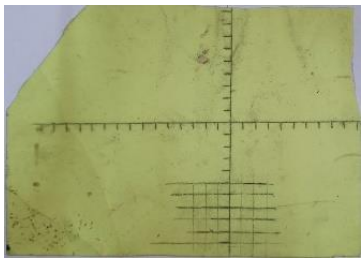


Рис. 1. Фотография люминофорного экрана формата А4 с разлиновкой

Есть самодельный экран, который расположен в тракте ускорителя, он состоит из порошка ZnS, купленного в Китае, и нанесённого на подложку с помощью клея ПВА. Однако со временем он осыпается. К тому же периодически требуется применение ЛЭ в проводимых сотрудниками ТПУ экспериментах на установках других организаций. Было принято решение сделать ЛЭ самостоятельно. Целью данной работы является разработка люминофорного экрана для диагностики электронного пучка на микротроне ТПУ и других установках.

Экспериментальная часть. Перед непосредственным изготовлением экранов нужно спланировать необходимое их количество, оценить требуемые характеристики ЛЭ, изучить существующие технологии изготовления, которые можно повторить в доступных нам условиях, проанализировать доступные готовые к применению ЛЭ и\или компоненты для изготовления, рассчитать требуемые количество материалов и приобрести их. Так как рабочим телом датчика является кристаллический или порошковый люминофор, то важной задачей при проектировании люминофорного датчика является выбор свойств используемого люминофора. К основным параметрам люминофорных материалов, используемых для диагностики пучка, в ускорителях относятся: световой выход, спектральный состав излучения и длительность сцинтилляций. Обозначение некоторых распространенных люминофоров по системе JEDEC [9]: P1 (Zn_2SiO_4:Mn), P53 ($Y_3Al_5O_{12}$:Tb), P55 (ZnS:Ag), P56 (Y203:Eu), P43 (Gd_2O_2S:Tb). В нашей работе на первоначальном этапе было принято решение выбрать стандартный люминофор типа P55 (ZnS:Ag), так как он обладает хорошими характеристиками [10] и имеет доступную цену. Для изготовления люминофорных экранов на основе порошкового люминофора ZnS:Ag оптимально воспользоваться технологией осаждения взвеси порошка в водном растворе силикатного клея (Na2O(SiO2)n (жидкое стекло) в соотношении 1:1 по объёму. Данная технология выбрана на основе работы по развитию методов диагностики в циклических ускорителях заряженных частиц [11]. Подложкой будут служить плотные листы бумаги (или картон) толщиной от 0.5 до 1 мм, толщина осажденного слоя будет равной приблизительно 0.2 мм, при размере зёрен порошка порядка 5 мкм. Необходимо создать люминофорные экраны трёх различных размеров (50×50 мм, 100×100 мм, 200×200 мм, 210×297 мм) по 2 экземпляра каждого. Они будут применяться на выведенном на воздух электронном пучке.

Результаты. Для начала рассчитаем площадь каждого из экранов. Рассчитанные площади соответственно равны: $S_1 = 2500$ мм^2, $S_2 = 10000$ мм^2, $S_3 = 40000$ мм^2, $S_4 = 62370$ мм^2. Суммарная площадь необходимой подложки равна 1149 см^2. Так как минимальная толщина слоя, залитого жидким стеклом равна 200 мкм, то в соответствии с технологией изготовления, предписывающей соотношение 1:1 по объему люминофора и жидкого стекла, толщина занимаемого люминофором слоя будет взята 100 мкм (из линейной зависимости объёма от толщины слоя). Следовательно, общий объем, занимаемый

люминофором на всех восьми экранах равен: $V_{\Sigma} = (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) \cdot 0.01 \cdot 2 = 22.98$ см^3. Таким образом, оценочная масса ZnS, активированного серебром, будет равна: $m(ZnS:Ag) = \rho(ZnS) \cdot V_{\Sigma} = 4.09 \cdot 22.98 = 93.99$ г. По аналогии с расчётом для люминофора масса жидкого стекла примерно равна 34.36 грамм (при плотности равной 1.495 г/см^3).

Заключение. Таким образом, в ходе проведенной работы была сделана оценка состояния люминофорных экранов, применяемых на микротроне ТПУ. Далее было рассчитано количество материалов для изготовления люминофорных экранов для диагностики выведенного электронного пучка микротрона. В дальнейшем после завершения проектирования, планируется закупка необходимых материалов и непосредственное создание люминофорных экранов, с помощью которых в дальнейшем будет проводиться экспериментальное измерение поперечного размера электронного пучка микротрона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люминофоры // Большая российская энциклопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://bigenc.ru/physics/text/2162636 (дата обращения: 10.10.2022).
2. Смалюк В.В. Диагностика пучков заряженных частиц в ускорителях / Под ред. чл.-корр. РАН Н.С. Диканского. – Новосибирск: Параллель, 2009. – 294 с.
3. Инфраструктура СКИФ // Сибирский кольцевой источник фотонов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://srf-skif.ru/index.php/Инфраструктура_СКИФ (дата обращения: 09.02.2023).
4. Акимов А.В., Актершев Ю.С., Анашин В.В. и др. Инжектор // Технологическая инфраструктура "СКИФ". – Новосибирск: ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», 2022. – С. 1-94.
5. Акимов А.В., Актершев Ю.С., Анашин В.В. и др. Основные системы накопителя // Технологическая инфраструктура "СКИФ". – Новосибирск: ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», 2022. – С. 1-194.
6. Ma X.C., Arsentyeva M.V., Bekhtenev E.A., Cheskidov V.G. Beam instrumentation for linear accelerator of SKIF synchrotron light source // IPAC2021. – Brazil: 2021 – Режим доступа: https://accelconf.web.cern.ch/ipac2021/papers/mopab328.pdf
7. Xiaochao M., Maltseva Yu.I., Meshkov O.I., Arsentyeva M.V. Beam diagnostics for linear accelerator of SKIF synchrotron light source // Journal of Instrumentation. – 2022. – №17. – Режим доступа: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-0221/17/04/T04001
8. Науменко Г.А., Потылицын А.П., Каратаев П.В. и др. Спектр когерентного переходного излучения, генерируемого модулированным электронным пучком // Письма в ЖЭТФ. – 2017. – Т. 15., № 2. – С. 115–118. – Режим доступа: https://doi.org/10.7868/S0370274X17140119.
9. Ropp R.C. Design of Phosphors // Studies in Inorganic Chemistry. – 2004. – №21. – p. 447-614. – Режим доступа: https://doi.org/10.1016/S0169-3158(04)80009-4
10. Характеристики некоторых люминофоров выпускаемых промышленностью // Chemlight [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://chemlight.ucoz.ru/publ/set/set/kharakteristiki_ljuminoforov_vypuskaemykh_promyshlennostju/4-1-0-50 (дата обращения: 10.02.2023).
11. Дорохов В.Л. Развитие методов оптической диагностики в циклических ускорителях заряженных частиц: Автореф. Дис. канд. Физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2021. – 129 с.

УДК 537.87

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СВОЙСТВА «ЗАКРУЧЕННОСТИ» ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В РАДИОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ

Д.Е. Понамарев[1]

Научный руководитель: к.т.н. Н.Н. Кривин[1]

Научный консультант: к.ф.-м.н. М.А. Шипуля[2]

[1]Томский университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dmitri4ponamarev@gmail.com

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING “TWISTED” ELECTROMAGNETIC WAVES IN THE RADIO FREQUENCY RANGE

D.E. Ponamarev[1]

Scientific supervisor: Ph.D. N.N. Krivin[1]

Scientific consultant: Ph.D. M.A. Shipulya[2]

[1]Tomsk University of Control Systems and Radio Electronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dmitri4ponamarev@gmail.com

Abstract. *The analysis of the possibility of using "twisted" electromagnetic waves in the radio frequency range is presented. Promising areas for research have been identified.*

Введение. Принято считать, что явление переноса орбитального углового момента при помощи электромагнитных волн (ЭМВ) впервые было представлено в работе [1]. Более подробное теоретическое обоснование данного явления было предложено в работе [2]. На сегодняшний день исследования физических процессов с участием ЭМВ, обладающих ненулевым угловым моментом, или, так называемых, «закрученных» электромагнитных волн (ЗЭМВ) представляют передовой край науки. Множество различных технических приложений разработано и уже успешно используется с применением данного явления. Однако необходимо отметить, что подавляющее большинство данных приложений использует лишь достаточно узкий частотный диапазон, близкий к видимому спектру. Это, в первую очередь, связано с особенностью профиля распределения напряженностей электрического и магнитного полей в направлении распространения ЗЭМВ. Вектор Пойнтинга такой волны с течением времени описывает спираль, направленную по ходу её распространения. Радиус данной спирали пропорционален частоте волны. Это приводит к трансформации профиля излучения из точечной в кольцеобразную форму, что, в свою очередь, очевидно, накладывает жесткие ограничения на возможность применения ЗЭМВ в таких классических приложениях радиочастотного диапазона как радиолокация или передача информации при помощи антенн с узкой диаграммой направленности. Вместе с тем, существенное уплотнение информационного канала при помощи использования

дополнительного квантового числа, характеризующего значение углового момента ЗЭМВ, вместо повышения её частотного диапазона представляет с технической точки зрения значительный интерес. В данной работе рассмотрены основные возможности для применения ЗЭМВ в классических приложениях радиочастотного диапазона.

Результаты. В работе [3] представлены результаты эксперимента по передаче информации с применением ЗЭМВ по оптоволоконному каналу. Указано значительное превосходство данного подхода в сравнении с классическими способами уплотнения канала. Следует отметить, что в указанной выше работе применяется метод увеличения пропускной способности канала связи в условиях, соответствующих распространению ЗЭМВ в однородной среде, которая не вносит существенного искажения в профиль распределения интенсивности. В работе [4] представлена идея применения «алфавита», основанного на профиле интенсивности ЗЭМВ, в целях увеличения помехозащищенности канала связи. В зависимости от значения углового момента l, профиль распределения интенсивности ЗЭМВ имеет различные расположения минимумов и максимумов. Указано, что при помощи комбинаций ЗЭМВ с различными l, возможно добиться существенного увеличения соотношения «сигнал/шум». В работе [5] с той же целью дополнительно используется также и частотное разделение ЗЭМВ при помощи введения в систему соответствующих фильтров.

Известны работы [6-9], описывающие попытки передавать информацию при помощи ЗЭМВ для случая радиочастотного диапазона. В работе [6] описан простейший конструктив приемо-передающей антенны для ЗЭМВ. Достаточно очевидно, что для таких антенн характерна заметная чувствительность добротности к точности изготовления их излучающей поверхности. Кроме того, необходимо отметить, что подобный жесткий конструктив не позволяет существенно варьировать значение углового момента l, и, соответственно, не позволяет существенно уплотнять канал связи. В работе [7] описаны принципы конструирования антенн для передачи ЗЭМВ, обеспечивающих возможность изменения значения углового момента l. В работе [8] представлена концепция приемо-передающей антенны и описаны результаты опыта по передаче сигнала с частотой ~ 40 ГГц при помощи ЗЭМВ. Известны также работы (например, [9, 10]), посвященные разработке концепции применения ЗЭМВ в радиолокационной технике. Однако, о существовании каких-либо реальных технических приложений, разработанных при помощи указанных выше концепций, на сегодняшний день пока еще не известно.

Заключение. В результате анализа указанных выше работ, естественно прийти к следующим простым выводам:

1. Применение ЗЭМВ, распространяющихся в однородной среде, не искажающей профиль распределения интенсивности вдоль направления движения, позволяет существенным образом уплотнить канал передачи информации за счет использования дополнительной степени свободы, характеризующейся значением проекции углового момента l;
2. Применение ЗЭМВ, распространяющихся в условиях естественной турбулентности атмосферы, в следствии сильного искажения профиля распределения интенсивности вдоль направления распространения, является нецелесообразным для уплотнения канала передачи информации за счет изменения значения проекции углового момента.

Исходя из указанных положений, легко определить наиболее перспективные направления для исследований, в целях использования ЗЭМВ в радиочастотной области:

1. Поскольку существенных результатов по части уплотнения информационного канала удается достичь только в случае однородных сред, представляется целесообразным провести исследование поведения ЗЭМВ на границе раздела сред, обладающих существенно различающейся диэлектрической проницаемостью;
2. Поскольку вид профиля интенсивности ЗЭМВ существенно зависит как от значения *l*, так и от значения частоты, представляется целесообразным провести исследования по возможности использования данного свойства в приложениях метеорадиолокации для детектирования объемных скоплений аэрозолей в атмосфере.

Проведение указанных исследований, в зависимости от поведения ЗЭМВ в данных условиях, позволит сделать вывод относительно возможности применения данного типа ЭМВ в зондирующей радиолокации. Областью практического использования ЗЭМВ могут стать, например, приложения метеорадиолокации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen L. Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes // Physical Review A. – 1992. – V. 45, №. 11, – P. 8185–8189.
2. Barnett S.M., Babiker M. and Padgett M.J. Optical orbital angular momentum // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2017. – V. 375. – P. 1-9.
3. Liu J. et al. 1-Pbps orbital angular momentum fibre-optic transmission // Light: Science & Applications. – 2022. – V. 11. – P. 202.
4. Klug A., Peters C., and Forbes A. Robust structured light in atmospheric turbulence // Advanced Photonics. – 2023. – V. 5., №. 1. – P. 016006222.
5. Forbes A., Perumal L. Twisted light gets a splash of colour // Nature Nanotechnology. – 2023. – V. 18, – P. 221-222.
6. Woo B. et al. Multiplexed Cassegrain Reflector antenna for simultaneous generation of three orbital angular momentum (OAM) modes // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – №. 27339.
7. Liu X. Y. et al. Generation of plane spiral orbital angular momentum waves by microstrip yagi antenna array // IEEE Access. – 2020. – V. 8, – P.175690
8. Yagi Ya., Sasaki H. and Lee D. Prototyping of 40 ghz band orbital angular momentum multiplexing system and evaluation of field wireless transmission experiments // IEE Access. – 2022. – V. 10. – P. 130040.
9. Yuan T., Wang H., Qin Y. and Cheng Y. Electromagnetic vortex imaging using uniform concentric circular arrays // IEEE Antennas Wireless Propag. Lett. – 2016. – V. 15. – P. 1024-1027.
10. Wang Zh., Zheng Sh., Zheng J. Characterization parameters for antennas generating orbital angular momentum waves // J. Appl. Phys. – 2022. – V. 132. – P. 074905.

УДК 539.231

ФОРМИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН DLC ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Е.А. Просецкая, А.А. Рунц, Ю.Н. Юрьев
Научный руководитель: к.т.н. Е.Н. Больбасов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eap47@tpu.ru

FORMATION OF DLC COATINGS ON THE SURFACE OF POLYMERIC MEMBRANES FOR CARDIOVASCULAR SURGERY APPLICATIONS

E.A. Prosetskaya, A.A. Runts, Yu.N. Yuriev
Scientific Supervisor: PhD. E.N. Bolbasov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eap47@tpu.ru

Abstract. *In the present study, the modification of vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer (VDF-TFE) polymer membranes was carried out by vacuum arc evaporation of a graphite target in an argon atmosphere. No external defects were observed on the surface of the polymer membranes after the diamond-like coating was applied. The morphology study showed, that the modification does not change the membrane macrostructure. Wetting surface of polymeric membranes was found to increase surface energy of membrane with increasing storage voltage of capacitor. Thus, it can be said that deposition of a diamond-like coating on the surface of polymeric membranes by pulsed vacuum arc deposition is possible.*

Введение. Одной из основных причин смертности в мире является сердечно-сосудистые заболевания, в том числе и атеросклероз сонной артерии. По оценкам, в 2016 году от сердечно-сосудистых заболеваний умерло 17,9 миллиона человек, что составило 31 % всех случаев смерти в мире. 85 % этих смертей произошло в результате сердечного приступа и инсульта [1]. Для решения данной проблемы является хирургическое удаление тромбов с частью артерии и дальнейшее её восстановление сосудистыми патчами (полимерными мембранами). У мембран есть недостаток: они гидрофобные. Чтобы его преодолеть, были предложены различные способы модификации мембран для создания гидрофильной поверхности. В данной работе было выбрано алмазоподобное (DLC) покрытие. Так как эти покрытия обладают такими свойствами, как химическая инертность, антибактериальная активность и высокая гемо- и биосовместимость, их наносят на поверхность устройств, контактирующих с кровью. Целью работы стало получение данных о влиянии режимов осаждения DLC покрытий на свойства модифицированной полимерной мембраны.

Экспериментальная часть. Образцы мембраны были получены из 6 масс. % раствора ВДФ–ТФЭ методом электроспиннинга на установке NANON-01A. Для изготовления использовали следующие параметры: расстояние между иглой и коллектором было 90 мм, напряжение на инжекторе 25 кВ, скорость потока раствора 4 мл/ч, частота вращения коллектора 200 об/мин. Модифицирование

поверхности мембран осуществляли с помощью метода вакуумно-дугового испарения с графитовой мишенью (МПГ-6) в атмосфере аргона на установке УВНИПА – 1 – 001. В таблице 1 представлены параметры, при которых были получены покрытия.

Морфологию полимерных мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения Fiji – Image J. Для расчета среднего значения диаметры было измерено не менее 350 волокон для каждой из групп. Измерения краевого угла смачивания поверхности и расчет свободной поверхностной энергии (СПЭ) образцов модифицирования проводили с помощью метода лежащей капли на приборе DSA 25. Краевые углы смачивания воды (H_2O) и дийодметана (CH_2I_2), а также поверхностная энергия, были рассчитаны с использованием метода Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК).

Результаты. В работе показано, что осаждение DLC покрытия на мембраны не изменяло их морфологии, также не наблюдалось изменение структуры мембраны и каких-либо дефектов волокон. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения модифицированной поверхности мембраны. В таблице 2 представлены значения среднего диаметра измеренных волокон. В таблице 3 представлены результаты контактных углов и свободной поверхностной энергии до и после модификации. Сформированные на поверхности мембран покрытия не оказывали влияния на угол контакта с водой. При этом контактный угол дийодметана (CH_2I_2) уменьшился от 24,2° до 12,6° в случае покрытий. Уменьшение угла контакта свидетельствует об увеличении поверхностной свободной энергии мембран с DLC-покрытием более чем в 10 раз по сравнению с контрольным образцом, от 5,8 до 73,5 мДж/м^2.

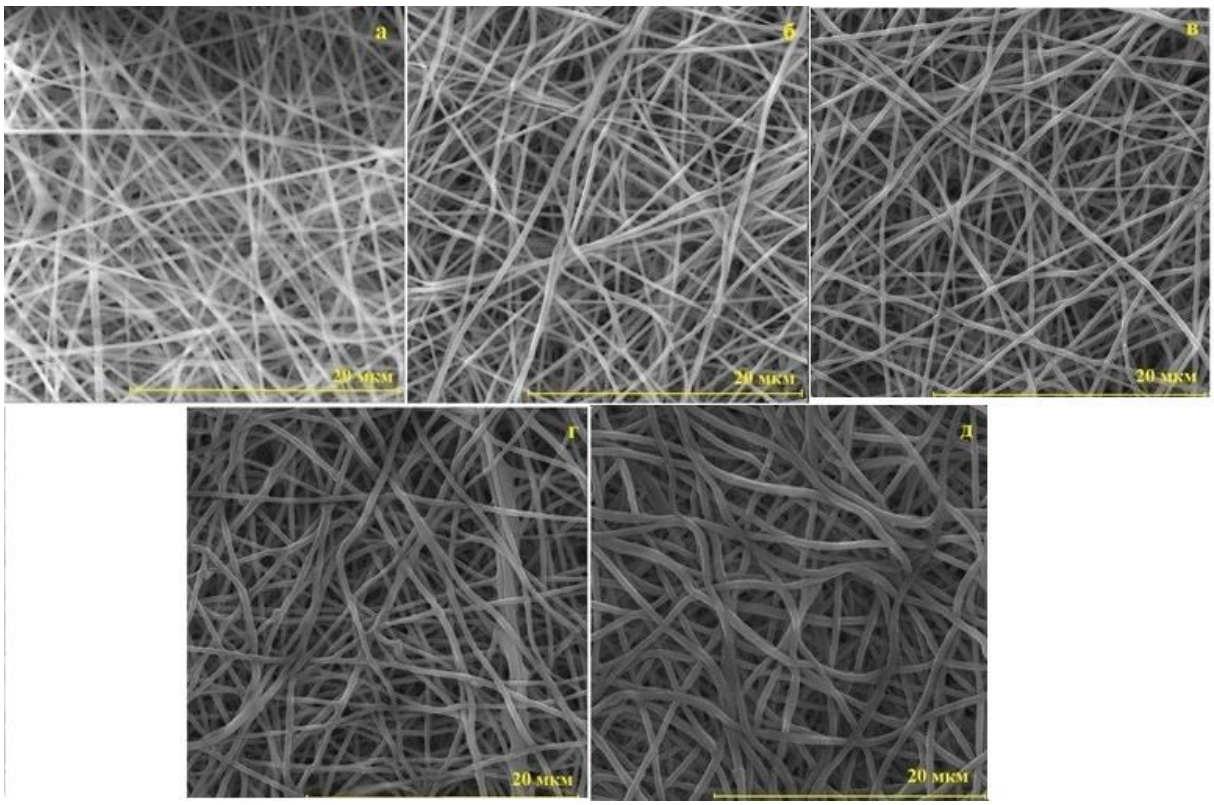


Рис. 1 СЭМ-изображения наружной поверхности полимерных мембран: а) исходный образец; б)150 В; в) 200 В; г) 250 В; д)300 В

Таблица 1

Параметры осаждения покрытий

Рабочее давление, Па	0,02			
Напряжение накопителя, В	150	200	250	300
Частота импульсов, Гц	3			
Количество импульсов	3000			
Время обработки, с	40			

Таблица 2

Значение среднего диаметра волокон

Образец	Средний диаметр волокон, мкм
Исходный	0,61 ± 0,21
150	0,57 ± 0,24
200	0,56 ± 0,21
250	0,63 ± 0,22
300	0,67 ± 0,19

Таблица 3

Контактные углы и свободная поверхностная энергия мембран до и после модификации

Образец	Контактный угол, градусы		Свободная поверхностная энергия, мДж/м^2		
	H_2O	CH_2I_2	σ	σ^D	σ^P
Исходный	130,6 ± 2,0	109,1 ± 2,2	5,8 ± 0,2	5,7 ± 0,2	0,06 ± 0,02
150	126,0 ± 1,7	24,2 ± 3,4	66,3 ± 1,4	58,0 ± 1,1	8,3 ± 0,3
200	126,1 ± 1,8	12,4 ± 1,8	71,8 ± 0,8	62,4± 0,6	9,4 ± 0,2
250	127,1 ± 0,7	11,2 ± 2,0	73,0 ± 0,8	63,0 ± 0,7	10,0 ± 0,3
300	128,1 ± 0,9	12,6 ± 2,0	73,5 ± 0,9	63,0 ± 0,7	10,5 ± 0,2

Заключение. В результате формирования покрытия на поверхности свойства исходной мембраны и её целостность не были нарушены. При исследовании поверхности полимерных мембран было обнаружено, что с увеличением напряжения накопителя конденсатора поверхностная энергия мембраны увеличивается. Таким образом, можно сказать, что осаждение алмазоподобного покрытия на поверхность полимерных мембран с помощью импульсного вакуумного дугового осаждения возможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Сердечно-сосудистые заболевания» [Электронный ресурс] // «сердечно- сосудистые заболевания в мире»: [сайт]. – 2023. – Режим доступа: https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-(cvds), свободный. – Загл. с экрана (дата обращения 05.02.2023).

УДК 621.384.633.9

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЫ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ УСКОРЯЮЩИХ СИСТЕМ ЦИКЛОТРОНА ДЦ-280

А.А. Протасов, П.И. Виноградов, И.Г. Пищальников
Объединенный институт ядерных исследований,
Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980
E-mail: protasov@jinr.ru

RESULTS OF THE STUDY OF THE JOINT OPERATION OF THE MAIN AND ADDITIONAL ACCELERATING SYSTEMS OF THE DC-280 CYCLOTRON

A.A. Protasov, P.I. Vinogradov, I.G. Pishchalnikov
Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980
E-mail: protasov@jinr.ru

Abstract. *The work of the main and additional accelerating systems of the isochronous cyclotron DC-280 created in FLNR at the JINR is considered [1]. Because of the DC-280 cyclotron accelerates and outputs high-intensity heavy ion beams, it is necessary to ensure the high beam quality. For this purpose, the accelerating high-frequency system of the DC-280 cyclotron is formed by two FLAT-TOP and two main resonators [2]. The result of the joint operation of the main and additional accelerating systems of the DC-280 cyclotron when accelerating high-intensity ion beams 40Ar is presented in the paper.*

Введение. Так как на циклотроне ДЦ-280 преследуется цель ускорения и вывода ионов высокой интенсивности, необходимо обеспечивать высокий темп ускорения и высокое качество пучка. Для обеспечения высокого качества пучка за счет уменьшения энергетического разброса, на циклотроне помимо основной ускоряющей системы предусмотрена дополнительная ускоряющая (flat-top) система, которая работает на третьей гармонике относительно основной системы [3].

Суть способа уменьшения разброса по энергии состоит в том, что колебания основной и дополнительной гармоник ускоряющего напряжения складываются таким образом, чтобы вершина результирующей кривой напряжения была бы как можно более плоской. Если все частицы, захваченные в режим ускорения, будут располагаться на плато, то они в процессе ускорения будут набирать одинаковую энергию [4].

Экспериментальная часть. Эксперимент по исследованию совместной работы основной и дополнительной ускоряющих систем на пучок заряженных частиц проводился при ускорении ионов 40Ar8+ на частоте ускоряющего поля 8,2 МГц. Ток из источника составлял 50 μA. Предполагалось сравнить характеристики ускоряемого и выведенного пучка ионов без использования дополнительной ускоряющей системы и с ней.

Изначально ускоритель настраивался с использованием только с основной ускоряющей системой. Настройка проводилась на цилиндр Фарадея [5], установленный на канале транспортировки перед коммутирующим магнитом ТМ. После окончания трассировки были измерены следующие характеристики пучка:

1. Процент трансмиссии пучка ионов от источника ионов до цилиндра Фарадея в канале транспортировки.
2. Поперечное распределение плотности пучка внутри циклотрона.
3. Визуальный размер выведенного пучка.
4. Энергетическое распределение в пучке ускоренных частиц.

Аналогичные характеристики были сняты при совместной работе основной и дополнительной ускоряющих систем.

Результаты. Результаты эксперимента показали, что при совместной работе основной и дополнительной ускоряющих систем увеличивается общий процент трансмиссии пучка из источника ионов до канала транспортировки на 3,5%.

С помощью люминофорного экрана, помещенного на пути выведенного пучка, было установлено уменьшение горизонтального размера пучка, что также подтверждает улучшение его качества [6].

Измерение энергетического распределения в пучке ускоренных частиц проводилось в канале транспортировки с помощью коммутирующего магнита ТМ и цилиндра Фарадея, на измерительную чашку которого устанавливались две пластины из вольфрама для формирования коллимирующей щели. Между этими пластинами был сформирован зазор шириной 5 мм, через который пучок ускоренных частиц попадал на измерительную часть. Цилиндр данной конструкции устанавливался в блок диагностики канала транспортировки. Ускоренный и выведенный пучок поворачивался в нужный канал с помощью магнита ТМ и с шагом 0,05 А снимались показания с щелевого цилиндра Фарадея. Данный эксперимент проводился при интенсивности ускоренного пучка в 6 мкА на цилиндре Фарадея. Ток пучка был уменьшен с помощью элемента системы ослабления – чоппера, чтобы не сильно изменять поперечные характеристики пучка. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

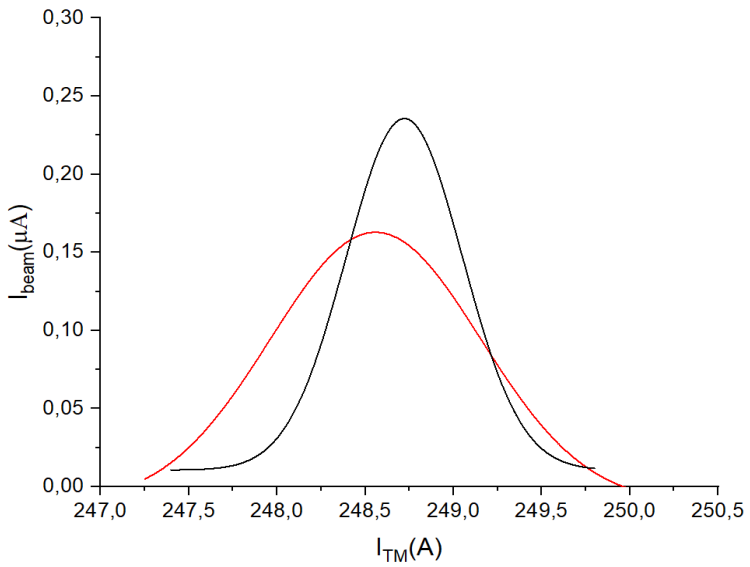


Рис. 1. Развертка ускоренного пучка 40Ar8+ магнитом ТМ без (красный) применения flat-top системы и с её применением (черный)

Полученные результаты указывают на уменьшение энергетического разброса в пучке в 2,33 раза - с $1{,}12 \cdot 10^{-2}$ без использования flat-top системы до $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ с использованием.

Помимо исследуемых характеристик пучка, было установлено уменьшение тепловой нагрузки на элементы системы вывода на 19,95%, что также является косвенным подтверждением изменения качества пучка в лучшую сторону.

Заключение. В рамках проведенного эксперимента было улучшено качество ускоряемого пучка. В свою очередь, улучшение качества пучка сказалось на уменьшении нагрузки на элементы системы вывода циклотрона и возможности более эффективно проводить пучок к физической мишени через систему коллиматоров дифференциальной откачки, что повысит эффективность экспериментов по синтезу сверхтяжелых элементов. В дальнейшем для полной оценки работоспособности данной системы планируется проведение экспериментов с высокоинтенсивными пучками ионов при разных режимах работы циклотрона. Данная система будет использоваться при экспериментах на Фабрике сверхтяжелых элементов ЛЯР ОИЯИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Gulbekian G. G., Dmitriev S. N., Itkis M. G., Oganessian Yu. Ts., Gikal B. N., Kalagin I. V., Semin V. A., Bogomolov S. L., Buzmakov V. A., Ivanenko I. A., Kazarinov N. Yu., Osipov N. F., Pashenko S. V., Sokolov V. A., Pchelkin N. N., Prokhorov S. V., Khabarov M. V., Gikal K. B. Start-Up of the DC-280 Cyclotron, the Basic Facility of the Factory of Superheavy Elements of the Laboratory of Nuclear Reactions at the Joint Institute for Nuclear Research // Phys. Part. Nucl. Lett. 2019. V. 16, No. 6. P. 866–875. URL: http://www1.jinr.ru/Pepan_letters/panl_2019
2. Высокочастотная ускоряющая система циклотрона ДЦ-280 Г.Г. Гкльбекян, В.Б. Зарубин, Г.А. Карамышева, О.В. Карамышев, Й. Франко Письма в ЭЧАЯ. А. 2012. Т.9, №8. С. 89-97. URL: http://www1.jinr.ru/Pepan_letters/panl_2012
3. «FLAT-TOP» система циклотрона ДЦ-280 Г.Г. Гульбекян, В.А. Бузмаков, В.Б. Зарубин, И.А. Иваненко, Н.Ю. Казаринов, Г.А. Карамышева, Й. Франко Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т.10, №4(181). С.587-602. URL: http://www1.jinr.ru/Pepan_letters/panl_2013
4. Патент 2455801 «Способ уменьшения энергетического разброса пучка частиц в циклотроне» Ворожцов С.Б., Смирнов В.Л. URL: https://patents.google.com/patent
5. The experimental research of cyclotron DC-280 beam parameter. V.A. Semin, S.L. Bogomolov, K. Gikal, G.G. Gulbekyan et al. Joing Institute for Nuclean Research, Dubna 141980, Russia. DOI:10.184229/JACoW-RuPAC2021-FRA04. URL : https://inspirehep.net/files
6. Смалюк В.В. Диагностика пучков заряженных частиц в ускорителях / Под ред. чл.-корр. РАН Н.С. Диканского. Новосибирск: Параллель, 2009. 33 с. URL: https://star.inp.nsk.su/~telnov/accel

УДК 538.91

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТНЫХ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

А. Прядко, Л.Е. Шлапакова, Р.В. Чернозём

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vilajer@gmail.com

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ELECTROSPINNING CONDITIONS ON THE STRUCTURE, PHYSICAL-MECHANICAL AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF ELECTROSPUN BIOCOMPATIBLE COMPOSITE MAGNETIC SCAFFOLDS BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE

A. Pryadko, L.E. Shlapakova, R.V. Chernozem

Scientific Supervisor: Prof., Dr R.A. Surmenev

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

E-mail: vilajer@gmail.com

Abstract. *In this work, electrospun poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) scaffolds with a composite filler of magnetite–reduced graphene oxide (Fe_3O_4–rGO) have been synthesized. The decrease in the fiber diameter enhanced the ductility and mechanical strength of scaffolds. The surface electric potential of PHB/Fe_3O_4–rGO composite scaffolds increased with increasing fiber diameter owing to a greater number of polar functional groups. The changes in the microfiber diameter did not have any influence on effective piezoresponses of composite scaffolds. The Fe_3O_4–rGO filler imparted high saturation magnetization (6.67 ± 0.17 emu/g) to the scaffolds. Thus, magnetic PHB/Fe_3O_4–rGO composite scaffolds both preserve magnetic properties and provide a piezoresponse, whereas varying the fiber diameter offers control over ductility and surface electric potential.*

Введение. Магнитоактивные скэффолды представляют собой класс материалов, реагирующих на стимулы, которые способны обеспечивать целенаправленную и индивидуальную механическую стимуляцию клеток и тканей после их имплантации с помощью внешнего магнитного поля. Кроме того, синергетическое сочетание магнитных частиц и пьезоэлектрических полимеров позволяет получать материалы, способные генерировать локальные пьезоэлектрические поверхностные потенциалы на скэффолдах при воздействии магнитного поля для электрического стимулирования регенерации тканей [1]. Полиоксибутират (ПОБ) представляет собой пьезоэлектрический, термопластичный, биосовместимый и биоразлагаемый полимер семейства полиоксиалканоатов, который вырабатывается в клеточной структуре прокариот [2]. Благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам ПОБ может деформироваться во внешнем электрическом поле или генерировать электрические заряды при механическом воздействии для электростимуляции клеток [3]. Кроме того, пьезоотклик полимерных матриксов можно усилить

добавлением наполнителя, влияющего на структуру полимера. Было показано, что скэффолды из ПОБ, функционализированные восстановленным оксидом графена (ВОГ), обладают более высоким пьезоотклико́м [4]. Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) широко используются в качестве наполнителей в магнитоактивных биоматериалах благодаря их высокой намагниченности, биосовместимости, уникальным физико-химическим свойствам и химической стабильности в физиологических условиях [5]. Метод электроформования позволяет изготавливать полимерные нано- и микроволокнистые матриксы, которые обладают рядом преимуществ для приложений тканевой инженерии благодаря своим физическим, химическим и механическим свойствам. Электроформованные матриксы состоят из взаимосвязанных волокон, образующих поверхностную пористую структуру с высоким отношением площади поверхности к объему, контролируемой и однородной структурой, позволяющей транспортировать и обменивать питательные вещества и факторы роста. Таким образом, композитные матриксы ПОБ/Fe_3O_4–ВОГ являются перспективными кандидатами на роль магнитоактивных биоматериалов.

Целью данной работы является исследование влияния наполнителя Fe_3O_4–ВОГ и параметров электроформования на морфологию, структуру, физико-механические, магнитные и пьезоэлектрические свойства электроформованных композитных матриксов на основе ПОБ.

Экспериментальная часть. Гексагидрат хлорида железа (III) ($FeCl_3 \cdot 6H2O$), гептагидрат сульфата железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), мочевина, гидроксид натрия и ВОГ приобретены у Sigma-Aldrich. Во всех опытах использовали деионизированную воду, полученную на установке Millipore Milli-Q (Германия).

Частицы магнетита были получены непосредственно на поверхности ВОГ путем смешивания суспензии ВОГ с растворами солей железа. В трехгорлой колбе с присоединенным обратным холодильником в 50 мл деионизированной воды было растворено 3,378 г гексагидрата хлорида железа (III), 1,713 г гептагидрата сульфата железа (II) и 6 г мочевины. Затем в колбу было добавлено 15 мл суспензии ВОГ и 50 мл деионизированной воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке на скорости 300 об/мин в течение 10 мин. Затем раствор был нагрет до 115°C в течение 18 ч при перемешивании со скоростью 800 об/мин, а затем охлажден до комнатной температуры. Осадок был отеделн магнитной сепарацией и промыт деионизированной водой до достижения нейтрального уровня pH. Затем образец был высушен при 35 °C в конвекционной печи в течение 2 суток. Для синтеза магнитных композитных скэффолдов ПОБ/Fe_3O_4-ВОГ, филлер Fe_3O_4-ВОГ в количестве 8 мас. % диспергировали в хлороформе и обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем в суспензию Fe_3O_4-ВОГ было внесено 6 мас. % порошка ПОБ и с последующим перемешиванием на магнитной мешалке со скоростью 400 об/мин при 60 °C в течение 2 ч. Затем из полученной суспензии были изготовлены матриксы из чистого ПОБ и композитные матриксы ПОБ/Fe_3O_4-ВОГ методом электроформования с использованием игл G21 (d = 0.51 мм) и G27 (d = 0.2 мм).

Результаты. В результате исследования электроформованных матриксов были выявлены следующие зависимости:

1) Уменьшение диаметра иглы с 0,51 до 0,2 мм и добавление наполнителя Fe_3O_4-ВОГ снижает кристалличность композитных матриксов. В то же время введение наполнителя Fe_3O_4-ВОГ приводит к уменьшению размера кристаллитов орторомбической α-фазы ПОБ.

2) Уменьшение диаметра иглы с 0,51 до 0,2 мм приводит к увеличению пластичности и прочности матриксов. Удлинение при разрыве увеличилось с 10,0 % ± 1,5 % до 15,0 % ± 3,0 % для матриксов из чистого

ПОБ и с 7,8 % ± 2,6 % до 18,5 % ± 5,7 % для композитных матриксов ПОБ/Fe_3O_4-ВОГ. Более тонкие волокна (полученные с помощью иглы G27) обладают пределом прочности 2,50 ± 0,27 и 1,05 ± 0,18 МПа в чистом и композитном матриксах соответственно; эти значения более чем в два раза выше, чем у матриксов, изготовленных с помощью иглы G21. Удлинение при разрыве несколько увеличилось после введения композитных наполнителей Fe_3O_4-ВОГ: с 15,0 % ± 3,0 % до 18,5 % ± 5,7 % для матриксов полученных иглами диаметром 0,2 мм.

3) Поверхностный электрический потенциал магнитоактивных композитных матриксов ПОБ/Fe_3O_4-ВОГ значительно увеличился с 0,650 ± 0,012 до 0,890 ± 0,034 В с увеличением диаметра волокна за счет большего количества полярных функциональных поверхностных групп. Не было обнаружено влияния размера микроволокон на пьезоотклик ПОБ. Полученные матриксы имеют высокую намагниченность насыщения: 6,50 ± 0,39 и 6,83 ± 0,41 Гс·см^3/г для игл G27 и G21, соответственно.

Заключение. В работе были синтезированы магнитоактивные композитные матриксы ПОБ/Fe_3O_4-ВОГ методом электроформования. Введение в ПОБ магнитного композиционного наполнителя Fe_3O_4-ВОГ не повлияло на пьезоотклик матриксов, но придало им выраженные магнитные свойства. Кроме того, пластичность и поверхностный электрический потенциал матриксов можно контролировать, изменяя диаметр волокна. Таким образом, полученные магнитные матриксы ПОБ/Fe_3O_4-ВОГ способны обеспечивать механические и электрические стимулы под действием внешнего магнитного поля, и являются перспективными кандидатами для инженерии костной ткани.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ИШХБМТ ТПУ Мухортовой Ю.Р. и ведущему научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ИШХБМТ ТПУ к.ф.-м.н. Сурменевой М.А.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-63-47096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao L. et al. Synergistic osteogenesis promoted by magnetically actuated nano-mechanical stimuli // Nanoscale. – 2019. – V. 11., №. 48. – P. 23423-23437.
2. Grigore M.E. et al. Methods of synthesis, properties and biomedical applications of polyhydroxyalkanoates: a review // Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. – 2019. – V. 30., №. 9. – P. 695-712.
3. Rajabi A.H., Jaffe M., Arinzeh T.L. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review // Acta biomaterialia. – 2015. – V. 24. – P. 12-23.
4. Chernozem R.V. et al. Enhanced piezoresponse and surface electric potential of hybrid biodegradable polyhydroxybutyrate scaffolds functionalized with reduced graphene oxide for tissue engineering // Nano Energy. – 2021. – V. 89. – P. 106473.
5. Dadfar S.M. et al. Iron oxide nanoparticles: Diagnostic, therapeutic and theranostic applications // Advanced drug delivery reviews. – 2019. – V. 138. – P. 302-325.

УДК 538.975

ЗАЩИТНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ Cr/Al_2O_3 ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ

С.Е. Ручкин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ser2@tpu.ru

PROTECTIVE MULTILAYER Cr/Al_2O_3 COATINGS FOR ZIRCONIUM ALLOYS FROM HIGH-TEMPERATURE OXIDATION

S.E. Ruchkin

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. D.V. Sidelev

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

E-mail: ser2@tpu.ru

Abstract. *Thin (1.3 μm) and thick (13.0 μm) multilayer Cr/Al_2O_3 coatings were deposited onto E110 zirconium alloy using magnetron sputtering of Cr and Al targets in Ar and $Ar+O_2$ atmospheres, respectively. Oxidation tests of thin coatings were performed in air at 1100 °C for 5-20 min. The high-temperature oxidation of thick coatings were done at 1200-1400 °C in a water steam. The resistance to oxidation in air and water steam is discussed in the paper.*

Введение. На данный момент активно ведутся разработки толерантного топлива, необходимого для повышения безопасности работы водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР). Краткосрочная стратегия разработки такого вида топлива подразумевает использование защитного покрытия на циркониевых оболочках тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). В качестве материала защитного покрытия предлагается использовать Cr, полученный методом магнетронного распыления [1]. Однако, сплавы Zr с хромовым покрытием имеют существенный недостаток, который становится критическим при температуре ~ 900 °C и выше. Когда температура образцов на основе Zr достигает 900 °C, происходит фазовый переход сплавов Zr из α в β фазу. Увеличивается коэффициента диффузии Cr в Zr сплавах, что приводит к росту эвтектического слоя Zr–Cr с температурой плавления ~ 1332 °C [2]. В связи с этим требуется выполнить поиск барьерных материалов для Cr покрытий, предотвращающих взаимную диффузию Cr–Zr при высоких температурах. В настоящий момент изучено множество таких материалов-кандидатов, например, металлы (Mo, Ta) и их соединения (ZrO_2, TiN, CrN). В работе [3] показана повышенная стойкость к окислению многослойных Cr/CrN покрытий в водяном паре (1200 °C) и при термоциклических испытаниях (1000 °C) на воздухе. Помимо мультислоёв CrN/Cr, другие материалы-кандидаты (например, Al_2O_3) также следует рассматривать в качестве барьерного материала для предотвращения взаимной диффузии Cr–Zr, т.к. в качестве внешнего защитного покрытия такой материал не будет выполнять своих функций, он растворяется в теплоносителе при нормальных условиях эксплуатации. Однако, толстые керамические (Al_2O_3) покрытий имеют склонность к термоудару при высоких скоростях нагрева, характерных при аварийных ситуациях на ядерном реакторе. Предлагается использовать многослойную

структуру, состоящую из чередующихся Al_2O_3 (твёрдых) и Cr (мягких) слоёв, для повышения устойчивости к растрескиванию защитного покрытия в процессе быстрого нагрева и высокотемпературного окисления.

На данный момент отсутствуют опубликованные данные о влиянии многослойной структуры барьера на основе Al_2O_3 на стойкость к растрескиванию и окислению Zr сплавов с хромовым покрытием. Поэтому, предлагается применить покрытие на основе структуры Cr/Al_2O_3, выполняющего роль диффузионного барьера на границе раздела фаз «защитное покрытие – циркониевый сплав», и исследовать его защитные свойства. Цель настоящей работы – определить влияние барьерного слоя Cr/Al_2O_3 на защитные свойства циркониевого сплава Э110 при высокотемпературном окислении на воздухе и в водяном паре.

Экспериментальная часть. Многослойные покрытия Cr/Al_2O_3 были получены на вакуумной ионно-плазменной установке, оснащённой мультикатодной магнетронной распылительной системой. В качестве подложек использовался сплав Э110 (20 × 20 × 2 мм^3) и полированный монокристаллический Si. Подложки шлифовали и полировали с использованием SiC бумаги (Р600→Р2500), далее обезжиривали техническим мылом, промывали в дистиллированной воде, кипятили в спирте и сушили в его парах.

Было получено двухслойное покрытия Cr/Al_2O_3 в качестве подслоя был Al_2O_3 (250 нм) и основной слой Cr (1 мкм). Напыление Al_2O_3 выполнялось с помощью дуальной магнетронной распылительной системы (мощность на каждый магнетрон – 2 кВт) при соотношении потоков Ar/O_2 как 23/26 (потоки указаны в см^3/мин). Осаждение Cr покрытия производилось с использованием трёх магнетронов (мощность 2,5 кВт на каждый магнетрон) при потоке Ar, равном 23 см^3/мин.

Были проведены испытания по окислению образцов на воздухе в течение 5-20 мин при температуре 1100 °C. Образцы помещали в атмосферную печь, нагревали и затем выдерживали при заданной температуре, после чего охлаждали до комнатной температуры. Скорости нагрева и охлаждения – 25 °C/мин.

Получены две серии толстых покрытий Cr/Al_2O_3 с шагом периодической структуры барьерного слоя 250 и 750 нм. Многослойные покрытия Cr/Al_2O_3-250 представляли собой 12 последовательных слоёв Al_2O_3 и Cr с толщиной каждого слоя 250 нм, а в качестве защитного верхнего слоя выступал слой хрома, толщиной 10 мкм. Осаждение многослойного покрытия Cr/Al_2O_3-750 выполнялось аналогичным образом. В этом случае покрытие представляло собой 4 последовательных слоёв Al_2O_3 и Cr с толщиной каждого слоя 750 нм. Были проведены испытания по высокотемпературному окислению в потоке водяного пара, имитирующее аварию с потерей теплоносителя при температурах в активной зоне реактора в диапазоне 1200-1400 °C для анализа стойкости к окислению многослойного покрытия на циркониевом сплаве. Для проведения процесса окисления подготовленные образцы закрепляли на держателе и устанавливали внутри муфельной печи. До запуска установки весь внутренний паровой тракт продували потоком аргона, затем насыщенный пар из парогенератора с расходом 0,06-0,08 г/с пропускали через пароперегреватель, нагревая до температуры 1200-1400 °C, который далее попадал в высокотемпературную зону печи. В печи перегретый пар окислял циркониевые образцы, нагретые до заданной температуры в течение нужного промежутка времени. После испытаний образцы охлаждали со скоростью ~20 °C/с посредством продувки потоком аргона.

Результаты. После высокотемпературного окисления на воздухе была проведена оценка коррозионного привеса. Расчёты коррозионного привесы представленны на рисунке 1, где видно, что

тонкое Cr/Al_2O_3 защитное покрытие заметно повышает стойкость сплава Э110 к окислению.

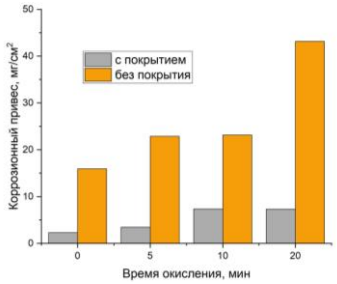


Рис. 1. Коррозионный привес образцов: Э110 – сплав без покрытия; Cr/Al_2O_3-250 – сплав с покрытиями с чередующимися слоями 250 нм

На рис. 2 показан внешний вид образцов из циркониевого сплава Э110 с многослойными покрытиями Cr/Al_2O_3 после окисления в потоке пара при 1250 °C в течение 120 и 300 с, 1330 и 1400 °C в течение 120 с.

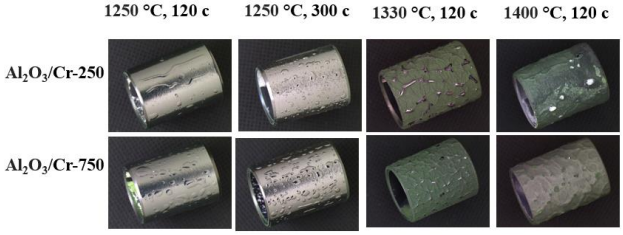


Рис. 2. Оптические изображения образцов из циркониевого сплава Э110 с многослойными покрытиями Cr/Al_2O_3 после окисления в потоке пара при заданных температуре и времени

Получено, что при окислении циркоенивых образцов с Cr/Al_2O_3 покрытиями в потоке пара при 1250 °C и выше наблюдается вспучивание и отслаивание покрытий. По всей видимости окислительное поведение таких покрытий схоже с окислением покрытия системы Cr/ZrO_2, что было изучено нашим коллективом ранее.

Заключение. Определено влияние барьерного слоя Cr/Al_2O_3 на защитные свойства циркониевого сплава Э110 при высокотемпературном окислении на воздухе и в водяном паре.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта 20-21-00037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, H., Wang, X., Zhang, R. (2020). Application and development progress of Cr-based surface coatings in nuclear fuel element: I. selection, preparation, and characteristics of coating materials. Coatings, no. 10, pp. 1-25.
2. Zeng, K., Hamalainen, M., Luoma, R. (1993). A thermodynamic assessment of the Cr–Zr system. International Journal of Materials Research, no. 94, pp. 23–28.
3. Li, Z., Liu, C., Chen, Q., Yang, J., Liu, J., Yang, H., Zhang, W., Zhang, R., He, L., Long, J., et al. (2021). Microstructure, high-temperature corrosion and steam oxidation properties of Cr/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering, Corrosion Science, no. 191, pp. 109755.

УДК 621.039.56

РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИЧЕСКОГО ПУСКА РЕАКТОРА ИВГ.1М

Р.Р. Сабитова, И.В. Прозорова, Е.Б. Нуржанов
Научный руководитель: к.т.н. Р.А. Иркимбеков
Филиал «Институт атомной энергии» Национального ядерного центра Республики Казахстан
Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 10, 071100
E-mail: sabitovar@nnc.kz

PHYSICAL STARTUP RESULTS OF THE IVG.1M REACTOR

R.R. Sabitova, I.V. Prozorova, E.B. Nurzhanov
Scientific Supervisor: PhD, R.A. Irkimbekov
Institute of Atomic Energy Branch of National Nuclear Center of Republic of Kazakhstan
Kazakhstan, Kurchatov, Beybit Atom street 10, 071100
E-mail: sabitovar@nnc.kz

Abstract. *The IVG.1M research reactor (Kurchatov, Kazakhstan) was converted to low-uranium enriched (LEU) fuel in accordance with the nuclear non-proliferation programme. In order to determine and control the characteristics of the reactor with LEU fuel, experimental studies were conducted during the physical start-up of the reactor. This paper presents the main research results of the reactor characteristics after fuel conversion.*

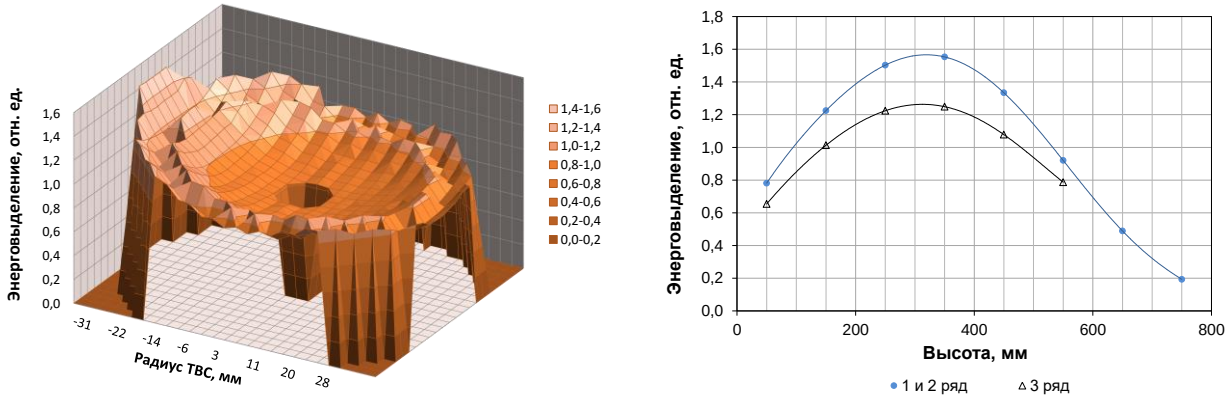
Введение. В соответствии с программой нераспространения ядерного оружия исследовательский реактор ИВГ.1М (г. Курчатов, Казахстан) был переведен на топливо низкого уранового обогащения (НОУ). Перевод реактора осуществлялся с сохранением конструкции активной зоны и геометрии топливного элемента. Обогащение по ^{235}U составило 19,75%, при этом сердечник твэла изменился на циркониевую матрицу с размещёнными в ней нитями урана. С целью определения и контроля характеристик реактора с НОУ топливом были проведены экспериментальные исследования на этапе физического пуска реактора [1]. Данная работа посвящена полученным результатам исследования основных характеристик реактора после конверсии топлива.

Реактор ИВГ.1М. Исследовательский реактор ИВГ.1М представляет собой водоохлаждаемый реактор канального типа с бериллиевым замедлителем и отражателем. Тепловыделяющие сборки расположены в 30 водоохлаждаемых технологических каналах (ВОТК-НОУ), размещенных по трем кольцевым рядам. Органами СУЗ служит система из 10 регулирующих барабанов, расположенных в боковом бериллиевом отражателе [2]. Загрузка реактора НОУ топливом, заполнение реактора водой осуществлялись на первом этапе физического пуска реактора с построением кривых обратного счета и фиксацией показаний счетных каналов контроля СУЗ. Далее, на втором этапе, проводились исследования нейтронно-физических характеристик реактора.

Исследование энергораспределения по объему ТВС. Распределение энерговыделения по объему ТВС было исследовано с помощью разборных физических макетов ТВС. При определении энергораспределений использовался метод активации топливных и активационных индикаторов с последующим измерением активности гамма-излучения накопившихся в них продуктов деления и

активации [3]. Для исследования полей энерговыделения по сечению ТВС использовались калиброванные на содержание ^{235}U топливные детекторы (твэлы высотой 100 мм), размещенные по центру физического макета. На рисунке 1а представлено относительное распределение энерговыделения по сечению ТВС, полученное на основании гамма-спектрометрических измерений и с помощью методов интерполяции и аппроксимации. Стоит отметить, что характер распределения полей энерговыделения по радиусу ТВС для каждого ряда ВОТК сохраняется. Коэффициент неравномерности по сечению ТВС для первого ряда ВОТК составил 1,52, для второго ряда – 1,55 и для третьего ряда – 1,37.

Высотное распределение энерговыделения было получено по результатам измерений наведенной активности медного проволочного индикатора, располагаемого по всей длине физического макета, и представлено на рисунке 1б. Коэффициент неравномерности по высоте ТВС для первого и второго рядов ВОТК составил 1,59 и для третьего ряда – 1,28.



(а) *(б)*

Рис.1. Распределение полей энерговыделения по сечению (а) и по высоте (б) ТВС

Абсолютное энерговыделение в ТВС было рассчитано по результатам определения числа делений в топливном детекторе и интегрирования полученных распределений энерговыделения по сечению и высоте ТВС. Измерения числа делений были выполнены с использованием полупроводникового детектора GC1518. При этом регистрировалась интенсивность излучения в пике полного поглощения изотопа ^{140}La, являющегося продуктом деления ^{235}U. Мощность ФМ первого, второго и третьего рядов ВОТК составила 15,6, 15,0 и 12,4 Вт соответственно.

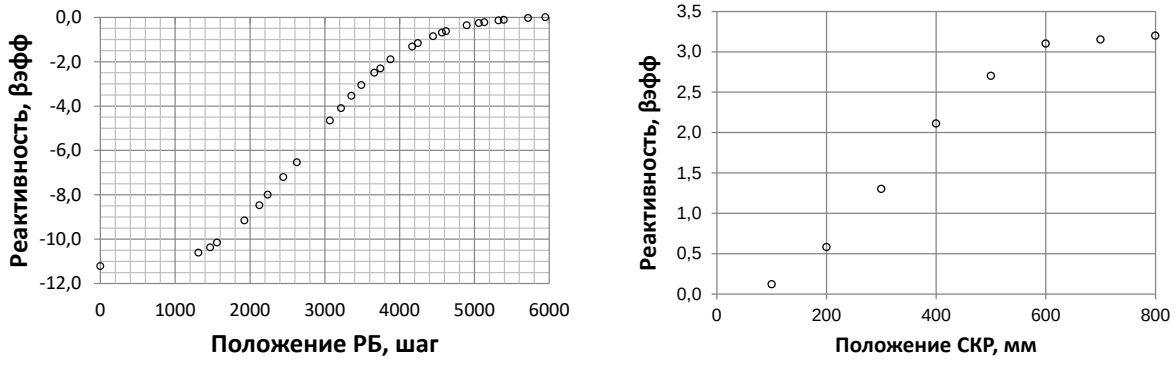
Исследование эффективности рабочих и компенсирующих органов СУЗ. Некоторую сложность представляет собой измерение участка характеристики, лежащего выше критического положения (диапазон от 3000 до 6000 шагов). Для уменьшения избыточного запаса реактивности реактора, в центральный экспериментальный канал был установлен поглотитель нейтронов, а из измерительного канала был извлечен физический макет ТВС.

Экспериментальные точки на графике регулировочной характеристики были определены при введении отрицательной реактивности. Отрицательная реактивность вводилась в реактор посредством синхронного разворота РБ приблизительно на 300 и 600 шагов из критического состояния.

Эффективность системы РБ определялась при сбросах РБ из различных критических положений РБ от кнопки «пружинный сброс». На рисунке 2а представлена регулировочная характеристика реактора, построенная по результатам определения реактивности с помощью реактиметра ЦВР-11.

Рабочему положению РБ 3050 шагов соответствует запас реактивности 4,8 $\beta_{эфф}$. Эффективность системы РБ в соответствии с рис. 2а составляет 11,2 $\beta_{эфф}$. Это значение хорошо согласуется с результатами исследований на физическом пуске в 1990 г.

Эффективность стержней СКР. По результатам проведенных экспериментов по определению критического положения РБ при различных положениях СКР в активной зоне реактора была построена регулировочная характеристика СКР при вводе их в активную зону. На рисунке 2б представлена регулировочная кривая СКР. Вес СКР, определенный путем сравнения критических состояний, соответствующих крайним положениям стержней СКР, составил 3,5 βэф.



(а) *(б)*

Рис. 2. Регулировочная характеристика системы РБ (а) и СКР (б)

При проведении физического пуска были также выполнены измерения статистических «весов» физических макетов ВОТК, которые составили 3,2, 3,0 и 2,2 $\beta_{эф}$ для первого, второго и третьего рядов ВОТК соответственно. Под статистическим «весом» каналов реактора ИВГ.1М понимается изменение запаса реактивности при загрузке (извлечении) канала из активной зоны.

Заключение. В период с мая по август 2022 был проведен физический пуск реактора ИВГ.1М. В результате серии пусков были решены задачи по определению основных характеристик реактора. Определены регулировочные характеристики РБ и СКР. Полная эффективность системы РБ и СКР составила 11,2 $\beta_{эф}$ и 3,5 $\beta_{эф,}$ соответственно. Запас реактивности реактора составил 4,8 $\beta_{эф}$. Получены распределения энерговыделения по сечению и по высоте ТВС. Мощность ТВС первого, второго и третьего рядов ВОТК составила 15,6, 15,0 и 12,4 Вт соответственно. Эти значения были использованы для расчета мощности реактора и калибровки измерительных каналов СУЗ в единицах абсолютной мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дербышев И.К. Физическому пуску реактора ИВГ.1 – 50 лет // Человек. Энергия. Атом. – 2022. – Т.2(38). – С. 20-29.
2. Irkimbekov R., Vurim A., Vityuk G., Zhanbolatov O., Kozhabayev Z., Surayev A. Modeling of Dynamic Operation Modes of IVG.1M Reactor // Energies. – 2023. – Vol. 16(2)
3. Sabitova R.R., Prozorova I. V., Irkimbekov R. A., Popov Yu. A., Bedenko S. V., Prozorov A. A., Mukhamediyev A. K. Methods to study power density distribution in the IVG.1M research reactor after conversion // Applied Radiation and Isotopes. – 2022. – Vol. 185, Article 110259

УДК 538.9

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Nb_3Sn МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.И. Савельев

Научный руководитель: к.т.н. Ю.Н. Юрьев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ais50@tpu.ru

DEPOSITION OF Nb_3Sn THIN FILMS BY MAGNETRON SPUTTERING

A.I. Savelyev

Scientific Supervisor: PhD. Y.N. Yuriev

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

E-mail: ais50@tpu.ru

Abstract. *This research is aimed at determining the optimal operating modes of the magnetron source, under which the formation of Nb-Sn thin films of the required composition occurs. The deposition was carried out by the method of layer-by-layer deposition of Nb and Sn and using a stoichiometric target. The coatings were annealed in vacuum at a temperature of 800 °C for 12 hours.*

Введение. Тонкие пленки Nb_3Sn представляют интерес в качестве сверхпроводящих покрытий для радиочастотных резонаторов, так как обладают критической температурой сверхпроводимости ~18,3 К, что лучше, чем у чистого Nb или NbTi [1, 2]. Сложностью получения таких покрытий является их хрупкость. Известные на данный момент методы получения используют в процессе формирования токсичные вещества, а в пленках наблюдается образование нежелательных кристаллических фаз $NbSn_2$ и Nb_6Sn_5 [3, 4]. Реактивное магнетронное распыление является перспективным методом получения тонких пленок Nb_3Sn, так как позволяет наносить однородные покрытия требуемой стехиометрии на изделия сложной формы без использования вредных веществ [5]. Настоящая работа направлена на получение зависимостей формирования структурного и фазового состава Nb-Sn покрытий от режимов магнетронного распыления.

Экспериментальная часть. При получение тонких пленок Nb_3Sn были использованы методы послойного осаждения Sn и Nb и осаждение из композитной мишени Nb_3Sn стехиометрического состава. Чтобы исключить взаимную диффузию материала пленки с материалом подложки при проведении вакуумного отжига, осаждение производилось на сапфир. На рис. 1 представлены схемы экспериментов. В обоих случаях перед напылением проводился процесс очистки подложек пучком ионов аргона. При послойном осаждении магнетронные распылительные устройства располагались напротив друг друга, а подложка фиксировалась на карусели с использованием секторной заслонки, которая позволяет исключить взаимное влияние плазменных потоков при напылении. Во втором случае напыление происходит на подложку, расположенную на карусели, которая вращаясь, проходит через плазменный поток.

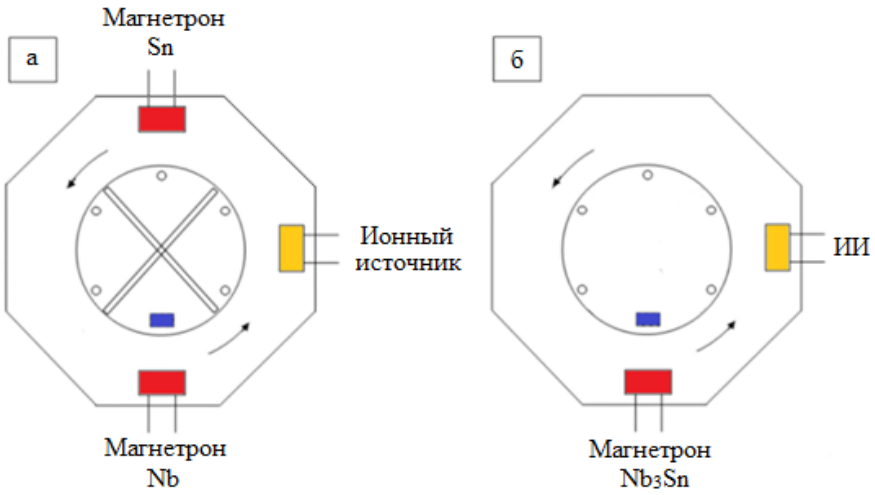


Рис. 1. Схема эксперимента послойного осаждения Nb и Sn (а) и с использованием мишени из Nb_3Sn (б)

Так как соединение Nb_3Sn образуется при содержании Sn в пленке от 19 до 26 ат. %, первостепенно необходимо было определить режимы магнетронного распыления при которых будет получена необходимая стехиометрия. Процесс проводился после получения остаточного вакуума не хуже $3 \cdot 10^{-3}$ Па. При послойном осаждении мощность на магнетроне с мишенью Nb не изменялась и была равна 2,2 кВт, мощность на магнетроне с мишенью Sn изменялась от 0,5 до 2 кВт с шагом 0,25 кВт, напуск аргона производился до давления 0,2 Па. При использовании композитной мишени подаваемая мощность составляла 0,5 кВт и была постоянной, изменялось давление аргона в диапазоне 0,05-0,45 Па.

Для формирования фазы Nb_3Sn покрытия отжигались в вакууме $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 800 °С в течение 12 часов.

Результаты. Для определения требуемых рабочих параметров была измерена концентрация Sn в пленках для каждого режима и построены графики зависимости концентрации Sn от изменяемого параметра для обоих способов напыления (рис. 2).

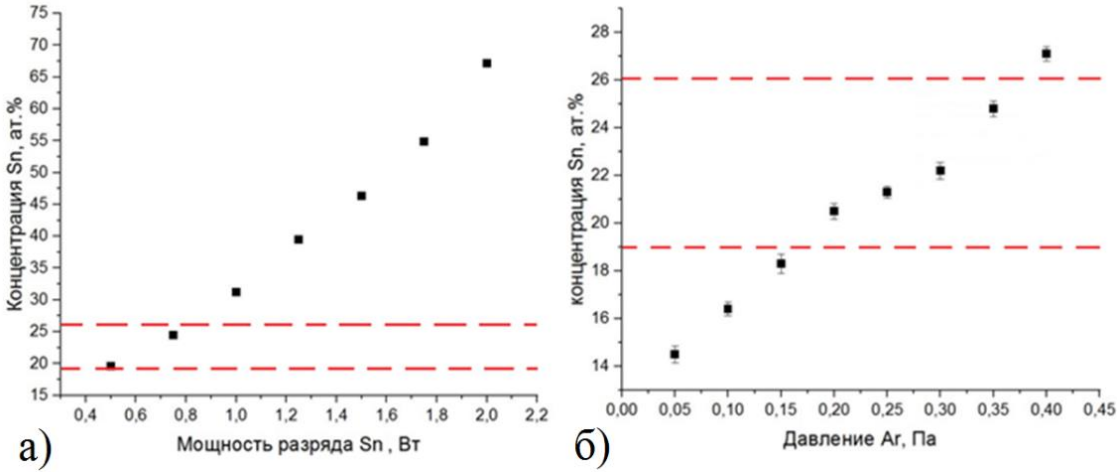


Рис. 2. Зависимость концентрации Sn в пленке от мощности на магнетроне с Sn мишенью (а) и от давления Ar (б)

Отожженные пленки исследовались на рентгеновской дифракции. Полученные спектры показывают наличие таких фаз, как Nb_3Sn и NbO. Присутствие NbO объясняется окислением покрытий в процессе отжига из-за негерметичности вакуумной печи.

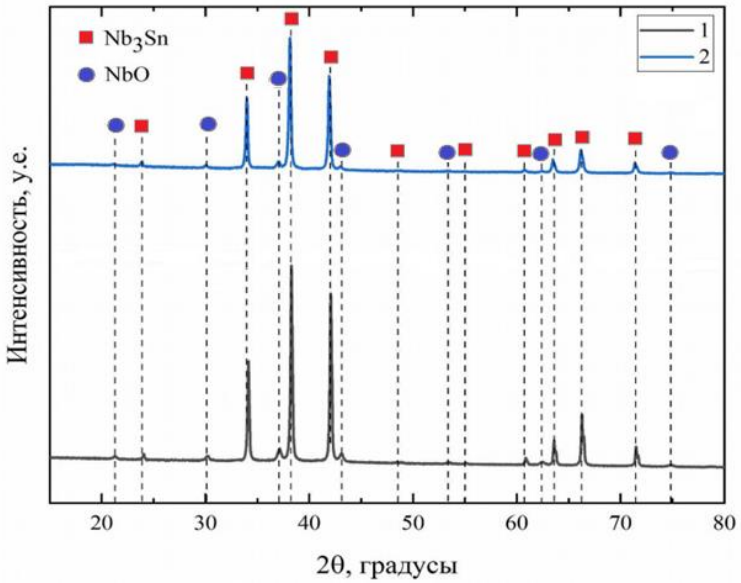


Рис 3. Спектры рентгеновской дифракции, полученные для сформированных тонких пленок Nb-Sn после отжига: 1 – послойное осаждение Nb и Sn; 2 – композитная мишень

На рис. 3 представлены результаты рентгеноструктурного анализа, подтверждающие образование требуемой фазы Nb_3Sn.

Заключение. Определены рабочие режимы осаждения покрытий Nb-Sn методом реактивного магнетронного распыления, при которых в пленках Sn содержится в диапазоне от 19 до 26 ат. %. Рентгеноструктурный анализ отожженных покрытий показал образование сверхпроводящей фазы Nb_3Sn.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 21-12-00364).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sayeed M. N. et al. Structural and superconducting properties of Nb3Sn films grown by multilayer sequential magnetron sputtering // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 800. – P. 272-278;
2. Pudasaini U. et al. Growth of Nb3Sn coating in tin vapor-diffusion process // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2019. – V. 37., №. 5. – P. 051509;
3. Менде Ф.Ф., Бондаренко И.Н., Трубицын А.В. Сверхпроводящие и охлаждаемые резонансные системы. – Киев. : Наукова думка., 1976. – 270 с.
4. Franz S. et al. Electrochemical synthesis of Nb_3Sn coatings on Cu substrates // Materials Letters. – 2015. – V. 161. – P. 613-615;
5. Ilyina E.A. et al. Development of sputtered Nb_3Sn films on copper substrates for superconducting radiofrequency applications // Superconductor Science and Technology. – 2019. – V. 32., №. 3. – P. 035002.

УДК 536.24

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ГЕОМЕТРИИ ТЕПЛООБМЕННИКА В МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ СИСТЕМЕ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

А.К. Саядян, Р.Р. Эльман
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aks17@tpu.ru

DETERMINATION OF THE OPTIMAL CONFIGURATION OF THE GEOMETRY OF THE HEAT EXCHANGER IN A METAL HYDRIDE HYDROGEN STORAGE SYSTEM

A.K. Sayadyan, R.R. Elman
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aks17@tpu.ru

Abstract: *This paper presents a simplified model of a balloon based on LaNi5 with a heat exchanger. For the metal hydride cylinder under consideration, a heat exchanger in the form of a U-shaped tube with disks of different geometries was developed. Depending on the geometry and the number of disks, the average temperature of the metal hydride filling was calculated after 1000 seconds of the coolant flowing through the U-shaped tube. It is shown that three disks of complex configuration correspond to the optimal solution in terms of the average temperature of the metal hydride filling and in terms of the volume occupied in the metal hydride cylinder.*

Введение. Одним из наиболее перспективных источников энергии является водород, ввиду его высокой энергоемкости. Существует множество исследований и разработок систем (материалов) для хранения водорода. Перспективным направлением является металлогидридная технология хранения водорода [1]. Она, в отличие от тех же баллонов высокого давления, позволяет хранить большие количества водорода безопасно, так как водород в данном случае будет находиться в связанном твердофазном состоянии [2]. Однако у данного способа также есть недостатки, например, низкая теплопроводность металлогидридных порошков, а также кризисные явления тепломассопереноса, в результате чего эффективность процессов сорбции-десорбции водорода существенно снижается.

Одним из решений данной проблемы является подбор оптимальной конфигурации геометрии теплообменника. Для этого часто применяются методы численного моделирования, которые являются удобным инструментом для характеризации свойств проектов металлогидридных баллонов [3]. Таким образом целью данного исследования является подбор оптимальной конфигурации теплообменника металлогидридного реактора с использованием компьютерного моделирования. Результаты, полученные методами численного моделирования, были верифицированы экспериментально.

Экспериментальная часть. Упрощенная модель металлогидридного баллона создавалась в универсальным CAD-редакторе Ansys DesignModeler. Длина упрощенного металлогидридного баллона составляла 122 мм, ширина составила 38 мм с толщиной стенки 3 мм. Вода рассматривалась как

теплоноситель, протекающий через медную U-образную трубу. Внешний диаметр медной трубки составлял 4,3 мм, внутренний диаметр 3,2 мм. Для повышения эффективности металлогидридной системы хранения водорода учитывается влияние различных теплообменников на производительность системы: только U-образная трубка, а также U-образная трубка с одним, тремя и пятью медными дисками различной геометрии: сплошной диск, диск с 6 отверстиями и диски с разными вырезами, выбранные для увеличения площади теплопередающей поверхности. В качестве засыпки использовался порошок $LaNi_5$. Предполагалось, что внешние стенки бака предполагались изолированными. Также для упрощения модели было предположено, что влияние изменения давления внутри баллона незначительно из-за высокой проницаемости порошка $LaNi_5$ и что температура охлаждающей жидкости постоянна.

3D модель и выбранные для моделирования диски с разной геометрией продемонстрированы на рис. 1.

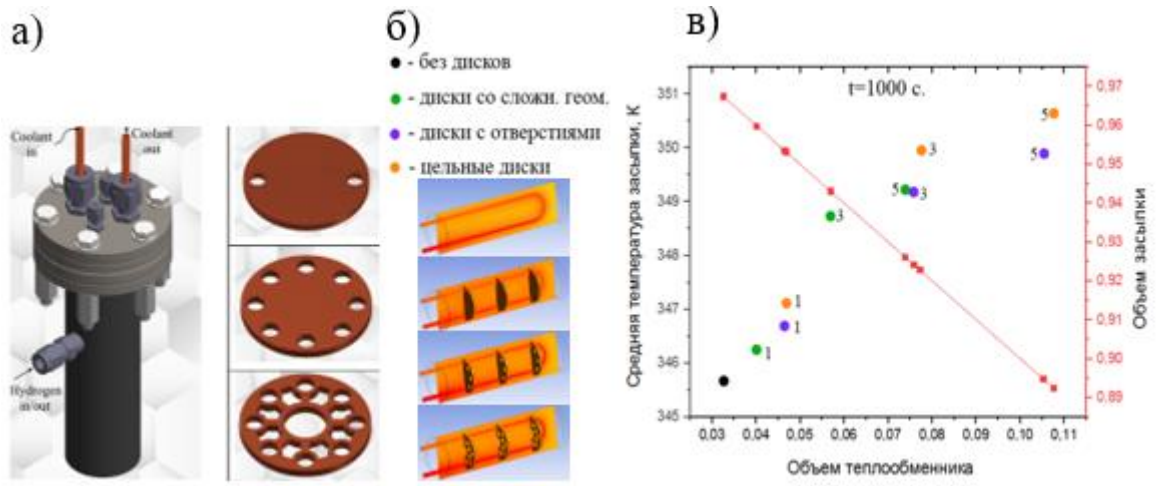


Рис. 1. 3D модель металлогидридного баллона с U-образной трубкой до упрощения и варианты исполнения медных дисков (сплошной/цельный диск, диск с отверстиями и диск сложной геометрии) (а), температурные контуры засыпки $LaNi_5$ и теплообменника с различной геометрией дисков (б), выбор оптимального теплообменника (моделирование) (в)

С помощью программного пакета ANSYS были получены данные о различных конфигурациях теплообменника. На рисунке 3 представлен совмещенный график зависимости, демонстрирующий критерий оптимальности теплообменника с учетом занимаемого им объема в металлогидридной засыпке.

С помощью методов моделирования на рисунке выше показано, что три диска сложной конфигурации соответствуют оптимальному решению по объему, занимаемому в металлогидридном баллоне, и средней температуре металлогидридной засыпки. Хороший теплообмен при небольшом занимаемом объеме также показали конфигурации с пятью дисками сложной геометрии и тремя дисками с отверстиями.

Для проведения лабораторных экспериментов была изготовлена камера, которая состояла из стального сосуда, закрытого стальной крышкой со встроенной U-образной медной трубкой, по которой циркулирует теплоноситель, нагретый до 100 °C. На трубку были установлены медные диски с различной геометрией (сплошные, с отверстиями, со сложной геометрией). Внутри стальной камеры находился металлогидридный порошок. Перед началом эксперимента из камеры откачивался воздух и устанавливалось давление порядка $4 \cdot 10^3$ мТорр.

Результаты. Было проведено по три эксперимента с различными видами медных дисков, напечатанных с помощью аддитивных технологий методом электронно-лучевого плавления. В каждом эксперименте изменялось число дисков: 1,3 и 5. Также был проведен эксперимент, в котором на трубку не было установлено ни одного диска. Трубка с установленными дисками изображена на рисунке 2.

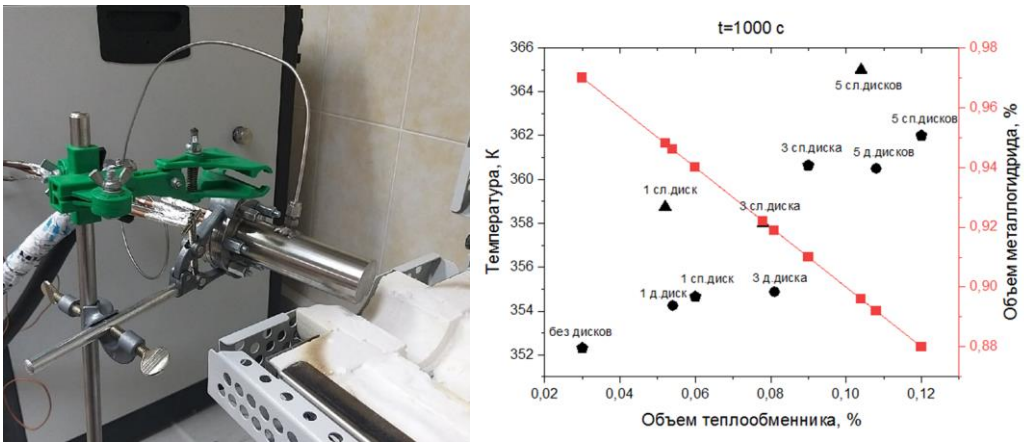


Рис. 2. Экспериментальная камера (слева), выбор оптимального теплообменника (эксперимент) (справа)

В результате проведенных экспериментов были получены зависимости скорости и температуры нагрева засыпки теплообменника от его геометрии. Результаты эксперимента показаны на рисунке 4.

Как видно из рисунка выше, согласно экспериментальным данным, наиболее оптимальной конфигурацией теплообменника является вариация с тремя дисками сложной геометрии.

Заключение. В ходе данного исследования результаты теплофизических испытаний совпали с результатами цифрового моделирования, таким образом для дальнейших испытаний будет использоваться конфигурация теплообменника с тремя дисками сложной геометрии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фатеев В.Н. и др. Проблемы аккумулирования и хранения водорода // Kimya Problemleri. – 2018. – №. 4. – С. 453-483.
2. Тарасов Б.П. и др. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – №. 12. – С. 14-37.
3. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 6. – С. 34-48.

УДК 536.24

IN SITU ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.К. Саядян, Р.Р. Эльман

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: aks17@tpu.ru

IN SITU STUDY OF THE EVOLUTION OF A DEFECTIVE STRUCTURE DURING THE ACTION OF HYDROGEN ON COMPOSITES ON MAGNESIUM AND CARBON NANOTUBES

A.K. Sayadyan, R.R. Elman

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. V.N. Kudiyarov

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

E-mail: aks17@tpu.ru

Abstract. *The materials for the study were magnesium hydride (MgH_2) and a composite based on magnesium hydride and single–walled carbon nanotubes (MgH_2–5 wt.% CNT). Thermally stimulated desorption experiments were carried out for all samples of magnesium hydride and composites MgH_2–5 wt. % CNT, with (PAS) and DBA done at the same time. Established that the release of hydrogen during thermal annealing of the composite leads to dramatic changes in the parameters of positron annihilation, which is associated with both the phase transformation of MgH_2–Mg and the formation of structural defects.*

Введение. Водород все чаще рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных источников альтернативного энергоносителя. Благодаря небольшим размерам и массе, атомы водорода способны накапливаться в кристаллической решетке металлов с образованием гидридов. Поэтому, металлические гидриды наиболее часто используются в качестве материалов-накопителей водорода. Одним из наиболее подходящих материалов для хранения водорода является магний, обладающий низкой стоимостью, достаточной распространенностью в земной коре и высокой емкостью хранения водорода.

Особую роль в процессах сорбции/десорбции играют дефекты, возникающие при взаимодействии материала с водородом. Образующиеся дефекты могут, как существенно снижать емкость по водороду, так и являться эффективными центрами захвата водорода. Для исследования структурных дефектов в системах металл-водород широко применяются методы позитронной аннигиляции, такие как спектроскопия времени жизни (СВЖ) позитронов и спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ). Таким образом, целью данного исследования является применение позитронной спектроскопии для исследования микроструктурных изменений в процессе термостимулированной десорбции водорода из материалов накопителей на основе порошков Mg и УНТ.

Экспериментальная часть. В качестве источника позитронов был использован изотоп Cu-64, полученный на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ. Материалами для исследования

выступали гидрид магния (MgH_2) и композит на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок (MgH_2–5 масс. % УНТ).

Микрофотографии гидрида магния, УНТ и композита MgH_2–5 масс. % УНТ представлены на рис. 1.

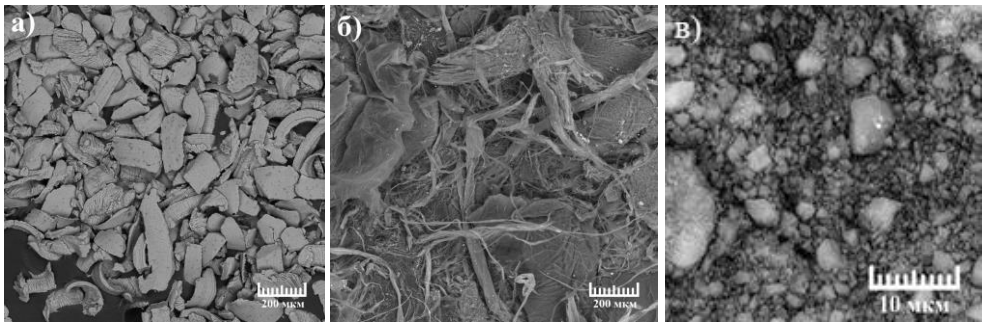


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение порошка магния МПФ-4 (а) и углеродных нанотрубок Tuball (б), композитов MgH2–5 масс.% УНТ (в)

Как видно из данных микрофотографий, порошок магния состоит из частиц неправильной геометрической формы (стружка), а углеродные нанотрубки связаны в большие плотные пучки разной длины и толщины. Для получения гидрида магния и изучения свойств полученного композита использовался специальный автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC). Газофазное наводороживание производилось при температуре 400 °C и давлении 30 атмосфер H_2. По достижению данных значений температуры и давления в камере, образец порошка выдерживался в камере под давлением в течение 5 часов. После выдерживания порошка магния, камера медленно остывала до комнатной температуры. Параметры наводороживания были выбраны исходя из зависимости давления от температуры для диссоциации гидрида магния.

Результаты. Сбор спектров осуществлялся с частотой 1 спектр ДУАЛ в 15 мин. На рисунке 2 представлен внешний вид экспериментальных спектров, соответствующих порошку MgH_2+5 масс. % УНТ в зависимости от активности используемого источника позитронов.

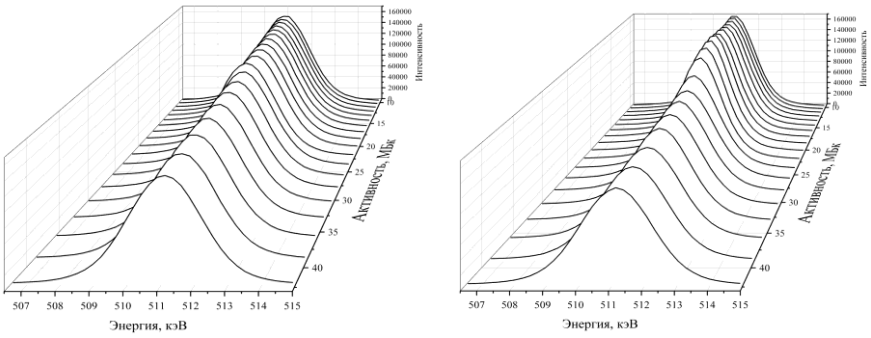


Рис. 2. Внешний вид спектров ДУАЛ для порошка MgH_2–5 масс. % УНТ в зависимости от активности источника ^{64}Cu: слева – порошок при комнатной температуре, справа - ступенчатый нагрев

Из представленных на рисунке данных видно, что с определенного момента (активность около 23 МБк) начинаются значительные изменения в форме спектров нагреваемого порошка, спектр становится уже и выше.

Для характеризации свойств композита и оценки вклада нанотрубок, в дополнение к *in situ* исследованиям, проводился анализ десорбционных свойств композита MgH_2–5 масс.% УНТ, а также MgH_2 (Рис. 4 а). Для сравнения дефектной структуры исследуемых материалов проводилось дополнительное изучение Mg и Mg–5 масс. % УНТ (Рис. 3б).

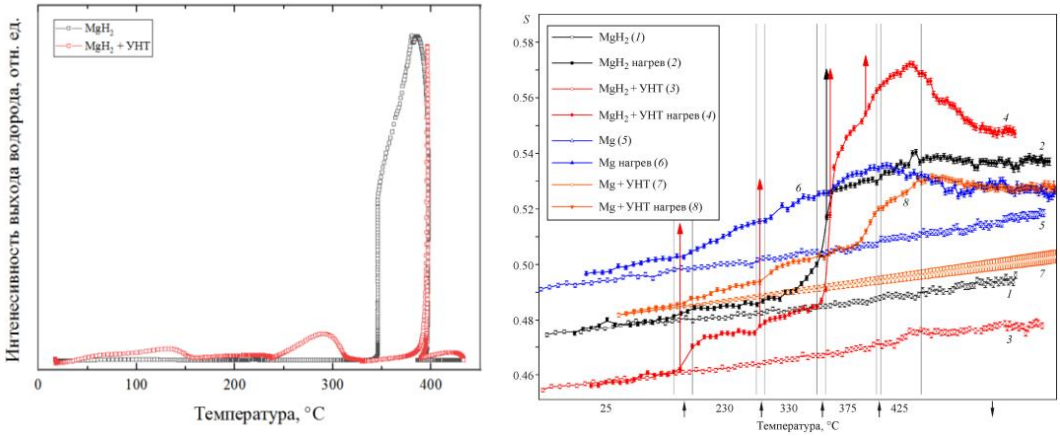


Рис. 3. Зависимость интенсивности выхода водорода от температуры для MgH_2 и композита MgH_2–5 масс. % УНТ, полученного при измельчении в течение 180 минут со скоростью вращения барабанов 300 об/мин (слева), зависимость S-параметра от температуры отжига материалов (справа)

Анализ выхода водорода при нагреве на газовом реакторе демонстрирует, что в случае отжига композитного материала наблюдаются три максимума интенсивности выхода водорода, два из которых соответствуют меньшим температурам (136 и 288 °C), чем основной максимум выхода водорода, соответствующий диссоциации гидрида магния.

Для выявления особенностей аннигиляции позитронов при исследовании in situ в MgH_2 и MgH_2–5 мас. % УНТ были изучены эффекты аннигиляции в Mg и Mg–5 мас. % УНТ. Результаты исследования зависимости параметра S спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии от температуры отжига исследуемых материалов представлены на рисунке 3 (справа). На рисунке видно, что параметр S для спектров с постоянной комнатной температурой увеличивается по мере течения эксперимента. Данный эффект связан с влиянием активности позитронного источника на форму аннигиляционного пика ввиду изменения эффективности системы регистрации. Композит, в свою очередь, обладает сниженными значениями S параметра по сравнению с гидридом магния. Это обусловлено существенным изменением импульсного распределения электронов.

Заключение. В ходе данного исследования было определено, что добавление УНТ к порошку Mg и MgH_2 с последующей активацией приводит к смещению импульсного распределения аннигиляции позитронов в низкоэнергетическую область. Дегидрирование композита MgH_2–5 масс. % УНТ сопровождается появлением трех максимумов интенсивности выхода водорода при температурах: 136, 288 и 396 °C. Низкотемпературные пики не характерны для порошка MgH_2 и, возможно, обусловлены формированием особой морфологии структуры композита MgH_2–5 масс. % УНТ. При этом выход водорода при термическом отжиге композита приводит к резким изменениям параметров позитронной аннигиляции, что связано как с фазовым превращением MgH_2 – Mg, так и с образованием структурных дефектов.

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

УДК 543.422

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПОЛОСЫ V_2+V_3 МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛХЛОРИДА CH_3CL: ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АБСОЛЮТНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ

С.С. Сидько

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленеков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: sss60@tpu.ru

RO-VIBRATIONAL HIGH RESOLUTION INFRARED SPECTROSCOPY OF THE V2+V3 BAND OF CH_3CL: LINE POSITIONS AND ABSOLUTE LINE STRENGTHS

S.S. Sidko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenkov

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

E-mail: sss60@tpu.ru

Abstract. *In this paper, the position of the lines, the energy structure and the absolute line strengths of the $^{12}CH_3{}^{35}Cl$ molecule in the absorption region of the band $v_2 + v_3$ are analyzed. High resolution infrared spectra, used for the analysis, were recorded with the Zurich prototype ZP2001 (Bruker IFS125 HR) Fourier transform interferometer at a resolution of 0.001 cm^{-1} in the region of 1900-2300 cm^{-1}. Finding the position of lines was made with the derived Hamiltonian which takes into account different types of ro–vibrational effects in the C_{3v}–symmetry molecule. Absolute strengths of 275 lines were obtained from the fit of their shapes both with the Hartmann–Tran profile. The positions of 294 lines were obtained by the method of combinational differences.*

Введение. Метилхлорид (CH_3Cl) является токсичным, бесцветным и легковоспламеняющимся газом, который широко используется в качестве хладагента и имеет многочисленные промышленные применения. В производстве хлористого метила преобладают природные источники, но существуют и более мелкие, важные антропогенные источники, такие как сжигание биомассы и сельскохозяйственная фумигация.

Метилхлорид особенно важен при глобальном изучении атмосферы как основной естественный источник хлора в стратосфере [1], соединения которого участвуют в разрушении озонового слоя [2]. Как поглотитель инфракрасного излучения, хлористый метил представляет интерес из-за его потенциального влияния на энергетический баланс тропосферы и обогрев теплиц, а также из-за химических взаимодействий.

Особый интерес к изучению метилхлорида возник в последние годы как к одному из хлорорганических соединений, оказывающих негативное влияние на процессы промышленной транспортировки и переработки нефтепродуктов [3]. Существуют также теоретические исследования, в которых обсуждались поверхности потенциальной энергии, вычисления уровней колебательной энергии и некоторые другие аспекты колебательно-вращательной теории применительно к молекулам аксиальной симметрии, в частности CH_3Cl [4].

В данной работе выполнен анализ положения линий, энергетической структуры и абсолютных интенсивностей линий молекулы $^{12}CH_3{}^{35}Cl$ в области поглощения полосы $\nu_2+\nu_3$.

Экспериментальная часть. Спектр CH_3Cl был зарегистрирован в Техническом университете Брауншвайга в районе 1900-2300 cm^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Bruker (прототип ZP2001 IFS125 HR).

Спектрометр FTIR был объединен с двумя многоходовыми ячейками Уайта, длина основания которых составляет 1.0 и 24 m. ИК-источник излучения глобар, светоделитель KBr и CaF_2, а также детектор на основе антимонида индия (InSb) были использованы с подходящими ИК-фильтрами. Регистрация спектра проводилась при температуре 294.45 K и давлении 300 Pa.

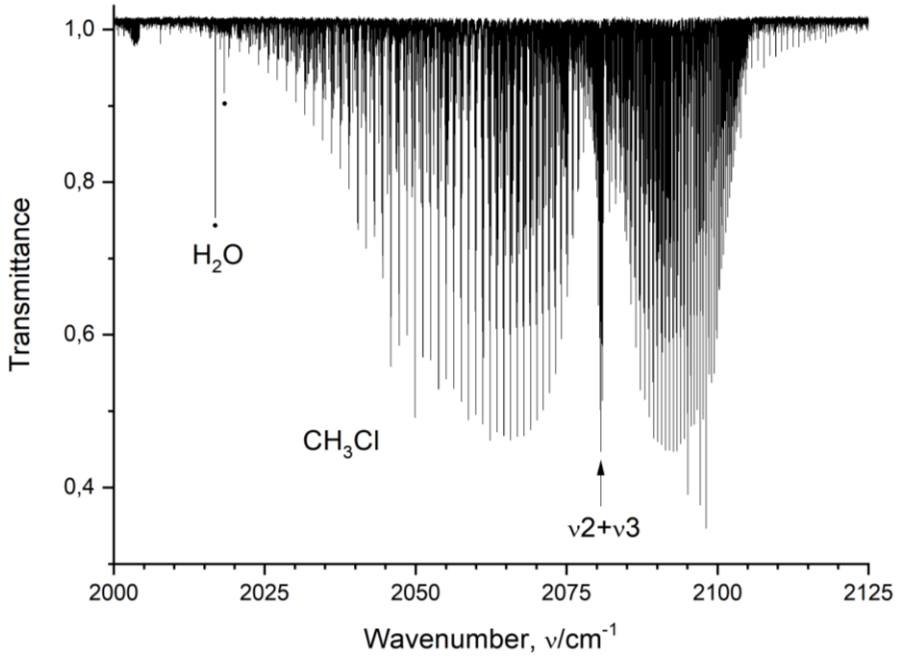


Рис. 1 Спектр полосы $\nu_2+\nu_3$ молекулы CH_3Cl, T = 294.45 K, P = 300 Pa, L = 24 m

Специальные условия эксперимента (высокоточный контроль давления и температуры, а также обеспечение минимальных флуктуаций) были реализованы для экспериментального определения абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных линий поглощения молекулы $^{12}CH_3{}^{35}Cl$ на основе использования контура спектральной линии Артмана-Тран [5-7].

Контура спектральной линии Артмана-Тран был выбран по следующим причинам: при низких давлениях у молекул преобладает эффект Доплера, а по мере его увеличения, все большее значение приобретают эффекты столкновений. В качестве первого приближения для получения результирующей формы линии обычно используется свертка неоднородного Доплеровского профиля с однородным Лоренцевским профилем. Она определяет так называемый профиль Фойгта, который содержит формы Доплера и Лоренца.

В настоящее время общепризнано, что профиль Фойгта не дает вполне точного представления о форме спектральной линии и его использование может привести, например, к систематической недооценке экспериментальных интенсивностей линий.

На сегодняшний день рекомендуемым к использованию является контур Артмана-Тран. В этом контуре учтены не только лоренцевское и доплеровское уширения спектральных линий, но также и

влияние изменения скорости молекул при столкновениях. Именно поэтому для анализа экспериментальных интенсивностей был выбран контур Артмана-Тран.

Анализ энергетической структуры осуществлялся с помощью метода комбинационных разностей (см., например, в [8]).

Эффективный гамильтониан, который используется в исследовании, был получен с учетом результатов и теорем теории неприводимых тензорных систем [9] и симметрии C_{3v} молекулы CH_3Cl.

Результаты. В результате были определены положения 294 линий.

На их основе определена энергетическая структура верхнего ($\nu_2 = \nu_3 = 1$) симметрии A1 колебательного состояния. Колебательно-вращательные значения энергий этого состояния использовались для определения параметров эффективного гамильтониана, которые позволили воспроизводить исходные экспериментальные значения энергий с точностью 0,0018 $см^{-1}$.

Из экспериментальных данных были определены также абсолютные интенсивности 275 линий с максимальными значениями квантовых чисел J = 23 и K = 7.

Заключение. На основе экспериментальных данных, полученных из анализа Фурье-спектра высокого разрешения в районе поглощения полосы $\nu_2+\nu_3$ молекулы $^{12}CH_3{}^{35}Cl$ в модели профиля линии Артмана-Тран впервые определены экспериментальные абсолютные интенсивности 275 линий, а также на основе метода комбинационных разностей были определены положения 294 линий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molina M.J. and Rowland F.S. Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone // Nature (London). – 1974 – Vol. 249., № 5460. – P. 810-814.
2. Mcelroy M.B., Salawitchs R.J., Wofsy C., and Logan J.A. Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine // Nature (London) – 1986 – Vol. 321. – P. 759-762.
3. Gutzeit J., Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion // NACE–International corrosion conference series. – Houston, TX: NACE International, 2000. – P. 00694.
4. Grossman A.S., Grant K.E., Blass W.E., Wuebbles D.J. Radiative forcing calculations for CH3Cl and CH3Br // Geophys. – 1997 – Vol. 102., – P. 13651-13656.
5. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.M. Efficient computation of some speed–dependent isolated line profifiles // Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2013 – Vol. 129., – P. 199-203.
6. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.M., Gamache R.R., Mondelain D., et al., Velocity effects on the shape of pure H2O isolated lines: Complementary tests of the partially correlated speed–dependent Keilson–Storer model // Chem.Phys. – 2013. – Vol. 138. – P. 034302. doi.org/10.1063/1.4774094.
7. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.M., Gamache R.R., Mondelain D., et al., Velocity effects on the shape of pure H_2O isolated lines: Complementary tests of the partially correlated speed–dependent Keilson–Storer model // *J.* Chem. Phys. – 2013 – Vol. 138. – P. 034302.
8. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S., High resolution FTIR study of 34S 16O2: The bands 2ν3, ν1 + ν2 and 2ν1 + ν2 − ν2 // Mol. Spectrosc. – 2015 – Vol. 318. – P. 26-33.
9. Fano U., Racah G., Irreducible tensorial sets. – New York: Academic Press, 1959. – 171 p.

УДК 538.91; 54.165

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ПРИМЕСЬЮ ТИТАНА В ГИДРИДЕ МАГНИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Лян Синьюй

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет,

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

E-mail: ls06@tpu.ru

FEATURES OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH TITANIUM IMPURITY IN MAGNESIUM HYDRIDE: FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS

Liang Xinyu

Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin

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

E-mail: ls06@tpu.ru

Abstract. *The binding energies of hydrogen in magnesium hydride with titanium impurity were calculated by the pseudopotential method within the framework of the density functional theory. For the role of titanium atoms in the magnesium-hydrogen system, we compared the effect of one titanium atom on the bonding energy of hydrogen atoms far from it and close to it. It was established that the hydrogen binding energy at a distance of the order of the lattice parameter from the titanium atom does not differ significantly from the binding energy in pure magnesium hydride. However, the hydrogen binding energy in the first coordination sphere of the titanium atom in magnesium hydride with titanium is markedly lower than that away from the titanium atom and in pure hydride.*

Введение. Относительно высокая водородная емкость магния, а также такие его преимущества, как широкая доступность и низкая стоимость [1] позволяют на его основе синтезировать новые материалы с высокой устойчивостью к многократным циклам гидрирования/дегидрирования, низкими температурами и давлениями эксплуатации, для использования в процессах очистки и хранения водорода. Одним из перспективных добавок к металлическим гидридам для улучшения эффективности накопления водорода является переходный металл Ti [2], за счет существенного снижения энергии формирования гидрида магния. Однако характер взаимодействия между примесными атомами титана и атомами водорода в гидриде магния остается до конца не изученным.

Целью данной работы является изучение влияния примеси титана на энергию связи водорода с гидридом магния.

Экспериментальная часть. Все расчеты в данной работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта [3]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Бурке и Эрнцерхофа [4]. Работы выполнялась в пакете программ ABINIT. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн была выбрана равной 544 эВ. На каждой итерации самосогласования электронной плотности собственные

значения гамильтониана рассчитывались на сетках *k* точек 6 × 6 × 9. Релаксация считалась завершенной, когда значения сил, действующих на атомы, было менее 10 мэВ/Å.

Расчетная ячейка содержит 15 атомов магния, один атом титана и 32 атома водорода (рисунок 1). В работе были рассчитаны энергии связи водорода на различных расстояниях относительно центрального атома титана, что позволило выявить влияние взаимного расположения примесного атома титана и атомов водорода на их энергию связи гв идриде магния. Энергия связи рассчитывалась по формуле:

$$E_b = \frac{1}{2}E(H_2) + \frac{1}{y}\left[E(Mg_{16-x}Ti_xH_{z-y}) - E(Mg_{16-x}Ti_xH_z)\right], \quad (1)$$

где $E(H_2)$, $E(Mg_{16-x}Ti_xH_{z-y})$ и $E(Mg_{16-x}Ti_xH_z)$ – полные энергии молекулы водорода, систем $Mg_{16-x}Ti_xH_{z-y}$ и $Mg_{16-x}Ti_xH_z$. Для расчета удельного значения энергии связи, приходящегося на один атом водорода в системе $Mg_{16-x}Ti_xH_{32}$ значение *y* принималось равным 32. В формуле x представляет собой количество атомов титана, y - количество удаленных атомов водорода, а z - количество атомов водорода в системе.

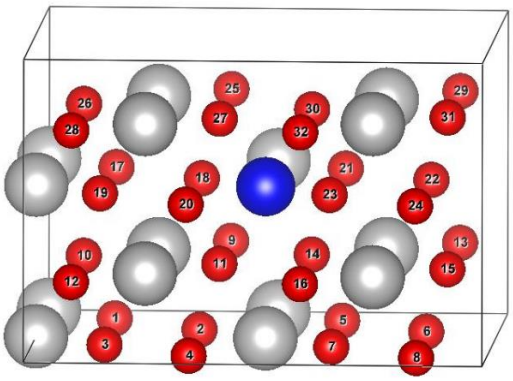


Рис. 1. Расчетная ячейка системы $Mg_{16-x}Ti_xH_{32}$. Серыми кружками обозначены атомы магния, синим – атома титана, красными – атомы водорода. Для удобства обсуждения все атомы водорода пронумерованы

Результаты. Удельное значение энергии связи, приходящееся на один атом водорода в $Mg_{15}TiH_{32}$, составляет 0,219 эВ, что ниже соответствующего значения энергии связи водорода (0,224 эВ) в $Mg_{16}H_{32}$. То есть добавление титана в гидрид магния незначительно снижает удельное значение энергии связи водорода в гидриде магния.

Для изучения влияния взаимного расположения атомов водорода и титана на энергию связи водорода из расчетной ячейки системы $Mg_{16-x}Ti_xH_z$ удалялись атомы водорода, находящиеся в центре ячейки (в первой координационной сфере атома титана) и на ее периферии (вдали от атома Ti). Результаты расчетов представлены на рисунке 2. Так энергия связи атомов водорода 11, 14, 27 и 30, ближайших к атому титану, в $Mg_{15}TiH_{32}$ является наименьшей и составляет 0,906 эВ. В $Mg_{15}TiH_{31}$, образованную удалением из расчетной ячейки атома 11, наименьшую энергию связи будет иметь атом водорода 18 (0,313 эВ) также вблизи атома Ti. Для сравнения в случае чистого гидрида магния последовательное удаление атомов H 11 и 18 требует 1,401 эВ и 0,641 эВ соответственно.

При удалении атомов водорода на периферии расчетной ячейки (вдали от атома Ti) системы $Mg_{15}TiH_{32}$ требуются энергии сопоставимые по величине с энергиями связи атомов водорода в чистом гидриде магния. Так, например, энергия связи атома водорода 1 в $Mg_{15}TiH_{32}$ составляет 1,255 эВ.

В $Mg_{15}TiH_{31}$, образованную удалением из расчетной ячейки атома 1, наименьшую энергию связи вдали от атома Ti будет иметь атом водорода 28 (0,680 эВ). Таким образом, энергия связи водорода в первой координационной сфере атома титана в гидриде магния с титаном заметно ниже, чем вдали от атома титана и в чистом гидриде.

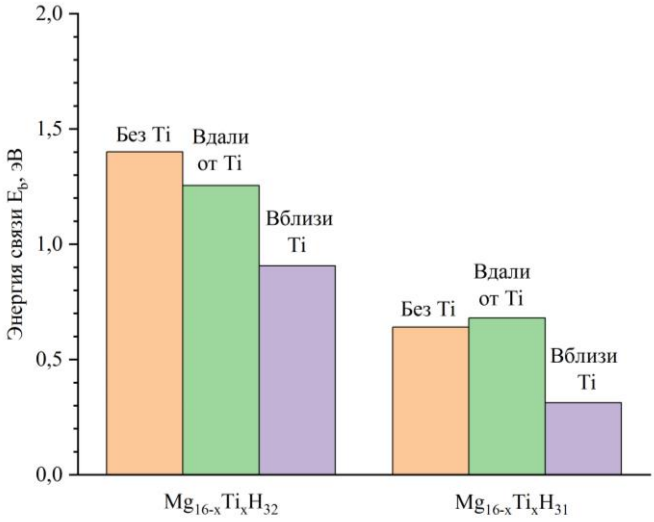


Рис. 2. Зависимость энергии связи одного атома водорода в зависимости от его положения в решетке гидрида магния относительно примесного атома титана

Заключение. В работе в рамках теории функционала электронной плотности пседопотнециальным методом были рассчитаны энергии связи водорода в гидриде магния с примесью титана. При удалении одного атома водорода энергия связи водорода на расстоянии порядка параметра решетки от атома титана существенно не отличается от энергии связи в чистом гидриде магния. Однако при последовательном удалении по одному атому водорода в первой координационной сфере атома титана энергия связи водорода уменьшается с 0,906 эВ до 0,313 эВ. Это указывает на то, что легирование титаном гидрида магния заметно снижает энергию связи водорода в окрестности примесного атома титана, облегчая выход водорода из гидрида магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain IP, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // Int J Hydrog Energy – 2010. – Vol. 35., № 10. – P. 5133-5144.
2. Lu J, Choi YJ, Fang ZZ, Sohn HY, Ronnebro E. Hydrogen Storage Properties of Nanosized MgH2-0.1TiH(2) Prepared by Ultrahigh-Energy-High-Pressure Milling // J Am Chem Soc – 2009. – Vol. 131., № 43. – P. 15843-15852.
3. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117 (1-10).
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.

УДК 533.21

О ДЕТОНАЦИИ В ЗОНЕ ГОРЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

А.А. Старосельцева
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Л. Лобода
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: 222-pro@mail.ru

DETONATION PROCESSES IN THE COMBUSTION ZONE OF PLANT COMBUSTIBLE MATERIALS AS A RESULT OF EXTERNAL INFLUENCE

A.A. Staroseltseva
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. Loboda E.L.
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: 222-pro@mail.ru

Abstract. *This work is devoted to the study of the issue of extinguishing a natural fire by the impact of a shock wave on the burning zone. Based on the original methods and approaches for application of high-speed infrared thermography developed at Tomsk State University, this work presents the results of an experimental study of the shock wave effect on the flame during combustion of vegetable flammable materials. A shock tube with different nozzles and an energy source from a gunpowder charge were used to form the shock wave. The impact of the shock wave on the pyrolysis zone was recorded in the narrow band infrared wavelength range of 2.5-2.7 μm. It has been established that the impact of the shock wave on the pyrolysis zone when expanding nozzles is used results in the detonation of pyrolysis products, which leads to the cessation of flame combustion and subsequent decrease in the surface temperature of plant combustibles below the autoignition temperature. This effect leads to a break in the chain of transformation and energy release during combustion. The obtained result should be considered as a fundamental basis for the development of new effective means of fighting large natural fires based on the impact of a shock wave.*

Введение. Природные пожары являются очень распространенным и чрезвычайно опасным явлением, происходящим в разных уголках земного шара практически круглогодично. Часто масштабы этого явления достигают чрезвычайных размеров, а сами пожары представляют опасность для человека и населенных пунктов. Борьба с крупными пожарами на лесных территориях чрезвычайно затруднена и требует значительных ресурсов, в том числе и применения специальной авиации [1].

Одним из направлений поиска эффективных способов борьбы с пожарами является воздействие ударных волн. Впервые такой способ был предложен проф. А.М. Гришиным. В работах его ученика Ю.М. Ковалева [2] рассматривалось воздействие ударной волны при взрыве шнурового заряда ПЖВ-20. В дальнейшем эти исследования были продолжены проф. А.М. Гришиным с учениками (Н.А. Алексеев, В.И. Самойлов), что в итоге привело к разработке ряда патентов [3, 4].

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментов по исследованию воздействия ударных волн на фронт горения растительных горючих материалов применялась экспериментальная установка (рис. 1). В качестве горючих материалов использовалась смесь полевых растительных горючих материалов. Для формирования ударной волны применялась ударная труба. Процесс горения регистрировался видеокамерой в видимом диапазоне длин волн и ИК камерой.

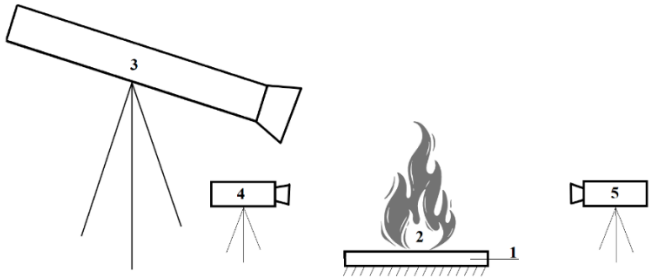


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – растительные горючие материалы; 2 – пламя; 3 – ударная труба; 4 – ИК-камера FLIRJADEJ530SB; 5 – видеокамера

Применяемая ИК камера FLIRJADEJ530SB с узкополосным оптическим фильтром с полосой пропускания 2,5–2,7 мкм. Для увеличения скорости регистрации было уменьшено окно до размеров 160 х 120 пикселей. Скорость регистрации составила 690 кадров/с, время экспозиции составляло 64 мкс, оптическое расстояние от камеры до очага горения – 3 м, диапазон изменяемых температур 310…1500 °С. В качестве источника импульса использовались стандартные строительно-монтажные патроны.

Результаты. На рис. 2 представлена типичная временная последовательность термограмм горения растительных горючих материалов при использовании расширяющегося сопла. На первой термограмме изображено горение растительных материалов до момента воздействия на них ударной волны. На термограмме выделена область, где в результате воздействия ударной волны происходит детонация продуктов пиролиза. В момент времени $t = 0$ в выделенной области термограммы наиболее яркие зоны – это горячие элементы горючих материалов, где происходит пиролиз и выделяются летучие горючие продукты пиролиза, которые на термограмме идентифицируются как слабоизлучающие квазиламинарные струи. Они в дальнейшем вступают в окислительные реакции с воздухом, поступающим в зону горения в результате диффузионных и турбулентных процессов. На последующих термограммах видно, как РГМ воспламеняются в результате воздействия ударной волны. Следует отметить, что «время жизни» объема, где происходит горение продуктов пиролиза, составляет во всех опытах 1–3 кадра ($1{,}145 \cdot 10^{-3}$–$4{,}35 \cdot 10^{-3}$ с), что на несколько порядков меньше, чем «время жизни» турбулентных структур в пламени, где происходит горение летучих материалов при обычном режиме диффузионного горения.

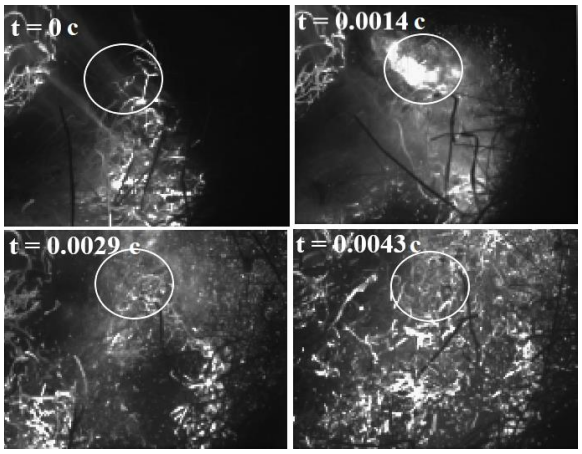


Рис. 2. Временная последовательность термограмм зоны пиролиза при горении РГМ

Заключение. Из полученных экспериментальных данных следует, что в результате воздействия ударной волны на газообразные продукты пиролиза РГМ наблюдается их детонация, которая приводит к последующему прекращению пламенного горения. При этом детонация продуктов пиролиза достигается при использовании всех трех типов зарядов, **т. е.** даже заряда с наименьшей энергией 457–574 Дж достаточно для достижения указанного эффекта. Детонация продуктов пиролиза и прекращение пламенного горения в совокупности со срывом проводников горения является эффективным способом борьбы с природным пожаром. Необходимо также учитывать, что детонация продуктов пиролиза приводит к усилению воздействия ударной волны на проводники горения.

Полученные в данной работе результаты являются основанием для разработки эффективных устройств для борьбы с крупными природными пожарами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылов Н.П., Кузнецов А.Е., Федоткин Д.В. [и др.] Борьба с природными пожарами с применением авиации и перспективные способы прокладки заградительных полос // Хвойные бореальной зоны. – 2016. – Т. 34., № 5–6. – С. 251-253.
2. Ковалев Ю.М. Математическое и физическое моделирование инициирования детонации в твердых взрывчатых веществах и распространение ударных волн в пологе леса при лесных пожарах: Дис. … канд. физ.-мат. наук. – Томск, 1987. – 195 с.
3. Пат. SU 1400619 A1, A 62 C 1/22. Способ тушения лесных пожаров / А.М. Гришин, Н.А. Алексеев, Н.А. Андреев (СССР). – № 4160481/31-12; Заявлено 08.12.1986; опубл. 07.06.1988, Бюл. №21. – 2 с.
4. Патрон монтажный D-2 (Желтый) // SB URL: https://stroy-beton.com/stroitelnaya-i-dorozhnaya-tekhnika/pistolety-patrony-i-dyubelya/patron-d2/ (дата обращения: 10.04.2022).

УДК 621.039.517.5

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РЕАКТОРА ИГР ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

А.С. Сураев, О.М. Жанболатов

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Р.А. Иркимбеков

Институт атомной энергии Филиал РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан»,

Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 10, 071100

E-mail: suraev@nnc.kz

DEVELOPMENT OF THE IGR REACTOR MODEL FOR THERMOPHYSICAL CALCULATIONS

A.S. Surayev, O.M. Zhanbolatov

Scientific Supervisor: Ph.D. R.A. Irkimbekov

Institute of atomic energy Branch of the RSE «National nuclear center of the Republic of Kazakhstan»,

Kazakhstan, Kurchatov, Beibyt atom str., 10, 071100

E-mail: suraev@nnc.kz

Abstract. *A complete thermophysical 3D model of the IGR reactor active zone has been developed. The model was created for the ANSYS Mechanical APDL program, which uses the finite element method and includes all the tools from building the calculated model to the post-processing of the results of the analysis. The concept of constructing this model is based on the use of a specific "bottom-top" method of modeling in which the model is built directly from elements and does not require the presence of geometry. To implement this approach, all the columns of the reactor's active zone were compared with the corresponding topology, which takes into account the features of the geometry (the presence of holes, the change in the diameters of the holes in the height of the column). Separately worked out methods for modeling the experimental channel and helium coolant surrounding all columns. Several options for topologies have been considered and the most optimal ones have been selected, in which the final model of the active zone of the reactor will have the closest correspondence with the real active zone and have an acceptable number of final elements.*

Введение. Импульсный графитовый реактор (ИГР) – один из исследовательских ядерных реакторов Национального ядерного центра Республики Казахстан. Активная зона ИГР представляет собой графитовую кладку, окруженную защитными корпусами. Кладка состоит из колонн, которые набираются из графитовых блоков и графитовых втулок. Полости между колонами заполнены гелием. В отличие от большинства ядерных реакторов в данном отсутствуют привычные тепловыделяющие элементы, а урановое топливо в виде раствора уранилдинитрата диспергировано в некоторые графитовые блоки, которые и образуют активную зону. Можно выделить несколько основных элементов активной зоны: подвижная часть кладки (ПЧК), неподвижная часть кладки (НЧК), боковой отражатель, центральный экспериментальный канал (ЦЭК), боковой экспериментальный канал (БЭК), канал источника, каналы термопреобразователей, стержни системы управления и защиты реактора, биологическая защита [1]. Реактор предназначен для выполнения внутриреакторных испытаний, направленных на обоснование режимов работы модельных тепловыделяющих сборок проектируемых

реакторных установок. При этом все реакторные испытания сопровождаются расчетными исследованиями, в том числе и компьютерным моделированием теплового состояния активной зоны реактора и объекта испытаний [2]. В этой связи возникла потребность в разработке теплофизической модели реактора ИГР. При этом к новой модели предъявлялся ряд требований, она должна: 1) учитывать все размерно-материальные характеристики и нейтронно-физические свойства активной зоны и включать в себя детально проработанную активную зону; 2) формироваться программно непосредственно из конечных элементов методом «снизу-вверх» с помощью среды VB.NET [3]; 3) содержать оптимальное для описания геометрии количество элементов, 4) обеспечивать возможность взаимного обмена данными с нейтронно-физической моделью активной зоны реактора ИГР.

Экспериментальная часть. Активная зона реактора ИГР состоит из колонн преимущественно квадратного сечения. Колонны разделены на несколько типов в зависимости от входящих в состав колоны блоков, а блоки, в свою очередь, различаются по конструкции. Они имеют технологические отверстия, выступы и пазы, которые обеспечивают возможность их взаимного зацепления. Например, для формирования колонн ПЧК и НЧК используются графитовые блоки сечением ~ 98 × 98 мм, пропитанные раствором уранилдинитрата, а для бокового отражателя применяются непропитанные графитовые блоки с размерами ~197 × 197 мм. Высота блоков составляет от 140 мм до 148 мм. Для максимально точного описания каждой топологии графитовых блоков методами конечных элементов было разработано несколько принципиальных сеточных структур. Сеточные структуры содержат информацию о расположении узлов и их количестве. Основываясь на этих данных генерируются конечные элементы (преимущественно гексаэдры), каждый из которых состоит из восьми узлов (в редких случаях из шести). Взаимное расположение узлов напрямую влияет на качество элементов будущей сетки, поэтому их координаты рассчитывались и оптимизировались индивидуально для каждой сеточной структуры. В качестве примера приведены трехмерные модели двух типов графитового блока и их элементные сетки, сформированные из одной сеточной структуры (рис.1), которая состоит из 33 узлов и 24 элементов гексаэдрической формы.

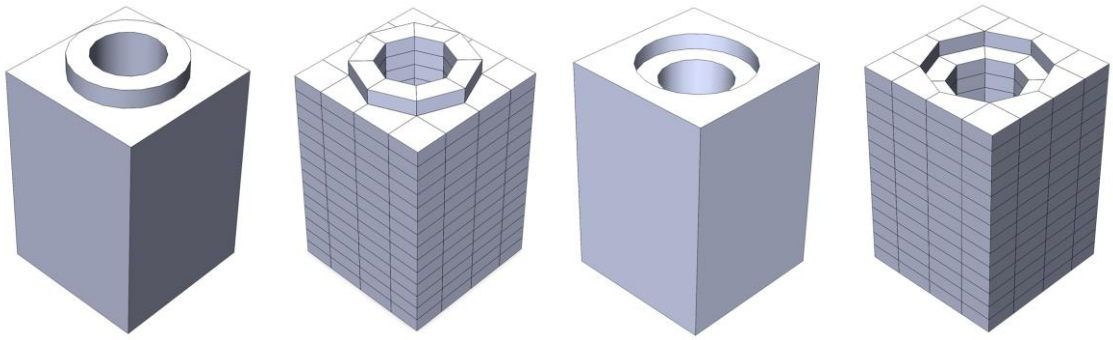


Рис. 1. Внешний вид 3D моделей графитового блока и их сеточная структура

Гибкость этой структуры позволяет моделировать большинство блоков активной зоны путем послойного построения элементов, а также формировать на разных высотных уровнях отверстия, пазы и выступы не изменяя количество узлов и форму элементов. Наличие структурированной сетки у графитовых блоков в существенной степени облегчает генерацию элементов гелия, окружающего колонны и позволяет получить сетку высокого качества.

Результаты. Полученная теплофизическая модель реактора ИГР представляет собой упорядоченный и структурированный набор конечных элементов (рис. 2), построенных таким образом, чтобы сохранить важные геометрические параметры графитовых деталей.

Модель имеет 4 700 304 узлов, 4 614 328 элементов, 8 427 типов элементов, 3 материала, 9 типов материалов. Типы элементов группируют заданные элементы в отдельные графитовые детали, что позволяет построить интерфейс для передачи температурного поля из теплофизической модели в нейтронно-физическую, и является важным при выполнении расчетных исследований активной зоны.

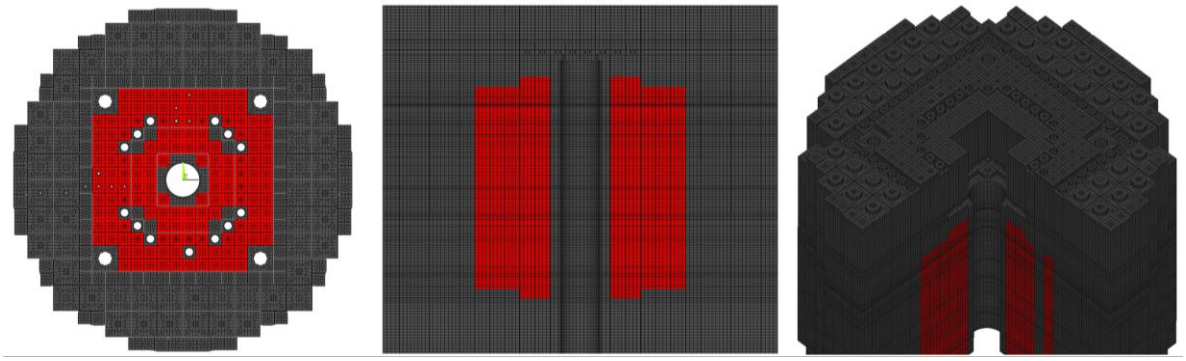


Рис. 2. Теплофизическая модель реактора ИГР

Заключение. Построена полноразмерная трехмерная модель реактора ИГР для проведения теплофизических расчетов, которая позволяет учитывать неравномерность распределения энерговыделения, связанную с несимметричностью активной зоны. Модель построена из структурированных и оптимизированных конечных элементов, ассоциированных с нейтронно-физической моделью реактора. Реализовано полное взаимодействие моделей на элементном уровне, что гарантирует передачу данных из одной модели в другую в явном виде. Модель создана в среде программирования VB.NET для проведения расчетов в программе ANSYS Mechanical APDL [4].

Выполнена валидация модели по температуре активной зоны, измеренной термоэлектрическим преобразователем во время реакторного пуска. Отклонение рассчитанной температуры от измеренной составляет около 100 К при разогреве активной зоны до 1400 К, что является приемлемым результатом.

Работа профинансирована Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP09058353 «Разработка инструментария для моделирования динамики нейтронного поля импульсного исследовательского ядерного реактора»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Description of the IGR reactor: report (Deliverable 1.1 under Contract 0J-30461-0001A) / SSE IAE RSE NNC RK; A.D. Vurim, A.A. Kolodeshnikov, V.A. Gaidaichuk.– Kurchatov, 2011. – p. 40.
2. A.S. Surayev, R.A. Irkimbekov, Z.B. Kozhabayev, V.A. Vityuk Impact assessment of the IGR graphite block uneven impregnation with uranium on thermal strength properties / Recent Contributions to Physics. – 2022. – №. 3(82). – P.52-59. https://doi.org/10.26577/RCPh.2022.v82.i3.08.
3. Vick, Paul. 2004. The Visual Basic .Net Programming Language. Addison-Wesley Professional.
4. Ansys Mechanical APDL. Thermal Analysis Guide, Ansys Inc., 2013.

УДК 538.915

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА Ag_2-Pb НА ПОВЕРХНОСТЯХ (111) И (423) СЕРЕБРА

Д.В. Терентьева
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский Политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dvt17@tpu.ru

BAND STRUCTURE IN Ag_2-Pb SURFACE ALLOY ON (111) AND (423) SILVER SURFACES

D.V. Terenteva
Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dvt17@tpu.ru

Abstract. *The first-principle calculations have been performed to investigate surface electron states of the surface alloys $PbAg_2$(111) and $PbAg_2$(423). Orbital decomposition p_x, p_y and spin texture are presented for both systems. The weak spin splitting was revealed for both systems. The presence of the step potential and high spin orbital coupling lead to the strong diffusion of surface electron p_x and p_y states for the $PbAg_2$(423) system. It is noticed spin rotating effect for the $PbAg_2$(111) system, however for the $PbAg_2$(423) system s_x and s_y spin projections along directions both parallel and perpendicular step are occurred.*

Введение. В настоящее время одним из вариантов увеличения быстродействия вычислительных систем является использование новой концепции, в основе которой может использоваться не только заряд, но и спин в качестве переносчика информации. Для этого необходима разработка материалов, электронные состояния которых могут быть разделены по спину. Иначе говоря, необходимы материалы с существенным спин-орбитальным расщеплением (СОР). К таким материалам относятся поверхностные сплавы с осажденными атомами тяжелых элементов, например, висмута [1] или свинца [2] на поверхностный слой серебра. За счет создания дополнительного потенциала, создаваемого ступенчатой формой поверхности, есть возможность получать уникальные электронные состояния. Целью данной работы является выявление особенностей влияния вицинальности поверхности (432) на энергетические спектры поверхностного сплава $PbAg_2$ на поверхности серебра.

Экспериментальная часть. Все расчеты в данной работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционно-присоединенных волн, реализованным в пакете программ VASP. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался с использованием обобщенно-градиентного приближения в форме, предложенной Пердью-Бурке-Эрнцернхофом [3]. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 250 эВ. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались по сетке k-точек (5×5×1) для структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ и (3×5×1) для гладкой поверхности со структурой $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ и вицинальной поверхности во всей зоне Бриллюэна.

Для изучения электронных состояний поверхностного сплава $PbAg_2$, были рассмотрены ячейки гладкой поверхности (111) со структурой $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$, гладкой поверхности со структурой $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$, вицинальной поврехности (423). Гладкие поверхности моделировались пленкой из 21 слоя. Толщина этих пленок составила ~65 Å, толщина вакуумного слоя – ~12 Å. Вицинальная поверхность (423) была представлена ассиметричной 28-ми слойной пленкой толщиной ~70 Å и толщиной вакуумного слоя ~12 Å. В поверхностном слое этой пленки находилось 5 атомов серебра и 2 атома адсорбата Pb. Атомы адсорбата располагались таким образом, что один из них лежал на террасе, а другой на ступени.

Результаты. На рисунке 1 представлены электронные энергетические спектры поверхностных сплавов гладкой поверхности со структурой $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ и вицинальной поверхности (423). В спектре структуры гладкой поверхности наблюдается шесть поверхностных зон (отмечены символами α, β, γ на рисунке 1), образованных за счет гибридизации *p* состояний свинца и *s* состояний серебра. Эти состояния достаточно сильно расщепляются по спину за счет наличия сильного градиента ядерного потенциала (константа Рашбы сплава $Ag_2Pb/Ag(111)$ составляет α_R = 1,52 эВ·Å [4]).

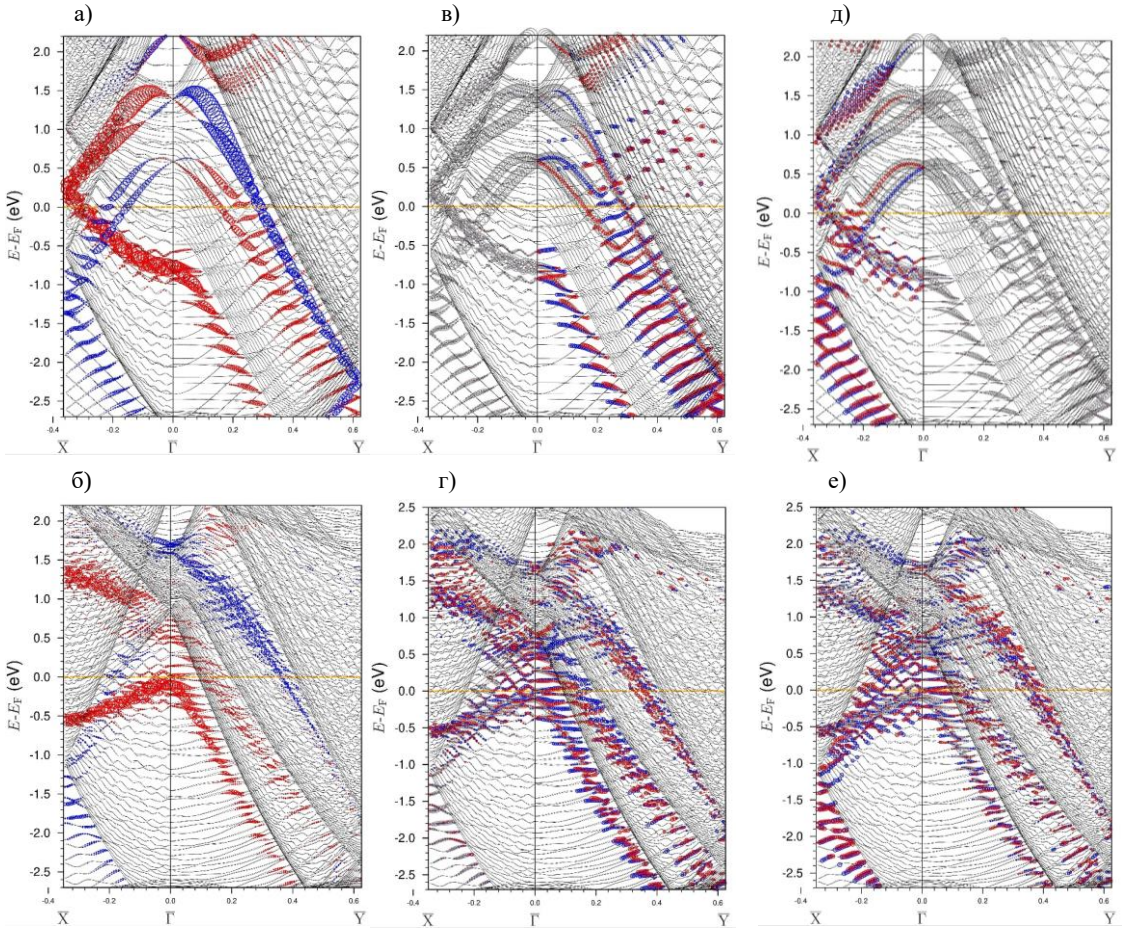


Рис. 1. Электронный энергетический спектр поверхностных сплавов $PbAg_2$ гладкой поверхности со структурой $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ (а, в, д) и вицинальной поверхности (423) (б, г, е). На панелях а, б синим цветом отмечены поверхностные состояния с преимущественным вкладом p_x орбиталей, красным – p_y орбиталей. На панелях в, г (д, е) синим и красным цветами показаны состояния с положительной и отрицательной проекцией спина на ось x (ось y) соответственно

Из рисунка 1 видно, что зоны α и β являются частично занятыми, вырождаются в точке $\bar{\Gamma}$ при энергиях 0,5 эВ и 1,4 эВ и пересекают уровень Ферми при k = ±0,1 Å^{-1} и k = ±0,3 Å^{-1} соответственно. Орбитальный состав пары зон α изменяется при значении k = ±0,1 Å^{-1} в вершинах парабол. Вдоль направления $\overline{\Gamma X}$ распространяются Зоны принимают преимущественно px ориентацию вдоль направления $\overline{\Gamma X}$ и преимущественно p_y – вдоль $\overline{\Gamma Y}$. Аналогичная ситуация наблюдается для зон β, где при k = ±0,1 Å^{-1} изменяется орбитальный состав зон, однако это изменение происходит уже не в вершинах парабол. Стоит отметить, что ветви парабол одной пары зон с одинаковым орбитальным составом, начиная от k = ±0,24 Å^{-1} и выше, начинают перемешиваться друг с другом. А p_x орбитали α зоны и p_y орбитали β зоны не перемешиваются. Пара зон γ находится полностью в незанятой части спектра. В окрестности точки $\bar{\Gamma}$ она двухкратно вырождена. При k = 0,1 Å^{-1} состояние p_y орбитали расщепляется на две ветви восходящих парабол, а при k = -0,2 Å^{-1} поверхностное состояние обрывается.

Вициальность достаточно сильно влияет на энергетический спектр. Во-первых, наблюдается смещение зон в точке $\bar{\Gamma}$ по энергиям. Во-вторых, вдоль направления $\overline{\Gamma X}$ наблюдается две ветви зоны p_y орбитали. Первая находится полностью в занятой части спектра вблизи уровня Ферми, пересекая точку $\bar{\Gamma}$ при энергии -0,1 эВ. Эта ветка практически линейно распространяется вдоль направления $\overline{\Gamma X}$, касаясь точки $\bar{X}$ при энергии -0,5 эВ. Вторая ветвь находится в незанятой части спектра, и также практически линейно распространяется вдоль направления $\overline{\Gamma X}$, касаясь точки $\bar{\Gamma}$ и $\bar{X}$ при энергиях 0,5 эВ и 1,3 эВ соответственно. На p_x орбитали вициальность не оказывает практически никакого влияния. В-третьих, электронные состояния становятся более диффузными.

Заключение. Были исследованы поверхностные электронные состояния поверхностных сплавов $PbAg_2$/Ag(111) и $PbAg_2$/Ag(423). Установлено, что вдоль направления параллельного ступени наблюдается размытие электронных орбиталей p_x и p_y. Вдоль направления террасы наблюдается образование двух практически бездисперсных p_y-состояний вдоль направления $\overline{\Gamma X}$. Причем захватывается только состояние p_y-ориентации, а для p_x-состояния дисперсия за счет вициальности не изменяется. Для поверхности (111) наблюдается эффект закручивания спина, для вициальной поверхности (423) спин электронов ориентирован сложным образом как в направлении перпендикулярно ступени, так и вдоль нее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gierz I., Stadtmüller B., Vuorinen J., Lindroos M., Meier F., Dil J.H., Kern K, Ast C.R. Structural influence on the Rashba-type spin splitting in surface alloys // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 245430.
2. Pacilé D., Ast C.R., Papagno M., Silva C.Da, Moreschini L., Falub M., Ari P. Seitsonen, Grioni M. Electronic structure of an ordered Pb/Ag(111) surface alloy: Theory and experiment // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73 (24). – P. 245429.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865-3868.
4. Gierz I., Meier F. Dil J.H. Kern K., Ast C.R. Tuning the spin texture in binary and ternary surface alloys on Ag(111) // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83. – P. 195122.

УДК 05.3; 05.4; 15.2

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ВОЛЬФРАМОМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТА НИКЕЛИДА ТИТАНА

В.С. Турская, Е.А. Кушнарев, В.Л. Лариков

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.Н. Моногенов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: turskaya01@mail.ru

EFFECT OF TUNGSTEN ALLOYING ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF NICKEL TITANIUM

V.S. Turskaya, E.A. Kushnarev, V.L. Larikov

Scientific Supervisor: PhD. A.N. Monogenov

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

E-mail: turskaya01@mail.ru

Abstract. *In this work, a study was made of an alloy for medical purposes based on nickel titanium alloyed with tungsten. The phase composition was established by X-ray diffraction analysis, and the elemental composition of the microstructure was studied. It has been established that W is present in the TiNi alloy in the form of separate particles, the average size of which is 0.5 μm. Alloying TiNi alloys with tungsten shifts the direct martensitic transformation (MT) towards lower temperatures. The dependence of stress on strain already at* C_W*=0.4 at. % in the TiNi alloy does not have the traditional plateau associated with the formation of stress martensite, presumably due to a decrease in the volume fraction of the B2 phase by 50%. The practical application of TiNiW alloys is promising at a W concentration of up to 0.2 at. %.*

Введение. В медицинской практике все больше расширяется сфера применения имплантационных металлических материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Наиболее перспективными сплавами этого класса являются сплавы на основе никелида титана, легированные одним или несколькими химическими элементами. Сплавы TiNi, легированные такими химическими элементами как Fe, Cu, Mo, Al, Co и др. хорошо исследованы [1-5]. В литературе, по нашему мнению, недостаточно освещено влияние легирования вольфрамом сплавов TiNi. Легирование вольфрамом до 6 % позволяет получать сплавы проявляющие высокие свойства ЭПФ. Прочность сплавов TiNiW возрастает, а пластичность снижается при увеличении содержания вольфрама [6]. В работе [7] обнаружено, что легирование сплава никелида титана вольфрамом приводит к сжатию кристаллической решетки B2-фазы, так как атомы вольфрама меньше по диаметру атомов титана и никеля. Следует отметить, что при увеличении плотности сплава TiNi, легированных вольфрамом, значительно увеличивается контрастность имплантата на рентгеновских снимках, которые широко применяются в медицине для диагностики [8].

Актуальность данного исследования не вызывает сомнений, так как W является не токсичным химическим элементом и обладает высокой коррозионной стойкостью, что делает его перспективным легирующим элементом с точки зрения возможного использования сплавов TiNiW в медицине.

Сплавы на основе никелида титана, легированные малыми добавками вольфрама, как показал литературный обзор, могут быть особенно перспективными имплантационными материалами из-за высокой рентгеноструктурной контрастности, что позволит расширить применение сплавов на основе никелида титан в медицине.

Цель работы: изучить влияние легирования сплавов системы TiNi вольфрамом до 0,5 ат. % на фазовый состав, мартенситные превращения и физико-механические свойства.

Экспериментальная часть. Сплавы были изготовлены из полос никеля (99,5 %), губчатого титана (99,5 %) и порошка вольфрама (99,5 %). Методом индукционной плавки в атмосфере аргона выплавляли сплавы TiNiW с C_W равным 0; 0,2; 0,4; 0,5 ат. %. Рассчитывали составы сплава на основе TiNi по схеме замещения никеля вольфрамом. После выплавки был проведен гомогенизационный отжиг при температуре 800℃ в течение 2 часов в электровакуумной печи марки ИСВ-0,004-ПИ М1. Образцы для исследования фазового состава были вырезаны из заготовки на электроискровом станке и имели следующие размеры диаметр×высота 20×2 мм соответственно. Фазовый состав исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimatsu XRD-6000 с Cu Kα-излучением (длина волны 1,541 Å) при 40 кВ и 30 мА. Съемки проводились в диапазоне углов дифракции 10-90° 2θ с шагом 0,02° и скоростью сканирования 1 град/мин. Для идентификации спектров РСА использовали программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 и базу данных кристаллической структуры PDF4 +. Мартенситные превращения (МП) были исследованы при помощи стенда для измерения удельного электросопротивления. Образцы для исследования МП были вырезаны из заготовки на электроискровом станке и имели следующие геометрические размеры д×ш×в 30×1×1мм соответственно. Физико-механические характеристики были получены с помощью универсальной испытательной машины Instron 3369. Скорость деформации составила 1,5 мм/мин. Образцы вырезались на электроэрозионном станке и имели форму лопаток д×ш×т 20×6×2 мм^{3}соответственно.

Результаты. Количественный рентгеноструктурный анализ монолитных сплавов системы TiNiW показал наличие 5 фаз. Сплав TiNiW состоит из фазы TiNi в трех ее модификациях (B2, B19′, R), фазы Ti_2Ni и $TiNi_3$, W, а также метастабильных фаз Ti_3Ni_4. Выявлена корреляция количества чистой фазы вольфрама и суммарных объемных процентов мартенситной фазы B19′ и R-фазы. Установлено, что при C_W=0,4 ат. % количество чистой фазы W максимально и составило 1,7 об. %. С увеличением содержания вольфрама растет объем фаз $TiNi_3$, Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni.

При исследование характеристических температур и интервалов мартенситных превращений монолитных сплавов системы TiNiW установили, что с ростом содержания вольфрама характеристические температуры мартенситных превращений смещаются в сторону более низких температур. Также по подъёму кривой удельного электросопротивления показали, что переход идет через промежуточную R-фазу.

Исследование физико-механических свойств монолитных сплавов на основе никелида титана, легированных вольфрамом, показало, что в целом с ростом содержания вольфрама от 0,2 до 0,5 ат. % предел прочности при растяжении снижается с 700 до 520 МПа. Установлено, что пластичность сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}W_x$ (при x=0; 0,2; 0,4; 0,5) снижается с 32 до 16 %, однако остается на приемлемом для использования в практике уровне. Модуль Юнга аустенетной фазы E_A при концентрациях 0,4 и 0,5 ат. % W приблизительно в два раза больше, чем аналогичный показатель для нелегированного сплава TiNi.

Упругая деформация ε_y , определенная как деформация, соответствующая пределу упругости σ_Y , имеет максимальной значение для C_W=0,2 ат. %. Сумма мартенситного и пластического вкладов с увеличением содержания вольфрама от 0,2 до 0,5 ат. % снижается от 23 до 14 %. Судя по данным рентгеноструктурного анализа уменьшается именно доля мартенсита-напряжения, который зарождается и растет при увеличении внешнего напряжения из B2-фазы, объемное содержание которой снижается. Максимальная деформация при растяжении практически в 2 раза снижается с ростом содержания вольфрама от 0 до 0,5 ат. %.

Заключение. Методом количественного рентгеноструктурного анализа установлен фазовый и количественный состав. Основные фазы TiNi; Ti_2Ni; $TiNi_3$; Ti_3Ni_4; W. Легирование сплавов системы TiNi вольфрамом смещает характеристические температуры и интервалы мартенситных превращений в область более низких температур. Прочностные и пластические характеристики сплавов системы TiNiW с ростом содержания вольфрама от 0,2 до 0,5 ат. % снижаются, но остаются на приемлемом для решения большинства задач уровне.

Для решения вопроса перспективности применения в медицине монолитных сплавов TiNiW необходимо провести исследование многократного эффекта памяти формы и биосовместимости с живыми тканями.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадание Минобрнауки России проект № FSWM-2020-0022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chun-Hsiang Tu , Shyi-Kaan Wu , Chieh Lin , Bo-Yang Huang A study on two R-phase transformations in intermediate temperature aged Ni-rich TiNiFe-based shape memory alloys // Intermetallics. – 2021. – Vol. 132. – P. 1-10. – DOI: 10.1016/j.intermet.2021.107123
2. Chernysheva O., Shelyakov A., Sitnikov N., Veligzhanin A., Borodako K., Sundeev R. Local atomic and crystal structure of rapidly quenched TiNiCu shape memory alloys with high copper content // Materials Letters. – 2021. – Vol. 285. – P. 1-4. – DOI: 10.1016/j.matlet.2020.129104
3. Liu F., Ding Zh., Li Ya., Xu H. Phase transformation behaviors and mechanical properties of TiNiMo shape memory alloys // Intermetallics. – 2005. – Vol. 13. – P. 357-360. – DOI: 10.1016/j.intermet.2004.07.024
4. Моногенов А.Н., Гюнтер В.Э., Марченко Е.С., Аникеев С.Г., Ходоренко В.Н., Радкевич А.А., Подгорный В.Ю., Артюхова Н.В. Мартенситные превращения и эффект памяти формы биосовместимых сплавов TiNiMoAl // Письма в ЖТФ. – 2021. – Т. 47., № 6. – 36-39С.
5. Wei X., Zhu W., Ban A., Zhu D., Zhang Ch., Dong H. Effects of Co addition on microstructure and cavitation erosion resistance of plasma sprayed TiNi based coating // Surface & Coatings Technology. – 2021. – Vol. 409. – P. 1-8. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126838
6. Mehrabi K., Bahmanpour H., Shokuhfar A., Kneissl A. Influence of chemical composition and manufacturing conditions on properties of NiTi shape memory alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 481– 482. – P. 693 –696. – DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.230
7. Kaur N., Kaur D. Grain refinement of NiTi shape memory alloy thin films by W addition // Materials Letters. – 2013. – Vol. 91. – P. 202 – 205. – DOI: 10.1016/j.matlet.2012.09.073
8. Li H., Cong Y., Zheng Yu., Cui L. In vitro investigation of NiTiW shape memory alloy as potential biomaterial with enhanced radiopacity // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Vol. 60. – P. 554–559. – DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.006

УДК 669.24’295:548.55:539.371

ЦИКЛИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В СОСТАРЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

И.Д. Фаткуллин, А.С. Ефтифеева

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,

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

E-mail: fatkullin_92@mail.ru

CYCLIC STABILITY OF SUPERELASTICITY IN AGED $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ SINGLE CRYSTALS WITH A MODIFIED SURFACE

I.D. Fatkullin, A.S. Eftifeeva

Scientific Supervisors: Prof., Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov

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

E-mail: fatkullin_92@mail.ru

Abstract. *As a result of the studies, it was found that the surface film (~420 nm) consisting of an oxide layer and a Ni-rich layer has a weak effect on the B2-R-B19' martensitic transformation temperatures and superelasticity in aged single crystals $Ni_{50.7}Ti_{49.3}$, oriented along the $[001]_{B2}$-direction. There is a high cyclic stability of superelasticity in compression, in contrast to in tension. The oxide layer does not affect the parameters of the superelasticity curves and their cyclic stability in compression. The cracking of the surface oxide layer was not found during fatigue tests in compression.*

Введение. Сплавы NiTi с высоким содержанием никеля (C_{Ni}>50,5 ат. %) широко используются в технике и медицине, как функциональные материала нового поколения за счет сочетания эффекта памяти формы (ЭПФ), сверхэластичности (СЭ), коррозийной стойкости, высокой биосовместимости, высоких прочностных свойств, большой обратимой деформации при B2-R-B19' мартенситном превращении (МП) при растяжении вдоль $[001]_{B2}$-направления до 8–10 % [1, 2]. Известно [3], что ЭПФ и СЭ в сплавах NiTi чувствительны к термическим обработкам, которые используют для управления свойствами сплава за счет изменения микроструктуры (выделение частиц Ti_3Ni_4). Интерес представляет изучение свойств сплава NiTi с гетерофазной матрицей и оксидным слоем на поверхности [4], который препятствует выделению ионов никеля с поверхности сплава. Ионы никеля понижают биосовместимость имплантов с органами человеческого тела и повышают их токсичность. Поэтому целью текущей работы является исследование влияния оксидного слоя на циклическую стабильность СЭ в состаренных монокристаллах сплава $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$.

Экспериментальная часть. Монокристаллы $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ были выращены методом Бриджмена. Образцы для исследования на растяжение (12,5×2,5×1,5 мм^3) и на сжатие (6×3 ×3 мм^3) имеют ось деформации вблизи $[001]_{B2}$-направления. Образцы монокристаллов отжигали при 1253 К, 1 ч в атмосфере гелия с последующей закалкой в воду. Далее образцы старили при 823 К, 1 ч, одну часть – в атмосфере воздуха для получения оксидного поверхностного слоя, другую – в атмосфере гелия. Циклические испытания при

нагрузке/разгрузке проводили на установке Instron 5969. Характеристические температуры МП определялись на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) DSC 404 F1. Микроструктура была исследована на просвечивающем электронном микроскопе (ТЭМ) Hitachi HT-7700. Электронно-микроскопические исследования образцов выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Результаты. Поверхностная пленка, образовавшаяся на поверхности монокристаллов $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$, состаренных на воздухе состоит из двух слоев. Установлено, что верхний слой представляет собой оксидный слой с составом O – 78,0 (±1,9) ат. %, Ti – 21,8 (±0,6) ат. %, Ni – 0,3 (±0,1) ат. % и толщиной ~250 нм. Под этим оксидным слоем находится слой, обогащенный никелем (Ti – 24,5 ат. %, Ni – 75,5 ат. %) и толщиной ~170 нм. Матрица монокристаллов имеет B2-решетку и содержит 12–13 % линзообразных частиц Ti_3Ni_4 (4 варианта с плоскостью габитуса типа $\{111\}_{B2}$) в диаметре до 300–400 нм, которые не испытывают B2-R-B19' МП. В состаренных в гелии монокристаллах $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ оксидный слой не обнаружен.

ДСК-анализ показал, что монокристаллы $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ состаренные на воздухе и в гелии претерпевают двухстадийное B2-R-B19' МП (табл. 1). Как видно из таблицы 1 наличие оксидного слоя приводит к уменьшению температур прямого R-B19' МП M_s и M_f на 6 К, и увеличению температуры T_R на 4 К и термического гистерезиса на 5 К. Оксидный слой не оказывает влияния на температуры обратного превращения A_s и A_f.

Таблица 1

Температуры B2-R-B19'МП для монокристаллов $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$

Старение 823 К, 1 ч	M_s(±2), К	M_f(±2), К	A_s(±2), К	A_f(±2), К	T_R(±2), К	ΔT(±2), К
Воздух	238	221	276	288	275	50
Гелий	244	227	277	289	271	45

Циклические испытания на монокристаллах $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ с и без оксидного слоя проводились при растяжении и сжатии. При растяжении образцы демонстрируют малую обратимую деформацию при СЭ, гистерезис на кривых σ(ε) трудно определяем и образцы разрушаются в ходе циклических испытаний. Это свидетельствует о плохой циклической стабильности СЭ при растяжении как в образцах без, так с оксидным слоем (рис.1а).

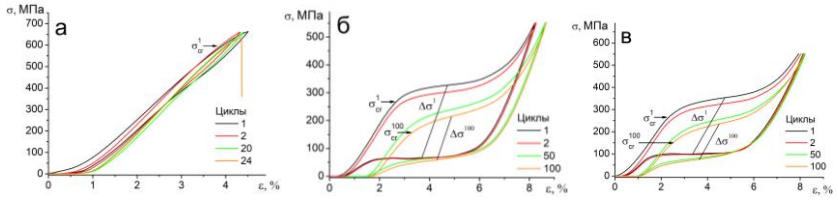


Рис. 1. Циклическая стабильность СЭ при T=298 К в $[001]_{B2}$-монокристаллах $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$
а – при растяжении с оксидным слоем; б, в – при сжатии с и без оксидного слоя, соответственно

При деформации сжатием состаренные монокристаллы выдерживают 100 циклов нагрузка/разгрузка, в отличие от растяжения. Установлено, что оксидный слой не влияет на свойства и параметры СЭ для монокристаллов $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ с и без оксидного слоя меняются одинаково с ростом числа циклов n (рис.1б, в). Наибольшая эволюция кривых и уменьшение параметров СЭ на 30 % происходит в первых 30 циклах нагрузка/разгрузка. С 1 по 30 цикл механический гистерезис уменьшается на 65–72 МПа, критические напряжения – на 73–77 МПа, обратимая деформация – на 0,5 %, необратимая

деформация накапливается с уменьшением обратимой деформации. В последующих 70 циклах (с n = 30 по n = 100) параметры СЭ снижаются на 15–20 % (на 100-ый цикл механический гистерезис равен 158–160 МПа, критические напряжения 152–157 МПа, обратимая деформация 4–4,1 %) и необратимая деформация не накапливается. Методом ТЭМ не было обнаружено растрескивания или отслаивания пленки после циклических испытаний (рис. 2а).

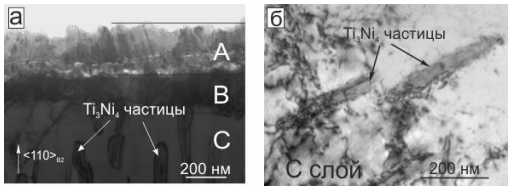


Рис. 2. Микроструктура в поперечном сечении состаренных [001]$_{B2}$-монокристаллов $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ после циклических испытаний, где слой А – оксидный слой, В – слой богатый Ni, С – В2-матрица а – поверхностная пленка, б – дислокации в В2 матрицы вблизи частиц Ti_3Ni_4

После циклических испытаний в матрице материала состаренных монокристаллов электронно-микроскопически наблюдаются дислокации вблизи поверхности частица-матрица и остаточный В19'-мартенсит. До и после циклических испытаний вблизи оксидной пленки в состаренных на воздухе монокристаллах наблюдается преимущественно ориентированное расположение частиц Ti_3Ni_4, в отличие от расположения частиц в центре образца. Таким образом, предполагается, что это может способствовать релаксации внутренних напряжений, действующих как в матрице, так и в оксидном слое.

Заключение. Установлено, что поверхностная пленка (~420 нм) состоящая из оксидного слоя и слоя обогащенного никелем в состаренных [001]$_{B2}$-монокристаллах $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$, оказывает слабое влияние на температуры В2-R-В19' МП. При сжатии наблюдается высокая циклическая стабильность СЭ, на которую не оказывает влияние поверхностная пленка. Электронно-микроскопически не было обнаружено растрескивания оксидного слоя в результате циклических испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nematzadeh F. A computational study on the effect of bending number on superelastic behavior of NiTi for medical application // Journal of Intelligent Material Systems and Structure. – 2020. – V. 31. – P. 2117-2127.
2. Shao M., Cui C., Yang H. Surface oxidation as the modification technique of NiTi shape memory alloys for medical application: A technological review // Material Reports. – 2018. – V. 32. – P. 1181–1186.
3. Timofeeva E.E., Panchenko E.Y., Zherdeva M.V., Eftifeeva A.S., Surikov N.Y., Tagiltsev A.I., Chumlyakov Y.I. Effect of one family of Ti3Ni4 precipitates on shape memory effect, superelasticity and strength properties of the B2-phase in high-nickel [001]-oriented Ti-51.5 at. %Ni single crystals // Material Science and Engineering A – 2022. – V. 832. – P. 142420.
4. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд–во МИЦ, 2006. – 296 с.
5. Guo W., Steinbach I., Somsen C., Eggeler G. On the effect of superimposed external stresses on the nucleation and growth of Ni4Ti3 particles: A parametric phase field study // Acta Materialia. – 2011.. – V. 59. – P. 3287–3296.

УДК 539.1.074

ИЗМЕРЕНИЕ ПОТОКА ПРОТОНОВ НА ЦИКЛОТРОНЕ U-120M

Д.С. Флусова

Научный руководитель: к.т.н. А.О. Семенов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dsf7@tpu.ru

PROTON FLUX MEASUREMENT ON CYCLOTRON U-120M

D.S. Flusova

Scientific Supervisor: Ph.D. A.O. Semenov

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

E-mail: dsf7@tpu.ru

Abstract. *The object of the study is the calibration coefficient defining the dependence between the proton flux and the corresponding current of the ionization chamber. During the experimental studies, the values of the ionization current were measured by ionization chamber TN30010 and put in correspondence with the flux of protons from U-120M cyclotron measured with the semiconductor pixel Timepix detector. The experimental results were compared with the Monte Carlo simulation performed in Geant4 toolkit, which has reproduced the experimental conditions. As a result of the investigation, the calibration coefficients connecting the registered protons flux and ionization current for the ionization chamber TN30010 were obtained. These coefficients are in correspondence with the results of Geant4 simulation. The implementation of these results means the direct use of the calibration coefficients in the studies of the radiation hardness of the semiconductor pixel detectors. The obtained results are of interest for the experimental nuclear physics, especially for the fine-tuning of the detectors system in the experiments on high-energy heavy-ions collisions. In future it is planned to perform the studies of the radiation hardness of semiconductor pixel detectors on U-120M cyclotron, which will be used in the modernized ALICE detector system in CERN.*

Введение. Модернизация внутренней трекинговой системы эксперимента ALICE требует проведения тестовых испытаний на радиоактивную стойкость различных электронных компонентов. Такая проверка необходима для подтверждения возможности уверенного функционирования детекторов при ожидаемых радиационных нагрузках. Подобные тесты часто проводятся на циклотроне U-120M Института ядерной физики Чешской академии наук. Циклотрон U-120M соединен в систему, позволяющую осуществлять непрерывный мониторинг мгновенного пока протонов и общую накопленную дозу. Величина поглощенной зоны измеряется с помощью ионизационной камеры TN30010 [1–3]. Timepix детектор позволяет регистрировать пространственное распределение пучка, его амплитуду, а также определять точки взаимодействия протонов с сенсором детектора. Подобный детектор представляет из себя гибридный полупроводниковый детектор, чувствительный к радиационным воздействиям. Timepix не может быть напрямую использован в тестах на радиационную стойкость ввиду деградации чипа под воздействием радиации, но его можно использовать для

калибровки детекторов, более устойчивых к воздействию высокоинтенсивных потоков заряженных частиц. В подобных экспериментах лучше использовать ионизационные камеры. Однако, возникает проблема соотнесения плотности потока протонов и зарегистрированного тока в ионизационной камере. Таким образом, при калибровочных измерениях необходимо сопоставить плотность потока протонов, регистрируемую Timepix детектором с током ионизационной камеры. Подобная зависимость была получена в результате обработки экспериментальных данных в математическом пакете CERN ROOT. Полученная калибровочная кривая была сопоставлена с результатами моделирования в среде Geant4. Калибровочная кривая будет использована в будущих тестах на радиационную стойкость электронных компонентов.

Целью этой работы является калибровка ионизационной камеры по взводящему потоку протонов.

Экспериментальная часть. Экспериментальный комплекс включает: ускоритель U120M; стойку с приборами (Timepix детектор и ионизационная камера). В течение всего эксперимента величина плотности потока с ускорителя увеличивалась, затем ток ионизационной камеры сопоставлялся с плотностью потока протонов, измеренного Timepix детектором. Внешний вид стойки с детекторами приведен на Рис. 1.

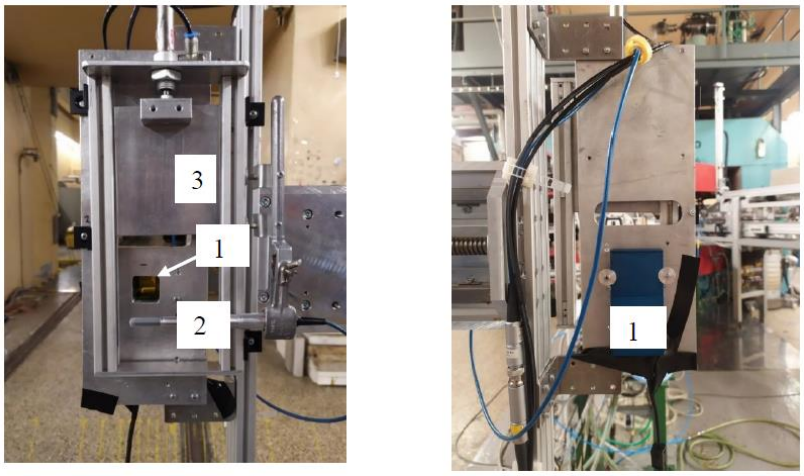


Рис. 1. Внешний вид стойки спереди и позади: 1) Timepix детектор; 2) ионизационная камера TN30010; 3) Подвижная пластина, которая может закрывать детектор Timepix

Экспериментальные данные были математически обработаны в программном пакете CERN ROOT. Затем была осуществлена проверка выявленной зависимости с помощью модели в среде Geant4.

Результаты. Выявлена зависимость тока ионизационной камеры от величины плотности потока протонов, регистрируемого Timepix детектором. В результате получена функция зависимости, см. Рис. 2, позволяющая вычислять плотность потока протонов в зависимости от величины тока, что будет использовано в тестах на радиационную стойкость. Калибровочный коэффициент составил k = 15241 $см^{-2} \cdot с^{-1} \cdot пА^{-1}$. В программном пакете Geant4 построена модель ионизационной камеры, подвергающейся облучению протонами энергии 35.1 МэВ. Результаты модели позволили оценить ионизационные потери в воздухе от ускорительного тракта до регистрирующей стойки. Подобные результаты полезны для понимания того, в какой точке необходимо рамположить стойку для достижения необходимой энергии. Протоны, проходя расстояние 130 см, теряют порядка 2 МэВ. Затем по величине энерговыделения был рассчитан поглощенный в ионизационной камере заряд. По величине поглощенного заряда был посчитан калибровочный коэффициент k = 11249 $см^{-2} \cdot с^{-1} \cdot пА^{-1}$.

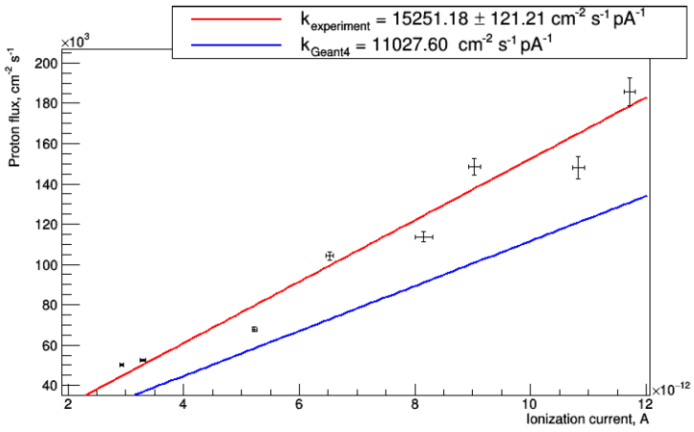


Рис. 2. Калибровочные кривые: (красная линия) экспериментальная зависимость; (синяя линия) результаты моделирования

Заключение. В результате проведенных работ были получены калибровочные коэффициенты: эксперимент k = 15241 $см^{-2} \cdot с^{-1} \cdot пА^{-1}$; моделирование в Geant4 k = 11249 $см^{-2} \cdot с^{-1} \cdot пА^{-1}$. Эта модель предполагала, что ток ионизационной камеры пропорционален количеству электронно-ионных пар, которые образуются в чувствительном объеме камеры одним протоном. Было обнаружено, что простая модель предоставляет калибровочные коэффициенты, имеющие правильный порядок величины. Тем не менее, полученные значения примерно на 35% меньше по сравнению с экспериментальными результатами. Несоответствие может быть объяснено теоретической идеализацией модели в среде Geant4. Модель не учитывает неопределенности, вносимые устройствами, и не описывает процесс рекомбинации разделения зарядов электронно-ионных пар в ионизационной камере. Таким образом, каждая образовавшаяся электронно-ионная пара создаст в среднем менее двух элементарных зарядов. Это моделирование также предсказывает, что протоны, проходящие через алюминиевую пластину толщиной 0,5 мм, теряют в среднем около 2 МэВ. Протоны с более низкими энергиями имеют более высокие поперечные сечения взаимодействия с материалом детектора, поэтому они имеют тенденцию терять больше энергии в ионизационной камере и образовывать больше пар. В результате исследовательской работы был создан программный код для обработки данных с детектора Timepix и ионизационной камеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abelev B., Real J.S., Margotti A. [et al.] Technical Design Report for the Upgrade of the ALICE Inner Tracking System // J. Phys. G. – 2013. – Vol. 41. – P. 087002.
2. Expression of Interest for an ALICE ITS Upgrade in LS3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://cds.cern.ch/record/2644611 (date accessed: 28.05.2022).
3. Křížek F., Ferencei J., Matlocha T. [et al.] Irradiation setup at the U-120M cyclotron facility // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2018. – Vol. 894. – P. 87-95.

УДК 539.1.074

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕТЕКТОРА ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ TIMEPIX В СРЕДЕ ALLPIX SQUARED (AP^2)

Д.С. Флусова, Д.К. Чумаков, А.С. Гоголев
Научный руководитель: к.т.н. А.С. Гоголев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dsf7@tpu.ru

SIMULATION OF THE DIRECT CONVERSION DETECTOR IN ALLPIX SQUARED (AP^2) TOOLKIT

D.S. Flusova, D.K. Chumakov, A.S. Gogolev
Scientific Supervisor: Ph.D. A.S. Gogolev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dsf7@tpu.ru

Abstract. *This study is performed in order to simulate the optimal configuration of the detectors system for the single photon emission computer tomography (SPECT) unit. The optimization of the detectors system involves the increase in the detectors' spatial resolution and in the registration efficiency of the Tc-99m gamma radiation used in tomography. The obtained results show the quantities that are affected by the direction of gamma quanta emission and thus may be used in the imaging of the objects under tomography studies.*

Введение. Рак является причиной каждой шестой смерти в России и мире. Онкология – это вторая ведущая причина смерти в мире. Молекулярные диагностические исследования – инструмент, позволяющий обнаружить новообразование с целью последующего решения проблемы. В частности, метод тераностики объединяет в себе возможность лечения и контроля одновременно. С помощью наночастицы, терапевтический препарат вводится в организм и доставляется к конкретной точке опухоли для прямого воздействия на раковые клетки. Прецизионная тераностика невозможна без сканирующей ОФЭКТ установки [1, 2]. К сканирующим установкам предъявляются высокие требования пространственного разрешения и чувствительности. Увеличение пространственного разрешения может быть достигнуто за счёт использования гибридных пиксельных детекторов. Конечная цель научно-исследовательской работы – это разработка цифрового и реального прототипов установки ОФЭКТ с более высокими, чем у существующих, пространственным разрешением и чувствительностью благодаря использованию гибридных пиксельных детекторов. В настоящее время начата работа по созданию цифровой модели регистрирующей системы ОФЭК томографа. Таким образом, целью исследовательской работы является моделирование отклика детектора Timepix, регистрирующей системы томографа с источником технеций-99 m.

Экспериментальная часть. В качестве детектирующей части будущей системы выступает детектор Timepix. Регистрирующая часть выполнена по схеме комптоновской камеры. Предполагается использование одного слоя детектора прямого преобразования. Проектирование подобной установки

заключается в выборе наиболее предпочтительной конфигурации. В качестве оценки возможностей Timepix в такого рода задачах была создана модель детектора в фреймворке Allpix^2 [3]. Внешний вид модели представлен на Рис. 1.

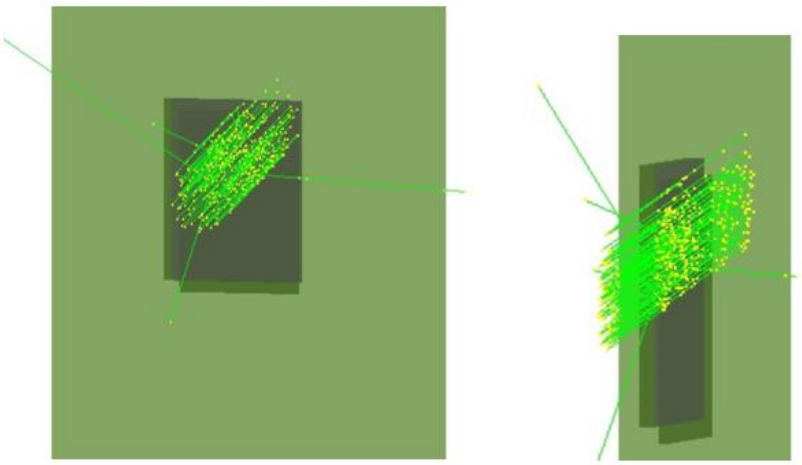


Рис. 1. Внешний вид симуляции детектора Timepix: вид спереди (справа); вид сбоку, позволяющий определить угол падения гамма-квантов (слева)

Фреймворк Allpix^2 позволяет моделировать движение носителей зарядов в полупроводниковом детекторе от момента взаимодействия частицы с зарядом до оцифровки собранного заряда. Встроенный оцифровщик сигнала моделирует распределение, характерное для реально существующих чипов. На рис. 2 приведена карта событий для гамма-квантов, нормально падающих на плоскость детектора. Подобные карты были получены для углов: 0º, 15º, 30º, 45º, 60º и 75º.

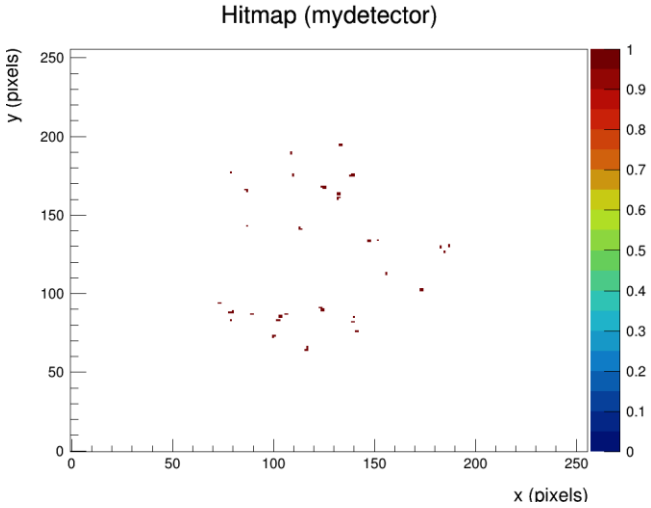


Рис. 2. Карта событий по пикселям для угла прилета 0º

Результаты. Выявлена зависимость величины кластера сработавших пикселей в детекторе от угла падения гамма-кванта, см. рис. 3. Чем больше угол прилета гамма-кванта, тем больше средняя величина кластера, выраженная в пикселях. Гамма-кванты, прилетающие под углами, задевают соседние пиксели, что приводит к растеканию заряда на соседние ячейки. Результаты получены при малой статистике, т.к. в программное обеспечение находится в процессе активной доработки и обновления. В будущем будет

собрана большая статистка для уменьшения статистической неопределенности и установления зависимости ширины кластера от угла прилета частицы.

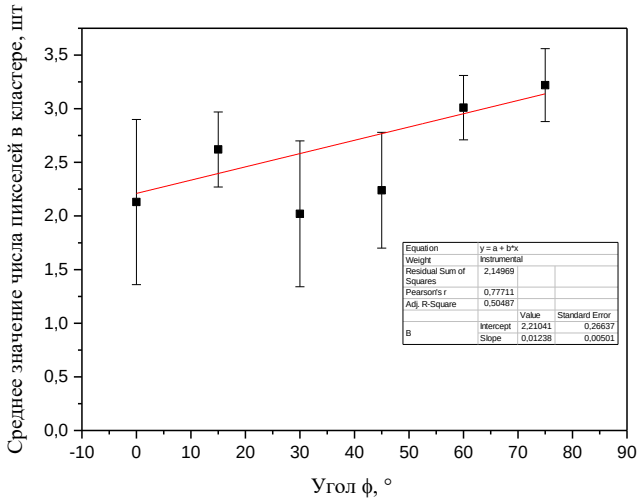


Рис. 3. Средний размер кластера в зависимости от угла падения гамма-кванта

Заключение. В настоящее время получены следующие результаты. Для разных углов падения гамма-квантов на сенсор детектора меняется число задействованных пикселей в кластере детектора. По геометрическим размерам кластера можно определять энерговыделение и тип процесса взаимодействия. Угол падения гамма-квантов на сенсор детектора не влияет на положение и ширину пика полного поглощения. Определена квантовая эффективность сенсоров из теллурида кадмия и арсенида галлия, сенсор из теллурида кадмия оказался более эффективным в текущем исследовании. Полученные результаты позволяют сделать вывод о зависимости средней ширины кластера от угла прилета частицы. Однако, существует значительная статистическая неопределенность, вызванная малой статистикой в моделировании. В будущем эта проблема будет решена набором дополнительных гистограмм. Установление зависимости ширины кластера от первоначального направления движения гамма-кванта позволит разрабатывать системы реконструкции вершин взаимодействия и, как следствие, изначального изображения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Currie G., Iqbal B., Wheat J. [et al.] Single photon emission computed tomography (SPECT)/computed tomography (CT): an introduction // Radiographer. – 2011. – Vol. 58., № 3. – P. 60-66.
2. Bailey D.L., Humm J.L., Todd-Pokropek A., Van Aswegen A. Nuclear Medicine Physics: a handbook for students and teachers. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014. – 766 p.
3. Benoit M. Allpix2: Un logiciel générique de simulation Monte-Carlo des détecteur pixels semi- conducteurs [Электронный ресурс]. – режим доступа: https://indico.in2p3.fr/event/20627/contributions/94389/attachments/64776/89984/MB_allpix2.pdf (дата обращения: 25.11.2022

УДК 53.072.8

МОДЕЛЬ ПОЭТАПНОЙ ПРОЦЕДУРЫ ПОСТРОЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ДАВЛЕНИЕ-СОСТАВ МАТЕРИАЛА НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА НА АППАРАТЕ ТИПА СИВЕРТСА

Д.Е. Халеев

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Г.В. Гаранин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: deh6@tpu.ru

MODEL OF THE STEPWISE PROCEDURE FOR CONSTRUCTING THE PRESSURE COMPOSITION ISOTHERM OF HYDROGEN STORAGE MATERIAL ON A SIEVERTS-TYPE APPARATUS

D.E. Khaleev

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. G.V. Garanin

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

E-mail: deh6@tpu.ru

Abstract. *This work is devoted to the development of a mathematical model of a step-by-step procedure for constructing a pressure-composition isotherm of hydrogen storage material on a Sievers-type apparatus.*

Введение. Наиболее популярным экспериментальным методом для построения изотерм давление-состав материалов накопителей водорода является волюметрический метод. Однако автоматизация оборудования усложняется в виду наличия неопределенных промежуточных состояний системы в ходе эксперимента. Данная работа посвящена разработке математической модели поэтапной процедуры построения изотермы давление-состав материала накопителя водорода на аппарате типа Сивертса.

Экспериментальная часть. Аппарат типа Сивертса, схематически изображенный на рис. 1а, в общем случае имеет реакционную камеру и эталонный резервуар. В реакционной камере располагается образец, а эталонный резервуар используется для накопления и распределения водорода по системе. Изотерма давление-состав, изображенная на рис. 1б., отражает термодинамические условия равновесия водорода с водородом, размещенным в металлической матрице материала накопителя [1].

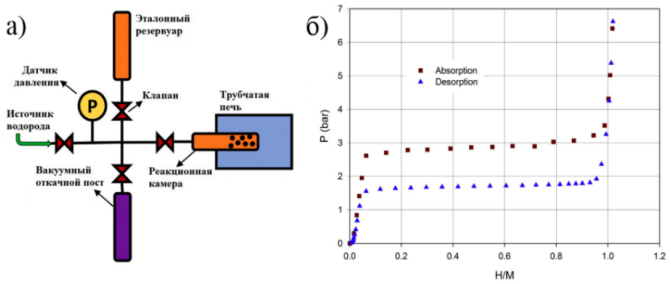


Рис. 1. Изотерма давление-состав

а) схема аппарата типа Сивертса, б) изотерма давление-состав [1]

Для построения изотермы давление-состав необходимо последовательно повышать давление водорода в камере и на каждом шаге проводить измерение количества сорбированного газа. Водород в

камеру поступает из эталонного резервуара посредством открытия клапана, разделяющего эти объемы. Когда клапан будет открыт и газ перераспределится, давление водорода в реакционной камере должно соответствовать давлению равновесия на текущем шаге изотермы.

Построение изотермы давление-состав на аппарате типа Сивертса производится при помощи трех основных действий: водород поступает в эталонный резервуар, после чего стравливается в реакционную камеру, в которой происходит реакция сорбции. В свою очередь, алгоритм автоматизации эксперимента должен определять условия выполнения этапов обратном порядке. Исходя из требуемого на текущем шаге значения давления водорода в реакционной камере, определяется давление, которое необходимо получить в эталонном резервуаре. Предварительный расчет опирается на изотерму давление-состав, поскольку она определяет давление водорода в реакционной камере на каждом шаге эксперимента.

Результаты. Разработка модели поэтапной процедуры построения изотермы давление-состав материала накопителя водорода на аппарате типа Сивертса производилась при помощи математического пакета Wolfram Mathematica 12. В качестве исследуемого образца был выбран хорошо изученный материал накопитель водорода $LaNi_5$. Экспериментально полученная изотерма давление-состав образца $LaNi_5$ была записана в виде точек зависимости давление-концентрация и представлена в виде графика на рис. 2а. Затем была найдена разность масс. % соседних точек, чтобы рассчитать количество молей водорода, которое будет сорбировано на каждом шаге. Увеличение масс. % и падение давления в реакционной камере связывается выражением:

$$\Delta масс.\% = \Delta\nu \, M_{H_2} / m_{обр} \cdot 100\% = \Delta P \, V_к / RT \, M_{H_2} / m_{обр} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta\nu$ – это количество молей водорода, сорбированное образцом, $m_{обр}$ – масса образца, M_{H2} – молярная масса водорода, ΔP – изменение давления в камере с образцом, $V_к$ – объем реакционной камеры.

Для образца $LaNi_5$ массой 0.55 г. используя выражение (1) была рассчитана величина, на которую уменьшится давление водорода в реакционной камере после прохождения каждого этапа сорбции. Графически зависимость падения давления в реакционной камере от масс. % изображена на рис. 2б.

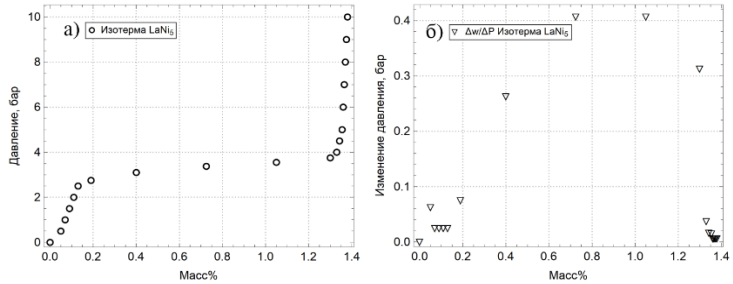


Рис. 2. Зависимость падения давления в реакционной камере от масс. %

а) изотерма давление-состав образца $LaNi_5$, б) падение давления в реакционной камере от масс. %

Значения изотермы давление-состав для $LaNi_5$ и изменения давления в реакционной камере затем использовались для нахождения оптимального количества молей водорода, которое необходимо аккумулировать в эталонном резервуаре. Оптимизация производилась по двум факторам: минимизация давления в эталонном резервуаре и минимизация количества повторений подачи газа в систему.

Моделирование этапов процедуры построения изотермы давление-состав на аппарате типа Сивертса осуществлялось имитацией повторения трех основных действий, обозначенных выше.

Результат расчета представлен на рис.3 в виде поэтапной временной зависимости давления в эталонном резервуаре и реакционной камере.

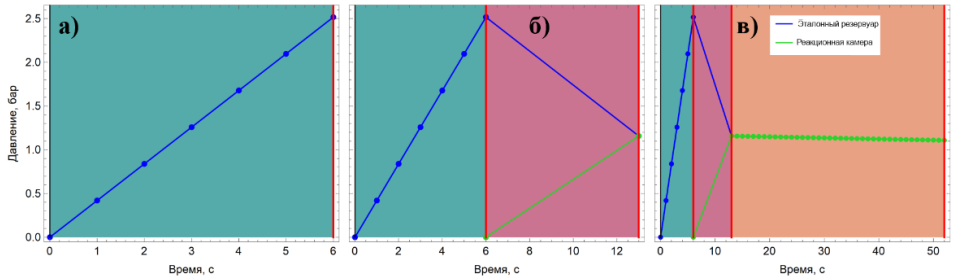


Рис. 3. Поэтапная временная зависимость давления водорода в участках аппарата типа Сивертса: а) подача водорода в эталонный резервуар, б) стравливание газа в реакционную камеру, в) регистрация изменения давления в ходе реакции сорбции водорода материалом накопителем

Результат работы алгоритма предварительного расчета использовался для построения поэтапной временной зависимости давления в эталонном резервуаре и реакционной камере на протяжении всей процедуры моделирования эксперимента. После первой подачи водорода, в эталонном резервуаре было установлено давление равное 11,2 бар, которое затем последовательно напускалось в реакционную камеру. Анализируя поэтапную временную зависимость, изображённую на рис. 4а, можно определить, что одной процедуры подачи газа является достаточной для 13-ти последующих этапов сорбции. Это оказывает положительное влияние, поскольку основное время эксперимента отводится на регистрацию процесса сорбции. Завершение процесса построения изотермы давление-состав происходит, когда образец $LaNi_5$ достигает максимальной концентрации водорода. Сравнение изотерм давление-состав, полученной экспериментально и в результате работы модели, представлено на рис. 4б.

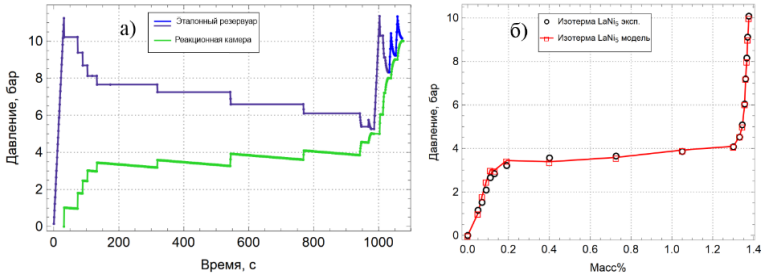


Рис. 4. а) поэтапная временная зависимость, б) сравнение изотерм давление-состав

Заключение. Разработана математическая модель поэтапной процедуры построения изотермы давление-состав материала накопителя водорода. Результаты работы модели позволяют определить промежуточные состояния газовой системы аппарата типа Сивертса и упростить автоматизацию оборудования. Изотерма давление-состав, полученная в результате работы модели, соответствует изотерме, полученной экспериментально, из чего можно сделать вывод о корректности работы модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohammadshahi S.S., Gray E. MacA., Webb C.J.A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41., № 5. – P. 3470–3484.

УДК 530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА НА ПРИМЕРЕ GeH_4

Хань Тай

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Громова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 364050

E-mail: 2719616721@qq.com

STUDY OF SPECTRA OF SPHERICAL TOP-TYPE MOLECULES BY THE EXAMPLE OF GeH_4

Han Tai

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 364050

E-mail: 2719616721@qq.com

Abstract. *The infrared spectrum of GeH_4 (88.1% of $^{76}GeH_4$, 11.5% of $^{74}GeH_4$, and a minor amounts of three other stable isotopic species in the sample) was measured in the 700–1080 cm^{-1} region with a Bruker IFS 125HR Fourier transform interferometer (Nizhny Novgorod, Russia) and analyzed. 1922 transitions with J_{max} = 26 were assigned to the ν_4 and ν_2 bands of $^{76}GeH_4$ (ν_2 is a symmetry forbidden absorption band, and its transitions appear in the spectrum only because of strong Coriolis interaction with the ν_4 band). Rotational, centrifugal distortion, tetrahedral splitting, and interaction parameters for the ground, (0100) and (0001) vibrational states were determined from the fit of experimental line positions. The obtained set of parameters reproduces the initial experimental data with an accuracy close to experimental uncertainties. The result of analogous analysis of the $^{74}GeH_4$ isotopologue (the number of assigned transitions is 788) is also presented.*

Введение. До середины семидесятых годов в наших знаниях о составе атмосфер планет-гигантов Солнечной системы не было большого прогресса. Затем, благодаря быстрому развитию наземных инфракрасных технологий, было обнаружено большое количество молекулярных соединений с водородной связью в атмосферах планет Солнечной системы и среди всего этого многообразия была молекула GeH4 [1]. Исследование колебательно-вращательных спектров молекулы германия и извлечение высокоточной спектроскопической информации о характеристиках спектральных линий из экспериментальных данных является актуальной задачей, которая решается в течение многих лет [2-6]. В настоящей работе проведено исследование спектра высокого разрешения молекулы $^{M}GeH_4$ (M = 74,76) в диапазоне полос диады. А именно были проинтерпретированы полосы ν_4 и ν_2. Использование изотопообогащенного образца позволило значительно снизить трудности при анализе спектра, связанные с необходимостью учета линий других изотопологов германа. Инфракрасный спектр GeH_4 был зарегистрирован и исследован в области 700-1080 $см^{-1}$. Более 1900 переходов с J^{max} = 26 были проанализированы в полосах ν_4 и ν_2 $^{76}GeH_4$ (ν_2 является запрещенной по симметрии полосой поглощения, и ее переходы проявляются в спектре

только из-за сильного кориолисова взаимодействия с полосой ν_4). Проделан, также, аналогичный анализ спектра изотополога $^{74}GeH_4$ (число проанализированных переходов - 788).

Экспериментальная часть. В настоящем исследовании использовался образец германа, содержащий $^{76}GeH_4$ (88,1 %), $^{74}GeH_4$ (11,5 %), $^{73}GeH_4$ (0,07 %), $^{72}GeH_4$ (0,17 %) и $^{70}GeH_4$ (0,12 %), в котором количество углеводородных, углекислых, ди- и тригермановых примесей в образце, обогащенном ^{76}Ge, составило менее 10^{-5} моль %, 10^{-4} моль %, 10^{-1}-10^{-3} моль %, соответственно. Количество остальных примесей составляло менее 3×10^{-5} моль %. Спектры высокого разрешения GeH_4 были зарегистрированы при комнатной температуре в диапазоне волн 700-1080 $см^{-1}$ на спектрометре Bruker IFS125HR (Институт химии высокочистых веществ, Нижний Новгород, Россия), оснащенном источником Globar, KBr-сплиттером и охлаждаемым жидким азотом ртутно-кадмиево-теллуридным детектором. Размер апертуры составлял 1,7 мм. Разрешение из-за максимальной разницы оптических путей составляло 0,003 $см^{-1}$, применялась функция аподизации Нортона-Бира (слабая). Оптическая ячейка спектрометра откачивалась механическим насосом до 0,02 Торр и оставалась при этом давлении в течение всего эксперимента. Экспериментальные спектры (см. рис. 1) были получены путем усреднения 1000 сканов. Эксперимент проведился при комнатной температуре с давлением образца 0,4 Торр, оптическая длина поглощения составляла 20 см. Спектры были откалиброваны по 400 OCS пикам полос ν_1 и $2\nu_2$ (с центрами 860 $см^{-1}$ и 1047 $см^{-1}$, соответственно) и калибровочным таблицам NIST [7], основанным на измерениях частоты гетеродина. После калибровки стандартное отклонение разницы между измеренными и табличными положениями пиков составило менее 10^{-4} $см^{-1}$.

Результаты. В результате был проделан анализ спектра высокого разрешения молекулы $^{M}GeH_4$ (M=74,76) в области диады, ν_2/ν_4. Получено более 2700 переходов со значением J^{max} = 26 для изотопологов $^{76}GeH_4$ и $^{74}GeH_4$. Анализ переходов проводился с использованием программы XTDS (Dijon). На основе полученной экспериментальной информации определен набор из 36 спектроскопических параметров, который воспроизводит положения 1922 линий $^{76}GeH_4$ с $d_{rms.} = 1.81 \times 10^{-4}$ $см^{-1}$. Аналогично, определен набор из 11 спектроскопических параметров воспроизводящий 788 положений линий для $^{74}GeH_4$ с $d_{rms.} = 2.05 \times 10^{-4}$ $см^{-1}$.

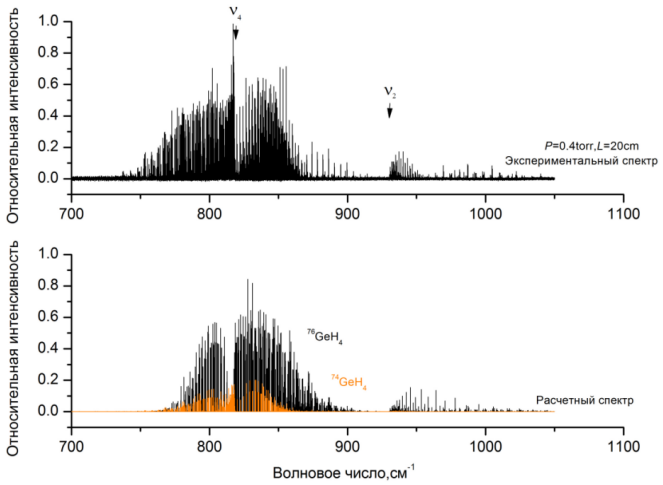


Рис. 1. Экспериментальный и расчетный спектры диады изотопологов $^{76}GeH_4$ и $^{74}GeH_4$

Заключение. Проанализировано более 2700 колебательно-вращательных переходов для диады изотопологов $^{76}GeH_4$ и $^{74}GeH_4$**.** Параметры вращательного, центробежного искажения, тетраэдрического расщепления и взаимодействия для (0100) и (0001) колебательных состояний были получены в результате решения обратной спектроскопической задачи. Полученный набор параметров воспроизводит исходные экспериментальные данные с точностью, близкой к экспериментальной погрешности. Полученные результаты будут направлены для пополнения спектроскопической базы данных HITRAN и помогут в уточнении поверхности потенциальной энергии молекулы GeH_4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atreya S.K. Atmospheres and Ionospheres of the Outer Planets and Their Satellites. – Springer-Verlag, Springer, 1986. – 224 p.
2. Zhu, Q.-S., Qian, H.-B., Thrush, B.A. Rotational analysis of the (2000) and (3000) bands and vibration-rotation interaction in germane local mode states // Chemical Physics Letters. – 1991. – Vol. 186(4-5). – P. 436-440.
3. Campargue, A., Vetterhoffer, J., Chenevier, M. Rotationally resolved overtone transitions of 70GeH4 in the visible and near-infrared // Chemical Physics Letters. – 1992. – Vol. 192(4). – P. 353-356.
4. Ulenikov, O.N., Gromova, O.V., Bekhtereva, E.S., Raspopova, N.I., Sennikov, P.G., Koshelev, M.A., [et al] High resolution study of MGeH4 (M=76, 74) in the dyad region // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2014. – Vol. 144. – P. 11-26.
5. Boudon, V., Grigoryan, T., Philipot, F., Richard, C., Tchana, F.K., Manceron, L., Rizopoulos, A., Auwera, J.V., Encrenaz, T. Line positions and intensities for the ν3 band of 5 isotopologues of germane for planetary applications // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2018. – Vol. 205. – P. 174-183.
6. Ulenikov, O.N., Gromova, O.V., Bekhtereva, E.S., Raspopova N., Koshelev, M.A., Velmuzhova, I.A., Sennikov, P.G. First high–resolution comprehensive analysis of 72GeH4 spectra in the Dyad and Pentad regions // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – Vol. 225. – P. 206-213.
7. Maki, A.G., Wells, J.S., Wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements (version 1.3), Gaithersburg, MD: NIST. 1998, from http://www.nist.gov/pml/data/wavenum/ spectra.cfm.

УДК 538.971

ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СКОРОСТИ НАГРЕВА НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА ИЗ ПАЛЛАДИЯ

Ху Юйфань

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.С. Сыпченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: : huyufan70@gmail.com

EFFECTS OF UNTRAVIOLET RADIATION AND HEATING RATE ON HYDROGEN DESORPTION FROM PALLADIUM

Hu Yufan

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. V.S. Sypchenko

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

E-mail: huyufan70@gmail.com

Abstract. *The paper investigates the effect of UV radiation and heating rate on hydrogen desorption from palladium. In the absence of UV radiation, the temperature maximum corresponding to hydrogen desorption shifts toward the high temperature region (within a certain range) for each unit increase in the heating rate. In addition, UV radiation contributes to some extent to the hydrogen release from palladium.*

Введение. Проблема истощения запасов ископаемых видов топлива становится все более актуальной. Водород становится важным новым источником энергии благодаря отсутствию загрязнения окружающей среды и низкой массовой плотности топливного продукта, высокой плотности энергии и относительной простоте материалов для хранения. Палладий обладает сильным сродством к водороду. Благодаря этому материалы на основе палладия обладают большим потенциалом во многих областях применения водорода, таких как производство и хранение водорода. В связи с тем, что изучение выделения водорода из металлов имеет важное значение для растрескивания под напряжением, коррозии металлических компонентов, хранения водорода в батареях и стабильности металлического водорода, целью данной работы является исследование влияния УФ-излучения и скорости нагрева на десорбцию водорода из палладия. [1, 2].

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования в экспериментальной работе выступал палладия (Палладий Пд 99) 14,10 × 3,8 × 0,11 мм^3, который был насыщен водородом путем электролиза с 1 моль/л раствором серной кислоты при токе 0,5 А в течение 30 минут. По расчетам плотность тока J = 4,5 А/м^2.

Установка для насыщения водорода электролизом состоит из катода (палладий), анода (проводник) и электролитической камеры. Ионы водорода в растворе движутся к палладию как катоду под воздействием электрического поля и "растворяются" палладием, таким образом достигая насыщения водородом. [3].

Эксперименты проводились в высоком вакууме, создаваемом с помощью фронтального вакуумного насоса, турбомолекулярных насосов, а выделяемые материалом газы регистрировались с помощью масс-спектрометра. Линейный нагрев применяется к образцу палладия, помещенному во внешний них ромовый нагреватель. (Внешний нагреватель представляет собой кварцевую трубку с намотанной на нее спиралью из сплава нихрома, покрытой теплоизолятором. Для нагрева печной проволоки на кварцевой трубке, которая действует как соленоид, температура образца контролируется хромоникелевой термопарой). Установка оснащена автоматизированной системой, управляемой компьютерной программой Project, и регистрирует как температуру, так и данные масс-спектрометра [4].

Для изучения влияния ультрафиолетового излучения на десорбцию водорода из образца использовался облучатель ультрафиолетовый кварцевый ОУФК-01, который может излучать длины волн в диапазоне от 180 до 275 нм, работает при напряжении 220 вольт с частотой 50 Гц, потребляет не более 300 ВА.

Результаты. На рисунке 1 показан выход водорода из Pd без УФ (а) и с УФ (б). В случае отсутствия УФ-излучения наблюдается сдвиг температурного максимума в область высоких температур на 5 °С за каждую единицу скорости нагрева; в случае существования УФ-излучения наблюдается сдвиг температурного максимума в область высоких температур на 20 °С за каждую единицу скорости нагрева; На рисунке 2 показана зависимость скорости нагрева от температуры.

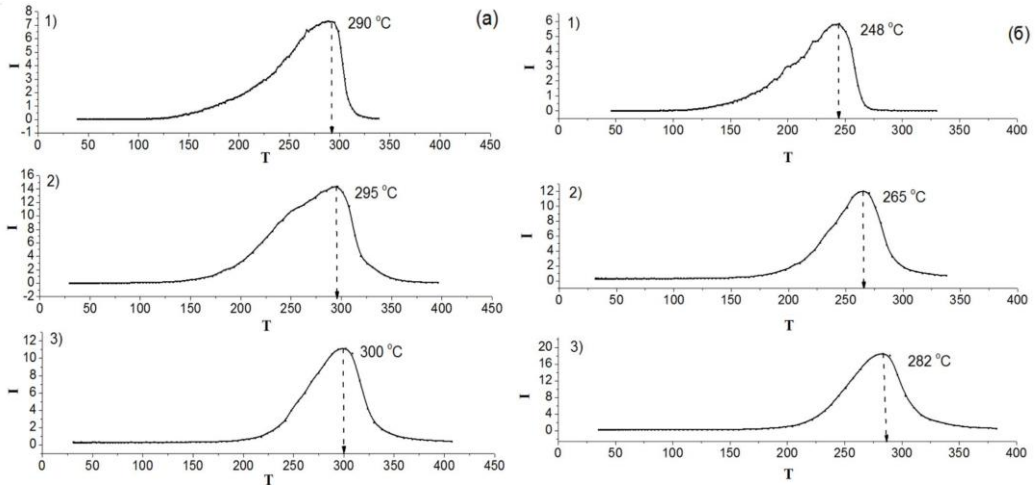


Рис. 1. Выход водорода Pd без УФ (а) где 1-скорость нагрева 1 °С/сек; 2-скорость нагрева 2 °С/сек; 3-скорость нагрева 3 °С/сек и с УФ (б) где 1-скорость нагрева 1 °С/сек; 2-скорость нагрева 2 °С/сек; 3-скорость нагрева 3 °С/сек

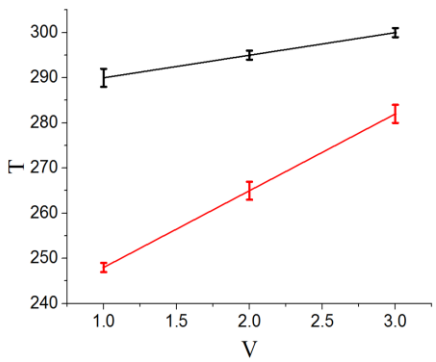


Рис.2. Зависимость скорости нагрева от температуры: черная линия – без УФ; красная линия – с УФ

Энергия активации десорбции водорода при линейном нагреве образца определена по формуле Редхеда [4]:

$$E_d = kT_{max}(\ln \frac{V_1 T_{max}}{\beta} - 3.64)$$

где β – скорость нагрева, $\nu_1 \sim 10^{13}$ c^{-1} – собственная частота колебаний кристаллической решетки (частотный фактор десорбции), k – коэффициент Больцмана, T_{max} – температура в максимальном интенсивности.

Энергия активации может быть рассчитана по температурам, показанным на рис. 1 и представленным в таблице 1

Таблица 1

Энергия активации десорбции изотопов водорода

Скорость нагрева	*Энергия активации E_d, эВ*	
	Без УФ	*С УФ*
1	1.761	1.626
2	1.743	1.650
3	1.739	1.683

Полученные результаты показывают, что E_d водорода в 0,9 раза ниже при УФ облучении, чем при его термической десорбции в отсутствие УФ. Причина может быть связано с неравновесным характером десорбции водорода в условиях радиационного воздействия [5].

Заключение. На основании результатов данной работы можно сделать следующие выводы: при увеличении скорости нагрева, как с ультрафиолетовым излучением, так и без него, максимум спектра смещается в область высоких температур. Более того, ультрафиолетовое излучение способствует выделению водорода из палладия в определенной степени (1 °C/c → 3 °C/c).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyurin Yu.I.. Nikitenkov N.N. etc. Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation // Vacuum. – 2016. – Vol. 103. – P. 73-80.
2. Tyurin Yu.I.. Nikitenkov N.N. etc. Study and modeling of hydrogen release from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during linear heating // Vacuum. – 2021. – Vol. 46. – P. 19523-19541.
3. Tyurin Yu.I.. Nikitenkov N.N. etc. Data on hydrogen isotopes yield from Pd under thermal, electric current, radiation and UV stimulations // Data in Brief. – 2020. – Vol. 28. – P. 104850.
4. Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Кудрявцева Е.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Хоружий В.Д. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением // Известия РАН. Серия физическая – 2012. – Т.76., №6. – С. 794-797.
5. Тюрин Ю. И., Никитенков Н. Н., Ларионов В. В. Диффузия и выход водорода из металлов под действием ионизирующего излучения // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 85., №. 6. – С. 1148-1154.

УДК 538.9

ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ ПО ЦВЕТУ (Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ ПЕРОВСКИТНЫЙ ЛЮМИНОФОР ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК

М.Ш. Цай
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: rubinfc@tpu.ru

COLOR TUNABLE (Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ PEROVSKITE PHOSPHOR FOR ANTI-COUNTERFEITING APPLICATIONS

M.S. Cai
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. D.T. Valiev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: rubinfc@tpu.ru

Abstract. *Fluorescent materials are widely used for anti-counterfeiting of information security and commodities. However, the increasing requirements for fluorescent anti-counterfeiting technology urgently require the development of novel fluorescent materials with multicolor fluorescence, single component, and excellent stability. Herein, a new color tunable* $Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO_2F$: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ *perovskite phosphor with dependence of excitation wavelength for high-level anti-counterfeiting is reported. The fluorescence spectra of* $Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO_2F$: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ *perovskite show the tunable emission band with the peak between 479 and 509 nm. It is worth noting that the peak intensity ratio at 479 and 509 nm changes with the dependence of the excitation wavelength.*

Введение. Борьба с контрафакцией стала серьезной глобальной проблемой не только в коммерческой области, но и в повседневной жизни. Поддельные защитные документы, такие как денежные банкноты, паспорта, дипломы, сертификаты и этикетки продуктов встречаются достаточно часто [1]. Пресечение контрафакции вызвали быстрое развитие технологии борьбы с контрафакцией, которые расширились от оригинальных водяных знаков до голограмм, гильош, изменяющих цвет чернил, люминесцентных материалов и д.р. [2] Эти подходы широко используются для обеспечения безопасности различной продукции. Особый интерес представляют люминесцентные порошковые материалы в связи с возможностью направленного «дизайна» светоизлучающих сред [3]. Кроме того, люминесценция в видимом диапазоне не только обладает ярким цветом для визуального считывания, но также обладает характерным спектром, интенсивностью и временем затухания, что позволяет осуществлять способы расширенной защиты, обеспечивая высокий уровень безопасности.

В данной работе синтезирован перовскитный люминофор состава (Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ с перестраиваемым по длинам волн излучением. Исследованы структурные, морфологические и люминесцентные свойства демонстрирующие перспективность применения (Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ перовскитного люминофора в качестве светоизлучающего материала для защиты от подделок.

Экспериментальная часть. $Ba_{0.94-x-2y}Ca_{0.06}ScO_2F$: xEu^{2+}, yBi^{3+}, yK^+ (x = 0.01 - 0.03; y = 0 - 0.002) перовскитные люминофоры были синтезированы методом высокотемпературной твердофазной реакции. Кристаллическая структура порошков люминофора была оценена с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD, TD-3500, Dandong, China). Морфология и элементный состав образцов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, FeHelios NanoLab 600i) и энергодисперсионного анализа (EDS, Oxford Instruments). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ были измерены с помощью флуоресцентного спектрофлуориметра (F-7000, Hitachi, Japan).

Результаты. На рис. 1 а, б показаны рентгенограммы исследуемых люминофоров состава $Ba_{0.92-2y}Ca_{0.06}ScO_2F$:$0.02Eu^{2+}$, yBi^{3+}, yK^+ (y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001 и 0.002). Из результатов видно, что все дифракционные пики хорошо согласуются с фазой $BaScO_2F$ (ICSD #150171). Дополнительных фаз в исследумом люминфоре не обнаружено. На рисунке 1в представлена кристаллическая структура $Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO_2F$: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+, которая показывает, что элементарная ячейка состоит из угловых соединений [Sc(O/F)6] с катионом Ba/Ca/Eu/Bi/K, находящимся в октаэдрической полости с координацией кубооктаэдра [Ba/Ca/Eu/Bi/K(O/F)12].

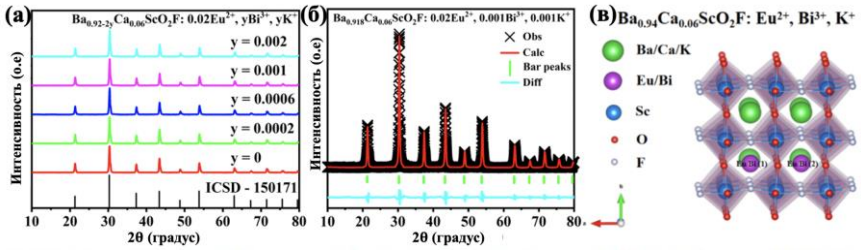


Рис. 1. Рентгеновские дифракторграммы $Ba_{0.92-2y}Ca_{0.06}ScO_2F$: $0.02Eu^{2+}$, yBi^{3+}, yK^+ (y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001 и 0.002) люминофора (а), (б). Кристаллическая структура $Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO_2F$: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+, полученная уточнением Ритвельда (в)

Были измерены спектры возбуждения и ФЛ образцов $Ba_{0.92-2y}Ca_{0.06}ScO_2F$: $0.02Eu^{2+}$, yBi^{3+}, yK^+ (y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001, и 0.002), как показано на рис. 2 а, б.

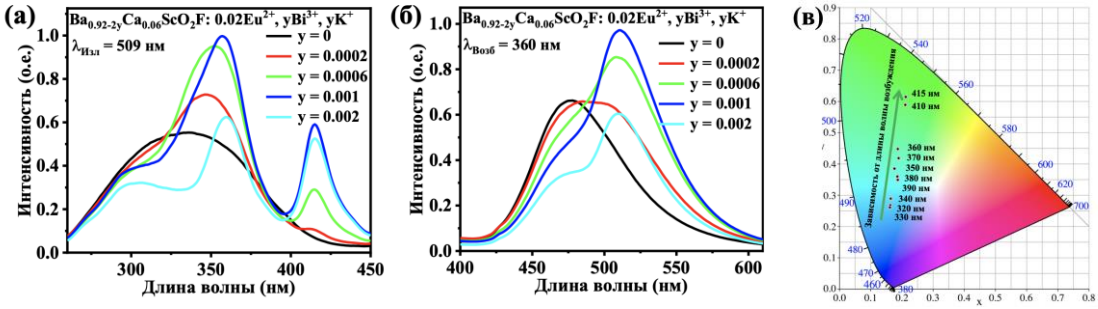


Рис. 2. (а) Спектры возбуждения и (б) спектры ФЛ образцов $Ba_{0.92-2y}Ca_{0.06}ScO_2F$: $0.02Eu^{2+}$, yBi^{3+}, yK^+ (y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001 и 0.002). Цветовой график МКО люминофоров $Ba_{0.918}Ca_{0.06}ScO_2F$: $0.02Eu^{2+}$, $0.001Bi^{3+}$, $0.001K^+$ при различных длинах волн возбуждения (в)

Из рисунка 2а видно, что спектры возбуждения имеют три полосы в спектральном диапазоне от 260 до 450 нм с максимумами около 345, 360 и 415 нм. Слабая широкая полоса с пиком при 345 нм, обусловленна переходами $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ ионов Eu^{2+}, две высокоинтенсивные широкие полосы возбуждения с

максимумами при 360 и 415 нм, принадлежащие спин-разрешенному переходу $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ ионов Bi (1) и Bi (2). Спектр ФЛ при возбуждении 360 нм демонстрирует яркое «голубовато-зеленое» излучение с максимумами при 479 и 509 нм, что возможно относится к разрешенному по спину $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ переходу в ионе Eu^{2+} и разрешенному по энергии $^3p_1 \rightarrow {}^1s_0$ переходу в ионе Bi^{3+} (рис. 2б).

В качестве демонстрации применимости синтезированных перовскитных люминофоров нами были изготовленые 3D-печатные канавки в виде снежинок заполненные перовскитным люминофором состава $Ba_{0.918}Ca_{0.06}ScO_2F$: $0.02Eu^{2+}$, $0.001Bi^{3+}$, $0.001K^+$. При облучении дневным светом цвет снижинок с люминофором остается серым. Однако при облучении излучением с длиной волны 320 нм наблюдается голубое свечение люминофора, при 360 нм - голубовато-зеленое, при 415 нм полученный люминофор излучает зеленый цвет. Результат измененииия цветовых характеристик люминофора показан на рисунке 3.

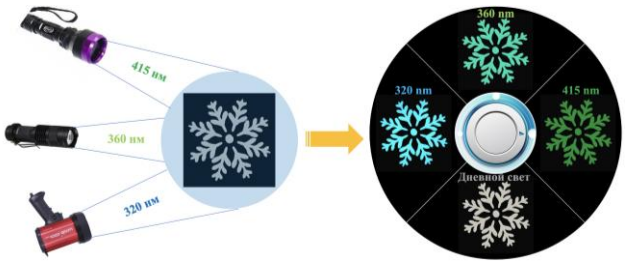


Рис. 3. Фотографии измененииия цветовых характеристик люминофора состава $Ba_{0.918}Ca_{0.06}ScO_2F$: $0.02Eu^{2+}$, $0.001Bi^{3+}$, $0.001K^+$, при облучении солнечном светом, при возбуждении 320, 360 и 415 нм, соответственно

Заключение. В данной работе высокотемпературным твердофазным методом была успешно синтезирована серия перовскитных люминофоров состава (Ba,Ca)ScO2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+. Установлено, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума при 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+}. Более того, зависимость от длины волны возбуждения дает важную характеристику для защиты от подделок. Результаты показывают, что (Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+ перовскитный люминофор является перспективным люминесцентным материалом, который может быть использован для защиты от подделок.

Авторы выражают благодарность проф. Тао Хан за участие в работе и плодотворную дисскуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rival, J. V., Mymoona, P., Vinoth, R., Mohan, A. M. V., Shibu, E. S. (2021). Light-emitting atomically precise nanocluster-based flexible QR codes for anticounterfeiting. ACS Appl. Mater. Interfaces, no. 13, pp. 10583-10593.
2. Han, S., Bae, H. J., Kim, J., Shin, S., Choi, S. E., Lee, S. H., Kwon, S., Park, W. (2012). Lithographically encoded polymer microtaggant using high-capacity and error-correctable QR code for anticounterfeiting of drugs. Adv. Mater, no. 24, pp. 5924-5929.
3. Li, X., Xu, S. H., Liu, F., Qu, J. F., Shao, H. B., Wang, Z. Y., Cui, Y. P., Ban, D. Y., Wang, C. L. (2021). Bi and Sb codoped $Cs_2Ag_{0.1}Na_{0.9}InCl_6$ double perovskite with excitation-wavelength-dependent dual-emission for anticounterfeiting application. ACS Appl. Mater. Interfaces, no. 13, pp. 31031-31037.

УДК 538.975; 539.231; 539.951

ВЛИЯНИЕ ИОННО- И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ОБРАБОТОК НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА TiNi ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ ИЗГИБОМ

Д.В. Чепелев[1], Ф.А. Дьяченко[2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: danielchep@icloud.com

INFLUENCE OF ION- AND ELECTRON-BEAM TREATMENTS ON THE DEFORMATION BEHAVIOR OF A TiNi ALLOY UNDER QUASI-STATIC BENDING

D.V. Chepelev[1], F.A. D'yachenko[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner[1,2]

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

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

E-mail: danielchep@icloud.com

Abstract. *As a result of research, it was found that unilateral ion- and electron-beam surface treatments of TiNi alloy lead to a decrease in stresses in the zones of accumulation of elastic and martensitic deformations. Electron microscopic analysis showed the continuity of the modified layers to the TiNi-substrate under quasi-static bending.*

Введение. В областях медицины и техники встречаются такие конструкции, в которых стержень, пластинка или тонкая полоска, изготовленные из сплава на основе никелида титана (сплав TiNi), изгибаются при деформациях материала выше предела упругости [1]. Примерами таких устройств могут служить плоские или ленточные пружины, гибкие токоподводы к подвижным частям в электромеханических системах (например, в гироскопических приборах), детали клапанов. В процессе изгиба данных деталей, при напряжениях больших, чем предел упругости, могут изменятся их первоначальные размеры и форма, причем перемещения при изгибе становятся соизмеримыми с размерами самой детали. Необратимое формовосстановление, часто наблюдаемое на практике, обусловлено снижением функциональных характеристик материала изделия – сплава TiNi.

Поверхностное легирование сплавов TiNi способствует повышению их прочностных и функциональных свойств. Так, модифицировать поверхность сплавов TiNi, без критического влияния на интегральные физико-механические характеристики, можно с использованием ионно- и электронно-пучковых обработок [2]. Тем не менее нет достаточных сведений о поведении модифицированного поверхностного слоя TiNi-подложки при макроскопических механических испытаниях. В частности, не установлено, какое влияние оказывает этот слой на деформационное поведение сплава TiNi при квазистатическом нагружении изгибом. Первым шагом таких исследований является изучение

пластических свойств и трещиностойкости самих модифицированных слоев на модельных плоских образцах, одна сторона которых подвергалась поверхностной обработке.

Цель работы – исследовать влияние ионно- и электронно-пучковых обработок на деформационное поведение сплава TiNi при квазистатическом нагружении изгибом.

Экспериментальная часть. Образцы для исследований изготовлены из промышленного сплава TiNi марки ТН-1, полученного методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем. Химический состав сплава: Ti (баланс)-55.75 Ni-0.035 O-0.02 C-0.003 N-0.001 H (вес. %). В работе исследованы TiNi-образцы в виде прямоугольных пластин (120×10×1,3 мм), которые были вырезаны методом электроэрозионной резки из горячекатаного листового проката. Подготовку поверхности TiNi-образцов проводили на виброгалтовке SP-A12 (*Carlo De Giorgi*, Италия) в течение ~ 100 часов. Наполнитель – фарфоровые цилиндры ZSP 3/5 (*OTEC*, Германия). Образцы и наполнитель промывали через ~ 50 часов в ацетоне, затем в воде. Очистку поверхности проводили в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой при $T \approx 298$ К, в течение $t = 30$ мин. Далее TiNi-образцы подвергали электролитической полировке (состав и концентрация кислот в пропорциях 3 ч. уксусной CH_3COOH + 1 ч. хлорной $HClO_4$, время полировки t от ~5 до ~10 с., величина силы тока и напряжения $I \approx 1$ А, U от ~15 до ~20 В, температура водно-ледяной смеси $T \approx 278$ К). Затем промывали в ультразвуковой ванне при $T \approx 373$ К, в течение $t = 30$ мин (TiNi-образцы, приготовленные таким способом обозначены как образцы TiNi_A).

Далее проведены односторонние обработки поверхности TiNi-образцов следующим образом:

1) Электронно-пучковую обработку низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) проводили на модернизированной установке «РИТМ-СП» (*ООО* «*Микросплав*», Россия) в следующем режиме: плотность энергии пучка $E_s = 3{,}8$ Дж/см^2, число импульсов $n = 10$ (далее – образцы TiNi_B).

2) Ионно-пучковую обработку выполняли с применением источника ионов на основе вакуумного дугового разряда Mevva 5.Ru и катода из тантала марки ТВЧ чистотой 99,7 масс.% (*ООО* «*Гирмет*», Россия) при дозе облучения $D = 5{,}0*10^{16}$ см$^{-2}$ и ускоряющем напряжении $U = 30$ кэВ (далее образцы TiNi_C).

3) Поверхностный сплав на основе Ti-Ni-Ta синтезировали на установке «РИТМ-СП» путем чередования операций напыления пленки на TiNi подложку и последующего импульсного плавления и жидкофазного перемешивания системы пленка-подложка. Перед синтезом, для выглаживания поверхности и гомогенизации структуры и фазового состава поверхностных слоев, применяли НСЭП в режиме поверхностного плавления ($E_s = 2{,}5$ Дж/см^2, $n = 10$). Далее, на поверхность TiNi-образцов магнетронным методом, осаждали пленку химического состава $Ti_{60}Ta_{40}$ (ат. %) толщиной ~ 100 нм. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП ($E_s = 2$ Дж/см^2, $n = 10$). Число N циклов синтеза (осаждения-плавления) повторяли 2 раза. Таким образом, ожидаемая эффективная толщина синтезированного ПС составляла ~200 нм (далее – образцы TiNi_D).

Механические испытания TiNi-образцов при квазистатическом нагружении изгибом проводили на машине серии «GP 30 DLC-0,5» («*Devotrans*», Турция). Испытания проводили на трёхточечный изгиб при температуре 298 ± 1 К, скорости нагружения ~ 0,5 мм/мин, до величины максимального перемещения траверсы равного ~8 мм. Накапливаемую и возвращаемую деформацию фиксировали в виде кривых «нагрузка

F – перемещение траверсы ω», которые далее перестраивали в зависимости «напряжение σ – деформация ε». На каждый тип обработки к испытаниям на трёхточечный изгиб подвергали по 3 образца.

Результаты. По экспериментальным данным (диаграммам σ–ε, рисунок 1б) определяли напряжения начала накопления мартенситной деформации (σ_M), максимальные напряжения (σ_{max}), соответствующие максимальному перемещению траверсы до ~8 мм, а также величину пластической деформации ($\varepsilon_{пласт}$), накапливаемой в ходе испытаний.

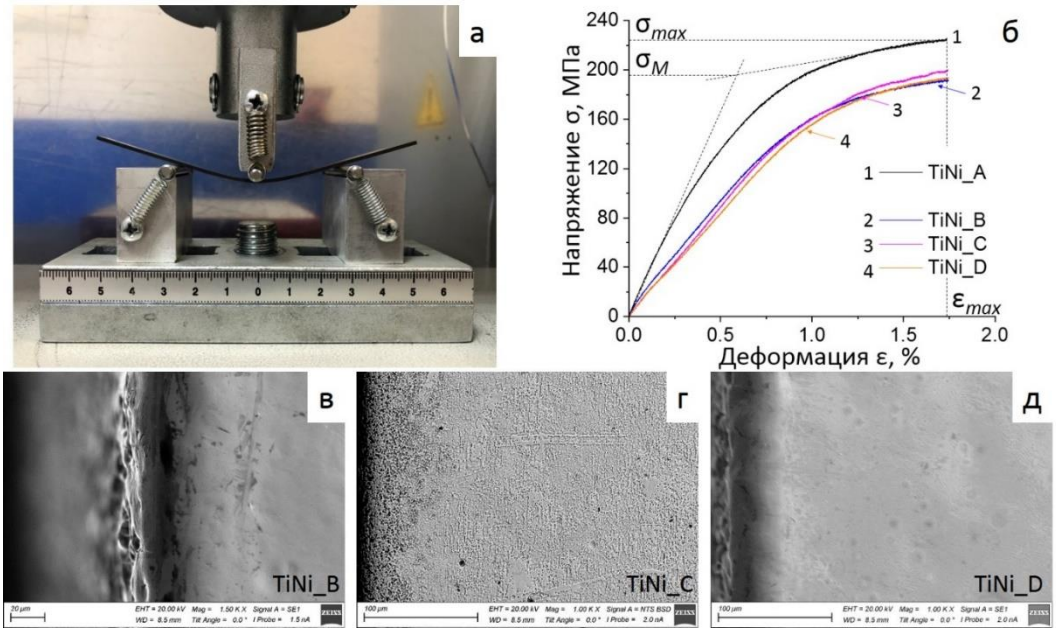


Рис. 1. Испытание TiNi-образца на трёхточечный изгиб (а), диаграммы σ–ε, полученные при нагружении изгибом TiNi-образцов до и после модификации поверхности (б), электронно-микроскопические изображения поверхности TiNi-образцов после испытаний на изгиб (в-д, где в – образец TiNi_B; г – образец TiNi_C; д – образец TiNi_D)

Заключение. В результате исследований обнаружено, что односторонние ионно- и электронно-пучковые обработки поверхности образцов сплава TiNi приводят к понижению напряжений в зонах накопления упругой и мартенситной деформаций. Электронно-микроскопический анализ показал сохранение сплошности модифицированных слоёв к TiNi-подложке при квазистатическом нагружении изгибом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-29-00047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohd J.J., Leary M., Subic A., Gibson A.M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Mater. Des. – 2014. – Vol. 56. – P. 1078-1113.
2. Мейснер Л.Л. Механические и физико-химические свойства сплавов на основе никелида титана с тонкими поверхностными слоями, модифицированными потоками заряженных частиц // Физическая мезомеханика. – 2004. – №7. – С. 169-172.

УДК 620.18, 620.172, 620.178.1

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕДНОГО СПЛАВА БрОФ6,5-0,15 ПРИ МНОГОПРОХОДНОЙ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКЕ

А.М. Черемнов, Е.О. Княжев, Н.В. Семенчук
Научный руководитель: д.т.н. Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: amc@ispms.ru

FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF CuSn6 COPPER ALLOY AFTER MULTI-PASS FRICTION STIR PROCESSING

A.M. Cheremnov, E.O. Knyazhev, N.V Semenchuk
Scientific Supervisor: doctor of technical sciences E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4, 634055
E-mail: amc@ispms.ru

Abstract. *In this paper, friction stir processing of CuSn6 copper alloy was performed. Bronzes are very much in demand in industry due to their high electrical conductivity, thermal conductivity and friction resistance. However, they are characterized by the presence of defects. Multi-pass friction stir processing has shown unclear results. Grain size decreases, but the mechanical properties do not show significant changes. In addition, one-pass processing shows better properties than four-pass processing.*

Введение. Бронзы обладают одними из наиболее высоких показателей тепло-, электропроводности и износостойкости, благодаря чему детали на основе медных сплавов широко распространены во многих отраслях промышленности. Однако, медь и медные сплавы – материалы, в которых в процессе производства часто образуются такие дефекты, как поры, несплошности и расслоения. Дефекты, образующиеся в структуре, могут быть различного происхождения, размера и формы, а их наличие приводит к ухудшению механических или эксплуатационных свойств материалов [1, 2].

Одним из способов повысить механические свойства поверхностных слоёв металлов, включая медь и её сплавы, является фрикционная перемешивающая обработка (ФПО). В процессе ФПО пин вращающегося инструмента внедряют в поверхность металла и перемещают вдоль определённого участка. Вследствие трения между инструментом и заготовкой нагрев локализуется. Инструмент генерирует тепло ниже температуры плавления ($T \approx 0{,}3 \div 0{,}9\ T_{пл}$), приводящее к пластификации металла, его деформации, фрагментации, пластическому течению и измельчению зерна в итоговой структуре изделия [3–5].

Экспериментальная часть. В настоящей работе были проведены исследования образцов из листового проката медного сплава БрОФ6,5-0,15 толщиной 2 мм, подверженного фрикционной перемешивающей обработке. Был использован инструмент из сплава на основе карбида вольфрама с коническим пином длиной 1,9 мм. Количество проходов инструмента – 1 и 4, скорость его вращения – 500 об/мин, скорость перемещения – 150 мм/мин, прижимное усилие при внедрении инструмента – 1350 кг, прижимное усилие инструмента при обработке – 1350 кг. Металлографические исследования

проводили на образцах, вырезанных в перпендикулярном направлению обработки сечении, с использованием оптического микроскопа Altami MET1C. Механические свойства образцов определяли на универсальной испытательной машине УТС110М. Микротвёрдость образцов определяли на микротвердомере ТВМ 5215А Tochline. Трибологические испытания проводили на трибометре TRIBOtechnic.

Результаты. Оптическая металлография показала наличие видимых дефектов в структуре обработанного сплава (рисунок 1, 2).Рис. 2. С наступающей стороны (НС) у обоих образцов видна чёткая граница зоны перемешивания (ЗП) и зоны термомеханического воздействия (ЗТМВ), образованная линиями потоков металла. С отступающей стороны (ОС) эта граница выражена менее явно. Также неявно выделяется переход между зоной термического воздействия (ЗТВ) и основным металлом (ОМ). Средний размер зёрен в ЗП – 6,08 мкм для одного и 7,27 мкм для четырёх проходов. Это меньше размера зёрен в ОМ на 71 % и 65 % соответственно. Средний размер зёрен в ЗТМВ равен 9,86 мкм и 11,98 мкм для 1 и 4 проходов соответственно – меньше, чем в ОМ, на 53 % и 42 % соответственно.

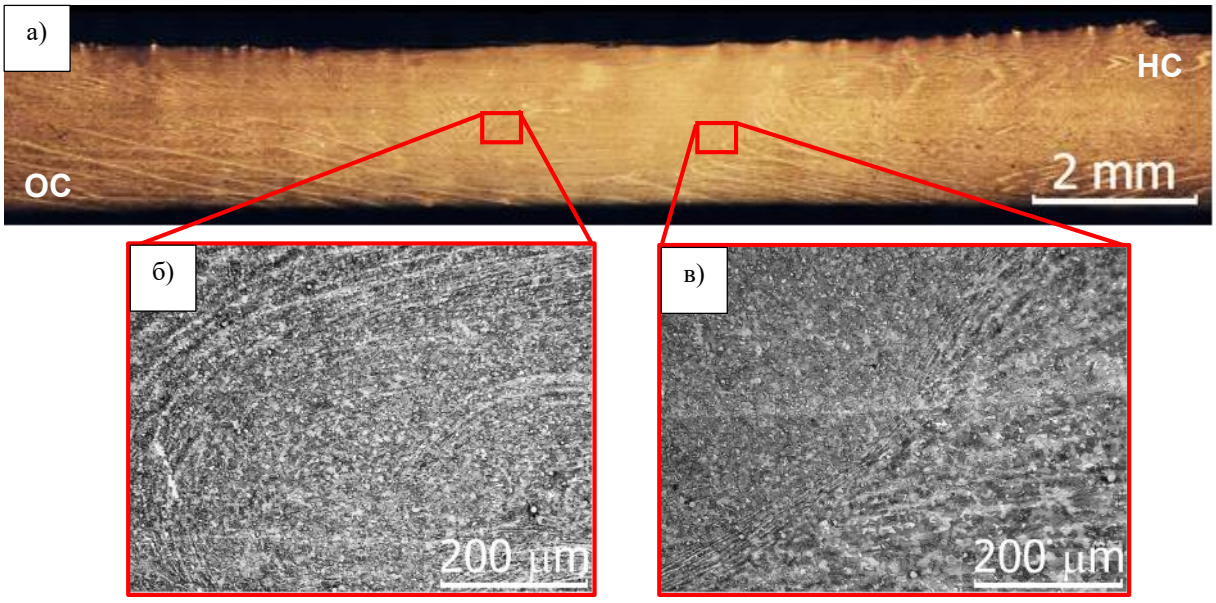


Рис. 1. Макро- (а) и микроструктура сплава БрОФ6,5-0,15, подвергнутого 1 проходу ФПО, в ЗП (б) и на границе ЗП с ЗТМВ (в)

Исследование микротвёрдости показало незначительное снижение её значений в зоне перемешивания. Для однопроходного образца среднее значение микротвёрдости в ЗП составило 1,20 ГПа, что на 1,8 % меньше, чем в основном металле. После 4-х проходов среднее значение микротвёрдости в ЗП составляет 1,18 ГПа, что на 3,3 % меньше, чем в ОМ. Испытания образцов на растяжение показали значения пределов прочности для одного и четырёх проходов в 446,80 МПа и 428,76 МПа соответственно. Значения пределов текучести для одно- и четырёхпроходного образцов составляют соответственно 278,97 МПа и 271,07 МПа. Также были проведены трибологические испытания образцов обработанного сплава БрОФ6,5-0,15. Коэффициенты трения образцов, испытанных по схеме «палец-диск» составляют 0,52 и 0,45, а образцов, испытанных на возвратно-поступательное трение – 0,48 и 0,53 после 1-го и 4-х проходов соответственно. После трения по схеме «палец-диск» уменьшаются масса образцов на 3,5 % и 1,4 %, длина образцов на 3,8 % и 1,8 %, после возвратно-поступательного трения – на 0,23 % и 0,32 % после 1-го и 4-х проходов соответственно.

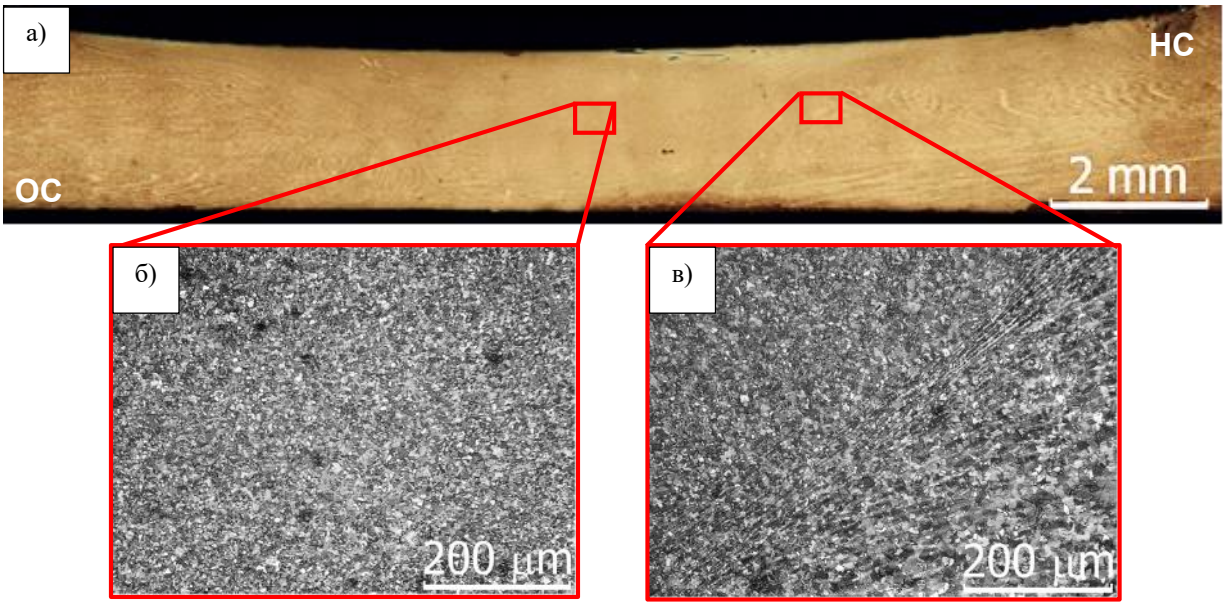


Рис. 2. Макро- (а) и микроструктура сплава БрОФ6,5-0,15, подвергнутого 4 проходам ФПО, в ЗП (б) и на границе ЗП с ЗТМВ (в)

Заключение. Многопроходная фрикционная перемешивающая обработка показала неоднозначные результаты. Так, с уменьшением размера зёрен в зоне перемешивания значения механические свойств не показывают заметного улучшения, а для некоторых параметров в некоторой степени ухудшаются. Также примечательно, что значение большинства рассмотренных параметров лучше у однопроходного образца. Это может быть связано с увеличением роста зёрен вследствие рекристаллизации зёрен с увеличением количества проходов обработки.

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

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сучков Д.И. Медь и её сплавы. – М.: Издательство «Металлургия», 1966. – 16 с.
2. John S. Agapiou, Blair E. Carlson. Friction Stir Welding for Assembly of Copper Squirrel Cage Rotors for Electric Motors // 48th SME North American Manufacturing Research Conference. – 2020. – V. 48. – P. 1143-1154.
3. Essam Moustafa et. al. Review Multi Pass Friction Stir Processing // American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences. – 2016. – V. 22(1) – P. 98-108.
4. Omar S. Salih, Hengan Ou, Wei Sun. Heat generation, plastic deformation and residual stresses in friction stir welding of aluminium alloy // International Journal of Mechanical Sciences. – 2023. – V. 238. – P. 107827.
5. Zykova A.P. et. al. A Review of Friction Stir Processing of Structural Metallic Materials: Process, Properties, and Methods // Metals. – 2020. – V. 10(6) – P. 772–811.

УДК 538.955

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» МИКРОВОЛНОВЫМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ

П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: polinachernozem@gmail.com

FABRICATION OF BIOCOMPATIBLE MAGNETOELECTRIC NANOPARTICLES WITH THE "CORE-SHELL" STRUCTURE BY MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS

P.V. Chernozem, R.V. Chernozem

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: polinachernozem@gmail.com

Abstract. *Nowadays, magnetoelectric (ME) micro-/nanoparticles have attracted a great interest among the scientists for biomedical applications due to their unique properties. In this present study, biocompatible ME core-shell nanoparticles (NPs) based on magnetostrictive* $MnFe_2O_4$ *(MFO) and ferroelectric* $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ *(BCZT) have been developed using microwave hydrothermal method (MHT). After 3 hours of MHT, on the MFO cores preliminarily treated with citric acid (CA) a successful formation of a thin epitaxial BCZT-shell was confirmed. Produced biocompatible ME NPs in the present study possess magnetic properties close to that of the most studied* $CoFe_2O_4$ *containing potentially toxic Co in spite of the reduced values of the saturation magnetization from 41,4±1,2 ± to 6,1±0,2 emu/g. Thus, it can be said that the developed biocompatible core-shell ME NPs of magnetostrictive MFO and ferroelectric BCZT can be considered as a promising tool for non-invasive biomedical applications (drug delivery, cancer treatment, etc.).*

Введение. В настоящее время магнитоэлектрические (МЭ) наночастицы (НЧ) привлекли большой исследовательский интерес в биомедицине благодаря потенциальному применению в областях адресной доставки лекарств, ингибирования роста опухоли, регенерации тканей, а также из-за возможности использования в качестве инвазивных хирургических инструментов за счет их функциональности. Наличие МЭ свойств позволяет высвобождать лекарство с поверхности НЧ в переменном магнитном поле за счет изменения поляризации, вследствие чего происходит разрыв связей между НЧ и лекарством. Согласно литературе, МЭ НЧ разрабатываются со структурой «ядро-оболочка» [1]. Однако, для создания ядра широко используют материалы на основе токсичных элементов (Ni, Co и т.д.). Притом, для формирования оболочки применяются материалы, которые обладают более низкими пьезоотликами по сравнению с керамикой на основе токсичного Pb [2], например, $BaTiO_3$ или поливинилиденфторид [3]. Поэтому одна из наиболее актуальных задач — разработка новых биосовместимых МЭ НЧ с улучшенными электрофизическими характеристиками (магнитные свойства, пьезо- и магнитоэлектрический отклик, контролируемый поверхностным зарядом (потенциалом)). В качестве

перспективной замены можно рассматривать биосовместимые $MnFe_2O_4$ (MFO) и $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT), которые обладают высокими магнитострикционными и пьезоэлектрическими свойствами, соответственно. Однако, $MnFe_2O_4$ и BCZT ранее не использовались для разработки МЭ НЧ. Как правило, создание такой сложной структуры требует большого количества времени, применяется целый комплекс методов. Для получения магнитного ядра чаще всего используют гидротермальный метод (ГТМ), тогда как оболочка формируется методами, как золь-гель, ультразвуковая обработка и другие или их комбинациями. По сравнению с традиционным ГТ, микроволновый гидротермальный метод (МГТМ) позволяет получать тонкие микро-/наноструктуры с однородной морфологией за счет быстрого равномерного нагрева, сокращения времени синтеза и энергоэффективности.

Таким образом, цель данной научно-исследовательской работы заключается в разработке новых биосовместимых МЭ НЧ со структурой «ядро-оболочка» на основе MFO и BCZT с использованием МГТМ для применения биомедицине.

Экспериментальная часть. Получение магнитострикционного ядра MFO и сегнетоэлектрической оболочки BCZT происходило в течение 30 минут при 175°C и в течение 3 часов при 225°C, соответственно. MFO НЧ предварительно обрабатываются лимонной кислотой (CA) для дальнейшего формирования пьезоэлектрической оболочки. После синтеза МЭ НЧ промывались в дистиллированной воде при помощи магнитной сепарации. С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) была исследована тонкая микроструктура МЭ НЧ. Для изучения фазового состава и структуры НЧ применялись спектроскопия комбинационного рассеяния света и метод рентгенофазового анализа (РФА). Метод вибрационной магнитометрии позволил установить магнитные свойства МЭ НЧ.

Результаты. Результаты анализа РФА подтверждают наличие типичных пиков шпинели $MnFe_2O_4$ и перовскита и отсутствие примесей (рис.1 а). Помимо этого, формирование нецентросимметричных сегнетоэлектрических фаз BCZT, как тетрагональная, орторомбическая и псевдокубическая подтверждаются анализом результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис.1 б). Успешное формирование структуры «ядро-оболочка» разработанных МЭ НЧ подтверждает анализ ПЭМВР-изображений. В таблице 1 представлены результаты измерений намагниченности образцов MFO_CA и MFO_CA/BCZT.

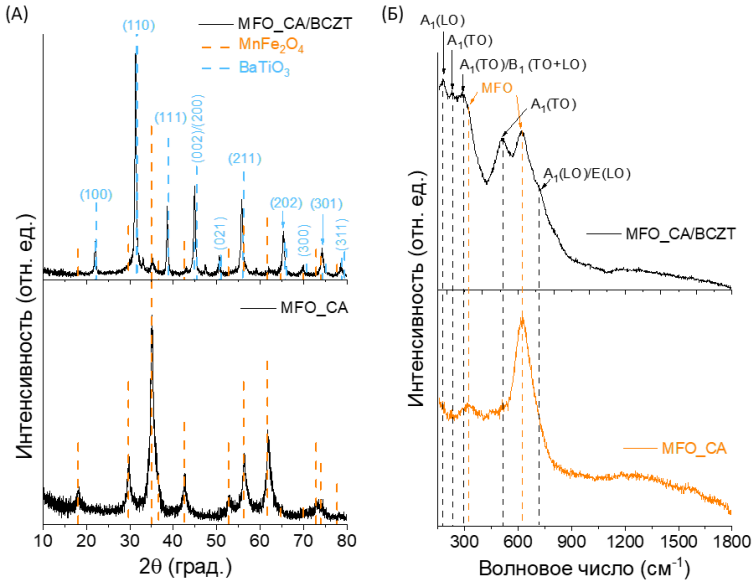


Рис. 1. Дифрактограммы(а), спектры комбинационного рассеяния света, разработанных МЭ НЧ (б)

Таблица 1

Намагниченность синтезированных МЭ НЧ

Название образца	Намагниченность насыщения, эме/г
MFO_CA	41,4±1,2
MFO_CA/BCZT	6,1±0,2

Заключение. В результате исследований разработанные новые МЭ НЧ по своим размерам и магнитным свойствам сопоставимы с аналогами на основе токсичных материалов, содержащих Co, например, $CoFe_2O_4$ [4]. МЭ НЧ на основе биосовместимых MFO и BCZT являются перспективными для применения в тераностики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511. Выражается благодарность в обсуждении результатов А.Л. Холкину, М.А. Сурменевой, а также за помощь в измерениях Д.В. Вагнеру, А. Прядко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham A,R., et al. Realization of enhanced magnetoelectric coupling and raman spectroscopic signatures in 0–0 type hybrid multiferroic core–shell geometric nanostructures // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121, № 8. – P. 4352-4362.
2. Sen S., et al. Effect of functionalized magnetic $MnFe_2O_4$ nanoparticles on fibrillation of human serum albumin // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 118., №. 40. – P. 11667-11676.
3. Mushtaq F., et al. Motile piezoelectric nanoeels for targeted drug delivery // Advanced Functional Materials. – 2019. – V. 29., №. 12. – P. 1808135.
4. Moosavi S., et al. Hydrothermal synthesis, magnetic properties and characterization of $CoFe_2O_4$ nanocrystals // Ceramics International. – 2017. – V. 43., №. 10. – P. 7889-7894.

УДК 539.1.074

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ФИЛЬТР ЧАСТИЦ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ТРЕКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Д.К. Чумаков
Научный руководитель: ассистент Р.Р. Дусаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
e-mail: dkc1@tpu.ru

A GEOMETRIC PARTICLE FILTER FOR MULTI-LAYER TRACKING DETECTORS

D.K. Chumakov
Scientific Supervisor: Assistant R.R. Dusaev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Str., 30, 634050
E-mail: dkc1@tpu.ru

Abstract. *In this study we have created the mathematical implementation of the constraints that reduce the number of possible particle trajectories passing through the multi-layer tracking detectors. The geometric equations of the planes tangent to the isochrone cylinders were used to find the possible trajectories of the charged particles. As a result, several typical situations were found out, each with the set of points coordinates and their uncertainties. This geometric filter is developed as the instrument that should be used on the data preparation stage before the use of track fitting and reconstruction algorithms in order to reduce the computational load and to decrease the uncertainty in obtained results.*

Введение. Трековые детекторы широко используются в физических экспериментах, причем особо стоит выделить установки класса «мегасайенс». Так, в детекторах коллайдеров при изучении столкновений ядер друг с другом или с неподвижными мишенями трековые детекторы используются для нахождения треков заряженных частиц. Из зарегистрированных треков возможно извлечь полезную для эксперимента информацию – массу, род частиц, их заряд. Одна из существенных проблем в реконструкции треков частиц – точное определение координат точек регистрации [1]. К сожалению, частым решением при реконструкции треков является быстрое оценочное определение координат точек с расчетом на то, что алгоритм реконструкции треков и вершин взаимодействия восстановит трек достаточно точно при большей вычислительной нагрузке [2]. Такой подход приводит либо к снижению точности реконструкции, что оказывает прямое влияние на интерпретацию получаемых результатов, либо к увеличению времени расчета. Тем не менее, возможно уменьшить вычислительную нагрузку и увеличить точность работы алгоритмов реконструкции с помощью предварительного применения геометрического фильтра к данным с детекторов. Благодаря этому можно ограничить области в пространстве, через которые могла бы проходить частица, исходя из геометрических соображений.

Экспериментальная часть. Математическая модель регистрации частиц основана на следующих предположениях и упрощениях. Во-первых, вероятность регистрации частицы одной трубкой принимается равной единице при прохождении частицы через объем детектора. Во-вторых, частица не должна существенно отклоняться от прямолинейного распространения. В-третьих, если в одном слое

произошло срабатывание нескольких детекторов, принимается, что события регистрации в разных трубках не могут относиться к одной частице. В такой ситуации случайно выбирается одна из сработавших трубок слоя детекторов для моделирования регистрации [2]. Далее производится моделирование координатно-пространственной сетки детекторов заданного радиуса, расположенных послойно в шахматном порядке [3]. За двумя слоями, относящимися к регистрации координаты X, располагаются следующие два слоя трубок детекторов, отвечающих за регистрацию координаты Y, также размещенных послойно в шахматном порядке. Итого имеется четыре слоя вида XXYY (X, Y – определяемая в слое координата, расположение см. на рис. 1), причем можно зашифровать отсутствие регистрации как 0. Выделяется несколько случаев, для которых зафиксировано срабатывание детекторов во всех слоях, в некоторых или ни в одном. В любом случае, для двух окружностей, определяющих изохроны в двух слоях, относящихся к одной координате, определяются четыре уравнения касательных прямых (внешних и внутренних). Затем определяются точки касания к цилиндрам изохрон, и на основе этих прямых строятся касательные к цилиндрам изохрон плоскости. Аналогично определяются касательные плоскости для слоев детекторов другой координаты, после чего находятся уравнения прямых, по которым пересекаются эти плоскости. Эти прямые определяют возможные траектории частиц в пространстве при прохождении через детектирующие слои. Если же в двух слоях, определяющих одну координату, сработал детектор лишь из одного слоя, то вместо отдельных касательных точек определяются касательные дуги, ограничивающие траектории частиц таким образом, что они не попадают в детекторы второго слоя и в другие детекторы первого слоя. Наконец, по оси Z между слоями XX и YY располагается плоскость, и координаты точек пересечения траекторий с ней фиксируются. Они представляют собой финальный результат применения геометрического фильтра. Первичное моделирование, а также верификация отдельных математических уравнений проводились в математической среде Wolfram Mathematica.

Результаты. Характерные области регистрации частиц в разных случаях срабатывания детекторов в слоях могут быть представлены в описанном далее виде. Массив из 16 точек с неопределенностью координат, задаваемой погрешностями определения радиус изохрон справедлив для случая XXYY (есть срабатывания детекторов в 4 слоях, см. рис. 1). Массив из 4 точек с неопределенностью координаты X (X0YY) или Y (XX0Y), дополнительно задаваемой крайними точками дуг, определяющих точки касания к изохронам, справедлив для случая срабатывания трех слоев. Для случая срабатывания лишь двух слоев (X0Y0 и подобные), относящихся к разным координатам, на выходе фильтра указывается одна точка с неопределенностями координат X и Y, задаваемыми крайними точками дуг, включающих точки касания траекторий частиц к изохронам. В случае типа XX00 или 00YY одна из координат не может быть установлена. Итоговый результат – массив точек и соответствующие им неопределенности нахождения координат точки регистрации частиц.

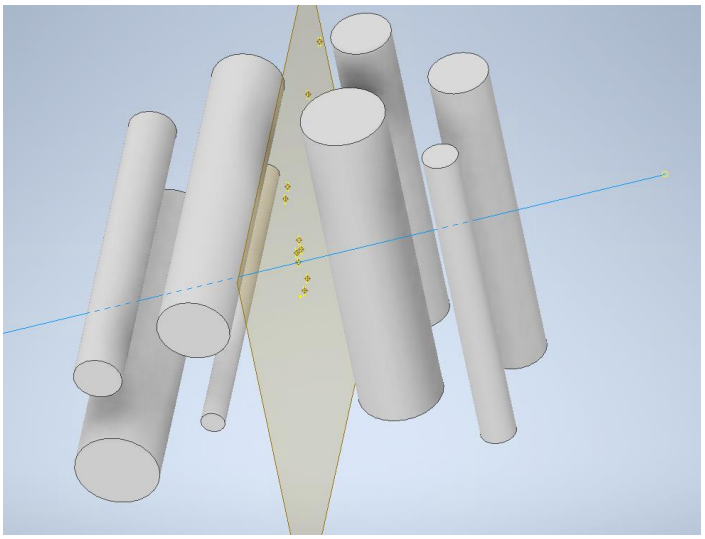


Рис. 1. Трехмерное представление ситуации с 4 сработавшими слоями (XXYY). Здесь вертикальные детекторы определяют координату X, горизонтальные – Y, радиус цилиндров соответствует радиусу изохроны. Голубая линия – одна из предполагаемых траекторий частицы, желтые точки – вероятные итоговые координаты для различных траекторий

Заключение. В результате проведенных работ разработан программный комплекс, позволяющий определить из геометрических соображений возможные траектории частицы в многослойном детекторе. На основе найденных вариантов выбираются координаты точки регистрации с соответствующей им пространственной неопределенностью. Возможные варианты определяются из информации о наличии сработавших детекторов в слоях и о соответствующем изохронам регистрации радиусе окружности, на которой располагается точка регистрации. Кроме того, созданный геометрический фильтр отсекает неправдоподобные направления пролета частиц среди возможных путем введения ограничений на угол отклонения частиц в слоях детектора, регистрацию в детекторах одного слоя, а также на конечную длину детекторов. Полученные координаты в дальнейшем будут использованы для реконструкции треков частиц с большей точностью по сравнению с имеющимися в настоящее время методами нахождения точек регистрации частиц в сборках многослойных детекторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grupen C., Shwartz B. Particle Detectors. – New York : Cambridge University Press, 2008. – 676 p.
2. Frühwirth R., Strandlie A. Pattern Recognition, Tracking and Vertex Reconstruction in Particle Detectors // Monograph: Springer, 2021. – 208 p.
3. Bychkov V.N. [et al]. Construction and manufacture of large size straw-chambers of the compass spectrometer tracking system // Particles and Nuclei, Letters. – 2002. – V. 111, №2. – P.64-73.

УДК 544.034

МЕХАНИЗМЫ МИГРАЦИИ КИСЛОРОДА В СИЛИЦИДЕ ТИТАНА Ti_5Si_3

Л.С. Чумакова[1], А.В. Бакулин[1], Б.М. Елфимов[1,2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова[1,2]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: chumakova.lora@mail.ru

OXYGEN MIGRATION MECHANISMS IN TITANIUM SILICIDE Ti_5Si_3

L.S. Chumakova[1], A.V. Bakulin[1], B. M. Elfimov[1,2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova[1,2]

[1]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave, 2/4, 634055

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

E-mail: chumakova.lora@mail.ru

Abstract. *In the present study, we performed the calculations of oxygen absorption energies in titanium silicide Ti_5Si_3 using the projector augmented-wave method within the density functional theory. The most stable positions for O in bulk compound were determined. The migration barriers between these positions were calculated that allowed us to determine the most preferable migration pathways.*

Введение. Интерметаллические сплавы на основе алюминидов титана являются перспективными материалами для технологических применений во многих областях промышленности благодаря хорошему сочетанию механических свойств. В работе [1] было показано, что формирование пленки силицида титана состава Ti_5Si_3 и обогащенных алюминием слоев способствует повышению коррозионной стойкости γ-TiAl сплава. Недавно в работе [2] путем холодного напыления Al-40Si (вес. %) на поверхность сплава γ-TiAl было создано новое диффузионное покрытие $Ti(Al,Si)_3$, которое значительно повысило стойкость сплава к окислению. Авторы [2] сделали вывод, что диффузионный барьер, состоящий из Ti_5Si_3 фазы, может тормозить интердиффузию между покрытием и подложкой и способствовать формированию оксидной Al_2O_3 шкалы.

Целью данной работы является изучение абсорбции кислорода в Ti_5Si_3 и оценка его миграционных барьеров, что позволит понять на микроскопическом уровне влияние формирования фазы Ti_5Si_3 на диффузию кислорода.

Экспериментальная часть. Атомная и электронная структура Ti_5Si_3 рассчитывалась с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [3] и обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала в форме GGA–PBE [4]. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора составила 550 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по Г-центрированной сетке *k*-точек 7 × 7 × 9. Атомные позиции оптимизировались до тех пор, пока силы на атомах не превышали 10^{-3} эВ/Å. Соединение Ti_5Si_3 имеет гексагональную структуру $D8_8$ и характеризуется пространственной группой $P6_3/mcm$ (№ 193).

Теоретические параметры решетки силицида титана (a = 7,466 Å и c = 5,108 Å) отличаются от экспериментальных значений [5] менее чем на 0,8%. Энергия абсорбции атома кислорода в Ti_5Si_3 рассчитывалась по формуле:

$$E_{abs} = -\left[E(O/Ti_5Si_3) - E(Ti_5Si_3) - 1/2E(O_2)\right], \quad (1)$$

где $E(O/Ti_5Si_3)$ и $E(Ti_5Si_3)$ – полные энергии силицида титана с кислорода и без него, соответственно, а $E(O_2)$ – полная энергия молекулы кислорода, рассчитанная в пустой ячейке. Коэффициент 1/2 обусловлен тем, что рассматривается сорбция одного атома кислорода. Для оценки зависимости энергии абсорбции от температуры при стандартном давлении рассчитывалась свободная энергия абсорбции $F_{abs}(T)$. Для этого к электронной энергии абсорбции добавлялась свободная колебательная энергия абсорбции, которая рассчитана по формуле аналогичной (1), но вместо полных энергий использовались свободные энергии Гельмгольца соответствующих систем.

Барьеры миграции кислорода в силициде титана рассчитывались методом подталкивающих упругих связей с восходящими изображениями (CI-NEB) [6]. Миграционный барьер представляет собой разность энергий в седловой и начальной точках. Условием нахождения седловой точки было исчезновение тангенциальной силы, действующей на диффундирующий атом.

Результаты. Атомная структура Ti_5Si_3 и позиции для абсорбции кислорода представлены на рис. 1. Было установлено, что среди всех рассмотренных позиций внедрения стабильными являются только октаэдрические и тетраэдрические позиции, показанные на рис. 1. Наиболее предпочтительной позицией для абсорбции кислорода является O1 в центре октаэдра, образованного шестью атомами Ti 6*g*-симметрии, при этом энергия абсорбции равна 5.99 эВ. Появление кремния в ближайшем окружении приводит к существенному понижению энергетики связи кислорода в кристалле (2.41 эВ в O2-позиции). Необходимо отметить, что внедрение атома кислорода в O1-позицию ведет к уменьшению объема суперячейки, что также способствует предпочтительности данной позиции.

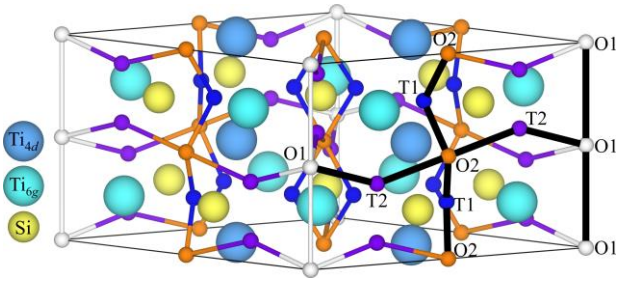


Рис. 1. Схематическое изображение структуры Ti_5Si_3 и сетки переходов между стабильными кислородными междоузлиями

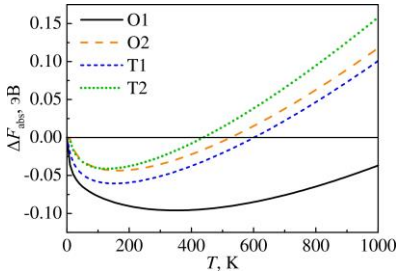


Рис. 2. Температурная зависимость свободной энергии абсорбции кислорода

Температурная зависимость изменения свободной энергии абсорбции кислорода представлена на рис. 2. Видно, что $\Delta F_{abs}(T)$ является немонотонной функцией с минимумом при T = 350 К в случае абсорбции кислорода в O1-позиции, а для остальных позиций минимум наблюдается при температурах 130–160 К. Отметим, что немонотонность функции $\Delta F_{abs}(T)$ обусловлена разной скоростью уменьшения свободной колебательной энергии кристаллических систем и газа. В целом при T < 1000 К температурная поправка к энергии абсорбции кислорода мала и не превышает ~ 6%.

Были рассчитаны энергии миграции вдоль возможных путей между стабильными позициями и определены седловые точки. Расчет частот колебаний диффундирующего атома в этих позициях

позволил исключить из рассмотрения пути с переходными состояния второго порядка (с двумя мнимыми частотами в седловых точках). Пути с переходными состояния первого порядка показаны на рис. 1 в виде межатомных связей, а соответсвующие энергетические профили – на рис. 3. Видно, что миграция вдоль оси *c* требует значительно меньшей энергии (на 1,9–3,7 эВ), чем в перпендикулярном направлении. В основном это обусловлено структрой Ti_5Si_3, а именно наличием естественного канала для диффузии в виде цепочки O1-позиций, ориентированной вдоль [0001].

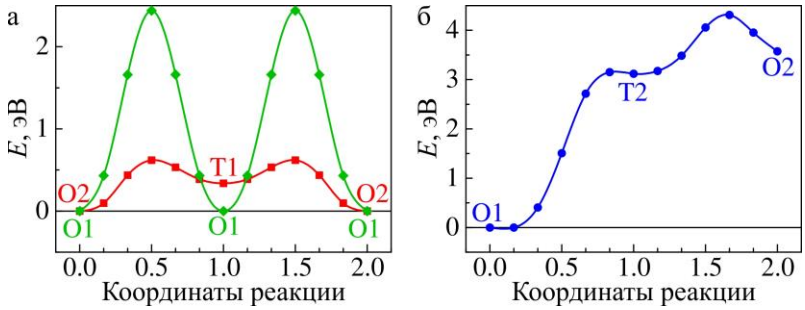


Рис. 3. Энергетические профили миграции O вдоль оси c (а) и в пенпендикулярном направлении (б)

Поскольку перескок T2→O1 происходит практически безбарьерно (рис. 3б), то T2-позиция может рассматриваться в качестве промежуточной. Отметим, что T1-позиция имеет самую низкую энергию абсорбции и ее также можно считать некоторым локальным минимумом вдоль пути O2→O2. Необходимо подчеркнуть, что несмотря на более низкую энергию миграции вдоль O2→O2 по сравнению с O1→O1, вероятность нахождения атома кислорода в O1-позиции существенно выше, чем в O2. Поэтому ключевую роль в O диффузии в направлении [0001] в Ti_5Si_3 играет именно путь O1→O1.

Заключение. Кислород предпочитает абсорбироваться в октаэдрической O1-позиции, образованной шестью атомами Ti. Существует два механизма диффузии вдоль оси *c*: прямой – между O1-позициями (O1→O1→O1) и непрямой – между O2-позициями (O2→T1→O2). Вклад последнего становится существенным лишь при высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X.Y., Taniguchi S., Matsunaga Y., Nakagawa K., Fujita K. Influence of siliconizing on the oxidation behavior of a γ-tial based alloy // Intermetallics. – 2003. – V. 11. – P. 143-150.
2. Huang J., Zhao F., Cui X., Wang J. Long-term oxidation behavior of silicon-aluminizing coating with an in-situ formed Ti_5Si_3 diffusion barrier on γ-TiAl alloy // Appl. Surf. Sci. – 2022. – V. 582. – P. 152444.
3. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59, № 3. – P. 1758-1775.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, № 18. – P. 3865-3868.
5. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases / P. Villars, L.D. Calvert, 2nd ed. – Materials Park, OH: ASM International, 1991. – 5366 p.
6. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113, № 22. – P. 9901-9904.

УДК 621.793.6

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДЬЮ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ AlN

Д.С. Шихов
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dss43@tpu.ru

COPPER PLATING OF CERAMIC SUBSTRATES OF AlN

D.S. Shikhov
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. D.V. Sidelev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dss43@tpu.ru

Abstract. *The article considers a method of copper plating of AlN ceramic substrates using the direct bonded copper (DBC) method, which consists in the formation of a eutectic layer between Cu and AlN. The parameters for this technology were examined using two different installations.*

Введение. В настоящее время существует потребность в недорогих силовых полупроводниковых устройствах (СПУ), которые предназначены для эффективного отвода тепла от радиоэлементов высокой мощности. Данные устройства применяется в различных электрических системах, например, в импульсных источниках питания, светодиодных лампы и т.д. В качестве СПУ предложено использовать материал диэлектрика – нитрид алюминия, который позволяет эффективно отводить тепло от активных радиоэлементов, а в роли проводника предлагается использовать медь, так она обладает высокой теплопроводностью и электрической проводимостью. В России на сегодняшний день нет производителей СПУ для высокомощной электроники, из-за чего отечественные предприятия в значительной степени зависят от импорта, что отражается на стоимости готового устройства [1].

Цель данной работы состоит в разработке определения параметров технологии металлизации медью керамических плат из AlN.

В нашем эксперименте мы используем технологию прямого соединения медью (в англ. литературе – direct bonded copper (DBC)) для образования эвтектической связи между подложкой из AlN и медью. Создание эвтектической фазы происходит в виде образования промежуточного соединения $CuAl_2O_4$, которое можно получить в процессе взаимодействия оксидов меди и алюминия – Al_2O_3 [1].

Слой оксида алюминия на поверхности AlN можно сформировать за счёт окисления AlN воздушной атмосфере при температуре 1100 ℃ со скоростью 0,1 мкм/ч. [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. После образования слоя Al_2O_3 на поверхности AlN производится пайка через тройную эвтектику: поверхность прижимается к керамической подложке и сверху накладывается нагрузка для того, чтобы было полное соприкосновение керамики с медью, после этого производится нагрев изделия выше температуры образования эвтектической фазы меди, алюминия и кислорода (1065 ℃), следом происходит выдержка в течении 20 мин и медленное охлаждение со скоростью ~5 ℃/мин для предотвращения изгибов

и растрескиваний меди, припаянной к керамике. Важно, чтобы в момент всего эксперимента в камере было малое содержание кислорода для того, чтобы не происходило окисления меди [3].

Экспериментальная часть. В работе были использованы керамические подложки из AlN размером 24 мм × 23 мм × 1 мм, медная пластина с размерами 24 мм × 23 мм × 0,125 мм. Предварительная очистка обоих материалов производилась в изопропиловом спирте с помощью ультразвуковой ванны в течение 15 мин. Далее выполнялось окисление AlN в течение 6 часов изотермической выдержки при температуре 1100 ℃ в воздушной атмосфере с использованием высокотемпературной печи ATS 3210 (Applied Test Systems Inc.). Согласно [2], толщина, образованного Al_2O_3 на поверхности AlN, должна составлять 0,6 мкм.

Всего было проведено 2 эксперимента по пайке меди к AlN пластине. Первый эксперимент проводился в вакуумной печи с молибденовыми нагревателями. Для создания нагрузки на медь к керамике на образцы помещался пруток из вольфрама размером Ø 26 мм × 200 мм, который формировал давление 37,7 кПа. После подачи потока гелия в качестве инертного газа в камеру, остаточное давление составило $p_{ост} = 10^{-2}$ Па, далее производился нагрев образца до 1050 ℃, средняя скорость нагрева составила ~ 31 ˚С/мин. После этого образец выдерживался при этой температуре в течение 20 мин. На следующем этапе производилось постепенное охлаждение со скоростью ~5 ℃/мин.

Второй эксперимент проводился в муфельной печи при остаточном давлении $p_{ост} = 5 \cdot 10^{-3}$ Па с подачей аргона в качестве инертного газа. Медную пластину положили на окисленную подложку AlN, сверху меди была размещена пластина из вольфрамового сплава ВА, после чего уже размещался пруток из вольфрама размером Ø 26 мм × 70 мм, нагрузка составила 13,2 кПа. Также, как и в прошлом эксперименте, производился постепенный нагрев до 1070 ℃ со скоростью ~6 ℃/мин. Достигнув этой температуры, образец изотермически выдерживался в течении 20 мин, после чего производилось медленное охлаждение со скоростью ~4 ℃/мин.

Результаты. По итогам первого эксперимента было обнаружено, что пайки меди к AlN не произошла, однако припаялась медь к прутку из вольфрама, который находился на поверхности меди и обеспечивал на неё давление. Был выполнен рентгенофазовый анализ вольфрамового прутка, выяснилось, что помимо вольфрама в нём содержится достаточно много других примесей, таких как: Al – 9,7 %, Ni – 7,5 %, Fe – 2,8, P – 1,0 % и др. Поэтому было принято решение положить пластину из сплава ВА между медью и прутком из вольфрама в следующем эксперименте. Также была проанализирована морфология поверхности и элементный состав медной пластины с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

На Рис. 1 (а) хорошо видна достаточно развитая поверхность пластины меди, которая была прижата к пластине из AlN. Напротив, на Рис. 1 (б) видна более гладкая поверхность меди, которая была прижата к вольфраму, а также наблюдаются трещины и деформации меди, которые возможно образовались в процессе подготовки образца для анализа.

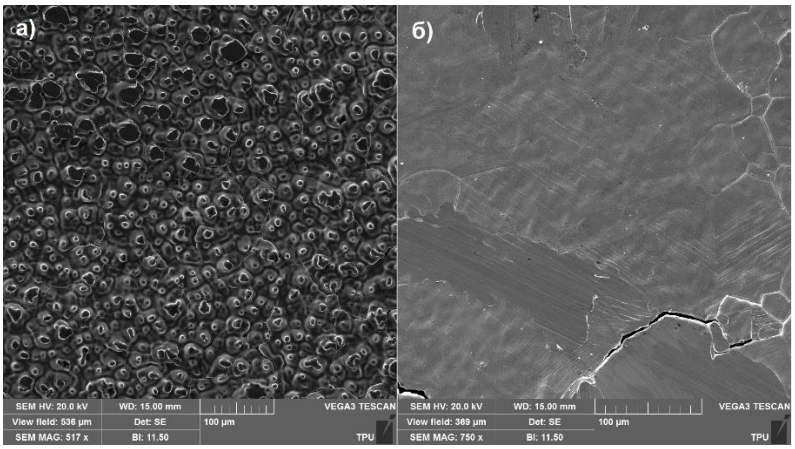


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности меди после первого эксперимента: а) поверхность, прижатая к AlN; б) поверхность, обращенная к W

Согласно данным элементного анализа (Таблица 1) видно, что на поверхности меди, обращённой к окисленной пластине из AlN, присутствует небольшое количество кислорода. Но этого оказалось недостаточно для более плотного соединения меди с керамикой, поэтому во втором эксперименте была увеличена температура для более качественной пайки.

Таблица 1

Элементный состав поверхности меди

	Поверхность, обращенная к AlN	Поверхность, обращённая к W
C, ат. %	29,6	29,8
Cu, ат. %	68,7	70,2
O_2, ат. %	1,8	-

Во втором эксперименте была увеличена температура нагрева с 1050 до 1070 ℃. Из-за меньших габаритов камеры, были уменьшены размеры прутка из W, ввиду этого нагрузка на медь снизилась с 37,7 до 13,2 кПа. Проделав весь эксперимент согласно описанию в разделе выше, было обнаружена, что произошла пайка меди к керамике. Полученный образец подготовлен для детального анализа.

Заключение. В результате исследований показано, что для качественной пайки меди к подложке из AlN необходимо использовать температуру не менее 1070 ℃. В настоящее время проходит испытания образец, который был получен во втором эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красный И. Б. Технология формирования толстых медных слоев на высокотеплопроводящих керамических подложках // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. – №4. – С. 11-16.
2. Kluge-Weiss, P., Gobrecht, J. (1984). Directly Bonded Copper Metallization of AlN Substrates for Power Hybrids. MRS Proceedings Library, no. 40, pp. 399-404.
3. Hromadka, K., Stulik, J., Reboun, J., Hamacek, A. (2014). DBC Technology for Low Cost Power Electronic Substrate Manufacturing [Electronic version]. Procedia Engineering, no. 69, pp. 1180-1183.

УДК 538.9

БИОСОВМЕСТИМОЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ПОДЛОЖКЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

А.А. Шишелова, К.М. Дубовиков, В.А. Лариков

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: arina.sh9906@gmail.com

BIOCOMPATIBLE CALCIUM-PHOSPHATE COATING ON TITANIUM NICKELIDE SUBSTRATE

A.A. Shishelova, K.M. Dubovikov, V.A. Larikov

Scientific Supervisor: Dr. E.S. Marchenko

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

E-mail: arina.sh9906@gmail.com

Abstract. *The paper considers the properties of a calcium-phosphate coating deposited on a titanium nickelide substrate by ion-plasma deposition in different regimes. With an increase in the coating thickness from 0.5 μm to 2 μm, a growth of the volume fraction of the hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate phases was revealed. A decrease in the surface roughness of the coatings was found with an increase in the thickness of the surface layer. The best cytocompatibility of the surface was found on samples coated with Ca-P 2 μm thick.*

Введение. Неравномерный рост тканей и неудовлетворительные характеристики остеокондуктивности на металлических поверхностях имплантатов являются основными факторами, способствующими отказу большинства металлических имплантатов. Покрытия из гидроксиапатита обеспечивают ускоренную интеграцию имплантатов в организм за счет быстрого осаждения, роста и прочной адгезии клеток с окружающими тканями по сравнению с биоинертными металлическими поверхностями имплантата [1–4]. Защитная оксидная пленка, самопроизвольно образующаяся на поверхности TiNi, повышает его биологическую инертность и коррозионную стойкость. Однако монолитные TiNi сплавы проявляют недостаточно высокую биоактивность. Поэтому повышение способности к биоинтеграции и биологической активности металлических имплантатов является важным направлением исследования.

Экспериментальная часть. Для напыления покрытий на поверхности подложки сплавов никелида титана использовался разработанный в ЛПЭЭ ИСЭ СО РАН метод плазменно-ассистированного ВЧ-распыления порошковых мишеней с применением мишени диаметром 200 мм без магнитной системы. Для интенсификации процесса распыления порошка фосфатов кальция был использован генератор газовой плазмы «ПИНК». С его помощью в рабочей вакуумной камере создавалась объёмная аргоновая плазма. При подаче ВЧ потенциала на мишень, ионы аргона извлекались из плазмы и бомбардировали мишень, производя интенсивное распыление порошка фосфатов кальция. Технологический процесс нанесения покрытия состоял из нескольких этапов.

Образец и мишень для напыления помещали в вакуумную камеру, производили откачку до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. В камеру подавали аргон до получения давления 0,1 – 0,4 Па, далее включали плазменный генератор, подавали отрицательное напряжение смещения на подложку для очистки и активации поверхности аргоновой плазмой. После обработки поверхности включали ВЧ-генератор, подключенный к мишени, для инициации процесса распыления материала. Формирование покрытия на поверхности подложки происходило в результате подачи на нее напряжения смещения.

Для определения оптимальной толщины покрытия были проведены процессы напыления с длительностью от 1 до 6 часов для получения толщины покрытия от 500 нм до 2 мкм. В таблице 1 приведены толщина покрытия и скорость напыления в зависимости от длительности процесса.

Таблица 1

Параметры нанесения Ca-P на поверхность образцов TiNi

Номер образца	Время осаждения, ч	Толщина, мкм	Скорость нанесения, мкм/ч
1	1	0.5	0.5
2	2	1	0.5
3	4	2	0.45

Изучение фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в CuKα-излучении. Индицирование дифрактограмм проводили с помощью программы полнопрофильного анализа PowderCell 2.4 и сопоставлением с базой данных PDF 4+. Микроструктура, морфология поверхности и сплошность покрытий была характеризована с помощью растрового электронного микроскопа Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific, USA) в сочетании с микроанализатором элементного состава. Атомно-силовую микроскопию проводили на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT с вакуумной камерой SOLVER HV в полуконтактном режиме. Обработку данных проводили с помощью программы Gwyddion. Цитосовместимость покрытий оценивали in vitro с помощью МТТ-теста на жизнеспособность культуры мезиоменхимальных клеток костного мозга крыс после 72 часов культивирования.

Результаты. Были получены рентгенограммы образцов TiNi с разной толщиной покрытия в симметричной геометрии съемки Брэгга-Брентано. Обнаружены фазы TiNi в модификациях B2-аустенита и B19′-мартенсита, Ti_2Ni, $TiNi_3$, принадлежащие подложке. Кроме рефлексов системы Ti-Ni, принадлежащих подложке, прецезионный фазовый анализ позволил установить наличие низкоинтенсивных отражений фаз покрытий от гидроксиапатита моноклинной сингонии и бетта-трикальцийфосфата гексогональной сингонии. Фазы покрытия являются полностью кристаллическими. С увеличением толщины покрытия с 0,5 мкм до 2 мкм выявлен рост интенсивности рефлексов при дифракции от плоскостей кристаллических структур гидроксиапатита и бетта-трикальцийфосфата, что свидельствует о росте их объемной доли.

На поверхности образца №1 и №2 наблюдаются включения размером от 0,5 до 2 мкм, которые состоят преимущественно из легких элементов, таких как кислород, кальций и фосфор. На образце №3 сформировалось равномерное кальций-фосфатное покрытие без видимых дефектов.

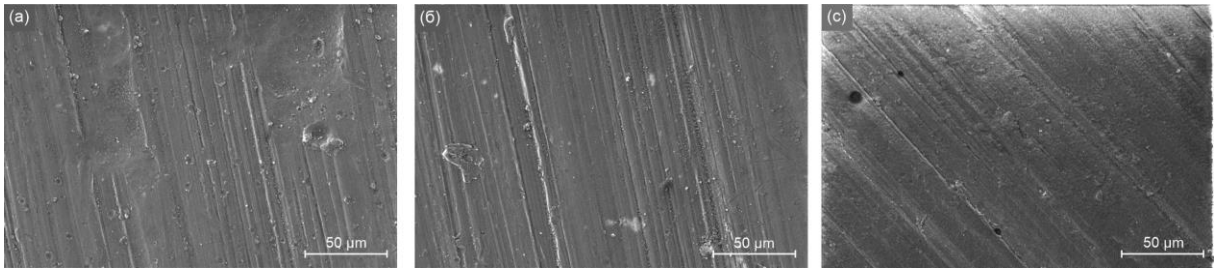


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности образца №1 (а), образца №2 (б), образца №3 (с)

Методом атомно-силовой микроскопии были исследован микрорельеф поверхности покрытий. Поверхность покрытия толщиной 0,5 мкм характеризуется зернистой шероховатой морфологией со средним параметром шероховатости 4,018 нм и размер зерен составляет от 0,1 до 0,5 мкм. Поверхность покрытия толщиной 2 мкм имеет средний параметр шероховатости 1,850 нм и приобретает островковый рельеф размером от 0,5 до 1 мкм, образованный коагулировавшими зернами.

Проведенные in vitro исследования позволили оценить поведения мезенхимальных стромальных клеточных культур на поверхности покрытий. Тонкий кальцийфосфатный слой на поверхности образца №1 не обеспечил хорошую адгезию клеточным линиям, что привело к гибели клеток. С увеличением толщины покрытия увеличивается коэффициент жизнеспособности клеточных культур. На поверхность образца №3 прикрепилось наибольшее количество клеток, сохранив после 72 часов свою жизнеспособность и высокую пролиферативную активность.

Заключение. Установлено, что толщина покрытия не влияет на качественный элементный и фазовый состав, все покрытия преимущественно состоят из основной кристаллической фазы бетта-трикальцийфосфата гексогональной сингонии с примесью гидроксиапатита моноклинной сингонии. С увеличением толщины покрытия с 0,5 мкм до 2 мкм выявлен рост объемной доли фаз гидроксиапатита и бетта-трикальцийфосфата. Было обнаружено снижение шероховатости поверхности покрытий с 4,018 до 1,850 нм с увеличением толщины поверхностного слоя. Показано, что цитосовместимость поверхности покрытий определяется не шероховатостью, а однородностью и толщиной покрытий на основе Ca-P. Наилучшая цитосовместимость поверхности обнаружена на образцах с покрытием Ca-P толщиной 2 мкм.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ, № 19-72-10105, https://rscf.ru/project/19-72-10105/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu Y.W., Khor K.A., Cheang, P. In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF) // Biomaterials. – 2003. – V. 24., № 9. – P. 1603-1611.
2. Tripathi G., Basu B. A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: physico-mechanical and biological evaluations // Ceramics International. – 2012. – V. 38., № 1. – P. 341-349.
3. Narayanan R., Seshadri S.K., Kwon T.Y., Kim K.H. Narayan, R. Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys // Journal of Biomedical Materials Research Part B. – 2008. – V. 85., № 1. – P. 279-299.
4. Takahashi Y., Yamamoto M., Tabata Y. Osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells in biodegradable sponges composed of gelatin and β-tricalcium phosphate // Biomaterials. – 2005. – V. 26., № 17. – P. 3587–3596.

УДК: 533.9:539.4.015.2

ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ НИОБИЕМ МОДУЛИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Д.А. Шпанов, В.И. Шин, С.А. Воробьёв
Научный руководитель: д.т.н. М.С. Воробьёв
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-Mail: das138@tpu.ru

ALLOYING OF STEEL SURFASE WITH NIOBIUM MODULATED ELECTRON BEAM: STRUCTURE AND PROPERTIES

D.A. Shpanov, V.I. Shin, S.A. Vorobyov
Scientific Supervisor: Dr. M.S. Vorobyov
Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/3, 634055
E-Mail: das138@tpu.ru

Abstract. *The «film (Nb) / (steel 40X) substrate» system is modified by a modulated electron beam with energy input into the surface controlled during the pulse. It is shown the adhesion of the protective coating increases when the Nb film dissolves in the surface layer of steel (followed by high-speed cooling of the melt) and a significant increase in microhardness and a decrease in the wear rate compared with the initial sample.*

Введение. Для защиты от износа поверхность стальных деталей покрывают тугоплавким металлом. Недостаток способа – слабая адгезия материала плёнки.

Цель данной работы – сформировать термически стойкие высокопрочные поверхностные слои при облучении системы «пленка (Nb) / (сталь 40Х) подложка» модулированным импульсным пучком электронов в источнике с плазменным катодом (лидирует над др. способами ввода энергии в образец по КПД (до 90 %), малому отражению электронов, по высокому контролю скорости и концентрации квазиоднородного вклада энергии в его поверхность). При этом сопутствующий рентген экранируется стенками вакуумной камеры (< 30 кэВ энергия электронов), не требует отдельной защиты. Металлические изделия с модификацией поверхности станут альтернативой дорогостоящим теплоустойчивым сталям, объёмно легированным Mo, W, Ti, V [1].

Экспериментальная часть. Электродуговым плазменно-ассистированным способом наносили пленку ниобия толщиной 3 мкм на поверхность образцов стали 40Х (15х15х5 мм) на вакуумной ионно-плазменной установке «QUINTA», затем облучали на электронно-пучковой установке «СОЛО» [2]. Структурно-фазовое состояние системы «пленка - подложка» определяется температурным полем в слое поверхности образца, т.е. амплитудно-широтной модуляцией электронного пучка (диаметром до 5 см с энергией электронов до 25 кэВ, регулируемой длительностью импульсов t = 20-10^3 мкс, плотностью энергии до 100 Дж/см^2) [3]. Для растворения пленки ниобия в расплавленном поверхностном слое стали температура поверхности системы удерживалась на уровне ≈2000 ℃. Режимы облучения отличались длительностью воздействия в диапазоне 50-500 мкс, по мере увеличения которой увеличивается глубина

модифицированного слоя от 8 до 30 мкм. Охлаждение образца по окончании импульса осуществляется в основном за счет теплопроводности вглубь материала со скоростью до 10^9 К/с.

Рост длительности импульса пучка вызывает спад скорости охлаждения поверхности (средний размер ячеек растёт от 0,2 до 0,37 мкм), возникновение (t = 50-300 мкс) и заплывание микрократеров расплавом (t = 500 мкс) с испарением легколетучих примесей [4]. Это подтверждено СЭМ-изображениями (рис.1) структуры высокоскоростной кристаллизации ячеистого типа, на поперечном изломе столбчатого строения и максимальной толщины 24 мкм при t = 300 мкс (рис. 2).

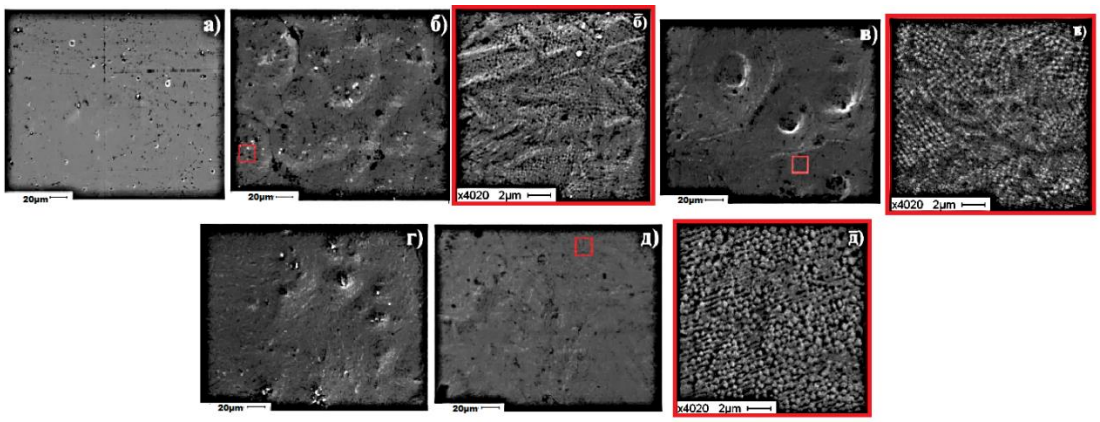


Рис. 1. Структура поверхности системы «пленка/подложка» до облучения (а) и после облучения электронным пучком длительности 50 мкс (б, б̄), 100 мкс (в, в̄),), 300 мкс (г), 500 мкс (д, д̄)

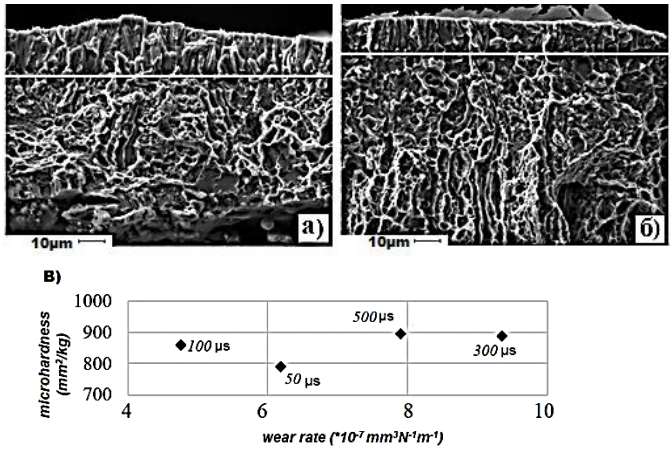


Рис. 2. Структура поверхности излома покрытия сталь 40Х - ниобий t = 300 мкс (а) и 500 мкс (б); (в) - поле корреляций микротвердости и параметра износа при разной длительности импульса пучка

Согласно рентгеноструктурному анализу основной для поверхностного слоя системы «пленка (Nb) / (сталь 40Х) подложка» является α-фаза (твердый раствор на основе железа, ОЦК кристаллическая решетка), ниобий. Облучение системы импульсным электронным пучком снижает содержания ниобия в поверхностном слое от 94,4 вес. % (до облучения) до 3,2 вес. % (после облучения при t = 300 мкс). Вместе с этим изменяется параметр кристаллической решетки ниобия и железа, из-за взаимного легирования данных фаз. Это подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа.

Исходная структура образца образована зернами перлита пластинчатой морфологии и зернами феррита. После модификации на глубине 20-30 мкм выявляется характерный для высокоскоростной закалки стали мартенсит пакетной, реже, пластинчатой морфологии. В объеме и на границах кристаллов мартенсита возникают наноразмерные частицы карбидной фазы состава типа $(Cr, Fe, Nb)_{23}C_6$.

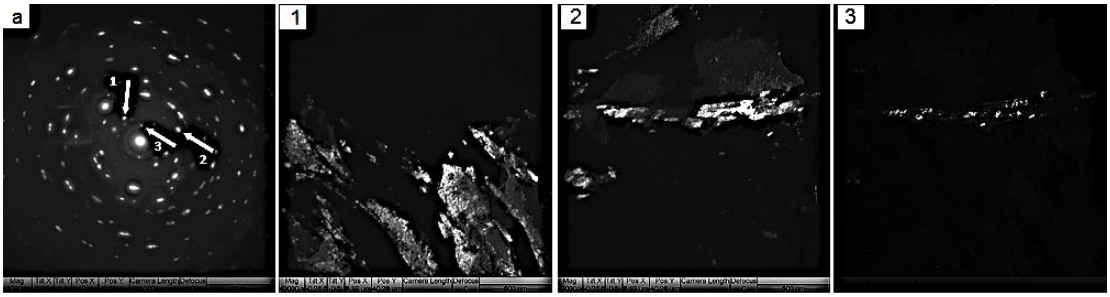


Рис. 3. (а) – микроэлектронограмма с указанием рефлексов, в которых получены темные поля: (1) - [110]α-Fe, (2) - [002]α-Fe, (3) – [135]$M_{23}C_6$

На глубине 30-40 мкм видны зерна перлита, содержащие протяженные пластины цементита (характерны для перлита пластинчатой морфологии, формирующегося в квазиравновесных условиях). Имеются частицы цементита округлой формы в объеме пластин феррита – характерно для высокоскоростного термического преобразования пластин цементита (растворение и повторное выделение). На глубине 50-70 мкм структура по фазовому составу и морфологии близка к исходной (зерна феррита и перлита).

Заключение. Модифицировали поверхность образца в предплавильном режиме для ниобия и режиме плавления для поверхности стали 40Х пучком электронов длительностью импульсов до 500 мкс переменной мощности тока. Выявлен рост микротвёрдости образца в 1.6…1.8 раз в режимах облучения (рис.3), выбранных из расчета температурного поля. В результате облучения системы «пленка (Nb) / (сталь 40Х) подложка» снижается скорость износа поверхности – при t = 100 мкс в 30-35 раз, а при удержании температуры 2000 °С (t = 300 и 500 мкс) – в 45-60 раз.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Vorobiev S.V., Konovalov S.V. Fatigue of steels modified by high intensity electron beams. – London: Cambridge, 2015. – 272 p.
2. Koval N.N, Grigoryev S.V., Devyatkov V.N, Teresov A.D. and Schanin P.M. Effect of Intensified Emission During the Generation of a Submillisecond Low-Energy Electron Beam in a Plasma-Cathode Diode // IEEE Transactions on plasma science. 2009. – V. 37., № 10. – P. 1890-1896.
3. Vorobyov M., Koval T., Shin V., Moskvin P. et. al. Controlling the Specimen Surface Temperature During Irradiation With a Submillisecond Electron Beam Produced by a Plasma-Cathode Electron Source // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2021. – Vol. 49, Iss. 9. – P. 2550 – 2553.
4. Пат. 2571245 C1 МПК C21D 1/09. Способ упрочняющей обработки стали 20Х13 / С.В. Воробьёв, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, Ю.Ф. Иванов, Д.А. Романов, А.Д. Тересов, Н.Н. Коваль. Заявлено 22.07.2014; Опубл. 20.12.2015, Бюл. № 35. – 11 с.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЯ ИОННО- И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И УРОВЕНЬ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ TINI

С.И. Южакова[1], М.Г. Остапенко[1,2]

Научный руководитель: к.ф.-м.н. М.Г. Остапенко[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

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

E-mail: sofayjakova@gmail.com

INFLUENCE OF ION- AND ELECTRON-BEAM EFFECTS ON THE STRUCTURE AND LEVEL OF RESIDUAL STRESSES IN TINI SURFACE LAYERS

S.I. Yuzhakova[1], M.G. Ostapenko[1,2]

Scientific Supervisor: PhD. M.G. Ostapenko[1,2]

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

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskiy ave., 2/4, 634055

E-mail: sofayjakova@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed the results of the study of TiNi alloy under the influence of electron-beam treatment and creation of a surface alloy. It has been established that ion implantation with tantalum has practically no effect on the structure and level of residual stresses of the first and second kind. And the study of structural-phase states and residual stresses after the synthesis of Ti - Ta surface alloy showed that significant residual stresses of the first kind arise in the surface layers of TiNi* $\sigma^{I}_{\perp} \approx$ *-500 MPa.*

Введение. В современном мире в различных областях широко применяются сплавы на основе никелида титана (TiNi). Такие сплавы ценны своими уникальными свойствами, как эффект памяти формы, а также сверхэластичность. Особенно актуален данный сплав в области медицины. Однако, несмотря на множество положительных качеств, никель является серьезным барьером на пути использования сплавов TiNi. Никель, который выделяется с поверхности сплава, способен пагубно влиять на живые организмы, что предъявляет повышенные требования к обработке сплава TiNi. Возникает задача: как препятствовать выходу ионов никеля, причем так, чтобы сплав не потерял свои уникальные свойства. Ионно-электронно-пучковые воздействия позволяют формировать на поверхности TiNi модифицированные слои с градиентными составом, аморфной или нанокомпозитной структурой. Различие структуры и состава модифицированных слоев и материала подложки вызывает остаточные напряжения в области модификации и ее окрестностях.

Целью данной работы является установление влияния ионно- и электронно-пучковых воздействий на структуру и уровень остаточных напряжений в поверхностных слоях TiNi.

Экспериментальная часть. В качестве подложки для синтеза поверхностного сплава использовали образцы TiNi сплава марки ТН1 (МАТЕК-СПФ, Россия) размерами 10 × 10 × 1 мм, вырезанные из

горячекатаного листового проката (далее TiNi подложка). Исходные поверхности всех образцов перед облучением прошли трехступенчатую обработку, включающую химическое травление, механическую шлифовку и финишную электролитическую полировку, детально описанную в [1].

Ионно-пучковую модификацию поверхностных слоев TiNi подложек выполняли с применением источника ионов Mevva 5 Ru и катода из тантала с расчетной дозой облучения $D_i = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 (далее обозначим TiNi+IITa). Поверхностный сплав (ПС) формировали путем чередования операций магнетронного осаждения пленки на TiNi подложку и последующего импульсного плавления и жидкофазного перемешивания системы [пленка $Ti_{60}Ta_{40}$, 100 нм/подложка TiNi] низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) при плотности энергии при E= 2 Дж/см^2, числом импульсов n = 10, числом циклов N = 2, что соответствовало суммарной толщине осажденной Ti-Ta пленки h = 200 нм (далее обозначим [Ti-Ta]ПС/TiNi).

Рентгенодифракционные (РД) исследования образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Japan) в Cu-Kα излучении в симметричной геометрии Брегга-Брентано θ-2θ. Параметр решетки B2-фазы определяли прецизионным методом с построением экстраполяционных зависимостей a_{B2} от функции 1/2(cos2θ/sinθ+cos2θ/θ) [2]. Деформации, обусловленные напряжениями 1-го рода ε^I, рассчитывали по формуле [3]: $\varepsilon^I = \frac{a^i_{B2} - a^{core}_{B2}}{a^{core}_{B2}}$.

Результаты. Рассмотрим рентгенограммы (Рис. 1) для образцов TiNi-исходного (Рис. 1 *а*), после ионно-пучковой обработки танталом (Рис. 1 *б*) и после синтеза Ti-Ta ПС (Рис. 1 *в*).

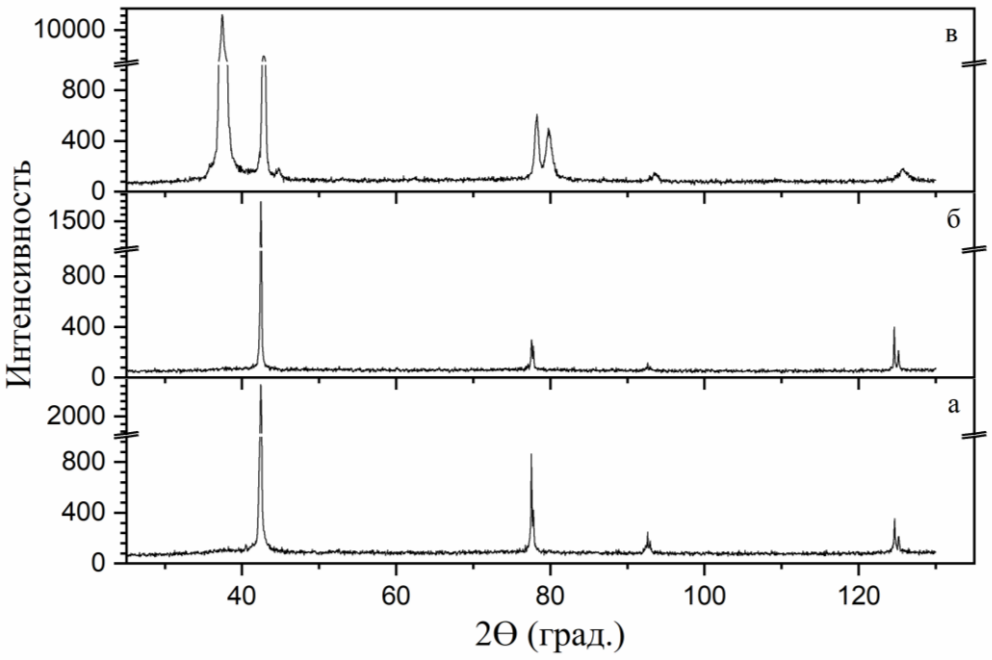


Рис. 1. Рентгенограммы для образцов TiNi-исходного (а), после ионно-пучковой обработки танталом (б) и после синтеза Ti-Ni-Ta ПС (в). Симметричная схема съемки, Cu-K_α – излучение

На дифрактограмме от исходного TiNi (Рис. 1 *а*) и после ионной имплантации наблюдаются только линии матричной B2 фазы. Анализ дифракционных картин образцов с Ti-Ta ПС показал, что наряду с рентгеновскими линиями фаз исходного сплава, присутствуют рефлексы высокой интенсивности, соответствующих кубической фазе α-Ta. Выявлено, что ионная имплантация не приводит к изменению

параметра решетки a = 0,3014 нм, относительно исходного значения a = 0,3014 нм. Установлено, что в результате синтеза Ti-Ta ПС формируется фаза B2 с меньшим значением параметром решетки a = 0,2995. Изменения параметров решетки фазы B2 тесно связаны с изменением химического состава этих фаз и остаточными упругими напряжениями первого и второго рода

Согласно данным рентгеновской дифракции, в ионно-модифицированных образцах TiNi+IITa остаточные напряжения 1 рода в приповерхностном слое толщиной 5-10 мкм не наблюдаются. Размеры областей когерентного рассеяния $D_{ОКР}$≈290 нм в TiNi+IITa уменьшаются относительно исходных значений $D_{ОКР}$≈390 нм, что указывает на низкий уровень остаточных напряжений 2 рода, уравновешиваемых в пределах отдельного зерна $\sigma^{II}_{\perp} \leq 20$ МПа.

Исследования образца TiNi, на поверхности которого был синтезирован Ti-Ta ПС, показал, что поверхностный слой характеризуется фазой α-Ta, под этим слоем сформировался слой с модифицированной структурой B2 фазы. Установлено, что величина остаточных напряжений 1 рода в данной модифицированной B2 фазе достигает значений $\sigma^{I}_{\perp}$≈-500 МПа. Оценки остаточных деформаций и напряжений 2 рода показывают их невысокий уровень $\sigma^{II}_{\perp} \leq 150$ МПа.

Заключение. Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что ионная имплантация танталом практически не влияет на структуру и уровень остаточных напряжений первого и второго рода. Исследования структурно-фазовых состояний и остаточных напряжений, сформировавшихся в приповерхностном слое TiNi-подложки после синтеза Ti-Ta ПС выявили, что в поверхностных слоях TiNi возникают значительные остаточные напряжения первого рода, а напряжения 2 рода остаются на невысоком уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-29-00047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяченко, Ф.А. Семин В.О., Нейман А.А., Шугуров А.Р., Мейснер Л.Л., Остапенко М.Г. Физико-механические свойства поверхностных сплавов на основе Ti-Ni-Nb, синтезированных на подложке TiNi // Международная конференция "Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии", посвященная 90-летию со дня рождения основателя и первого директора ИФПМ СО РАН академика Виктора Евгеньевича Панина в рамках Международного междисциплинарного симпозиума "Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций", 5-9 октября 2020 года, Томск, Россия: тезисы докладов. – Томск, 2020. С. 224.
2. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу // Под ред. Я.С. Усманского. – Москва, 1961. – С. 862.
3. Тейлор, А. Рентгеновская металлография /Перевод с английского Лютцау В. Г., Костюковой Е. П., Синайского В. М., Светлова И. Л. // Под редакцией Пинеса Б.Я.М. – Изд-во Металлургия, 1965. – 664 с.

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА ИЗ ПАЛЛАДИЯ

Ян Вэньсинь

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.С. Сыпченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 358488868@qq.com

THE EFFECT OF THE MAGNETIC FIELD ON THE DESORPTION OF HYDROGEN FROM PALLADIUM

Yang Wenxin

Scientific Supervisor: Asso. Prof., Ph.D. V.S. Sypchenko

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

E-mail: 358488868@qq.com

Abstract. *In this study, the effect of the magnetic field on the desorbed of hydrogen from palladium was studied. When an alternating magnetic field is used, the maximum temperature changes to a lower temperature area. When a constant magnetic field is used, the maximum temperature changes to a higher temperature area.*

Введение. Поведение водорода в металлах в настоящее время становится важным вопросом на стыке физики и химии. Палладий обладает большим потенциалом в качестве материала для накопления и очистки водорода [1]. Согласно теоретическим данным [2], наличие магнитного поля определяет направление квантового магнитного спина системы, который в свою очередь, упорядоченное состояние системы, что способствует проникновению водорода в металлическую матрицу и его выходу из нее. Следовательно, изучение влияния магнитного поля на десорбцию водорода из палладия может найти благоприятные условия для десорбции водорода, что позволяет дополнительно изучить применимость металл-водородных систем.

Целью настоящей работай является исследование влияние магнитного поля на десорбцию водорода из палладия.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования палладий, режимы насыщения и характеристики образца приведены в таблице 1.

Таблица 1

Данные образца

Образец	Размер образца S (мм^3)	Электролит
Палладий Пд 99	11,2×3,8×0,11	H_2SO_4 (1М)
Сила тока электролиза I (А)	Времена насыщения водорода t (мин)	Плотность тока $J=I/S$ (мА/см$^{-2}$)
0,5	30	565,5

Сначала требуется электролитическое насыщение водородом. Образец действует как катод. Под действием приложенного тока электроны перемещаются к аноду, а ионы водорода (положительные ионы) в растворе электролита перемещаются к катоду и “растворяются” в катоде (образец палладия) для достижения цели насыщения образца водородом.

Установка, используемое для исследования процесса термостимулированного получения водорода, была разработана сотрудниками ТПУ [3]. Экспериментальное устройство представляет собой автоматизированную систему. Компьютерная программа может автоматически записывать основной процесс и фокусироваться на линейном нагреве образца при температуре. В то же время, термопара использует масс-спектрометр для записи данных о температуре и выделении газа.

Для создания однородное магнитное поля использовались две коаксиальные катушку (катушкой Гельмгольца). Наличие такой системы позволяло создавать и поддерживать однородное поле на протяжении всего эксперимента. Зная параметры катушек, можно рассчитать величину магнитной индукции по формуле:

$$B = 1{,}892 \cdot I \text{ (мТл)}$$

Таким образом изменяя силу тока I в контуре можно изменять величину магнитной индукции, что и проводилось в данной работе. Значения рассчитанных значений магнитной индукции приведены в таблице 2.

Таблица 2

Взаимосвязь между силой тока и интенсивностью магнитной индукции

I (А)	0	0,5	1	1,5	2
B (мТл)	0	0,946	1,892	2,838	3,784

Результаты. На рисунке рис. 1(а) показана десорбция водорода из палладия под действием переменного магнитного поля. Результаты эксперимента показывают, что в процессе десорбции водорода из палладия при воздействии переменного магнитного поля наблюдается сдвиг температурного максимума в область более низких температур. На рисунке рис. 1(б) показана десорбция водорода из палладия под действием постоянного магнитного поля. Результаты эксперимента показывают, что в процессе десорбции водорода из палладия при воздействии постоянного магнитного поля наблюдается сдвиг температурного максимума в область более высоких температур.

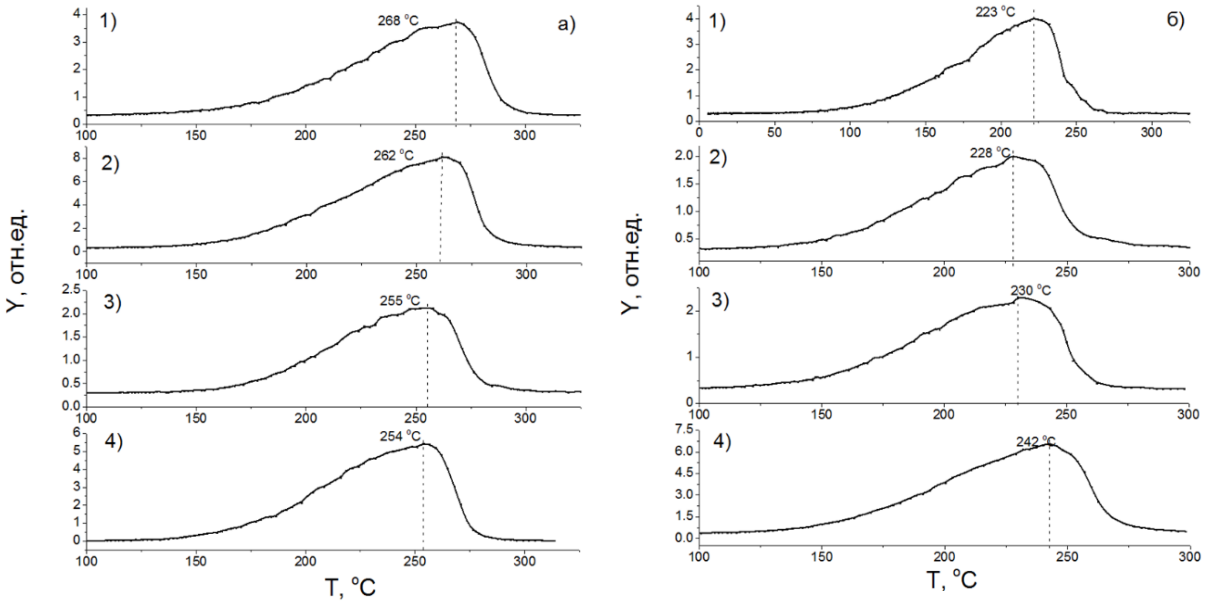


Рис. 1. Термодесорбционные спектры водорода из Pd при переменном и постоянном магнитном поле: а) – Десорбция водорода в переменном магнитном поле, б) – Десорбция водорода в постоянном магнитном поле, где 1) – B = 0,946 мТл, 2) – B = 1,892 мТл, 3) – B = 2,838 мТл, 4) – B = 3,784 мТл

По сравнению с отсутствием магнитного поля (рис. 2) постоянное магнитное поле способствует процессу десорбции водорода из палладия, в то время как переменное магнитное поле оказывает незначительное влияние на десорбцию водорода из палладия.

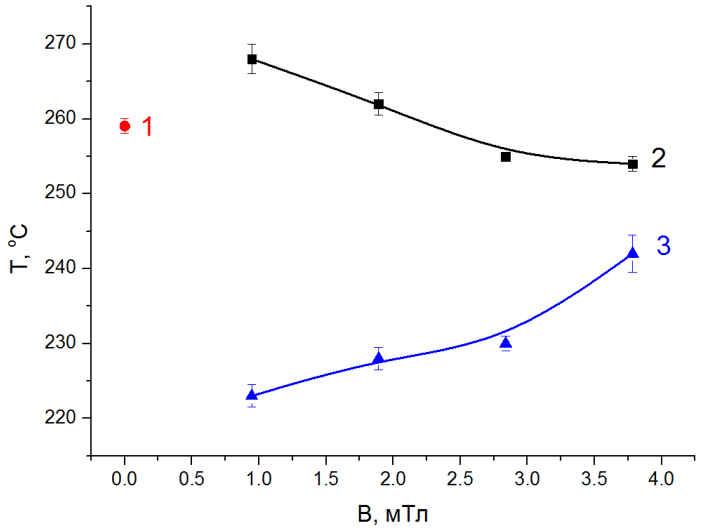


Рис. 2. Зависимость между интенсивностью магнитной индукции и пиковой температурой: 1 – без магнитного поля, 2 – с переменным магнитным полем, 3 - с постоянным магнитным полем

Заключение. В результате показаны следующие выводы: в процессе десорбции водорода из палладия при воздействии переменного магнитного поля наблюдается сдвиг температурного максимума в область более низких температур; в процессе десорбции водорода из палладия при воздействии постоянного магнитного поля наблюдается сдвиг температурного максимума в область более высоких температур. На основании полученных выводов можно заключить, что по мере увеличения интенсивности магнитной индукции переменное магнитное поле способствует выходу водорода из палладия, в то время как постоянное магнитное поле препятствует его выходу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das P., Lee Y.S., Lee S.C., Bhattacharjee S. (2022). A new palladium alloy with near-ideal hydrogen storage performance. arXiv preprint arXiv:2207.05330, pp. 1-14.
2. Belkhiria S., Briki C., Dhaou M.H., Jemni A. (2020). Experimental study of a metal ehydrogen reactor's behavior under the action of an external magnetostatic field during absorption and desorption. Int J Hydrogen Energy, no. 45 (7), pp. 4673-4684.
3. Хашхаш А.М. Исследование поведения водорода в нержавеющей стали при температурном и радиационном воздействии: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Томск, 2010. – 19 с.

УДК 621.789:620.18

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ АДДИТИВНО ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОГО СПЛАВА ВТ6 И ИХ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А. Яхин[1,2]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Панин

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: albertodebertto@mail.ru

X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF ADDITIVE MANUFACTURED TI-6AL-4V TITANIUM ALLOY PARTS AND THEIR WELDED JOINTS

A.A. Iakhin[1,2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. V. Panin

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

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

E-mail: albertodebertto@mail.ru

Abstract. *The structure of Ti-6Al-4V alloy parts obtained by Selective laser melting and their electron-beam welded joints has been investigated using X-ray analysis. In this study, the Bead on Plate welding imitated of welded joints and produced a three welding zones such as the fusion zone, the heat affected zone and the base metal in the additive manufactured material. The results of the research show that the structure of as-built metal and their welded joint consists of α/α′/β-phases. The microdistortions of the crystal structure of the welded joint are lower, and the volume fraction of β-phase is higher than the as-built material.*

Введение. Аддитивные технологии обладают рядом преимуществ в сравнении с традиционными технологиями такими, как снижение времени производства изделий и широкие возможности получения деталей сложной формы [1]. Современные технологии 3D-печати металлами связаны с определенными трудностями получения крупногабаритных изделий в виду недостаточности объемов рабочих камер и структурных дефектов, возникающих в ходе процесса печати [2]. Одним из основных решений перечисленных проблем является получение неразъемных соединений 3D-напечатанных деталей, в частности, зарекомендованным в авиастроении методом, электронно-лучевой сваркой (ЭЛС). Одним из широко применяемых в авиастроении является титановый сплав ВТ6 (аналог Ti-6Al-4V). Наличие остаточной β-фазы в сплаве ВТ6 характеризует процессы перераспределения легирующих элементов, а также вносит вклад в конечные механические характеристики. Структура шва после ЭЛС традиционно полученных титановых сплавов достаточно хорошо исследована, и известно, что в шве происходит снижение объемной доли β-фазы относительно исходного материала. [3]. Однако аддитивно полученные титановые изделия характеризуются заведомо низким содержанием β-фазы, что вызывает вопросы с формированием структуры

их сварных соединений. Таким образом, целью данной работы является проведение рентгеноструктурного анализа аддитивно полученных титановых образцов и их сварных соединений.

Экспериментальная часть. В данной работе проводились исследования образцов титанового сплава Ti-6Al-4V (аналог ВТ6), полученных методом SLM (Selective laser melting – селективное лазерное сплавление). Заготовки с размером 10x10x80 мм были получены на установке EOSINT M280 (EOS Electro Optical Systems, Мюнхен, Германия). В ходе процесса SLM использовался порошок титанового сплава Ti-6Al-4V, с размером частиц от 50 до 100 мкм канадской компании AP & C. Из заготовок методом электроэрозионной резки вырезались образцы 2x10x10 мм. Воспроизведение электронно-лучевой сварки методом переплавления валика (термин из ГОСТ Р 58904-2020/ISO/TR 25901-1:2016) на поверхности образцов осуществлялось на установке ЭЛУ-9 при ускоряющем напряжении 30 кВ, скорости переплавления валика 900 мм/мин и силе тока пучка 20 мА. Фотографии микроструктуры образцов были получены при помощи оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT. Фазовый состав исходной структуры и зон валика были определены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществлялся с Cu K_α-излучением по симметричному подходу Брэгга-Брентано в диапазоне углов от 30° до 90° [4]. Упругие остаточные макронапряжения и микродеформация кристаллической решетки α-Ti оценивалась по уширению пиков в сравнении с эталоном ВТ6 (в состоянии поставки) экстраполяционным методом [4].

Результаты. При переплавления валика в исследуемых образцах ВТ6 формируется 3 сварные зоны (рис.1): зона сварного шва (СШ), которая подвергается расплавлению и последующему затвердеванию, зона термического влияния (ЗТВ), которая нагревается и охлаждается в ходе теплового цикла в твердом состоянии и основной металл (ОМ), который не подвергается воздействию сварки. Каждая из перечисленных зон характеризуется своей термической историей и определенным фазовым составом.

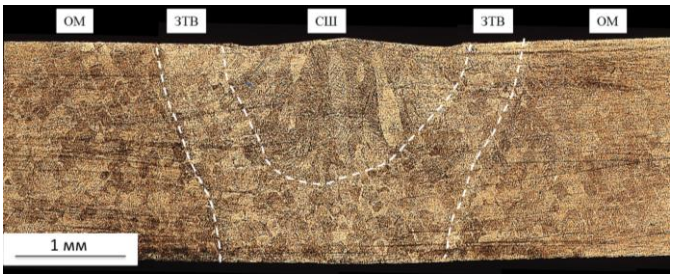


Рис. 1. Металлографическое изображение поперечного шлифа исследуемого образца ВТ6: СШ-зона шва, ЗТВ – зона термического влияния, ОМ – основной металл

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают наличие пиков α- и ß-фаз титана для зон сварного шва и основного металла исследуемых образцов. Согласно рис. 2, рентгенограмма зоны ОМ соответствует исключительно напряженному материалу. Проведенный расчет остаточных напряжений в данной зоне показал растягивающие напряжения до 2х ГПа. Отмечено пониженное содержание β-фазы (0,5 % об.), что характерно для изделий из титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), полученных аддитивными методами, и объясняется высокой скоростью охлаждения расплавленного материала в процессе 3D- печати [5].

Рентгенограмма сварного шва на рис. 2 характеризуется заужением рефлексов, объясняемое дефектностью игольчатой микроструктуры, но существенно меньшей относительно основного металла. Также изменение соотношения интенсивностей пиков фазы α-Ti свидетельствует о текстуре вдоль

направления α-фазы (101). Наряду с этим, на рентгенограмме наблюдается повышение интенсивности пика (101) в связи с релаксацией микроструктуры в ходе термического воздействия, что согласуется с более низкими растягивающими напряжениями (0,3 ГПа) в сравнении растягивающими напряжениями в зоне ОМ. Предполагается, что перераспределение легирующих элементов в ходе охлаждения расплава после ЭЛС происходило быстрее, следовательно, скорость охлаждения меньше, чем в процессе SLM, о чем свидетельствует сдвиг пиков рефлексов сварного соединения вправо относительно рентгенограммы основного материала. Объемная доля β-фазы в зоне СШ повышается относительно зоны ОМ до 2,7 % об., что также подтверждает повышенную скорость перераспределения легирующих элементов.

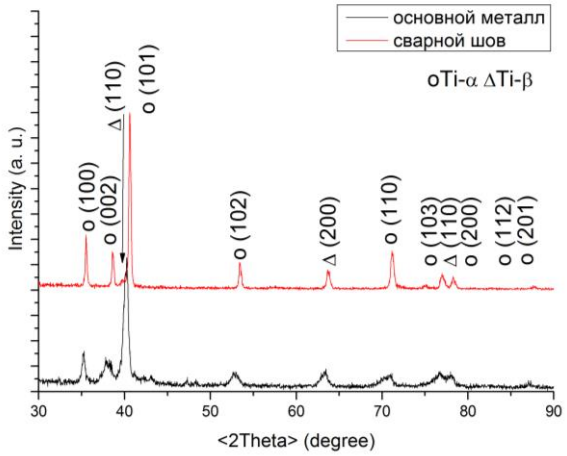


Рис. 2. Рентгенограмма основного металла и сварного шва исследуемого образца ВТ6

Заключение. В результате проведенного рентгеноструктурного анализа основной металл аддитивно полученного образца ВТ6 характеризуется крайне напряженным состоянием и низкой объемной долей β-фазы. После электронно-лучевой сварки сварной шов обладает повышенной объемной долей β-фазы, преобладающей текстурой вдоль направления α-фазы (101) и более низкими релаксирующими растягивающими напряжениями в сравнении с основным металлом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing // Int. Mater. Rev. – 2016. – V. 61. – P. 315-360. Doi: 10.1080/09506608.2015.1116649
2. Phutela C., Aboulkhair N.T. The Effects of Feature Sizes in Selectively Laser Melted Ti-6Al-4V Parts on the Validity of Optimised Process Parameters // J. Metals. – 2020. – V13, 117. – P. 1-14. Doi:10.3390/ma13010117
3. Сидоров В.П., Мельзитдинова А.В. Электронно-лучевая сварка. Технологические особенности и оборудование. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2013. – 96 с.
4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М: Металлургия, 1970. – 328с.
5. Sinyakova E.A., Panin S.V., Teresov A.D. Surface modification of selective laser melted Ti-6Al-4V by ultrasonic impact treatment and electron beam irradiation // AIP Conf. Proc. – 2019. – № 2167. – P. 020336.

УДК 621.039.53

NUCLEAR REACTOR MODELING USING «COMSOL MULTI-PHYSIC» FOR NUCLEAR FUEL ELEMENT

Y. Ghoneim
Scientific Supervisor: PhD. A.G. Karengin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str. 30, 634050
E-mail: youmnasami24@gmail.com

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «COMSOL MULTI-PHYSIC» ДЛЯ ЯДЕРНОГО ТВЭЛА

У. Гхонеим
Научный руководитель: к.т.н. А.Г. Каренгин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050.
E-mail: yloumnasami24@gmail.com

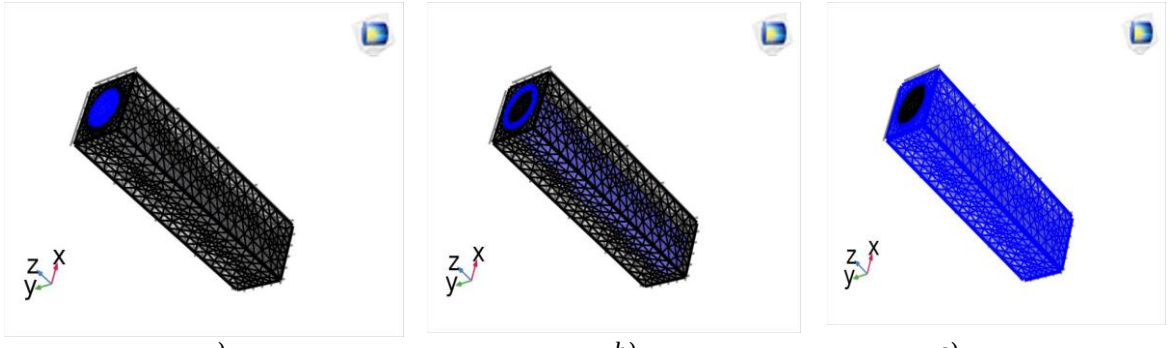
Аннотация. *Программа COMSOL используется для моделирования температурного анализа твэлов и оболочек с водой в качестве замедлителя, распределения тепловых напряжений.*

Introduction. Energy is released from fission within the fuel tube and then moved to the fuel's surface and through the cladding by heat conduction. Convection transfers heat from the cladding surface to the coolant, which travels from the core to the external heat exchangers where steam is produced.

The source of nuclear energy in a reactor is a nuclear fuel rod, based on the type of reactor, nuclear fuel is produced in various ways and serves as the reactor's main source of energy. The majority of operational commercial nuclear reactors employ uranium oxide (UO_2) pellets as fuel [1].

Research methods. In this modeling, a fuel rod is made up of many pellets that are stacked and sealed at both ends inside metallic zirconium alloy (zircalloy) thin tubes (or cladding) measuring 0.018 m in thickness, using water as a moderator material [2].

A fine mesh produces precise numerical results in accordance with the finite element method's guiding principle. As a result, the fuel rod, cladding, and moderator block in the cylinder geometry were included in the finite element analysis, as illustrated in Figure 1. [2].



a) *b)* *c)*

Fig. 1. Mesh analysis for a) fuel rod, b) cladding, c) moderator

There are three modules of physics (heat transfer in solids, solid mechanics module, and multi-physics coupling) used to proceed with the modeling process using COMSOL multi-physics simulation program.

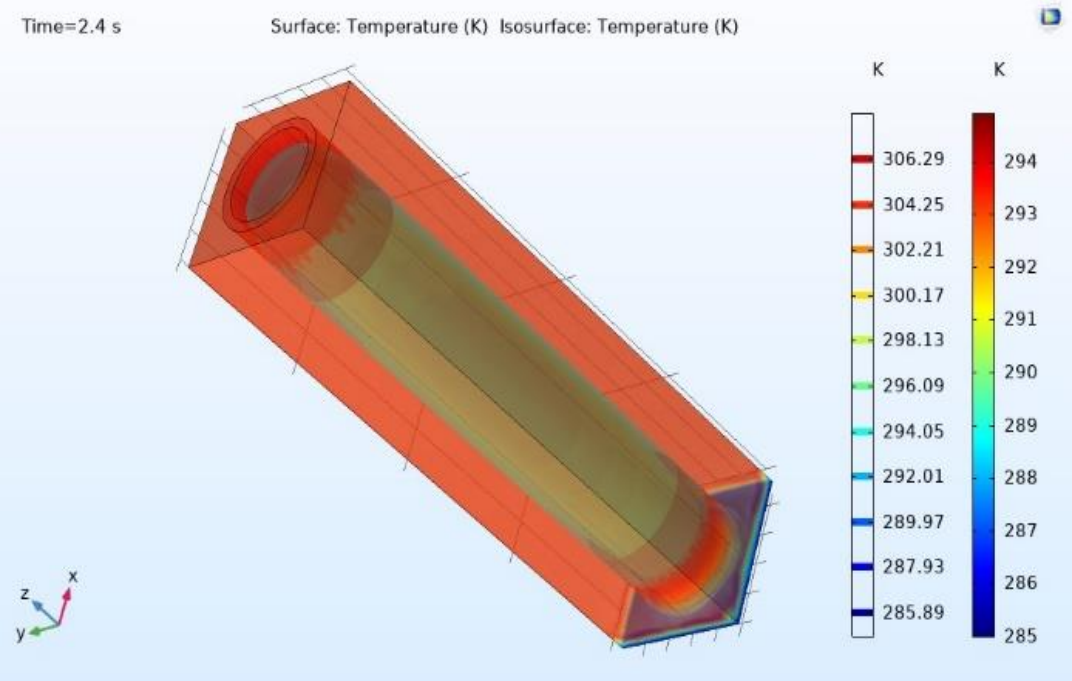


Fig. 2. Temperature COMSOL animation scan

In this study, a heat-generating cylinder is put through a hybrid analytical-numerical thermal study with temperature-dependent thermo-physical properties similar to high-burn-up nuclear fuel rods. [3].

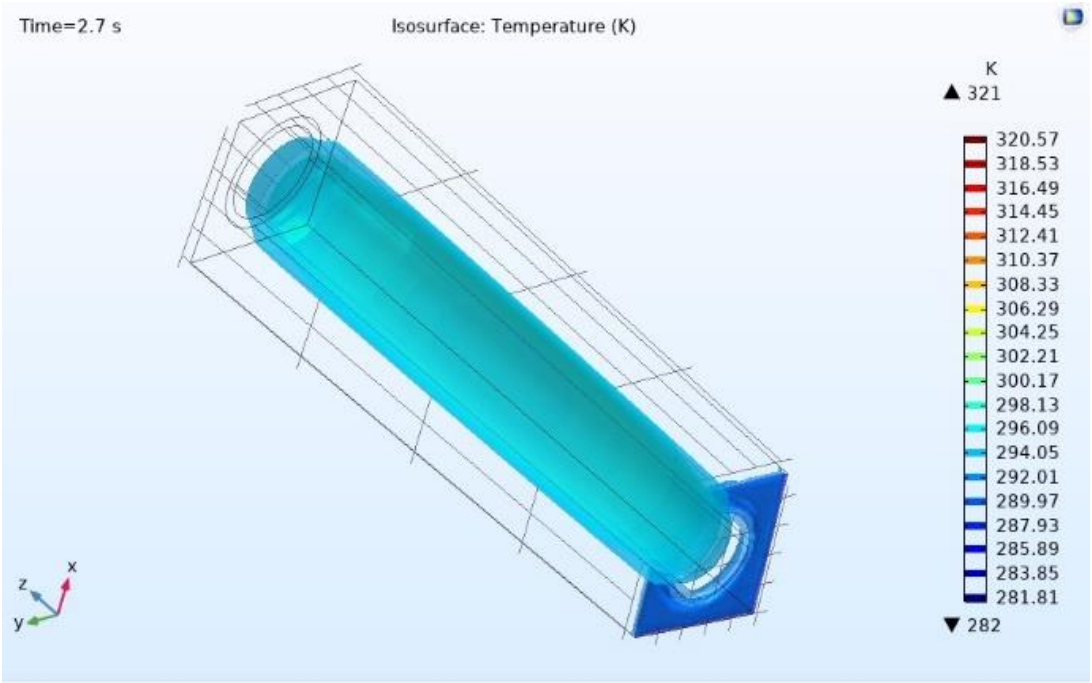


Fig. 3. Iso-surface temperature COMSOL animation scan analysis

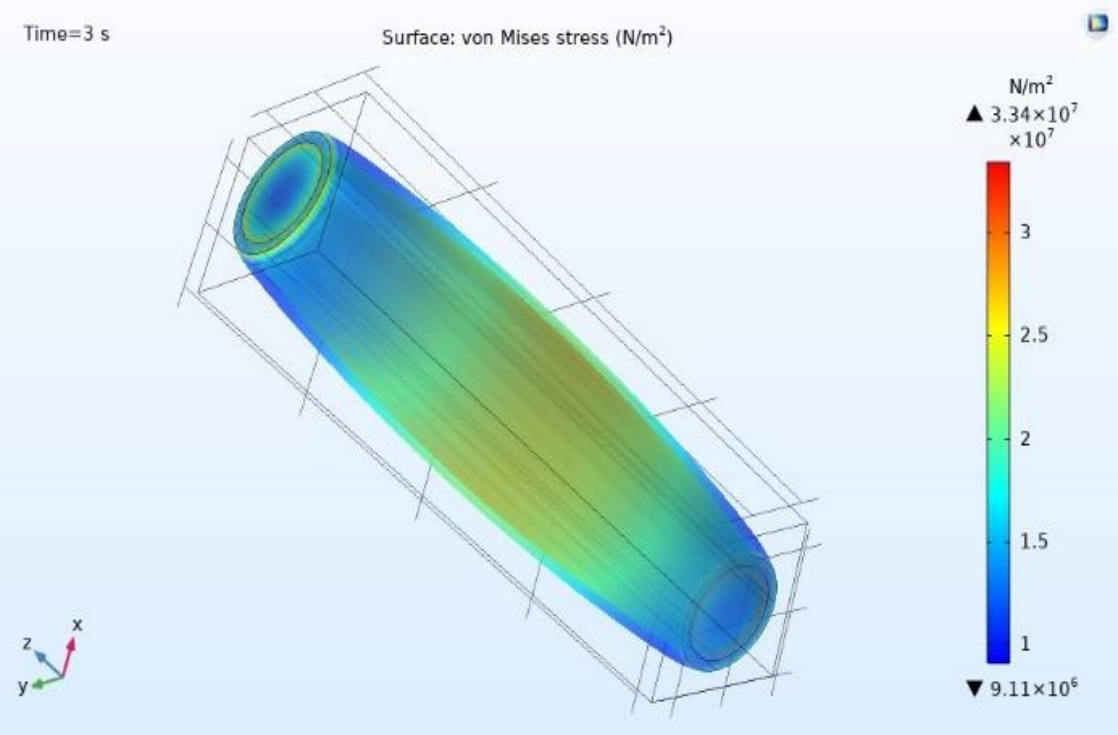


Fig. 4. Thermal stress COMSOL analysis for the entire geometry of a nuclear fuel element

Results. The temperature changes shown in the simulation results are corresponding to different neutron interactions throughout the entire geometry of the fuel sample.

Conclusion. It has been observed that the pellet bias has a significant impact on the temperature of the pellet center but little impact on the difference in temperature between the cladding tube's interior and exterior walls.

REFERENCES

1. Eskandari, M.R., Bavandi, A., Mihandoost, A. Studies on nuclear fuel rod thermal performance // Energy Procedia. – 2012. – P. 1-6. doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.909.
2. Linghong, S., Yunqiao D. Finite element analysis of temperature field of nuclear fuel cladding tube // Article. Retrieved, 2021, from *Ser.* 1985 012061 DOI 10.1088/1742-6596/1985/1/01206.
3. Pontedeiro Auro, C., Renato M. Cotta (2007). Thermal analysis of high burn-up nuclear fuel rod using generalized integral transform technique, Article, Retrieved, 2007, from ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR ABEN ISBN: 978-85-99141-02-1.

УДК 621.039.517.5:536.24

FEATURES OF THERMAL-HYDRAULIC CALCULATION OF SUBCOOLED WATER REACTOR VVER-1200

C.J. Odii

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Korotkikh

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

E-mail: odii@tpu.ru

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ВОДООХЛАЖДАЕМОГО РЕАКТОРА ВВЭР-1200

К.Д. Одии

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Г. Коротких

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: odii@tpu.ru

Аннотация. *На основе установленных корреляций для труб круглого сечения и модифицированных для пучков тепловыделяющих стержней с поправочными коэффициентами проведен анализ теплогидравлических характеристик активной зоны реактора ВВЭР-1200 при нормальном режиме эксплуатации. Сначала проведен анализ геометрии топливных стержней, массового расхода и скорости теплоносителя в тепловыделяющих сборках, плотности теплового потока в наиболее горячей части активной зоны, затем теплогидравлический анализ характеристик теплоносителя, таких как энтальпия, температура и запас до параметров насыщения. Эмпирические корреляции Суботина были использованы в расчете числа Нуссельта и конвективного коэффициента теплоотдачи для установления температур оболочки стержней и топлива. Критический тепловой поток (КТП) рассчитан с использованием эмпирических формул Гидропресса и Левитана-Ланцмана для пучков стержней в диапазоне режимных параметров теплоносителя, подходящих для реактора ВВЭР-1200. Используемое термодинамическое качество основано на оценочных параметрах термодинамического равновесия для соответствующих давлений теплоносителя с использованием таблицы водяного пара IAPWS Excel. Эмпирические формулы для расчета КТП показали хорошее соответствие, в сравнении с существующими экспериментальными и табличными данными.*

Introduction. The number of empirical CHF correlations has increased over the past 50 years with more than 100 correlations for only sub-cooled water flow in tubes [1]. This cumbersome complexity of CHF phenomenon led to the collation of experimental data points for ranges of thermal and hydraulic parameters to develop a lookup table for CHF phenomena [2, 3]. For the VVER rod bundle, the CHF value obtained from Bobkov table is multiplied by four factors to be applicable to VVER reactor [4].

Research methods. We modeled the thermal-hydraulics analysis of VVER-1200 using the initial design parameters and calculated the thermal-physical parameters of the coolant and the geometrical and thermal parameters of the fuel elements. The Subbotin Nusselt correlation [5] was used to determine the Nusselt number

and hence the heat transfer coefficient of the coolant. Then we employed the OKB Gidropress [5] and Levitan-Lantsman [6] correlations to predict the critical heat flux considering that they are well established correlations for triangular lattice with relevant correction factors and application ranges for a VVER reactor. The OKB Gidropress CHF empirical correlation is developed with a standard deviation of about 13.1 %, while the Levitan-Lantsman correlation has a standard deviation of about ±15 %.

Thermal-Hydraulics Analysis. The Design of thermal-hydraulic calculation of a pressurized water reactor (VVER-1200) was carried out with the computed and given geometrical and thermal parameters of the fuel pellet, cladding and the entire core in Tables 1 and 2, and the thermal parameters of the coolant were computed with the aid of Magnus Holmgren's IAPWS Excel Steam Table.

The heat flux density $q_f(z)$ for each value of the coordinates z

$$q_f(z)\cdot\pi\cdot d_{clad}\cdot H_0 = q_l(z)\cdot H_0 \quad (1)$$

- OKB Gidropress Critical heat flux correlation,

$$q''_{cr} = 0.795\cdot(1-x)^n\cdot(\rho w)^m\cdot(1-0.0185\cdot p) \quad (2)$$

$m = 0.311\cdot(1-x)-0.127$;

$n = 0.105\cdot p - 0.5 = 0.105\cdot 16.2 - 0.5 = 1.201$

- Levitan-Lantsman Critical heat flux correlation

$$q''_{cr}(8mm,(\rho\omega),p,x) = \left[10.3-7.8\left(\frac{p}{98}\right)+1.6\left(\frac{p}{98}\right)^2\right]\left(\frac{(\rho\omega)}{1000}\right)^{1.2\left\{\left[0.25(p-98)/98\right]-x\right\}}\cdot e^{-1.5\cdot x} \quad (3)$$

$29.4 \le p \le 196$; $750 \le (\rho\omega) \le 5000$

$$q''_{cr}(d_{clad},(\rho\omega),p,x) = q''_{cr}(8mm,(\rho\omega),p,x)\left(\frac{8}{d_{clad}}\right)^{0.5} \quad (4)$$

where p is coolant pressure, MPa; x is relative enthalpy of the coolant; (ρw) is mass velocity, kg/(m²·s); d_{clad} is the outer diameter of the fuel cladding, mm

- Departure from Nucleate Boiling Ratio (DNBR)

$$DNBR(z) = \frac{q''_{cr}(z)}{q_f(z)} \quad (5)$$

Analysis of Result. The result of our calculation for the selected thermal hydraulic parameters is presented as distribution graphs in Fig. 1 (a-d), respectively. In the analysis, the computed equilibrium quality distribution depicts a typical highly subcooled flow, with an inlet subcooled of about 50 °C and an outlet subcooled of about 19 °C. the inlet outlet equilibrium qualities are -0.36 and -0.163. This clearly shows that no onset of significant void (OSV) took place within the reactor core under normal operation.

The OKB Gidropress correlation predicted the minimum departure from nucleate boiling ratio (MDNBR) to be 4.69, ±13.1 % of 4.69 amounts to 4.03 and 5.35. The Levitan-Lantsman correlation predicted the minimum departure from nucleate boiling ratio (MDNBR) to be 3.51. ±15 % of 3.51 amounts to 2.98 and 4.03. The results of the CHF showed that the Levitan-Lantsman correlation predicts CHF and MDNBR fairly better with an estimated value of about 2.98 which is quite comparable to the values found in literature for instance the works of Mozafari M. A., Faghihi F [7].

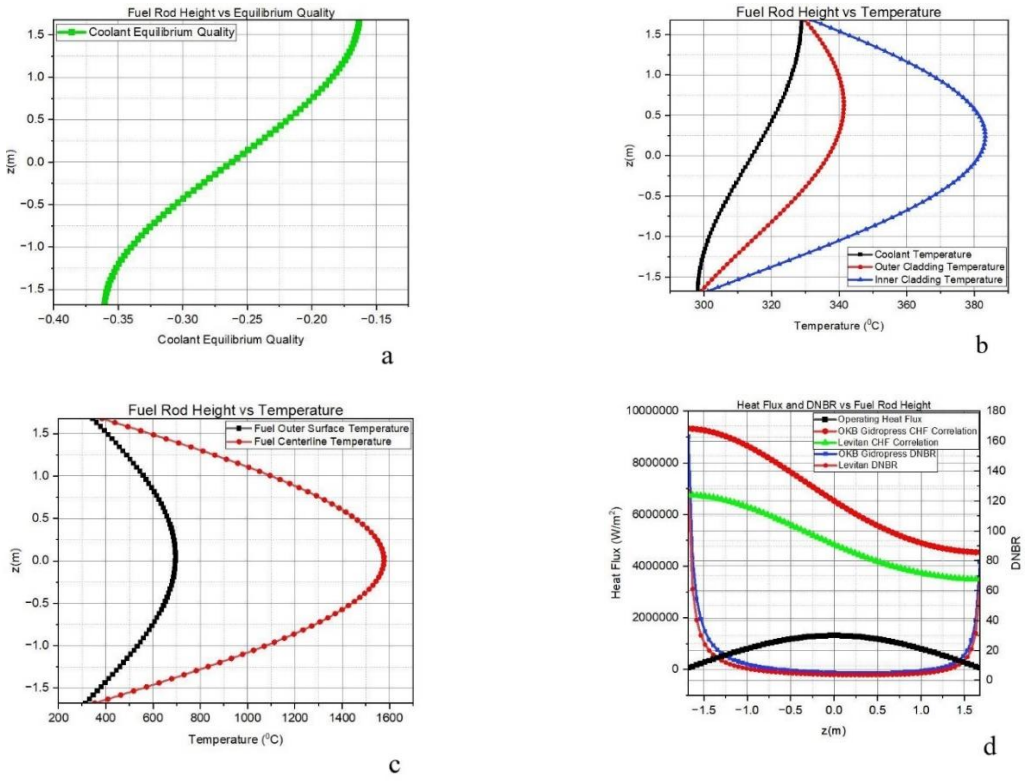


Fig. 1. Coolant equilibrium quality axial distribution (a); Coolant, outer and inner cladding temperature distribution (b); Fuel outer surface and centerline temperature distribution (c); Heat flux, OKB, Levitan CHF and DNBR distribution

Conclusion. In conclusion, a thermal hydraulic design calculation was performed for VVER-1200 reactor under normal operating condition. The selected thermal parameters that were analyzed did not deviate from established values applicable within the range of VVER-1200 reactor.

REFERENCES

1. Hall, D. D., & Mudawar, I. (2000). Critical heat flux (CHF) for water flow in tubes—II.: Subcooled CHF correlations. International Journal of Heat and Mass Transfer, no. 43(14), pp. 2605-2640.
2. Groeneveld, D. C., Shan, J. Q., Vasić, A. Z., Leung, L. K. H., Durmayaz, A., Yang, J., & Tanase, A. (2007). The 2006 CHF look-up table. Nuclear engineering and design, no. 237(15-17), pp. 1909-1922.
3. Bobkov, V. P., Efanov, A. D., Pomet'Ko, R. S., & Smogalev, I. P. (2011). A modified table for calculating critical heat fluxes in assemblies of triangularly packed fuel rods. Thermal engineering, no. 58, pp. 317-324.
4. Bobkov, V. P., & Smogalev, I. P. (2003). Tabular method for describing critical heat flows in square-packed fuel assemblies. Atomic Energy, no. 94(5), pp. 355-358.
5. Kirillov, P. L. (1990). Yuriev Yu. S., Bobkov VP Handbook for Thermohydraulic Calculations (Nuclei Reactors, Heat Exchangers, Steam Generators).
6. Anglart, H. (2011). Applied reactor technology. KTH Royal Institute of Technology.
7. Mozafari, M. A., & Faghihi, F. (2013). Design of annular fuels for a typical VVER-1000 core: Neutronic investigation, pitch optimization and MDNBR calculation. Annals of Nuclear Energy, no. 60, pp. 226-234.

УДК 538.956

SURFACE TREATMENT AND FOUR-POINT PROBE METHOD FOR ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS

A.M. Salman

Scientific Supervisor: Professor A.M. Lider

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

E-mail: Soliman@tpu.ru

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ И ЧЕТЫРЕХТОЧЕЧНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ

А.М. Салман

Научный руководитель: профессор. А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: Soliman@tpu.ru

Аннотация. *Обработка поверхности — это процесс, используемый для изменения свойств поверхности материала, а метод четырехточечного зонда — это метод, используемый для оценки эффективности методов обработки поверхности для улучшения электрических свойств. Этот метод позволяет измерить сопротивление листа и предоставляет информацию об однородности, шероховатости поверхности и долговременной стабильности. Вместе обработка поверхности и метод четырехточечного зонда могут улучшить характеристики материалов в различных областях применения.*

Introduction. Surface treatment refers to a range of processes that are used to modify the material surface properties. These processes can include physical, chemical, or mechanical methods that alter the material surface characteristics. Some common types of surface treatment include coating that is a process of applying a thin material layer on a substrate to improve its properties. Coatings can be applied through various methods, such as painting, spraying, or dipping. Some examples of coatings are anti-corrosion coatings, anti-fog coatings, and heat-resistant coatings. Anodizing is an electrochemical process used to increase the thickness of the natural oxide layer on metal surfaces. The process involves immersing the metal in an electrolytic solution and passing an electric current through it. Anodizing can improve the corrosion resistance, hardness, and wear resistance of metals. Surface modification is the process of altering the surface properties of a material to improve its performance. Surface modification can include such treatments as plasma treatment, ion implantation, and thermal spraying. These methods can improve adhesion, increase wear resistance, and provide other beneficial properties. Heat treatment is the process of using heat to alter the material properties. Heat treatment can be used to improve the mechanical properties of metals, such as hardness, strength, and ductility. Some common heat treatment methods include annealing, quenching, and tempering. Thermal spraying is a process of coating a substrate with a material by melting and projecting it onto the substrate surface. The process involves heating the

material to a molten state and spraying it onto the substrate using a spray gun. Thermal spraying can be used to improve the wear resistance, corrosion resistance, and thermal conductivity of materials.

Research methods. The four-point probe method is a non-destructive and contact-based technique that can be used to measure the electrical properties of thin films and bulk materials with high accuracy and reproducibility. The method is widely used in the semiconductor industry for monitoring the quality and uniformity of thin film deposition processes, as well as for measuring the electrical properties of wafers and other semiconductor materials. It is also used in the characterization of conductive polymers, carbon nanotubes, and other advanced materials for electronic and optoelectronic applications. The basic principle of the four-point probe method is measuring the voltage drop across a sample as a small current is passed through it using four probes. The method is also non-destructive, as the probes do not damage the sample surface. To use the four-point probe method, the sample is placed on a conductive substrate, such as a metal plate or a conductive glass slide. The four probes are then carefully placed on the sample surface, with the two outer probes spaced apart by a fixed distance and the two inner probes spaced apart by a smaller distance. A small current is then passed through the outer probes, and the voltage drop across the inner probes is measured using a voltmeter. The measurements are typically repeated at several different locations on the sample to ensure accuracy and reproducibility. Once the voltage and current measurements have been taken, the sheet resistance of the sample can be calculated. In some cases, the four-point probe method can also be used to monitor the surface treatment methods effectiveness during the treatment process. For example, if a material is being treated with a plasma or ion beam, the sheet resistance can be measured periodically during the treatment process to evaluate the progress of the treatment and determine when the desired electrical properties have been achieved. Overall, the four-point probe method can be a useful tool for evaluating the surface treatment methods effectiveness in improving the material electrical properties. By providing accurate and reproducible measurements of sheet resistance, the method can help researchers and engineers optimize surface treatment processes for specific applications.

Results. The results obtained from the four-point probe method in surface treatment depend on a specific application and the properties of the material being treated. However, in general, the method can provide several important pieces of information about the surface treatment method effectiveness, including:

1. Sheet resistance: The four-point probe method can measure the sheet resistance of a material, which is a measure of its electrical resistance per unit area. If a surface treatment method is effective in improving the material electrical conductivity, the sheet resistance will decrease after treatment. This measurement can help evaluate the effectiveness of different surface treatment methods and optimize treatment processes.
2. Uniformity: The four-point probe method can also provide information about the uniformity of the electrical properties of a material after treatment. If a surface treatment method is effective, the sheet resistance will be relatively uniform across the material surface. Non-uniformity in the sheet resistance can indicate problems with the surface treatment process or with the material itself.
3. Surface roughness: The four-point probe method can also be used in conjunction with other characterization techniques, such as atomic force microscopy or scanning electron microscopy, to evaluate the effects of surface treatment on the roughness of the material surface. A surface treatment method that increases the electrical conductivity of a material but also increases its surface roughness may not be ideal for some applications.

4. Long-term stability: Finally, the four-point probe method can be used to evaluate the long-term stability of a surface treatment method. If the material electrical properties deteriorate over time due to such factors as aging or exposure to environmental conditions, the method can be used to track these changes and determine the effectiveness of different surface treatment methods for maintaining the material electrical properties over time.

In summary, the four-point probe method can provide valuable information about the effectiveness of surface treatment methods for improving the electrical properties of a material. By measuring sheet resistance and other properties, the method can help to optimize surface treatment processes for specific applications and improve the performance of materials in a range of industries.

Conclusion. In conclusion, surface treatment methods and the four-point probe technique play critical roles in improving the performance of materials for various applications. The choice of surface treatment method depends on the specific properties desired and the material and application in question. The four-point probe method provides valuable information about the effectiveness of surface treatment methods for improving electrical properties such as conductivity, uniformity, surface roughness, and long-term stability. By combining these techniques, it is possible to optimize the performance of materials in a range of industries. Continued research and development in surface treatment methods and characterization techniques will pave the way for further improvements in material performance and lead to innovative applications in the future.

REFERENCES

1. Kittel, C. (1971). Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons.
2. Valdes, L.B. (1954). Resistivity Measurements on Germanium for Transistor, Proceedings of the IRE, Vol. 42, p. 420.
3. Chan, J. (2002). Four-Point-Probes modify by Friedberg, P. EECS Microfabrication Technology, dalam.
4. Kalavagunta, A, Weller, R. A. (2005). Accurate Geometry Factor Estimation for the Four Point Probe Method using COMSOL Multiphysics, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference, Boston.
5. Abdullah, M.H. (1990). Sifat dan kegunaan Semikonduktor, DBP, Selangor.
6. Petersen, D. H, Lin, R., Hansen, T. M, Rosseel, E., Vandervorst, W., Markvardsen, C., Kjær, D., & Nielsen, P. F. (2008). Comparative Study Of Size Dependent Four-Point Probe Sheet Resistance Measurement On Laser Annealed Ultra-Shallow Junctions, J. Vac. Sci. Technol. B 26, 362.
7. Miccoli, I., Edler, F., Pfnür, H., & Tegenkamp, C. (2015). The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(22), 223201, from https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/22/223201.
8. Smits, F. M. (1958). Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe, Bell Syst. Tech. J., 711.
9. Topsøe, H. (1966). Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement.
10. Melissions, A.C. (1966). Experiments in Modern Physics. Academic Press NY.
11. Hunter, L.P. (1962). Hand Book of Semiconductor Electronics. (ed.) McGraw Hill Book Co, Inc. NY.

УДК 539.12.01

THE MODEL OF BEAM OVERLAP FOR BEAMS WITH Q-GAUSSIAN DISTRIBUTION

M.A. Abed

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.G. Sukhikh

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

E-mail: abedmohamed@tpu.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕКРЫТИЯ ПУЧКОВ С Q-ГАУССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ

М.А. Абед

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.Г. Сухих

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: abedmohamed@tpu.ru

Аннотация. *В работе исследуется интеграл перекрытия пучков с Q-гауссовым распределением частиц. Получена аналитическая формула для такого интеграла в зависимости от расстояния между орбитами пучков, что позволяет применить ее для моделирования ван-дер-Меер скана. Ван-дер-Меер скан представляет собой метод калибровки светимости современных коллайдеров заряженных частиц. Работа представляет практический интерес в ускорительной физике и физике высоких энергий.*

Introduction. Luminosity is one of the most important parameters of a collider, which characterizes the intensity of the particle collisions at the interaction point. Therefore, its precise calibration is crucial for determining the interaction cross-section. At hadron colliders, a beam separation scan technique, the so-called van-der-Meer scan, is used for luminosity calibration. It is based on sweeping two beams against each other and recording their interaction rate at different separations between the beams orbits; the recorded rates are then fitted and the luminosity is calibrated [1]. The current van-der-Meer scan fit models are based on either Gaussian or double Gaussian models, which follows from the assumption that the colliding bunches have Gaussian or double Gaussian profiles. With the boost evolution of the colliding facilities, it was found that the colliding bunches have a non-Gaussian tail [2]. Thus, for high-precision calibration, the non-Gaussian tails should be considered. It was found that the *q*-Gaussian distribution presents a more realistic description of the bunch profile [3]. It can describe both Gaussian and non-Gaussian tails, from finitely light-tailed to heavy-tailed bunches. In this work, the *q*-Gaussian distribution is used to investigate the effect of the non-Gaussian tails on the overlap integral. An analytical formula for the overlap integral of *q*-Gaussian bunches is obtained. The deviation of the overlap integral of Gaussian and *q*-Gaussian bunches is estimated. A van-der-Meer scan was simulated with *q*-Gaussian bunches. A new fit model is proposed.

Theory. The *q*-Gaussian distribution has been used to investigate emittance evolution and beam profile modeling for the Large Hadron Collider (LHC) [4]. It is known for its remarkable ability to represent a vast array of distributions depending on the value of *q* as shown in Fig. 1a and is defined as:

$$QG\left(u;q,\beta^{qG}\right)=\frac{\sqrt{\beta^{qG}}}{C^{qG}}e_q\left(-\beta^{qG}u^2\right), \quad (1)$$

where β^{qG} is a real positive number, e_q is a q-exponential, which is defined as:

$$e_q(x) = \begin{cases} \exp(x) & q = 1 \\ \left[1 + (1-q)x\right]_+^{1/(1-q)} & q \neq 1 \end{cases}$$

and C^{qG} is the normalization constant (see Appendix 1 in [4]). The standard deviation σ of the q-Gaussian distribution is

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{(5-3q)\beta^{qG}}} \tag{2}$$

Figure 1a shows how q controls the tail density of the distribution, at $q < 1$ the distribution becomes finite with light tails with range $u \in \left[-\sqrt{1/(1-q)\beta^{qG}}, \sqrt{1/(1-q)\beta^{qG}}\right]$. For $q > 1$ the tail density increases, and the distribution becomes infinite with heavy tails. At $q = 1$ the standard Gaussian distribution is restored. From equation (2), the tail density q is limited to $q < 5/3$.

The overlap integral Ω of two arbitrary bunches with the separation Δ_u between their orbits is defined as:

$$\Omega(\Delta_u) = \int \rho_1\left(u - \frac{\Delta_u}{2}\right)\rho_2\left(u + \frac{\Delta_u}{2}\right)du \tag{3}$$

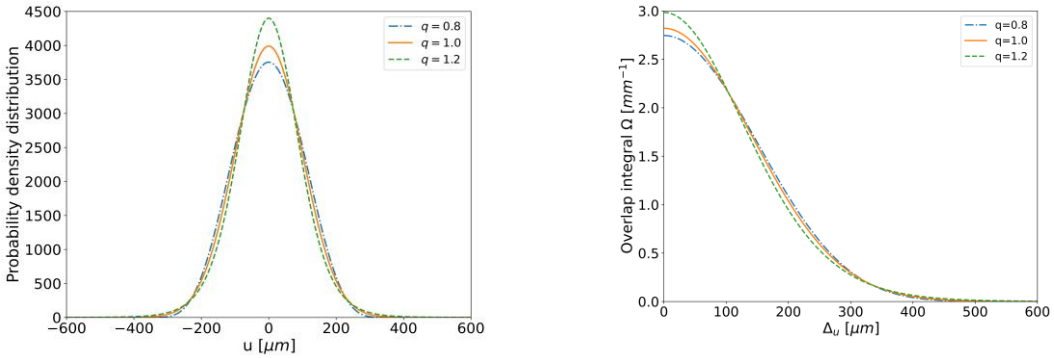
By substituting q-Gaussian distribution (1) into equation (3), the analytical formula for the overlap integral of q-Gaussian bunches with equal dimensions and tail densities in their respective direction (i.e. $\sigma_{1u} = \sigma_{2u} = \sigma_u$ and $q_{1u} = q_{2u} = q_u$) is obtained as:

$$\Omega^{qG}(\Delta_u) = \begin{cases} \dfrac{\sqrt{\beta^{qG}}}{\sqrt{1-q}C^{qG2}}\left(1-\sqrt{(1-q)\beta^{qG}\dfrac{\Delta_u^2}{4}}\right)\left(1-(1-q)\beta^{qG}\dfrac{\Delta_u^2}{4}\right)^{2/(1-q)} & \\ \times Beta\left(\dfrac{1}{2},\dfrac{2-q}{1-q}\right){}_2F_1\left(\dfrac{-1}{1-q},\dfrac{1}{2};\dfrac{5-3q}{2-2q};\dfrac{\left(1-\sqrt{(1-q)\beta^{qG}\dfrac{\Delta_u^2}{4}}\right)}{\left(1+\sqrt{(1-q)\beta^{qG}\dfrac{\Delta_u^2}{4}}\right)}\right) & q<1 \\ \dfrac{\sqrt{\beta^{qG}}}{\sqrt{2}C^{qG}}\exp\left(-\beta^{qG}\dfrac{\Delta_u^2}{2}\right) & q=1 \\ \dfrac{\sqrt{\beta^{qG}}}{\sqrt{q-1}C^{qG2}}Beta\left(\dfrac{1}{2},\dfrac{5-q}{2q-2}\right){}_2F_1\left(\dfrac{1}{q-1},\dfrac{5-q}{2q-2};\dfrac{q+1}{2-2q};(1-q)\beta^{qG}\dfrac{\Delta_u^2}{4}\right) & q>1 \end{cases} \tag{4}$$

To study the effect of the non-Gaussian tails on the luminosity calibration, the analytical formula of the overlap integral of q-Gaussian bunches (4) is used to simulate a 'toy' van-der-Meer scan. A data set of 25 pairs of (Δ_u, Ω^{qG}) is obtained for different separations Δ_u and their respective overlap integral Ω for bunches with equal dimensions σ = 100 μm and for two different cases of tail densities q: light-tailed '0.8' and heavy-tailed '1.2'. Then the resultant data sets are fitted by Gaussian, double Gaussian and q-Gaussian fit models, where the double Gaussian model was applied only for heavy-tailed bunches, as its concept of application does not coincide with the light-tailed bunches.

Results. Figure 1 shows the profiles of q-Gaussian bunches and their overlap integrals at different separations. The heavy-tailed bunches have the highest overlap integral at small separations with $\Delta_u < 1.05\ \sigma$ and

large separations $\Delta_u > 3.345\ \sigma$, while for $1.05 < \Delta_u < 3.345\ \sigma$, the overlap integral of light-tailed bunches is higher. Table 1 summarizes the deviations of the overlap integral of *q*-Gaussian from that of Gaussian.



(a) *(b)*

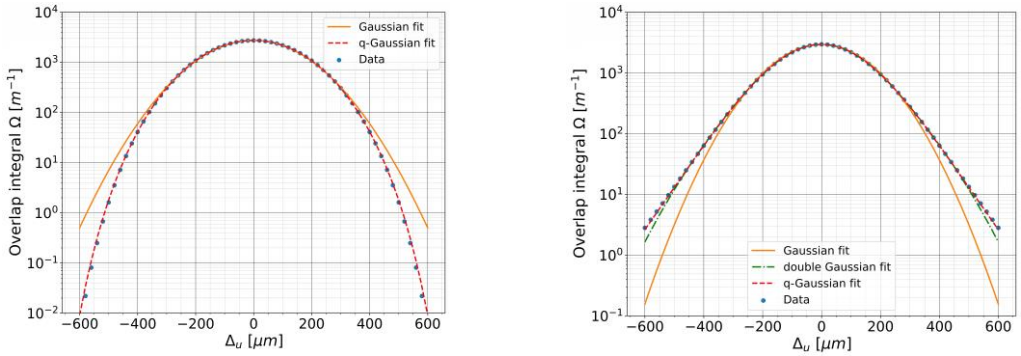
Fig. 1. The bunch profile of q-Gaussian bunches with dimension σ = 100 μm and tail densities q = 0.8, 1.0 and 1.2 (1a) and their overlap integral during the separation scan over separation Δ_u ranges from 0 to 6 σ (1b)

Table 1

The deviations of the overlap integral of q-Gaussian bunch from that of Gaussian

Tail population density	Δ_u <1.05 σ	1.05 < Δ_u < 3.345 σ	Δ_u > 3.345 σ
Light-tailed $q < 1$	−2.64 %	5.75 %	−20 %
Heavy-tailed $q > 1$	5.79 %	−10.46 %	24 %

Figure 2 shows the fitting of the van-der-Meer scan data. For light-tailed bunches with $q = 0.8$, the *q*-Gaussian fit model describes the scan data with high precision, while Gaussian fit model could not describe the data. For heavy-tailed bunches with $q = 1.2$, double Gaussian and *q*-Gaussian fit models could describe the scan data, where the *q*-Gaussian fit model has a higher accuracy than double Gaussian. Table 2 summarizes the deviations of the overlap integral predicted by the fit models from that obtained by the analytical formula (4).



(a) *(b)*

Fig. 2. The fitting of the 'toy' van-der-Meer scan data for light-tailed 'q = 0.8' (a) and heavy-tailed 'q = 1.2' (b) q-Gaussian bunches

Table 2

The deviations of the overlap integral predicted by different fit models from the analytical formula (4)

Tail population density	Gaussian	double Gaussian	*q*-Gaussian
Light-tailed $q < 1$	0.461 %	———	– 0.022 %
Heavy-tailed $q < 1$	– 0.771 %	0.037 %	0.018 %

Conclusion. It was shown that in the case of non-Gaussian beams, a more precise model is needed for the van-der-Meer scan since using Gaussian or double Gaussian models might result in an overestimation of the overlap integral and, therefore, the calibrated luminosity at the same beam size (RMS). The *q*-Gaussian model fits not only the heavy-tailed bunches but also the light-tailed ones more precisely than the current models based on Gaussian or double Gaussian assumptions, and it represents a good approximation of the analytical model with a simpler form. The models based on *q*-Gaussian are advised to be further studied and applied for the HL-LHC upgrade.

REFERENCES

1. Grafström, P., Kozanecki, W. (2015). Luminosity determination at proton colliders. Progress in Particle and Nuclear Physics, no. 81, pp. 97-148.
2. Fitterer, M., Papotti, G., Valishev, A., Xu, C., Valentino, G., Bruce, R., Trad, G., Redaelli, S., Valuch, D., Papadopoulou, P.S., Stancari, G., Wagner, J., Pellegrini, D. (2017, May 12). Effect of a resonant excitation on the evolution of the beam emittance and halo population (CERN-ACC-NOTE-2017-0037). CERN. Retrieved June 19, 2017, from https://cds.cern.ch/record/2264616
3. Timko, H., Argyropoulos, T., Bohl, T., Damerau, H., Esteban Müller, J. F., Hancock, S., Shaposhnikova, E. (2017). Operational and beam dynamics aspects of the RF system in 2016. 7th Evian Workshop on LHC Beam Operation, no. 16(5), pp. 193-198.
4. Papadopoulou, S., Antoniou, F., Argyropoulos, T., Hostettler, M., Papaphilippou, Y., Trad, G. (2020). Impact of non-Gaussian beam profiles in the performance of hadron colliders. Physical Review Accelerators and Beams, no. 23(10), pp. 101004.

УДК 548.2

TAILORING OF OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-ENTROPY CERAMIC THIN FLMS PREPARED BY HIPIMS SPUTTERING

V.A. Bulakh, A.S. Mitulinsky

Scientific Supervisor: Dr. S.P. Zenkin

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

E-mail: vab67@tpu.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПЛЕНОК КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ HIPIMS НАПЫЛЕНИЯ

В.А. Булах, А.С. Митулинский

Научный руководитель: PhD, в.н.с. С.П. Зенкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vab67@tpu.ru

Аннотация. *Был проведен синтез высокоэнтропийных тонких пленок Hf-Zr-Ce-Y-O и определены их оптические и механические свойства в зависимости от состава. $Hf_4Zr_4CeY_2O_{21}$ показывает до трех раз более высокую твердость по сравнению с двойным оксидом $HfZrO_4$ и до 50 % более высокую твердость по сравнению с кубическими ZrO_2 и HfO_2. Эквимолярные пленки обладают высоким коэффициентом пропускания >85 % и твердостью до 20 ГПа.*

Introduction. The conception of the entropy stabilization of the solid crystal structure has received a wide attention in the past decade due to superior and tunable properties of reported high entropy materials. High entropy alloys are surpassing traditional alloys and compounds in thermal stability and mechanical properties, making them a potential high-performance constructive and functional material [1]. A high entropy material is a solid solution of four-, five- or more components with a simple crystal structure, usually BCC or FCC.

An entropy of the system is described using the Boltzmann's equation:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum c_i \ln(c_i) \quad (1)$$

Here, R is the gas constant, and c_i is the molar content of the component.

Resulted Gibbs free energy from the Eq. (1) is minimized by the enlarged entropy of mixing with the value up to $\Delta S_{mix} = 1.61R$ for five-component materials in comparison with traditional materials, giving an additional thermodynamic stabilization of the system. This remarkable improvement of material properties led to the suggestion that entropic stabilization is also applicable for the UHTC ceramics production, where the reduced Gibbs free energy can leads to the higher thermal stability of solids. In order to create a robust transparent ceramics for the selection of the high entropy oxide (HEO) composition we used the combination of three material properties: a high melting temperature of the oxide, the lowest enthalpy of formation (or minimum Gibbs free energy per mole O_2) and low electronegativity of the base element [2]. A resulting group of selected oxides included HfO_2, ZrO_2, Y_2O_3 and CeO_2, - and excluded radioactive ThO_2, PuO_2, and toxic BeO (Fig. 1a).

The obtained composition of HEO $HfZrCeYO_{2-\delta}$ is characterized by the entropy value $\Delta S_{mix} = 1.38R$ and a simple cubic Fm-3m structure (Fig. 1b).

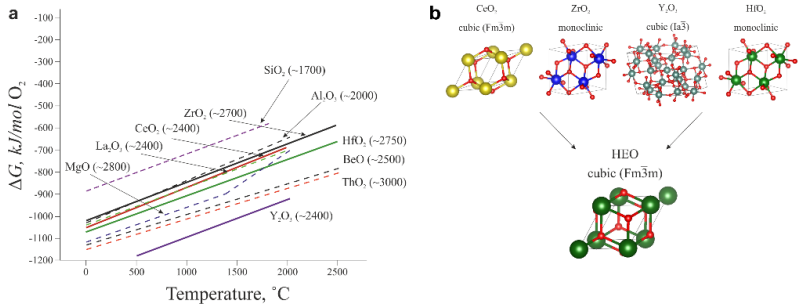


Fig. 1. Ellingham diagrams of the most thermally stable oxides with respective melting temperatures (a); crustal structures of the selected component oxides at the ambient conditions and resulting crystal structure of the high entropy oxide $HfZrCeYO_{2-\delta}$ (b)

Experimental part. High entropy oxide films were sputtered using two round unbalanced magnetrons equipped with HfZr (50/50 at. %) and CeY (33/66 at. %) targets. Coatings surface, cross-sectional morphology and elemental composition were studied using a scanning electron microscope. Structural characteristics of the coatings were studied using X-ray diffraction with Cu Kα (λ = 0.154 nm) radiation. Samples curvature was measured by the optical proflometer and film stress was calculated from the curvature measurements by using the Stoney formula.

Results. Firstly, to compare properties we prepared binary $Ce_3Y_4O_{12}$ and $HfZrO_4$ films, as shown in Fig. 2a. Sputtered binary oxides are characterized by the cubic structure for $Ce_3Y_4O_{12}$ and the mixed cubic + monoclinic structure for $HfZrO_4$ without preferred orientation (Fig. 2a, blue and orange lines respectively).

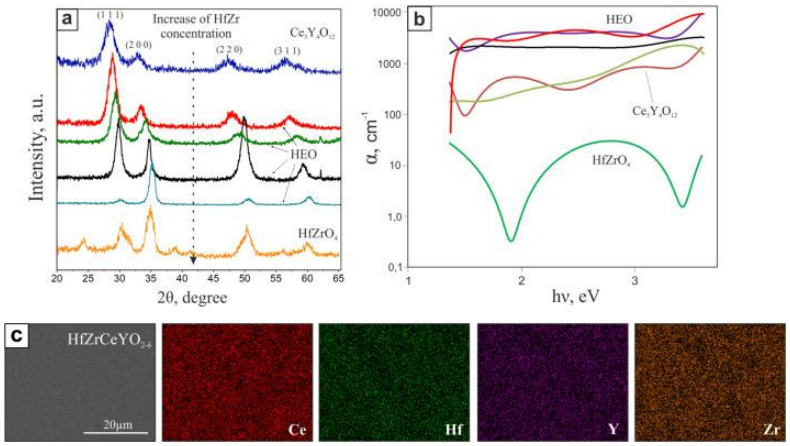


Fig. 2. XRD patterns of synthesized HEO films (a); Spectral dependence of the absorption coefficient of HEO films (b); top view SEM of the $Hf_2Zr_2CeY_2O_{13}$ and the corresponding EDS mapping (c)

On the contrary, HEO films are characterized by the cubic Fm-3m structure with XRD peaks shifted proportionally to the increase of the molar HfZr concentration in agreement with the Vegard's law. The obtained 2θ peak shift is in the range of 1.29° for (1 1 1) and up to 3.06° for (3 1 1). The preferred orientation of sputtered HEO films is transformed from (1 1 1) to (2 0 0) plane with the growth of the HfZr concentration.

A cubic Fm-3m structure of $HfZrCeYO_{2-\delta}$ does not divide to separated mono- or binary oxides in a wide range of molar compositions. EDS mapping of the representative $Hf_2Zr_2CeY_2O_{13}$ film shows the homogeneous

distribution of all constituent elements without any local elements segregation and phase separation to the Me-rich regions, (Fig. 2c) $HfZrO_4$ films are characterized by the minimum of the light absorption centers concentration for all synthetized films with the characteristic absorption value around 2.8 eV, due to the ordered crystalline structure. Contrary, $Ce_3Y_4O_{12}$ exhibited in order of magnitude higher value of light absorption centers concentration. A transfer from the $Ce_3Y_4O_{12}$ to the $HfZrO_4$ by an addition of the HfZr is characterized by the formation of $HfZrCeYO_{2-\delta}$ composition with a higher absorption centers concentration, leading to the growth of the absorption coefficient in order of magnitude. Distribution of these centers is homogeneous for the whole measurement interval for $HfZrCeYO_{2-\delta}$ compositions from $HfZrCeY_2O_9$ to $Hf_4Zr_4CeY_2O_{21}$. For the light wavelength of 550 nm the transmittance of the 2800 nm thick $Hf_2Zr_2CeY_2O_{13}$ film is around 85 % while for 500 nm thick $Hf_2Zr_2CeY_2O_{13}$ film transmittance is around 90 %, that is comparable with an uncoated glass substrate.

Table 1

Mechanical properties of the synthesized $HfZrCeYO_{2-\delta}$ films

Elemental composition	*H* [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	σ [GPa]
$Ce_3Y_4O_{12}$	4,9	79,3	60	0,062	-0,5
$Hf_{0.5}Zr_{0.5}CeY_2O_7$	17,3	180,6	66	0,096	-0,7
$HfZrCeY_2O_9$	19,7	187,6	67	0.105	-0,9
$Hf_2Zr_2CeY_2O_{13}$	21,3	196,7	69	0,108	-1,3
$Hf_4Zr_4CeY_2O_{21}$	22,4	194,8	71	0,115	-1,2
$HfZrO_4$	7,7	110,3	62	0.070	-0,9

The mechanical properties of as-prepared HfZrCeYO2-δ films are summarized in Table 1. All the films exhibited a relatively low residual compressive stress σ less than −1,5 GPa and a high elastic recovery W_e > 60 %. Hardness H and Young's modulus E∗ continuously increase with the shift from binary oxides $Ce_3Y_4O_{12}$ and $HfZrO_4$ to the equimolar $HfZrCeYO_{2-\delta}$ composition with a maximum hardness of H = 22.4 GPa for the $Hf_4Zr_4CeY_2O_{21}$. Also, for the $HfZrCeYO_{2-\delta}$ film group $HfZrCeY_2O_9$ - $Hf_4Zr_4CeY_2O_{21}$ one can detect a high ratio of H/E^* > 0.1, which is in combination with a high elastic recovery We > 60 % gives an enhanced resistance to cracks formation. $HfZrCeYO_{2-\delta}$ shows up to three times higher hardness in comparison with binary $HfZrO_4$ oxide and up to 50 % higher hardness in comparison with cubic ZrO_2 and HfO_2.

Conclusion. Based on the measured data we can conclude that:

1) The HfZrCeYO2-δ system form a solid solution with the simple cubic (Fm-3 m) structure without formation of binary oxides and an absence of the phase separation.
2) Hardness in the Hf-Zr-Ce-Y-O system shows nonlinear character in behavior, depending on the molar composition. $Hf_4Zr_4CeY_2O_{21}$ shows up to three times higher hardness (H = 22GPa) in comparison to binary HfZrO4 oxide and up to 50 % higher hardness in comparison with cubic ZrO_2 and HfO_2 due to the solid solution hardening effect.

REFERENCES

1. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Linnik S., Tailoring of optical, mechanical and surface properties of high-entropy Hf-Zr-Ce-YO ceramic thin films prepared by HiPIMS sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 433. – P. 128164.
2. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments Scr. Mater., no. 129 (2017), pp. 94-99. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.018

УДК 538.9

INVESTIGATION OF MICROPOROUS AND TERRACED SURFACE OF BIOCOMPATIBLE TiNi-BASED ALLOYS PORE WALLS

O. Mamazakirov, S. Pakholkina
Scientific Supervisor: PhD. S.G. Anikeev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: oubek55@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОПОРИСТОЙ И ТЕРРАСОВИДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СТЕНОК ПОР В БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

О. Мамазакиров, С. Пахолкина
Научный руководитель: к.ф-м.н. С.Г. Аникеев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: oubek55@gmail.com

Аннотация. *Исследована микропористая и террасовидная поверхность стенок пор в биосовместимых материалах на основе никелида титана, полученного методами спекания и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показаны особенности получения шероховатой поверхности стенок пор в зависимости от метода получения материала. Установлено, что, регулируя состояние поверхности, можно повысить биосовместимость материала.*

Introduction. The porous titanium nickelide-based alloys take a special place in implantology due to a wide range of functional properties (superelasticity, shape memory effects, etc.) that provide biomechanical compatibility, and structural features of biochemical compatibility. The study of the macro- and microstructure (surface morphology of the material and phase-chemical composition), physical and mechanical characteristics, as well as a continuous search for ways to improve these properties and achieve the maximum correspondence between the characteristics of the material and human body tissues, remains relevant. Structural characteristics of alloys determine their mechanical and physico-chemical properties, and also play an important role in the processes of interaction with the body tissues during the implants functioning in the body. Porosity, average pore size, size distribution, and pore wall surface morphology are the main structural factors of porous materials that determine the nature of the “implant-tissue” interaction. Thus, the aim of present work is to study the structural features of the microporous and terraced surface of pore walls in biocompatible TiNi-based alloys [1, 2].

Research methods. The samples of a porous titanium nickelide alloy, which were obtained by diffusion liquid-phase sintering of TiNi powder of grade PV–N55T45 at temperatures in the range of 1220-1270 °C and a sintering time of 15 min and by SHS of Ti and Ni powders at a synthesis initial temperature of 400 °C, were studied.

The samples were etched using an aqueous solution of nitric and hydrofluoric acids (2 parts HNO_3, 1 part HF, and 3 parts H_2O) at a solution temperature of 55-60 °C for 2–3 sec. The etching mode was selected empirically, excluding the excessive degree of the samples microstructure etching.

Results. The macrostructure of porous permeable titanium nickelide obtained by sintering and SHS represents a three-dimensional pore space, the morphological structure of which is typical for highly porous

materials obtained with involvement of a liquid phase. The porous material has a large specific surface due to the presence of a system of open and interconnected pores. Using various methods for obtaining a porous material, changing the temperature and time regimes, as well as the parameters of initial powders, a porous-permeable material of various structure and properties is obtained. Depending on these factors, materials have different maximum and minimum pore sizes, pore size distribution, and, most importantly, a different state of the pore space surface – topography of the pore walls surface, phase structure, and chemical composition. The sintering method makes it possible to obtain the finely porous materials in a narrow range of pore sizes with an average pore size of 90 μm.

During the diffusion sintering the titanium nickelide powders with a flattened powder particle structure are used. The mechanism of structure formation in the liquid-phase diffusion sintering consists in spreading and wetting the surface of powders by melting at high temperature exposure. In this case, the centers of the powder particles get closer, the interparticle contacts are formed and the powder system is compacted due to the high surface energy of the liquid phase based on (Ti_2Ni + TiNi). A feature of liquid-phase sintering in comparison with other methods of obtaining a porous material is the formation of a terraced relief on the surface of pore walls, the appearance of which is dictated by the processes of surface diffusion of adatoms, bulk diffusion of atoms and their interaction with substrate defects (dislocations, twins, kinks, steps, grain boundaries, interfacial interfaces, secondary inclusions) during melt crystallization.

This feature of the pore walls surface of titanium nickelide based alloys allows biological cells to better integrate in the implant than of those in which the pore walls surface has a lower roughness.

Materials obtained by the SHS method are highly porous with an average pore size of 150 μm and a disordered structure with a large spread in pore sizes. When creating porous titanium nickelide based alloys by the SHS method, Ti and Ni powders are used. When an exothermic reaction is initiated, heat is released in a certain local volume of a substance. A small amount of melt is formed, which is absorbed from the reaction zone under the action of capillary forces by the heating zone, where the charge is dispersed and fragments of nickel and titanium powder particles are dissolved in the liquid phase. Thus, the reaction zone moves in space and the system of connected pores is formed in the volume of the porous material.

The resulting SHS material is distinguished by the presence of a dense massive surface layer of variable thickness. The formation of the metal matrix surface layer is determined by nonequilibrium diffusion processes occurring in the system at the stage of crystallization. According to the phase diagram, nickel-enriched regions crystallize first. In the process of segregation during the crystallization of such regions, TiNi grains are formed with $TiNi_3$ particles, which are formed both in the body and along the grain boundaries. When T = 1015 °C is reached along the boundaries and in the body of the already formed TiNi grains, the Ti_2Ni phase is formed during the crystallization of the peritectic melt. In turn, the segregation processes that take place during the crystallization of an extremely compositionally heterogeneous TiNi melt lead to appearance of the dendritic zones with dendritic bodies close in composition to TiNi and interdendritic Ti_2Ni phase-based interlayers. The enriched peritectic melt is displaced to the pore wall surface under the action of the crystallization front, forming a characteristic dendritic relief. On the surface of the pore walls, the peritectic Ti_2Ni melt enters into diffusion interaction with gaseous impurities of carbon, nitrogen, and oxygen released during synthesis during the interaction of charge components. Thus, a surface layer is formed, usually consisting of oxycarbonitrides and many inclusions of various particles.

It is possible to reduce the heterogeneity on the pore walls surface and increase the material roughness by etching SHS samples, thereby ensuring better integration of cells into the implant.. The proposed etching mode

and the etchant composition make it possible to obtain the required rough microporous surface of the pore walls. As a result of chemical etching, the size of micropores formed corresponds to the size of particles etched from the surface of the pore walls. The etchant composition is selected so that the secondary phases Ti_2Ni and Ti_4Ni_2(O, N, C) are subjected to etching, which are a complex titanium compound with interstitial elements of carbon, nitrogen, and oxygen. These phases in SHS materials are unevenly distributed in the volume of the TiNi metal matrix and in the oxycarbonitride layer of variable thickness.

Conclusion. The features of the pore structure formation in the titanium nickelide based alloys with different methods of production are shown. It has been established that during the sintering of TiNi powders, a terraced surface structure of TiNi grains is formed, which provides high roughness of the material and adhesion of cells on the surface of the pore walls. In materials obtained by the SHS method, an inhomogeneous macrostructure is formed with a dense surface layer of oxycarbonitrides and many impurities of various particles. The etching of these particles makes it possible to obtain a material with a more developed rough surface structure of the material with micro- and nanopores. Thus, it is possible to increase the biocompatibility of the material by adjusting the surface condition.

The study was supported by the Russian Science Foundation Grant No. 19-79-10045, https://rscf.ru/project/19-79-10045/.

REFERENCES

1. Günter, V. E., Khodorenko, V.N., Chekalkin, T.L. (2006) Medical materials and shape memory implants. Shape memory medical materials. MIC Publishing.
2. Khodorenko, V.N., Anikeev, S.G., Gunter, V.E. (2014) Structural and strength properties of porous titanium nickelide produced by SHS and sintering. Russian Physics Journal, vol. 57, no. 6, pp. 17-23.

УДК 533.92

CALCULATION OF METHANE BUBBLE OPTIMUM DIAMETER IN A BUBBLE REACTOR

S.S. Polisadov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Pushkarev, Assoc. Prof., PhD. L.M. Bolsunovskaya

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

E-mail: ssp6@tpu.ru

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНОГО ДИАМЕТРА ПУЗЫРЬКА МЕТАНА В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

С.С. Полисадов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.И. Пушкарев, доцент, к.фил.н. Л.М. Болсуновская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ssp6@tpu.ru

Аннотация. *В работе представлен расчет распределения напряженности электрического поля в объеме реактора, заполненного расплавом диэлектрика с одним микропузырьком. Распределение поля по диаметру пузырька вдоль и поперек силовых линий электрического поля.*

Introduction. Numerous studies of the conversion of gas-phase organic compounds have shown that in many cases the chemical process is realized as a radical chain [1, 2]. The chain process consists of three stages - initiation, chain continuation and chain termination. At the stage of initiation, radicals are formed during the decay of the original molecule. This stage requires a high activation energy and therefore can proceed at a noticeable rate only at high temperatures (more than 1000 °C for methane). At the stage of chain continuation, the radicals interact with the initial molecules to form a molecule of a stable product and a new radical. Chemical reactions involving radicals require a much lower activation energy, so a lower temperature is sufficient for the chain continuation step. One radical can initiate 10^3 – 10^5 reactions at the stage of development of the radical chain process.

To increase the rate of the chain process, it is promising to use plasma-chemical reactions [2, 3]. In a gas discharge, under the action of plasma, additional radicals are formed, which initiate a nonequilibrium radical chain process. Such a process will take place at a much higher speed, since the effect of plasma facilitates the slowest stage of the chain process - thermal initiation of the reaction. In addition, the formation of radicals in plasma-chemical reactions ensures the efficient conduct of the radical chain process at a lower temperature, which makes it possible to synthesize compounds that are unstable at high temperatures or whose synthesis selectivity is low at high temperatures.

Research methods. Simulation of radical chain pyrolysis of methane using reaction rate constants from the database NIST [4] done with Kintecus [5]. It has been found that during endothermic reactions of methane pyrolysis in a bubble reactor with a gas bubble diameter of 1 mm, the decrease in gas temperature does not exceed 10 degrees. Intensive supply of thermal energy to the zone of endothermic reactions in a bubble reactor increases the rate of methane pyrolysis reactions by 5-10 times.

To increase the productivity of a bubble reactor, it is promising to use nonequilibrium radical chain processes. Simulation of methane pyrolysis in a bubble reactor [6] showed that the nonequilibrium concentration of radicals, which does not exceed 0.1 % of the methane concentration, provides an additional increase in the rate of methane pyrolysis reactions by 5–10 times.

Research model. To develop a non-equilibrium concentration of radicals that initiate the radical-chain process of methane conversion, it can be used in a gas discharge in a bubbling bubble reactor with a dielectric melt.

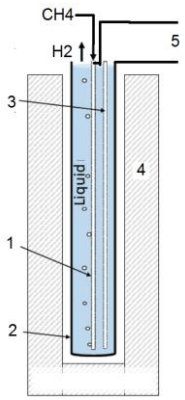


Fig. 1. Diagram of a bubbling reactor: 1 – central hollow electrode, 2 – reactor vessel, 3 – thermometer, 4 – thermal insulation, 5 – high voltage supply circuit

Breakdown voltage optimization. If a high voltage is applied between the reactor vessel and the central hollow electrode, through which methane is supplied to the lower part of the reactor, then the breakdown will take place in the volume of the bubble, and not in the melt. Based on the dependence of the minimum breakdown voltage of methane on the gap value multiplied by the gas pressure (Paschen curve), the dependence of the minimum diameter of a bubble with methane on the electric field strength is calculated.

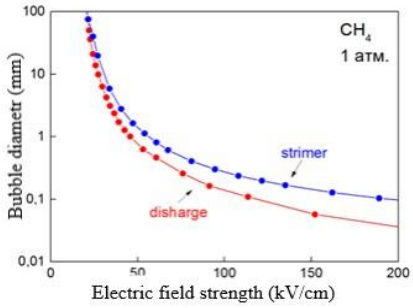


Fig. 2. Dependence of the min. diameter of a methane bubble on the electric field strength at a pressure of 1 atm

For independent avalanche breakdown in methane with a bubble diameter of less than 1 mm, the electric field strength must exceed 50 kV/cm.

Radical concentration optimization. To increase the concentration of radicals in the volume of a gas bubble, it is necessary to increase the plasma concentration, which is achieved when an avalanche discharge passes into a streamer one, which occurs under the condition [7]:

$$n_{\min} = n_0 e^{\alpha \cdot x_{\min}} \approx 10^8 \ cm^{-3},$$

where α - collisional ionization coefficient, $x_{\min}$ - critical distance.

Let us assume that the minimum bubble diameter $d_{\min}$ must exceed $x_{\min}$ it two times

$$d_{\min} = 2x_{\min} = \frac{2}{\alpha} \ln\left(\frac{10^8}{n_0}\right),$$

at α in cm^{-1} and n_0 it cm^{-3}.

For a single avalanche $n_0 = 1$ and the minimum bubble diameter is:

$$d_{\min} = \frac{2}{\alpha} \ln\left(10^8\right) = \frac{36.8}{\alpha}. \quad (1)$$

The results of calculation by relation (1) are shown in Figure 2.

Results. The performed studies have shown that for the plasma-chemical synthesis of radicals from methane in a bubbling reactor at a pressure of 1 atm. the diameter of the gas bubble must be greater than 1 mm. When the bubble diameter is less than 1 mm, the electric field strength must exceed 50 keV/cm.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 23-29-00016.

REFERENCES

1. Stern, V.Ya. (1960) The mechanism of hydrocarbon oxidation in the gas phase. Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR.
2. Yampolsky, Yu.M. Elementary reactions and mechanism of pyrolysis of hydrocarbons. Moscow: Chemistry.
3. Pushkarev, A.I., Novoselov, Yu.N., Remnev, G.E. (2006) Chain processes in low-temperature plasma. Novosibirsk: Science.
4. NIST Chemical Kinetics Database. Retrieved January 12, 2023, from https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp
5. The Kintecus chemical simulation software. Retrieved January 15, 2023, from www.kintecus.com.
6. Pushkarev A.I., Polisadov S.S. (2022) Plasma-chemical pyrolysis of methane in a bubbling reactor [Electronic version]. Conference of the NTI Competence Center "Hydrogen as the basis of a low-carbon economy", pp. 21-22.
7. Raiser, Yu.P. (1991) Gas Discharge Physics. Berlin: Springer.

УДК 621.039.587

MODELING OF THE CORIUM AND METALS – COOLERS INTERACTION IN A CORE CATCHER OF A LIGHT WATER REACTOR

K.O. Toleubekov [1,2], G.S Nurpaissova [1,2], A. Yediluly [1.2]

Scientific Supervisors: Prof., Dr. M.K. Skakov [3], Prof., Dr. A.V. Gradoboev [4]

[1] Institute of Atomic Energy NNC RK, Kazakhstan, Kurchatov, Beybit Atom str., 10, 071100

[2] Shakarim University, Kazakhstan, Semey, Glinka str., 20A, 071412

[3] National Nuclear Center of the RK, Kazakhstan, Kurchatov, Beybit Atom str., 2B, 071100

[4] Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: toleubekov@nnc.kz

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОРИУМА С МЕТАЛЛАМИ – ОХЛАДИТЕЛЯМИ В ЛОВУШКЕ РАСПЛАВА ЛЕГКОВОДНОГО РЕАКТОРА

К.О. Толеубеков [1,2], Г.С. Нурпаисова [1,2], А. Еділұлы [1.2]

Научные руководители: профессор, д.ф.-м.н. М.К. Скаков [3], профессор, д.т.н. А.В. Градобоев [4]

[1]Филиал институт атомной энергии РГП НЯЦ РК,

Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом 10, 071100

[2]Университет имени Шакарима,

Казахстан, г. Семей, ул. Глинки, 20А, 071412

[3]Национальный ядерный центр РК,

Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом 2Б, 071100

[4]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: toleubekov@nnc.kz

Аннотация. *В настоящей работе мы провели моделирование взаимодействия кориума с легкоплавкими металлами - охладителями. Моделирование осуществлялось с помощью программного комплекса ANSYS. В результате проведенной работы определено время, за которое каждый из рассматриваемых металлов - охладителей достигнет точек фазовых переходов плавления и кипения. Анализ результатов позволил сделать соответствующие выводы об возможности их использования при локализации тяжелой аварии с расплавлением активной зоны.*

Introduction. The main elements of the gravitational inversion concept in a core catcher are sacrificial materials used due to the fact that, according to some researches, corium is a system of two immiscible liquid phases – oxide and metal [1]. Due to the difference in the densities of the two systems, the metallic part of the corium is located above the oxide. If water is supplied to the metal part for cooling, then with the active interaction between water and metal part of the corium, there is a possibility of the formation of a critical concentration of hydrogen. Additional difficulties are created by the fact that, according to some scenarios, corium leaves the reactor vessel not as a single mass, but in portions for some time while creating the threat of a steam explosion when a high-energy melt falls into a container filled with water [2].

The experiments showed that mutual dissolution of the sacrificial material and the melt occurs at a rate sufficient to implement the inversion of the oxide and metal layers in <1 h [3]. After the inversion of the corium components, water is supplied to the surface of the melt bath. However, its implementation takes a certain amount of time. Thus, when the melt is localized in the core catcher, there is a small period of time when cooling of the corium surface is not organized. In this regard, there is a risk that the system will go beyond the permissible limits (the beginning of the uranium dioxide boiling) due to decay heat in the corium [4].

Based on the foregoing, methods of melt cooling become highly relevant, excluding the direct supply of water to the surface while portioned escape of corium and until completion of the gravitational inversion of the corium parts. In this regards, we proposed an idea [5] to use low-melting metals (*further in the text - metal-coolers*) in the specified period of time to provide extra-cooling of the corium surface in order to increase the efficiency of corium localization during a severe accident. The proposed concept is based on the idea that when the corium enters the trap, the cooling material will move to its surface due to the density difference and will remove heat from the corium during a period when water supply to the corium is undesirable. After the corium left the reactor in full mass and inversion of its layers is completed, water will be supplied to its surface, and the selected material should pass a phase transition of boiling and leave the trap.

Research methods. The objective of this research is to determine a time required for a metal-cooler to reach the points of phase conversions (melting and boiling) and a nature of its interaction with corium under severe accident condition. Development and calculations of the thermal state of the thermophysical model were performed using the ANSYS software [6].

A two-dimensional computational domain was chosen for modeling of a heat transfer in the core catcher due to symmetry of the melt trap relative to the central axis. Figure 1 shows the computational domain of the core catcher.

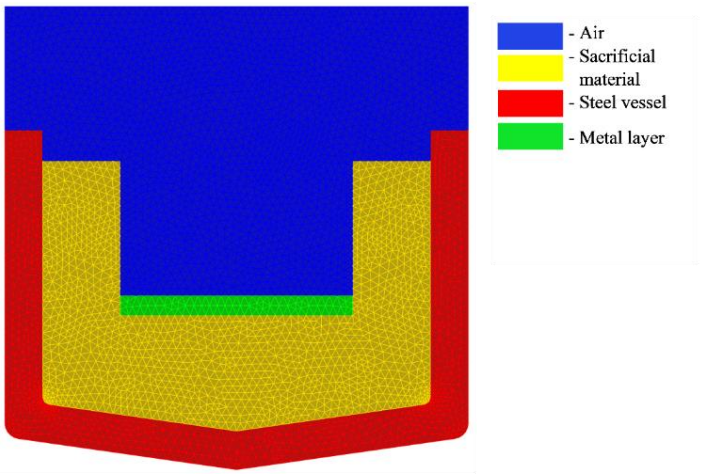


Fig. 1. The computational model of corium interaction with metals-coolers in the core catcher

To compare the heat removal from corium using different metals-coolers, each calculation has an equivalent:

- Initial conditions (initial corium temperature 2500 °C);
- Mass of corium;
- Mass of metal-coolers.

Results. The numerical calculations showed that the melting of metals-coolers implements in a short period of time (the maximum time is ~ 5.5 s for manganese). The analysis of temperature variation in metals-coolers with

time shows that zinc and magnesium will fully transfer into steam while the boiling of antimony is likely to be local in a certain volume of liquid metal. Manganese most likely will not reach the boiling point and will be in the system in a liquid state and will enter into various chemical interactions.

Based on the modeling results, it was concluded that in case of the proposed approach, it is possible that corium surface will not be cooled because metals-coolers are melted in a short period of time. At such result of events, an option was considered when a metal-cooler enters into the core catcher after corium leaves the reactor vessel. This approach will allow providing the heat removal directly on the corium surface. Zinc was considered as a metal-cooler in this calculation. The calculation results show that when zinc is used as metal-cooler, zinc transfers into a steam during a time sufficient to complete this process within a set interval of time according to the proposed concept.

Conclusion. The computer modeling of the interaction between corium and candidate metals-coolers in the core catcher of a light water reactor was conducted in the ANSYS FLUENT software. The calculations were conducted under the same initial conditions to compare selected candidate metals-coolers to justify their use in the core catcher in the case of a severe accident with core melting and corium escaping beyond the reactor vessel.

Based on the computer modeling and analysis of the obtained results, it is possible to draw conclusions about the possible practical implementation of the proposed corium cooling method. Next, it is necessary to conduct a series of experimental studies of corium interaction with the selected materials to study issues related to the nature of interaction of cooling metals with corium in a severe accident with core melting.

REFERENCES

1. Sidorov, A.S., Nosenko, G.E., Granovsky, V.S., et al. (2001) The containment protection system of a water-cooled reactor plant. RF Patent, No. 2165108, 10 p.
2. Morozov, A.V., Remizov, O. V. (2012) Severe accidents at nuclear power plants with VVER, p.136.
3. Asmolov, V.G. et al. (2002) Choice of Buffer Material for the Containment Trap for WWER -1000 Core Melt. Atomic Energy, Vol. 92, pp. 5-14
4. Sehgal, B.R. et al. (2000) Melt-Structure-Water Interactions During Severe Accident in LWRs. NPSD, Royal Institute of Technology, Annual Report, Sweden
5. Skakov, M., Toleubekov, K., Baklanov, V., et al. (2022) The method of corium cooling in a core catcher of a light-water nuclear reactor. Eurasian Physical Technical Journal, no. 19(3(41), pp. 69-77. doi.org/10.31489/2022No3/69-77
6. ANSYS Fluent Tutorial Guide, 2022, from https://forum.ansys.com/uploads/846/SCJEU0NN8IHX.pdf

УДК 539.32

THE IMPACT OF ULTRASONIC POST-MANUFACTURING ON THE MICROSTRUCTURE OF THE METALLIC SHEET-BASED TRIPLY PERIODIC MINIMAL SURFACES MANUFACTURED BY ELECTRON BEAM MELTING

D. Khrapov

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Surmeneva

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

E-mail: dah8@tpu.ru

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛИСТОВЫХ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИНИМАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Д. Храпов

Научный руководитель: к. ф. - м. н., М.А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dah8@tpu.ru

Аннотация. *В настоящей работе описано влияние ультразвуковой контактной обработки на микроструктуру металлических метаматериалов на основе трижды периодических поверхностей с минимальной энергией типа гироид в форме куба, полученных аддитивным способом.*

Introduction. Triply periodic minimal surfaces (TPMS) are a novel approach of designing porous metamaterials that are promising candidates for biomedical implants. TPMS attract attention due to their zero-mean curvatures at every point, which assists bone tissue ingrowth [1]. Having no sharp geometric changes, they help avoid the creation of obvious stress-concentrating areas. The most promising TPMS structure is a gyroid because it exhibits higher stiffness than other structures, which have the same porosity and manufactured from the same material [2]. The complex shape of the gyroid is impossible to obtain using traditional methods and requires novel methods to be applied, such as additive manufacturing. The material surface properties, unit cell type and size are among the most critical parameters influencing implant-induced osteogenesis. A pore size in a range between 300 and 500 μm was concluded to be optimal for the migration and proliferation of osteoblasts and mesenchymal cells and further vascularization and ingrowth of bone [3]. However, structures with such pore sizes are quite dense and may cause difficulties for further exploitation. A small space in the unit cells reasoned the appearance of trapped powder inside the specimens. Therefore, post-manufacturing treatments were required to delete powder from the structure. To solve this problem an ultrasonic vibration (USV) post-treatment was suggested beyond conventional powder recovery system (PRS). However, it may affect microstructural and mechanical properties. The aim of the current investigation was to evaluate the impact of a dry USV on microstructure and elastic properties of the manufactured gyroids to predict the possible threat of the chosen method. The novelty of the research lies in the application of the non-conventional approach of

post-manufacturing method to additively manufactured metamaterials, as well as the combination of design methods of TPMS and electron beam melting (EBM) manufacturing modalities.

Research methods. The shape of the gyroid is described with the following equation:

$$sin(kx)\,cos(ky) + sin(ky)\,cos(kz) + sin(kz)\,cos(kx) = 0 \quad (1)$$

The coefficient *k* was set at 2. A nominal wall thicknesses of 0.4 mm was chosen for the gyroid as it was the minimal achievable thickness of the sheet-based structures produced by EBM. A model with overall size of 15.7 × 15.7 × 15.7 mm^3 was created using Wolfram Mathematica.

Standard parameter settings were applied to produce gyroids from Ti-6Al-4V powder using an ARCAM A2 EBM machine (Mölnlycke, Sweden) by ARCAM EBM with a layer thickness of 50 μm and processing temperature of 720 °C.

Dry USV post-manufacturing method was implemented beyond conventional PRS, which is a standard powder removal technique by Arcam EBM working with an air pressure of 5 bar. Specimens were subjected to PRS cleaning for a fixed time of 5 min. Trapped powder was observed inside the structure after it. Additional 10-15 minutes of PRS did not result in complete powder elimination. Therefore, USV treatment was applied. A USV system is based on the commercial Sonic SwissBoster 35 kHz 1:1.5 Alu equipment. The USV actuator head was mounted to the rigid stand of a commercial table drill with an added reinforcement bottom plate and fixated for the ultrasonic vibration head. The power supply from the commercial USV system allows for adjustment of the vibration power. Cleaning was performed in a single step by gently compressing the flat surfaces of the TPMS samples between the face of the vibrator and the rubber sheet placed over the bottom plate (equivalent force ~5 N). The USV power was set at 75 % of the maximum value and switched on for 15 s.

Electron backscatter diffraction (EBSD) measurements were performed to establish the microstructure changes after the post-processing. A field emission scanning electron microscope Tescan MIRA 3 LMU (TESCAN ORSAY HOLDING, Brno, Czech Republic), equipped with Oxford Instruments Nordlys EBSD detector and Oxford Instruments Ultim Max 40 EDX detector (Oxford Instruments, High Wycombe, UK) was used. Pieces of 8×8×4 mm^3 were cut from the top part of the gyroids subjected to different post-manufacturing measures. A scanning step size of 1 μm was chosen for the EBSD mapping.

The elastic modulus and compressive strength of the samples after both post-manufacturing methods were established during the quasi-static uniaxial compression tests. The compression tests were performed at room temperature according to ISO 13314:2011 [31,32], using an INSTRON 3369 universal testing machine (Illinois Tool Works, Inc.) with a 50 kN load cell. The displacement of the top anvil was at a constant rate of 0.5 mm/min. The failure strain was set to 50 % stress.

Results. According to the inversed pole figures of the specimens after different post-treatment procedures, a typical Ti-6Al-4V microstructure (known as acicular, lamellar, or Widmanstatten) was observed. No preferred crystallographic orientation was detected. The absence of texture is typical for manufactured EBM-produced specimens from titanium alloys [4]. EBSD analysis of the samples microstructure after PRS and USV treatments revealed that these microstructures contain elongated grains and multidirectional lamellae of the α- and α'- phases with a negligible amount of β phase formed as a result of the high cooling rate of thinner isolated walls, compared with a solid bulk sample [5]. Misorientation diagrams revealed that the specimens possess the same boundary rotation angles. It is known that EBM-manufactured Ti-6Al-4V contains up to 10 % of boundary angles below 15 ° [6], though all boundary angles of the PRS- and USV- treated samples are above 15 °. Typical

boundary angles for Ti-6Al-4V (around 60 ° and 90 °) were observed [6]. The presence of high grain misorientation is known to lead to the instability of the microstructure due to the high energy accumulated at the grain boundaries or at the dislocations. The high grain misorientation angles may act as the driving force of recrystallization during the post heat treatments, which are required to obtain homogenized microstructure [6]. Grain (lamellae) size and Aspect Ratio analysis were conducted. Grain size tends to follow the lognormal distribution. The width of lamellae does not surpass 6 μm, while the length of the lamellae can be several times more than width. The USV treated specimens possess lower average grain (lamella) size and higher average Aspect Ratio in comparison with the PRS ones. A part of small lamellae in the USV-treated specimens increased, and thus, it can be concluded that USV led to lamellae refinement. Aspect Ratios of all the specimens are low that indicates to acicular structure.

According to the results of the compression tests, the samples subjected to PRS and USV treatments have identical elastic behavior. Elastic modulus of the gyroids after PRS and USV treatments are about 4.6 and 4.7 MPa, compressive strength for these samples are 268 and 262 MPa, correspondingly. Therefore, no significant degradation of the mechanical properties was detected.

Conclusion. A novel post-treatment method of ultrasonic vibration was implemented for powder removal from dense sheet-based structures manufactured by EBM and compared with the conventional powder recovery system. As it was established using EBSD analysis, after both post-processing treatments the microstructures possess no preferred crystallographic orientation. However, the samples after ultrasound vibration treatment revealed lamellae refinement. The elastic modulus and compressive strength of the specimens subjected to both post-treatments were similar. Therefore, ultrasound vibration treatment can be recommended for sheet-based porous structures, as it does not cause degradation of mechanical properties.

The research was performed at Tomsk Polytechnic University within the grant of RSF 20-73-10223.

REFERENCES

1. Zadpoor, A.A. (2014) Bone Tissue Regeneration: The Role of Scaffold Geometry. Biomaterials Science [Electronic version]. no. 3 (2), pp. 231-245.
2. Li, X., Xiao, L., & Song, W. (2021) Compressive Behavior of Selective Laser Melting Printed Gyroid Structures under Dynamic Loading. [Electronic version]. Additive Manufacturing, no. 46, pp. 102054.
3. Wang, Z., Wang, C., Li, C., Qin, Y., Zhong, L., Chen, B., Li, Z., Liu, H., Chang, F., & Wang, J. (2017) Analysis of Factors Influencing Bone Ingrowth into Three-Dimensional Printed Porous Metal Scaffolds: A Review. [Electronic version]. Journal of Alloys and Compounds., no. 717, pp. 271-285.
4. Yamanaka, K., Saito, W., Mori, M., Matsumoto, H., & Chiba, A. (2015) Preparation of Weak-Textured Commercially Pure Titanium by Electron Beam Melting. [Electronic version]. Additive Manufacturing, no. 8, pp. 105-109.
5. Zhang, L.C., Liu, Y., Li, S., & Hao, Y. (2018) Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review. [Electronic version]. Advanced Engineering Materials, no. 20 (5), pp. 1-16.
6. Wang, X., & Chou, K. (2018) EBSD Study of Beam Speed Effects on Ti-6Al-4V Alloy by Powder Bed Electron Beam Additive Manufacturing. [Electronic version]. Journal of Alloys and Compounds, no. 748, pp. 236-244.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

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

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Издательство
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ