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

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КОНСТРУКЦИОННОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Сборник научных трудов
Международной научно-технической молодежной конференции

21–25 **октября** 2024 **г.**

Томск 2024

УДК 620.22(063)
ББК 30.3л0
П27

П27 **Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения** : сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции / под ред. С.П. Буяковой ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – 396 с.

ISBN 978-5-4387-1215-2

Современное материаловедение стремительно развивается, отвечая на запросы современного общества в создании новых материалов. Особое внимание уделяется таким направлениям, как разработка функциональных материалов с заданными свойствами, использование аддитивных технологий для создания сложных структур, а также исследования новых подходов в области создания биоматериалов и композитов.

Сборник содержит доклады участников Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», посвященные проблемам надежности конструкционных материалов, получению и изучению свойств новых функциональных материалов, вопросам модификации поверхности и аддитивным технологиям.

Знакомство с материалами сборника, без сомнения, будет способствовать расширению кругозора молодых исследователей, укреплению желания и намерений заниматься научными изысканиями.

УДК 620.22(063)
ББК 30.3л0

Редакционная коллегия

С.П. Буякова, доктор технических наук, профессор ТПУ;
Б.С. Зенин, кандидат физико-математических наук, эксперт-консультант ТПУ;
О.Ю. Ваулина, кандидат технических наук, доцент ТПУ;
И.Э. Васильева, старший преподаватель ТПУ.

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

ISBN 978-5-4387-1215-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2024

СЕКЦИЯ 1

ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАМИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3

А.В. АБДУЛЬМЕНОВА
Томский политехнический университет
E-mail: ava75@tpu.ru

Введение. MAX-фазы представляют собой сравнительно новый класс керамических материалов. Обычно это семейство тройных нанослойных соединений с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элементы групп IIIA и IVA, X – N или C, а n варьируется от 1 до 3 [1]. MAX-фазы характеризуются теплопроводностью, возможностью механической обработки, пластичностью при высоких температурах, высоким модулем Юнга и низкой плотностью, устойчивостью к коррозии. Однако, несмотря на их высокие механические свойства, при низких температурах они демонстрируют хрупкое разрушение под действием механических напряжений [2]. Ранее [3] были получены новые ламинированные металлокерамические композиты Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3, в которых использование металлических слоев улучшило сопротивляемость материалов к распространению трещин. Тем не менее, данные композиты оказались недостаточно стойкими к окислению при температурах выше 1200 °C из-за обеднения внешних слоев керамики алюминием за счет формирования реакционного слоя на границе керамика/металл [4]. Тантал, являясь более тугоплавким и пластичным металлом, может использоваться для создания жаростойких композитов, обладающих высокой вязкостью разрушения. Таким образом, цель данной работы заключалась в получении новых ламинированных металлокерамических композитов методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и фольг из тантала.

Материалы и методы исследования. Ламинированные композиты формировали методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10-4 при 1250 °C, приложенном давлении 50 МПа и выдержки в течение 5 мин. В качестве исходных материалов использовали металлические фольги из Ta толщиной ~100 мкм и прекерамическую бумагу на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ ($Ti_3Al_{0,75}Si_{0,25}C_2$) толщиной ~300 мкм. Фазовый состав полученных композитов исследовали с помощью дифрактометра XRD 7000S. Микроструктура и элементный состав анализировались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Vega3 с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Прочность на изгиб оценивалась методом трехточечного изгиба с применением машины для растяжения Al-7000M.

Результаты. Исходная прекерамическая бумага состоит из кристаллических фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ (90 об. %) с гексагональной плотноупакованной решеткой, кубической фазы TiC (7 об. %) и α-Al_2O_3 (3 об. %) с ромбоэдрической структурой, а также аморфной фазой органических целлюлозных волокон. После спекания прекерамических бумаг и фольг из Ta был получен композит, представленный фазами $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC и α-Al_2O_3, соответствующими керамическим слоям, а также кубической фазой Ta, соответствующей металлическим слоям. Следует отметить, что содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ по отношению к TiC уменьшается по сравнению с прекерамической бумагой, что связано с частичным разложением MAX-фазы до TiC во время спекания и образованием реакционного слоя на границе металл/керамика (см. далее).

В результате спекания сформировалась плотная слоистая микроструктура с чередующимися слоями Ta толщиной ~63 мкм и керамики на основе $Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 толщиной ~103 мкм, рисунок 1, а. На границе слоев сформировался реакционный слой (РС) толщиной ~13 мкм, рисунок 1, б.

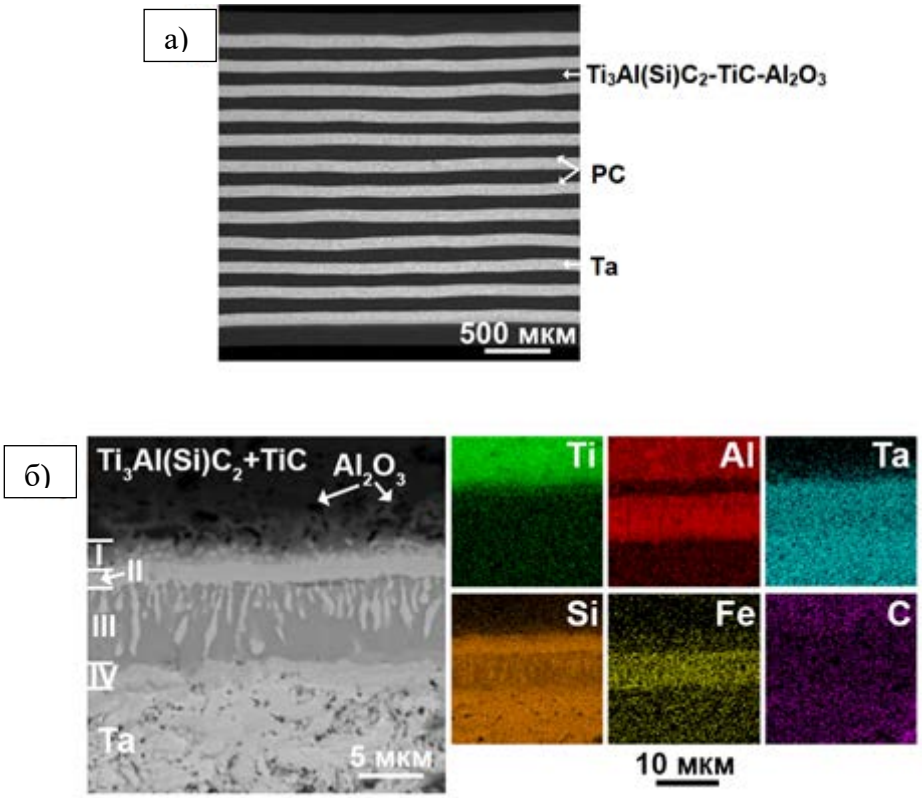


Рисунок 1. СЭМ-изображения а) поперечного сечения ламинированного композита $Ta/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3, б) реакционного слоя и соответствующие карты распределения элементов. РС – реакционный слой

Анализ состава реакционного слоя методом ЭДС показал, что он состоит преимущественно из Ta, Al, Si и небольшого количества примесного Fe. Присутствие последнего связано с его использованием для синтеза порошков MAX-фазы. Присутствие Si в слое Ta обусловлено перекрытием спектральных линий элементов. На основе данных точечного анализа предполагается, что реакционный слой имеет микроструктуру, состоящую из четырех основных слоев: I – $(Ti,Ta)_5Si_3C_x$; II – $(Ta,Ti)_5Si_3C_x$; III – $Ta(Al,Fe)_2$ (темный контраст) + Ta_5Si_3 (светлый контраст); IV – Ta_2Al + Ta_2C.

Результаты механических испытаний на трехточечный изгиб показали, что предел прочности ламинированного композита составил 430 ± 40 МПа. Для сравнения на рисунке 2а представлена деформационная кривая монолитной композитной керамики без слоев металла. Кривая ламинированного композита имеет характерный пик при достижении максимальной нагрузки, что свидетельствует о возникновении трещины во внешнем керамическом слое. Однако дальнейшая деформация не приводит к хрупкому разрушению образца, как это происходит у керамических композитов без слоев Ta. Более того, кривая приобретает вид, свойственный пластически деформируемым материалам, благодаря присутствию слоев Ta. Стоит обратить внимание на то, что предел прочности при изгибе композита $Ta/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 ниже, чем у монолитных образцов (~520 МПа). Однако ламинированная металлокерамическая структура обеспечивает увеличение абсолютной деформации более чем в четыре раза и высокую энергию разрушения.

Анализ поперечного сечения композита после испытаний на изгиб показал ступенчатое разрушение, рисунок 2б, сопровождающееся образованием шеек в слоях Ta, а также многократным растрескиванием керамических и реакционных слоев, рисунок 2в. На более детальном изображении области распространения трещины, рисунок 2в, видно расслоение

композита вдоль границы керамика/PC, что связано с присутствием хрупких силицидных фаз вблизи слоя $Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3.

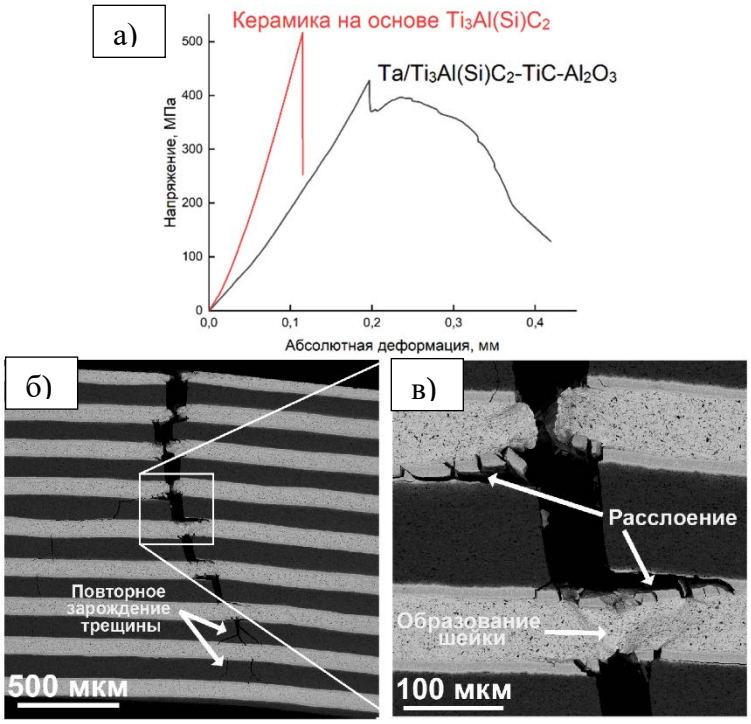


Рисунок 2. а) Деформационные кривые композитов. СЭМ-изображения поперечного сечения б) ламинированного композита и в) области распространения трещины

Заключение. Методом искрового плазменного спекания фольг из тантала и прекерамических бумаг на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ были получены плотные слоистые композиты, состоящие из керамических слоев на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC и Al_2O_3 (~103 мкм) и металлических слоев Ta (~63 мкм). При температуре спекания 1250 °C и давлении 50 МПа в течение 5 мин на границах раздела металл/керамика формируются гетерофазные реакционные слои толщиной ~13 мкм. Полученные композиты демонстрируют вязкий механизм разрушения с пределом прочности на изгиб ~430 МПа. Особый механизм разрушения обусловлен повышенным сопротивлением распространению трещин границами раздела металл/керамика, а также пластической деформацией слоев тантала.

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

Список литературы

1. Lei X., Lin N. Structure and synthesis of MAX phase materials: a brief review // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2022. – Vol 47, No 5. – P. 736–771.
2. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases // Annual review of materials research. – 2011. – Vol. 41, No. 1. – P. 195–227.
3. Kashkarov E.B., Krotkevich D., Abdulmenova A., Tolkachev O., Travitzky N. High toughness laminated composites fabricated from $Ti_3Al(Si)C_2$ filled preceramic paper and Nb foils: formation mechanism and influence of laminate architecture // Advanced Engineering Materials. – 2024. – Vol. 26, No. 13. – P. 2400361.
4. Kashkarov E.B., Abdulmenova A.V., Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Mingazova Y.R., Nassyrbayev A., Krotkevich D.G., Travitzky N.A. High temperature oxidation and thermal properties of laminated $Ti_3Al(Si)C_2$-TiC/Nb based composites obtained by spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 982. – P. 173848.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМОВ ДЕФОРМАЦИИ В ЭКВИАТОМНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ CoCrFeMnNi

Д.О. АСТАПОВ[1,2], *Е.Г. АСТАФУРОВА*[2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: denis.0612@mail.ru

Фундаментальный подход к разработке сплавов, основанный на выборе одного базового компонента и использовании легирующих элементов, обеспечивающих появление вторичных свойств, позволил создать большой объем материалов, которые к настоящему времени считают традиционными. Благодаря такому подходу были созданы промышленно важные конструкционные и функциональные материалы, как нержавеющие стали, алюминиевые, титановые, медные и никелевые сплавы. В настоящее время актуальность приобрели исследования многокомпонентных материалов [1, 2]. Они сосредоточены, во-многом, на двух вопросах: установление влияния состава композиции на ее физико-механические свойства и поиск новых многокомпонентных систем [1–4]. На основе оригинального подхода к проектированию таких материалов в 2004 году был разработан эквиатомный сплав Кантора (CoCrFeMnNi), и с момента его открытия было создано множество других пяти-, четырех- и трехкомпонентных сплавов [1–4]. Среди тройных систем сплав CoCrNi продемонстрировал наилучшую термодинамическую стабильность [3, 4]. Однако ввиду недолгой истории развития многокомпонентных систем и, в частности, сплава CoCrNi, все еще недостаточно комплексных исследований, рассматривающих их механизмы деформации и разрушения.

В работе изучены механические свойства, механизмы деформации и разрушения сплавов $Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}$ (сплав Кантора) и $Co_{33,4}Cr_{33,3}Ni_{33,3}$ в интервале температур (77 – 297) К. Образцы сплавов были подвергнуты обработке: отжигу при T = 1200 °C (2 ч), холодной прокатке (80 %) и повторному отжигу при T = 1200 °C (2 ч) для сплава Кантора; холодной прокатке (80 %) и отжигу при T= 1150 °C (1 ч) с последующей закалкой в воду для сплава CoCrNi. Исследования проведены с использованием методов сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА), дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОЭ) и одноосного статического растяжения.

На рисунке 1 представлены результаты анализа микроструктуры исследуемых сплавов, полученные методом ДОЭ. Показано, что изучаемые сплавы обладают разориентированной крупнозернистой структурой с большим количеством двойников отжига, формирование которых происходит в процессе рекристаллизации. Средний размер зерна у пятикомпонентного сплава составляет 215 мкм, а у трехкомпонентного – 57 мкм.

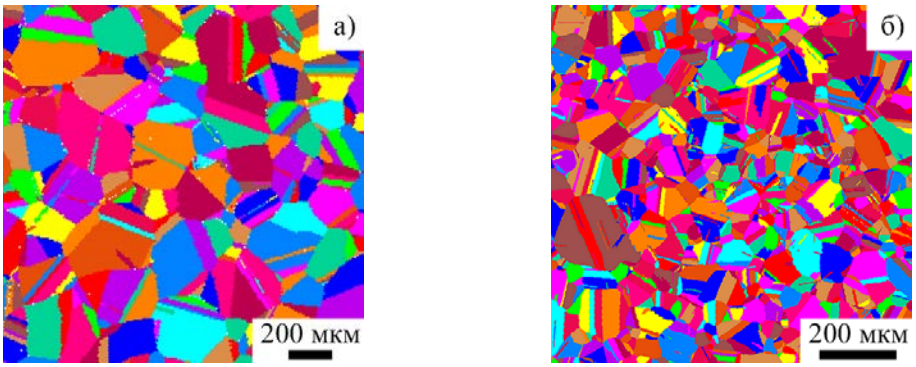


Рисунок 1. СЭМ-изображения микроструктуры сплавов, полученные методом ДОЭ: а) сплав CoCrFeMnNi; б) сплав CoCrNi

Методом РСА установлено, что все исследуемые сплавы обладают однофазной структурой с ГЦК-кристаллической решеткой. Никаких других фаз методом РСА в сплавах CoCrFeMnNi и CoCrNi обнаружено не было. Величина параметра кристаллической решетки

пятикомпонентного сплава a = 3,598 Å больше, чем у сплава CoCrNi (a = 3,563 Å), благодаря присутствию Fe и Mn в его составе.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости механических свойств образцов исследуемых сплавов: удлинения до разрушения (δ), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и предела прочности (σ_B). Показано, что понижение температуры деформации сопровождается ростом деформирующих напряжений, а в случае сплава Кантора – и пластичности. Наибольшие значения предела текучести и предела прочности наблюдаются в трехкомпонентном сплаве при Т = 77 К: 435 МПа и 2115 МПа (при комнатной температуре: $\sigma_{0,2}$ = 254 МПа и σ_B = 1396 МПа). У сплава CoCrFeMnNi механические свойства при данных температурах оказываются ниже ($\sigma_{0,2}$ = 385 МПа и σ_B = 1908 МПа при Т = 77 К; $\sigma_{0,2}$ = 385 МПа и σ_B = 1908 МПа при Т = 297 К). При температуре жидкого азота сплав Кантора обладает высокими значениями удлинения до разрушения δ = 97 % (при комнатной температуре испытания δ = 63 %). Для трехкомпонентного сплава δ = 83 % при Т = 77 К и δ = 91 % при 297 К.

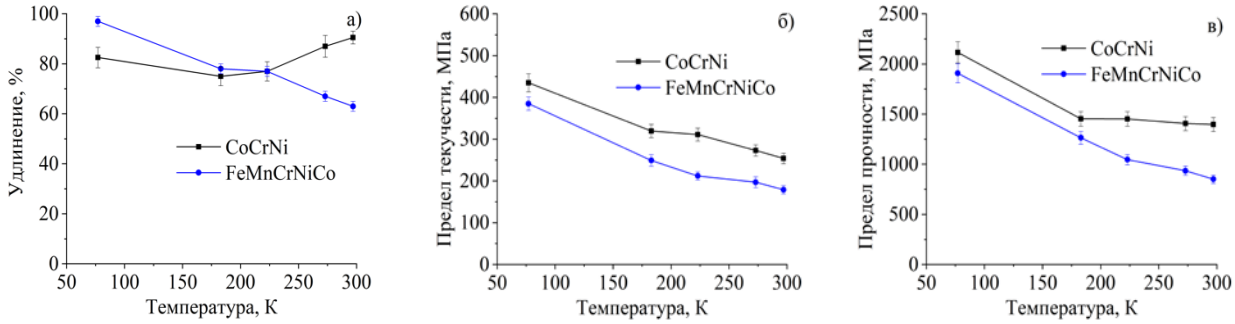


Рисунок 2. Температурная зависимость механических свойств исследуемых сплавов: а) удлинение до разрушения; б) предел текучести; в) предел прочности

Механические свойства сплавов определеяются их механизмами деформации. Методом ПЭМ установлено, что основным механизмом деформации для пятикомпонентного сплава при комнатной температуре выступает дислокационное скольжение. Механическое двойникование развивается на поздних степенях деформации (ε > 60 %) и не несет заметного вклада в упрочнение материала при этих уловиях деформации. При температуре жидкого азота наряду с дислокационным скольжением в сплаве Кантора при ε ≈ 20% происходит активация механического двойникования, которое развивается активно, поддерживает деформационнное упрочнение сплава CoCrFeMnNi, способствует достижению высоких прочностных свойств и высоких величин удлинения до разрушения при низких температурах испытания.

Для трехкомпонентного сплава, деформирующие напряжения которого при комнатной температуре больше, чем у сплава Кантора, механическое двойникование выступает одним из основных механизмов дефомации. Двойникование действует наряду с дислокационным скольжением и наблюдается при степенях деформации ε > 10 % как при низкотемпературном деформировании, так и при Т = 297 К. То есть основным различием в механизмах деформации исследуемых сплавов является активность механичского двойникования, которая по данным ПЭМ выше в сплаве CoCrNi.

Несмотря на схожие механизмы деформации трех и пятикомпонентного сплавов, большие значения предела текучести и упрочнение в сплаве CoCrNi достигаются за счет зернограничного упрочнения и различия в строении твердого раствора («трения решетки» из-за различий числа компонентов и атомных радиусов элементов, входящих в состав сплавов).

Результаты анализа СЭМ-изображений поверхностей разрушения образцов демонстрируют, что при T = 297 K и при T = 77 K оба сплава разрушаются транскристаллитно вязко с образованием многочисленных ямок излома, рисунок 3. На поверхностях излома элементов интеркристаллитного хрупкого разрушения обнаружено не было.

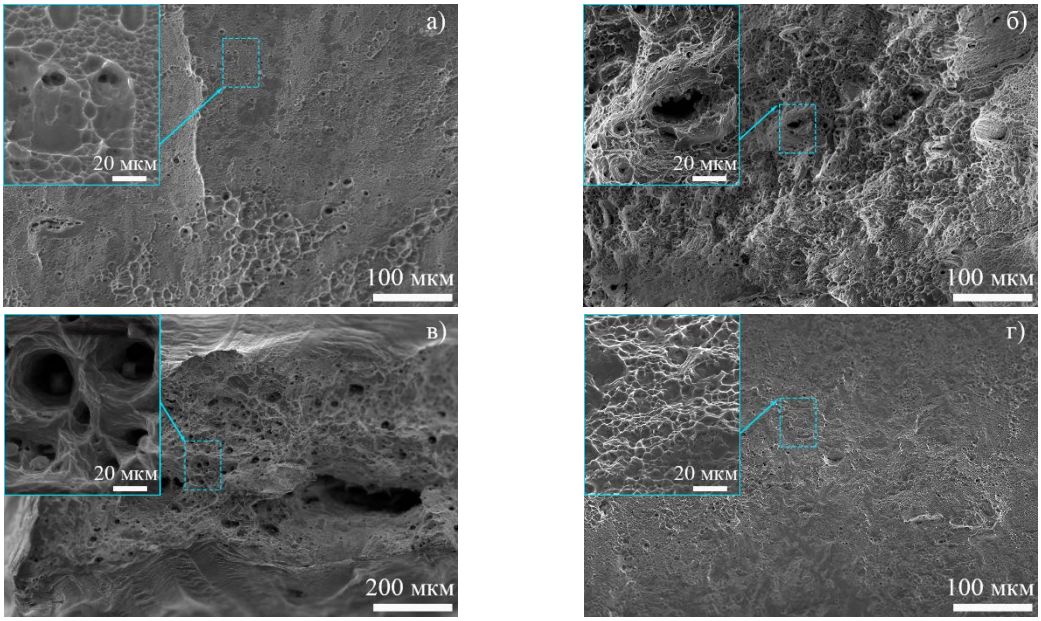


Рисунок 3. СЭМ-изображения поверхностей разрушения сплавов при T = 77 K (а, б) и T = 297 K (в, г):
а, в) сплав CoCrFeMnNi; в, г) сплав CoCrNi

Таким образом, в работе показано, что сплавы CoCrFeMnNi и CoCrNi обладают сильной температурной зависимостью механических свойств, а их механизмы деформации во-многом схожи (дислокационное скольжение и двойникование). В области температур вблизи комнатной, трехкомпонентный сплав демонстрирует лучшие механические свойства из-за большей активности механического двойникования, чем в пятикомпонентном сплаве, а в области пониженных температур проигрывает только в величине удлинения до разрушения. При этом она остается на высоком уровне, а образцы сплава CoCrNi разрушаются вязко, так же как и у пятикомпонентного сплава Кантора.

Список литературы

1. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Вандерка Н. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu // Техническая физика. – 2012. – № 2. – С. 57 – 69.

2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P. [et al.] Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 375 – 377. – P. 213 – 218.

3. Moravcik I., Hornik V., Minarik P. [et al.] Interstitial doping enhances the strength-ductility synergy in a CoCrNi medium entropy alloy // Materials Science and Engineering A. – 2020. – V. 781. – Art. № 139242

4. Moravcik I., Gouvea L., Cupera J. [et al.] Preparation and properties of medium entropy CoCrNi boride metal matrix composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 748. – P. 979–988.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261 https://rscf.ru/project/20-19-00261/. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Al-Mg-Si-Cu

Э.И. ЧИСТЮХИНА, А.И. БОДЯКОВА, И.С. ЗУЙКО
ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
E-mail: bodyakova-ai@yandex.ru

Термоупрочняемые алюминиевые сплавы системы легирования Al-Mg-Si(-Cu) применяются в различных отраслях промышленности благодаря их высокой удельной прочности, формуемости, свариваемости, коррозионной стойкости и невысокой стоимости. Прочностные характеристики рассматриваемых алюминиевых сплавов находятся в диапазоне от 250 до 400 МПа, что зависит от их химического состава и режимов термомеханической обработки, применяемых в производстве [1].

Введение меди в сплавы Al-Mg-Si способствует повышению прочностных свойств, однако также приводит к снижению пластичности сплавов, поэтому содержание меди должно быть ограничено для сохранения относительного удлинения на требуемом уровне [2, 3]. Таким образом, перспективными для исследования являются сплавы Al-Mg-Si с добавками меди до 1 %, аналогичные по химическому составу зарубежному сплаву 6013 [4].

В качестве материала исследования был выбран сплав системы Al-Mg-Si-Cu. Слиток был получен полунепрерывным литьем с высокой скоростью охлаждения на базе НИУ «БелГУ». Химический состав материала представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сплава Al-Mg-Si-Cu в весовых %

Al	Mg	Si	Cu	Mn	Zn	Ti	Cr	Zr	Fe
баланс	1,30	0,80	1,01	0,72	0,19	0,13	0,07	0,09	0,02

Полученный слиток подвергся 2х ступенчатому гомогенизационному отжигу: после 10 ч выдержки при 375 °С последовал нагрев со скоростью 100 °С/ч до 530 °С с последующей выдержкой в течении 14 ч и охлаждением с печью (рисунок 1, *а*). Затем слиток был осажен вдоль образующей с поворотом на 90 градусов до суммарной степени, $\varepsilon_{ист} \approx 2.0$, при температуре 450 °С и прокатан при температуре 450 °С до $\varepsilon_{ист} \approx 0.3$. Обработка на пересыщенный твердый раствор (закалка) была проведена при температуре 550 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением в холодной воде (~20 °С). Затем была выполнена холодная прокатка с обжатиями 10, 40 и 80 %.

Твердость измеряли методом Виккерса на микротвердомере Wolpert 402 MVD под нагрузкой 200 г, время выдержки 10 с. Механические свойства определяли по испытаниям на одноосное растяжение при комнатной температуре на машине Instron 5882 со скоростью деформации в начальный момент времени $1{,}4 \times 10^{-4}$ с$^{-1}$. Размеры рабочей части образцов: 1 × 3 × 16 мм, ось растяжения совпадала с осью горячей прокатки. Микроструктуру и фазовый состав исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol Jem 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеноструктурный анализ выполнялся с использованием рентгеновского дифрактометра SmartLab Rigaku.

На рисунке 1 показана тонкая структура образцов сплава Al-Mg-Si-Cu при различных степенях обжатия. После небольших деформаций внутри зерен наблюдается высокая плотность равномерно распределенных дисклокаций. Дальнейшее повышение степени обжатия приводит к фрагменентации структуры и трансформации границ ячеек в субграницы, которые увеличивают свою разориентировку в процессе деформации до большеугловых. С увеличением обжатия среднее расстояние между большеугловыми границами снижается.

Изменение параметров структуры в процессе холодной прокатки закаленного сплава Al-Mg-Si-Cu приведено на рисунке 2.

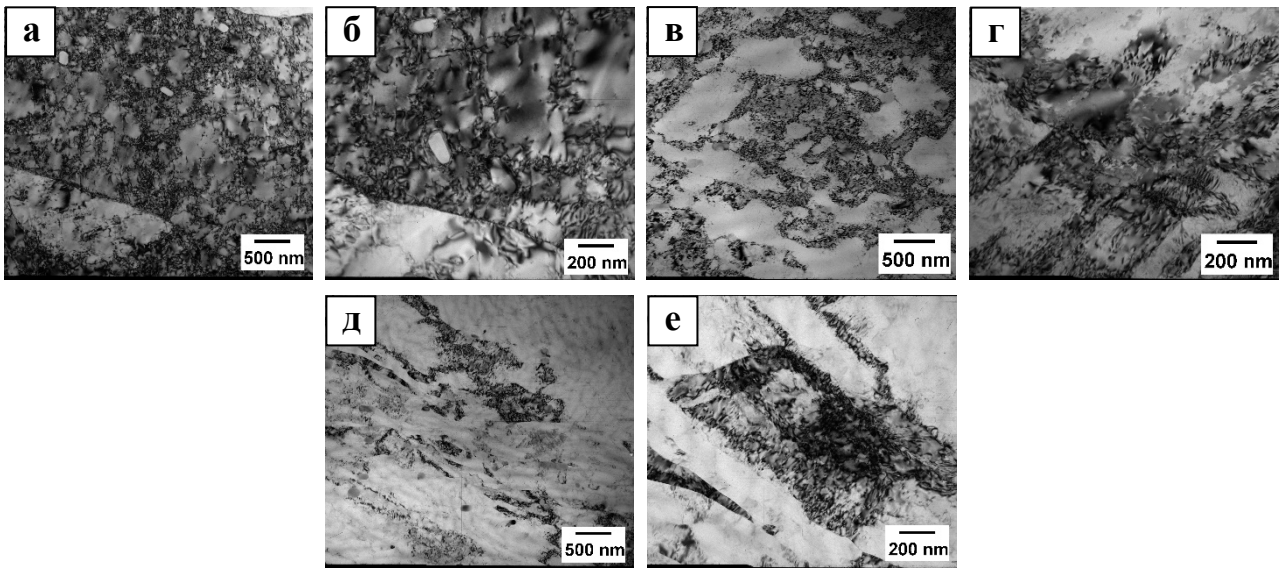


Рисунок 1. Тонкая структура сплава Al-Mg-Si-Cu при степени обжатия 10 % (а, б), 40 % (в, г) и 80 % (д, е)

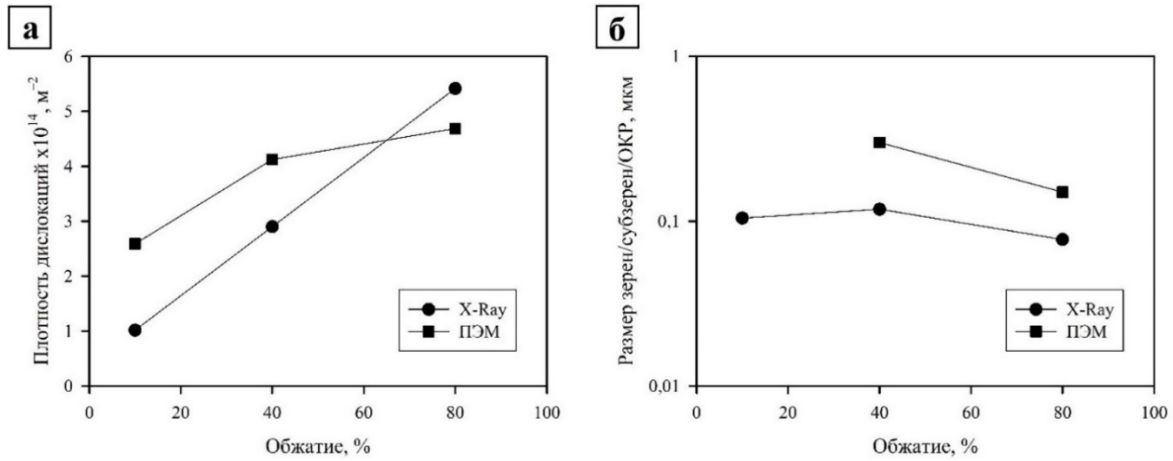


Рисунок 2. Зависимость плотности дислокаций (а) и размера зерен, субзерен, областей когерентного рассеяния (б) от степени обжатия сплава Al-Mg-Si-Cu

Параметры структуры, определенные методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, демонстрируют схожие значения и имеют одинаковый порядок. С ростом степени деформации повышается плотность дислокаций, при обжатии 80 % она достигает $5{,}4 \times 10^{14}$ м$^{-2}$. Размер зерен, субзерен и областей когерентного рассеяния уменьшается с увеличением степени обжатия.

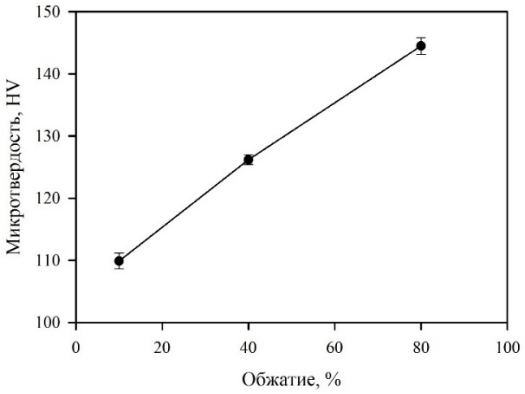


Рисунок 3. Влияние степени обжатия на твердость Al-Mg-Si-Cu сплава

Изменение твердости сплава Al-Mg-Si-Cu в процессе холодной прокатки представлено на рисунке 3. С увеличением степени обжатия происходит упрочнение материала, твердость возрастает приблизительно со 110 до 145 HV при обжатии 10 и 80 %, соответственно.

Кривые деформации сплава Al-Mg-Si-Cu после закалки и холодной прокатки приведены на рисунке 4.

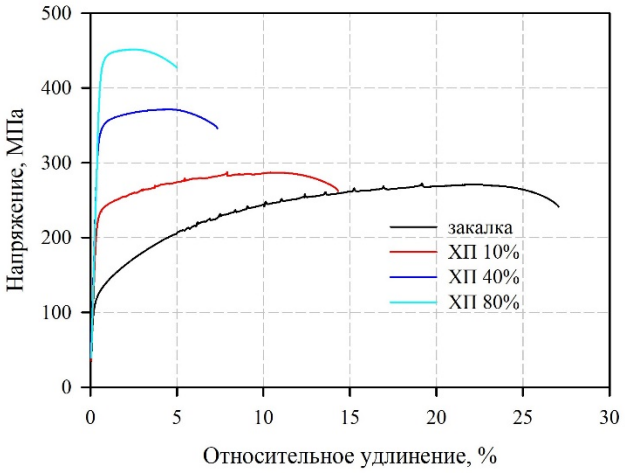


Рисунок 4. Кривые «Напряжение – относительное удлинение» алюминиевого сплава Al-Mg-Si-Cu после закалки и холодной прокатки

После закалки сплав демонстрирует высокие значения пластичности при относительно низких прочностных свойствах. С увеличением степени деформации холодной прокатки относительное удлинение сплава уменьшается, а пределы текучести и прочности возрастают. Прокатка с обжатием 80 % приводит к изменению предела текучести, предела прочности и относительного удлинения со 120 до 430 МПа, с 270 до 410 МПа и с 27,4 до 4,6 %, соответственно, по сравнению с закаленным состоянием. После закалки и прокатки до небольших степеней обжатия на кривых растяжения наблюдаются скачки деформирующего напряжения, что может быть связано с эффектом Портевена–Ле Шателье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код научной темы FZWG-2023-0005 «Природа влияния холодной пластической деформации на фазовые превращения и свойства алюминиевых сплавов». Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ».

Список литературы

1. Kumar N. Severe plastic deformation of Al–Mg–Si alloys processed through rolling techniques: A review // Metallography, Microstructure, and Analysis. – 2022. – Т. 11. – №. 3. – С. 353–404.
2. Vissers R. et al. The crystal structure of the β′ phase in Al–Mg–Si alloys // Acta Materialia. – 2007. – Т. 55. – №. 11. – С. 3815–3823.
3. Chen Y. et al. Influences of Cu Content on the Microstructure and Strengthening Mechanisms of Al-Mg-Si-x Cu Alloys //Metals. – 2019. – Т. 9. – №. 5. – С. 524.
4. Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. Phase relations and precipitation in Al–Mg–Si alloys with Cu additions // Progress in Materials Science. – 2004. – Т. 49. – №. 3-4. – С. 389–410.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДЕГРАДАЦИЮ СТЕКЛО- БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ УФ-КАМЕРЫ

Е.Д. ВАСИЛЬЕВА[2], *И.Г. ЛУКАЧЕВСКАЯ*[1,2], *А.К. КЫЧКИН*[2], *А.А. КЫЧКИН*[1,2], *А.Н. ИВАНОВ*[2], *С.И. СИВЦЕВ*, *А.Е. МАРКОВ*[1,2]
[1]ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН
[2]Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН
E-mail: vasilyeva_edm@mail.ru

Одним из ключевых факторов, ограничивающих срок службы ПКМ — это воздействие ультрафиолетового (УФ) излучения. УФ-излучение инициирует фотохимические реакции, которые приводят к постепенному и необратимому разрушению полимерной матрицы, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на общих механических свойствах композитов [1]. Несмотря на значительное количество исследований, посвященных изучению влияния УФ-излучения на ПКМ, многие из них не учитывают неравномерное старение материала под влиянием как УФ-излучения, так и механических нагрузок, характерных для реальных эксплуатационных условий.

Целью данного исследования является экспериментальное изучение влияния УФ-излучения на стекло- и базальтопластики на основе эпоксидиановой смолы CYD128 с отвердителем изо-МТГФА и ускорителем УП606/2. Для этого образцы размером 20×20×5 мм, помещали в камеру УФ-облучения, рисунок 1, собранную при поддержке гранта РНФ №23-79-0105. Для эксперимента выбрали две партии образцов ПКМ, изготовленных на основе эпоксиангидридной смолы: одна партия со 100%-ным содержанием стеклоткани (СП), вторая – с базальтовой тканью (БП). Первая партия после предварительной сушки сразу помещалась в камеру УФ-облучения на 1000 ч. Вторая партия, после сорбции влаги при температуре 60 °С в течение 48 ч.

Для оценки открытой пористости образцов до и после УФ-облучения применялся метод гидростатического взвешивания, описанный в ПНСТ 532-2021 [2]. В качестве пропитывающей жидкости использовался керосин. Взвешивание проводили на электронных аналитических весах, а открытая пористость рассчитывалась по следующей формуле:

$$П_о = \frac{m_{н.в} - m_0}{m_{н.в} - m_{н.ж.}} \cdot 100\%,$$

где $m_{н.в.}$ – масса насыщенного жидкостью для испытаний образца на воздухе, г; m_0 – масса сухого образца, г; $m_{н.ж.}$ – масса насыщенного жидкостью для испытаний образца в емкости, г.

В таблице 1 показано изменение массы исследуемых образцов. Ниже приведены микрофотографии поверхности образцов после 0 ч, 500 ч, 1000 ч УФ-облучения, рисунок 2.

Таблица 1 – Значения открытой пористости поверхности стекло и базальтопластика после экспонирования на станции натурных испытаний ИФТПС СО РАН им. В.П. Ларионова г. Якутск в течение 1 года и в течение 1000 ч в камере УФ-облучения

Марка	Открытая пористость $П_о$, %				К		
	Исходные	После 1 года экспонирования	1 партия (сух)	2 партия (влаж)	После 1 года экспонирования	1 партия (сух)	2 партия (влаж)
СП	0,17	0,44	1,2214	1,803	2,59	7,18	10,61
БП	0,28	0,57	1,4743	1,6698	2,04	5,27	5,96

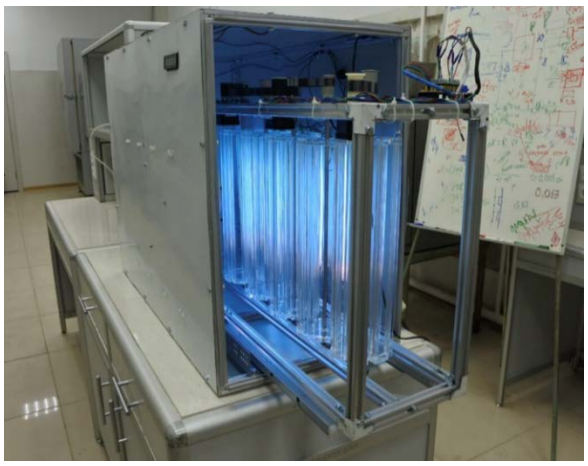


Рисунок 1. Изображение внешнего вида камеры УФ-облучения, разработанной в ИФТПС СО РАН им. В.П. Ларионова

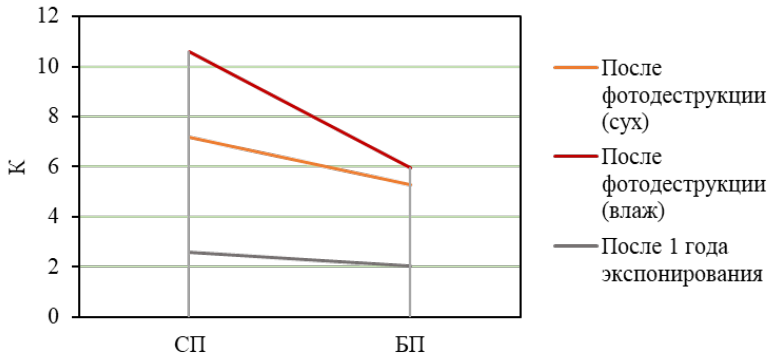


Рисунок 2. Диаграмма изменения коэффициента сохранения показателя открытой пористости в зависимости от содержания влаги в образцах

Для анализа изменения измеренных показателей введем коэффициент сохраняемости (К), определяемый как отношение текущего значения к его исходному значению приведенных к 1. На гистограмме, рисунок 2, показано изменение коэффициента сохранения от % содержания стекло и базальтовой ткани. На рисунке 3 приведено сравнение с климатическими испытаниями, полученными ранее группой «Новые материалы и технологии» Института физико-технических проблем Севера им. В.Р. Ларионова [3, 4].

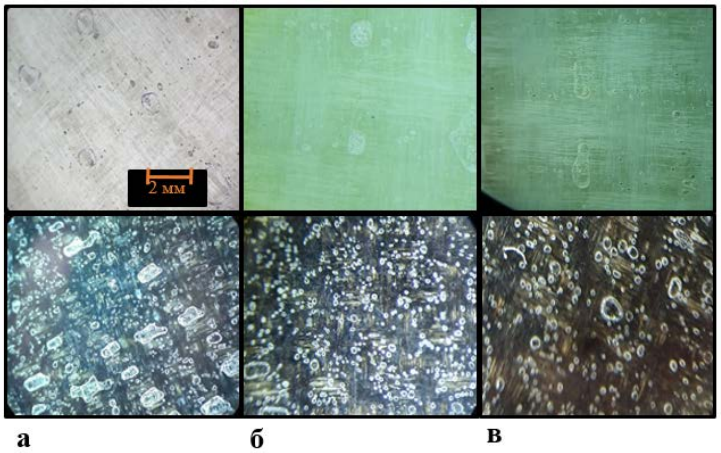


Рисунок 3. Микрофотографии поверхности образцов после УФ-облучения в течение: а) 0 ч, б) 500, в) 1000 ч

По приведенным данным видно, что стеклопластик сильнее всего подвержен фотодеструкции. Влияние капиллярной влаги ускоряет фотодеструкцию материала – влажные образцы деструктировали сильнее, чем высушенные. Открытая пористость влажного СП превышает значение исходного в 62,42 %, он деструктировал сильнее всех, коэффициент сохраняемости (К) равен 10,61.

По данным ЯМР-спектрометрии C^{13} (Bruker Avance III 400 MHz) поверхности образцов стекло и базальтопластика после 1000 ч УФ-показали выявлено несколько общих изменений. В обоих материалах наблюдались изменения в области ароматических углеродов (110–150 ppm), что указывает на деградацию или структурные изменения в ароматических соединениях. Изменения в области алкильных углеродов (50–80 ppm) может свидетельствовать о разрывах цепей или образовании новых химических связей. Ширина пиков и уровень шума также увеличились, что свидетельствует о снижении упорядоченности структуры и деградации материала.

В базальтопластике пики при 160,55 ppm и 146,77 ppm указывают на более специфические изменения в ароматических соединениях, что может быть связано с особенностями химической структуры этого материала. Пики при 130,77 ppm и 117,33 ppm в базальтопластике связаны с наличием алкеновых или ариловых групп, что может указывать на более значительные структурные изменения в области связывания смолы.

В стеклопластике изменения в области 50–80 ppm (алкильные углероды) более выражены, что может свидетельствовать о более интенсивных разрывах цепей или образовании новых химических связей. Таким образом, хотя общие тенденции деградации схожи, специфические химические изменения и их интенсивность различаются для стеклопластика и базальтопластика.

Таким образом, хотя общие тенденции деградации схожи, специфические химические изменения и их интенсивность различаются для стеклопластика и базальтопластика. Эти данные подчеркивают необходимость учета как общей деградации, так и специфических изменений в химической структуре при разработке и эксплуатации полимерных композиционных материалов в условиях воздействия ультрафиолетового излучения и влаги.

Эти результаты акцентируют важность учитывания как общей деградации, так и специфических изменений в химической структуре при проектировании и использовании полимерных композиционных материалов, особенно в условиях воздействия УФ-излучения и влаги. Это позволит повысить долговечность и функциональные характеристики материалов, что крайне важно для их применения в различных отраслях, включая строительство и автомобилестроение.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01050, https://rscf.ru/project/23-79-01050/

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Влияние внутренних напряжений на старение полимерных композиционных материалов. Обзор // Механика композитных материалов. – 2021. – Т. 57 – № 5. – С. 805–822.
2. ПНСТ 532-2021 Системы космические. Композиты углерод-углеродные и керамоматричные. Определение кажущейся плотности и открытой пористости.
3. Кычкин А.К., Стручков Н.Ф., Винокуров Г.Г. Формирование пористости базальтопластиковых композиционных материалов при климатических испытаниях в условиях Севера // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 145 – 154.
4. Лукачевская И.Г., Гаврильева А.А., Кычкин А.К. [и др.] Оценка начальной стадии климатического старения базальто- и стеклопластиков в условиях экстремально холодного климата // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2021. – Т. 26 – № 2. – С. 159–169.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГОВ НА ПАРАМЕТРЫ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ И УРОВЕНЬ МИКРОТВЕРДОСТИ СПЛАВА V–Ta–Cr–Zr, ПОДВЕРГНУТОГО ДЕФОРМАЦИОННОМУ ЭТАПУ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Б.В. ГОМОЛЯ[1], *И.В. СМИРНОВ*[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: borgomolya@mail.ru

Как известно [1, 2], ванадиевые сплавы рассматриваются в качестве перспективных конструкционных материалов для работы в экстремальных условиях (агрессивные среды, радиация, высокие температуры и давления и т.д.). В связи с этим, они должны обладать высокотемпературной прочностью при сохранении необходимого уровня низкотемпературной пластичности. Одной из актуальных материаловедческих задач является разработка режимов их термомеханической обработки (ТМО), позволяющих повысить термическую стабильность микроструктуры, обеспечивающей высокие механические свойства. Необходимым этапом оптимизации ТМО является изучение влияния температуры их стабилизирующих отжигов на микроструктуру и механические свойства [3, 4].

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры отжигов на параметры микроструктуры и микротвердости ванадиевого сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа ТМО.

В работе использовался сплав на основе ванадия V-6,3 Ta-4,1 Cr-1,4 Zr-0,032 C-0,061 O- 0,015 N (вес. %) полученный АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Исходные образцы этого сплава представляли собой листы толщиной 1 мм после ТМО по «стандартному» режиму [2] с заключительной деформационной обработки прокаткой при комнатной температуре. Для изучения термической стабильности образцы подвергались вакуумным ($(2 - 5)\cdot10^{-5}$ Торр.) часовым отжигам при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600 и 1700 °С.

Картины дифракции обратнорассеянных электронов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Apreo 2 S (20 кВ), оснащенного системой регистрации обратно рассеянных электронов EDAX Velocity Super.

Микротвердость определялась методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0.5 Н и выдержке 15 секунд. Погрешность измерения составляла не более 5 %.

Изучение микроструктуры и измерение микротвердости проведено в сечение, параллельном направлению прокатки (НП) и перпендикулярном плоскости прокатки. В соответствующем сечении подготовка металлографических шлифов осуществлялась путем последовательного механического шлифования с уменьшением абразива и электролитической полировкой на завершающей стадии.

Зеренная структура сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа стандартного режима ТМО представлена вытянутыми в направлении прокатки (НП) зернами шириной от 5 до 30 мкм и длиной от 10 до 200 мкм, рисунок 1 а. На картах ориентации внутри зерен присутствует градиентная окраска, что свидетельствует о наличии малоугловых разориентаций.

Установлено, что зеренная структура после отжига при 700 °С подобна состоянию как до термообработки, так и после отжига при 800 °С, рисунок 1 б. Таким образом, отжиги при температурах до 800 °С включительно не оказывают влияния на зеренную структуру изучаемого сплава.

После отжига при 900 °С, рисунок 1 в, на фоне исходной микрополосовой зеренной структуры появляются зерна, имеющие форму близкую к равноосной, их размеры находятся в интервале 3–20 мкм. На картах разоориентации такие зерна, как правило, имеют безградиентную окраску, рисунок 1 в, что свидетельствует об отсутствии в них малоугловых

разориентаций. Следовательно, при 900 °С активируются процессы первичной рекристаллизации.

Отжиг при 1000 °С, рисунок 1 г, сопровождается интенсификацией процессов первичной рекристаллизации. Это приводит к исчезновению исходных вытянутых зерен с градиентной окраской, и весь объем материала занимают рекристаллизованные почти равноосные зерна размерами от 10 до 30 мкм. Обнаружено увеличение зерен, ранее сформировавшихся при 900 °С, за счет активизации собирательной рекристаллизации. Для такой зеренной структуры удаётся определить средний размер зерен, который достигает 11 мкм.

После повышения температуры отжигов до 1100 °С, 1200 °С и 1300 °С за счет процессов собирательной рекристаллизации происходит увеличение средних размеров зерен до 14, 16 и 21 мкм, соответственно.

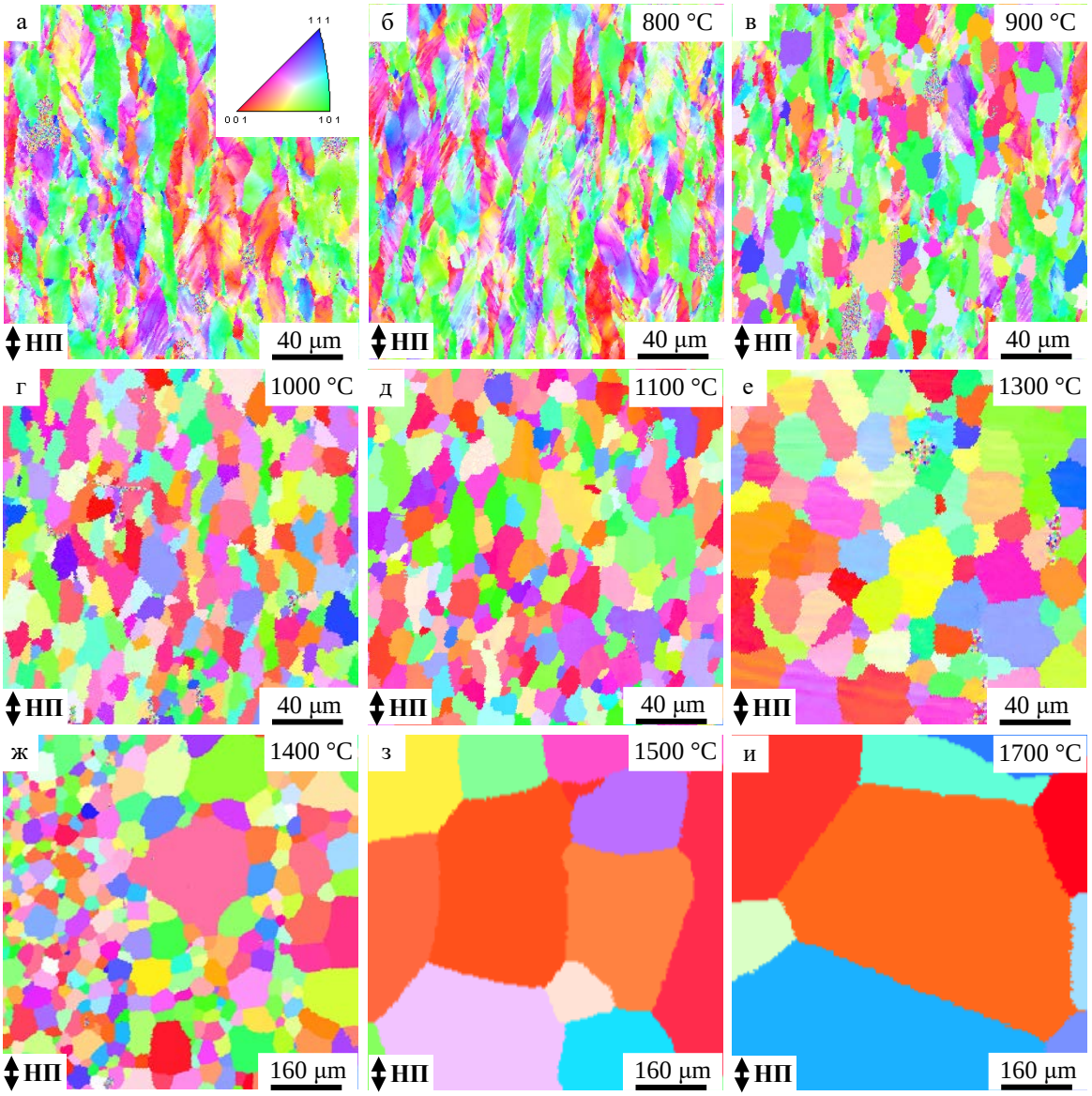


Рисунок 1. Зеренная структура сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа ТМО (а) и последующих отжигов при б) 800°С; в) 900°С; г) 1000°С; д) 1100°С; е) 1300°С; ж) 1400°С; з) 1500°С; е) 1700°С

После отжига при 1400 °С, рисунок 1 д, на фоне относительно мелких зерен (10–20 мкм) появляются крупные зерна размерами 150–180 мкм. При данной температуре отжига

происходит активизация вторичной рекристаллизации, которая и приводит к существенному росту отдельных зерен. Было установлено, что объемная доля мелких и крупных зерен практически одинакова. Статистический анализ показал, что средний размер зерна с учетом мелкой и крупной фракций достигает 40 мкм, в то время как отдельно средний размер мелких зерен составляет 35 мкм, а крупных зерен – 80 мкм.

В интервале температур 1500—1700 °С процесс вторичной рекристаллизации охватывает весь объём материала по мере повышения температуры, рисунок 1 з, и. После отжига при 1500, 1600 и 1700 °С размер зерна находится в диапазоне 150–750 мкм, 150–1000 мкм, 150–1200 мкм, а средний размер зерна достигает 300, 400 и 500 мкм.

Результаты измерения сплава V–Cr–Ta–Zr после деформационного этапа ТМО и последующих отжигов при температурах от 700 до 1700 °С, таблица 1. Как видно, непосредственно после деформационной обработки микротвердость достигает 2,3 ГПа. После отжигов при температурах 700 и 800 °С значения микротвердости почти не отличаются от состояния после деформации, а наблюдаемые разбросы её значений обусловлены погрешностью измерений.

Таблица 1 – Значения микротвердости (HV) сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа ТМО и последующих отжигов ($T_{отж}$)

$T_{отж}$, °С	–	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
HV, ГПа	2,3	2,2	2,2	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9
Δ(HV), ГПа	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Активизация процессов первичной рекристаллизации при 900 °С приводит к снижению субструктурного упрочнения, в результате чего значения микротвердости (HV) уменьшаются на 10 % (HV = 2,1 ГПа). В то же время интенсивное протекание первичной рекристаллизации во всем объеме материала (при 1000 °С), реализация процессов собирательной рекристаллизации (при 1100–1300 °С) и активизация вторичной рекристаллизации (при 1400 °С) не оказывают влияние на микротвердость изучаемого сплава, таблица 1. По нашему мнению, это связано с процессами растворения и перераспределения частиц вторых фаз на основе карбида циркония, которые обеспечивают реализацию дисперсного упрочнения [2]. Дальнейшее повышение температуры отжига (при 1500–1700 °С) сопровождается плавным снижением микротвердости.

Автор выражает благодарность: д.ф-м.н., профессору Чернову В.М. и Потапенко М.М. (ОАО «ВНИИНМ им. Бочвара», Москва) за предоставленный сплав; д.ф-м.н., доценту Дитенбергу И.А. за обсуждение полученных результатов. Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ».

Список литературы

1. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J. et al. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // J. Nucl. Mater. – 2011. – Vol. 417 – P. 289–294.
2. Гриняев К.В., Дитенберг И.А, Тюменцев А.Н. и т.д. Влияние условий термомеханической обработки на особенности структурно-фазовых трансформаций и уровень механических свойств ванадиевых сплавов разных систем // Известия ВУЗов. Физика. – 2019. – Т. 62, № 8. – С. 159–165.
3. Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Суховаров В. Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. – Наука, 1989. – 211 с.
4. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ РЯДА ПРИМЕСЕЙ В α-Ti

Н.Д. ГОРЕВ[1,2,3], *А.В. БАКУЛИН*[2], *С.Е. КУЛЬКОВА*[2,3]
[1]Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[3]Томский государственный университет
E-mail: nkgorev@ispms.ru

Титан и титановые сплавы являются одними из самых популярных и широко используемых материалов в различных областях промышленности. Титан успешно используют как в авиакосмической области, чаще в компонентах компрессоров авиационных двигателей, так и в медицине, в качестве основного материала костных и сосудистых имплантатов. Технологические приложения для титана и его сплавов обеспечиваются уникальным набором их механических и физико-химических свойств. Успешное применение титана в медицине обусловлено его высокой инертностью к живым тканям ввиду образования на его поверхности пленок диоксида титана. Также он является достаточно легкодоступным, что в сочетании с его высокой пластичностью и износостойкостью вызывает активный интерес со стороны исследователей. Отметим также, что добавление Ga и In в α-Ti повышает коэффициент теплового расширения, что благоприятно для его применения в стоматологии, а для разработки новых прочных сплавов предполагается использовать добавки Co вместо дорогих Mo и V. Известным является факт, что примеси внедрения диффундируют по междоузельному механизму, а примеси замещения предпочитают вакансионный механизм диффузии. Однако ряд примесей переходных металлов показывает аномально быструю диффузию [1], что более характерно для примесей внедрения. Для установления конкретного механизма диффузии и для нахождения температурного коэффициента диффузии важно знание энергий образования дефектов внедрения и замещения примесных атомов.

В рамках данной работы было проведено исследование особенностей образования дефектов с помощью метода проекционных присоединенных волн с приближением для обменно-корреляционного функционала в форме PBE [2]. Атомная структура α-Ti моделировалась с помощью суперъячейки размера 4×4×3, которая включала 96 атомов. Были рассмотрены следующие возможные позиции внедрения: октаэдрические (O); тетраэдрические (T); гексаэдрические, расположенные между O-позициями (H(O)) и T-позициями (H(T)); краудионы, в которых примесный атом находится между соседними атомами титана в одной базальной плоскости (C_b) и в смежных плоскостях (C). Рассмотренные позиции внедрения, а также сама атомная структура титана представлены на рисунке 1.

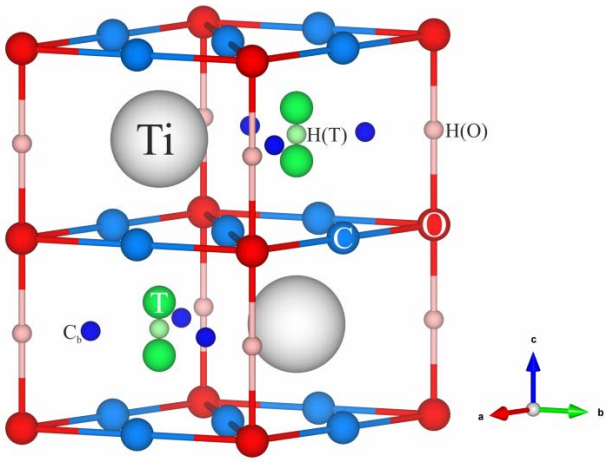


Рисунок 1. Атомная структура α-Ti и позиции внедрения

В качестве примесей были рассмотрены следующие элементы: углерод, как типичный неметалл; переходные 3*d*-металлы, Cr, Mn, Fe, Co и Ni; а также простые *s*,*p*-металлы, Al, Ga и In. Оценка энергий образования дефектов производилась с помощью следующего выражения:

$$E^{\mathrm{f}} = E(\mathrm{Me}+\mathrm{Ti}) - NE(\mathrm{Ti}) - E(\mathrm{Me}), \quad (1)$$

где N − параметр, равный 96 в случае дефекта внедрения и 95 в случае дефекта замещения. На рисунке 2 можно увидеть графическое представление полученных результатов.

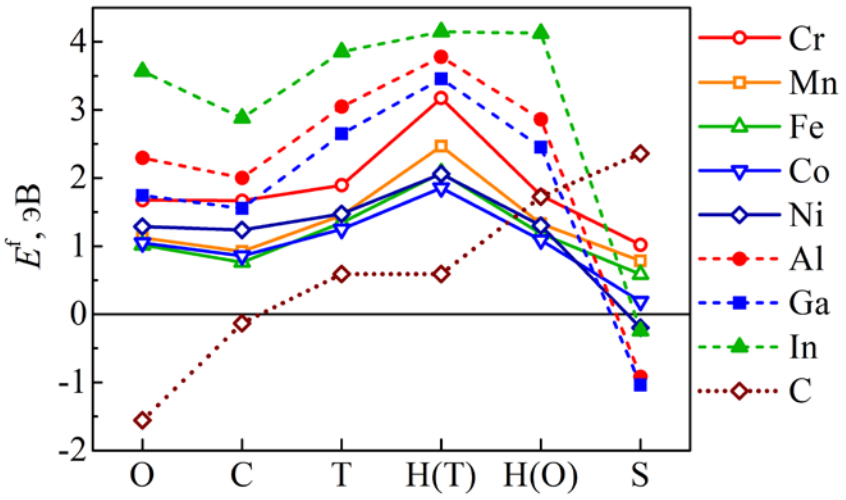


Рисунок 2. Энергии образования дефектов внедрения (I) и замещения (S)

Самой предпочтительной позицией внедрения для примеси углерода найдено октаэдрическое междоузлие, что является типичным результатом для неметаллов [3]. Для переходных и простых металлов наиболее предпочтительной является позиция краудиона, что согласуется с данными, полученными в [4]. Для примеси углерода энергия образования дефекта замещения значительно выше, чем дефекта внедрения, однако для остальных примесей замещение титана является энергетически более выгодным. Для примеси Fe разница в E^{f} между C и O позициями составляет 0,26 эВ, что удовлетворительно согласуется со значением 0,16 эВ [4]. Предпочтительность позиции краудиона можно объяснить с помощью рассмотрения механического и химического вкладов в энергию образования дефектов. Высокие значения энергии образования дефекта внедрения для примесей Al, Ga и In обусловлены механическим вкладом, который существенно больше, чем для примесей переходных металлов. Сравнение этих вкладов для C и O позиций показывает, что для Fe в случае краудиона механический вклад на 0,16 эВ выше, чем для O позиции, а величина химического вклада в первом случае выше по модулю на 0,42 эВ (0,49 эВ [4]). Такая же тенденция наблюдается и для всех остальных рассмотренных примесей простых и переходных металлов. Более сильное межатомное взаимодействие Me–Ti в краудионном междоузлии в α-Ti определяет ее предпочтительность по сравнению с октаэдрической позицией. В случае *s*,*p*-элементов получены отрицательные значения энергии образования дефекта замещения. Это коррелирует с тем фактом, что в позиции замещения эти примеси имеют такое локальное окружение, как в интерметаллидах Ti_3Me. Существенное отличие углерода от титана в размере атомов и их электроотрицательностях приводит к значительным структурным искажениям при замещении титана углеродом, что сильно повышает энергию образования дефекта благодаря возрастанию механического вклада.

Также изучено влияние электронной структуры примесей на формирование связей с атомами титана в случае дефекта внедрения и замещения. Было установлено, что появление атомов переходных металлов в матрице α-Ti (независимо на Ti-подрешетке или в междоузлии) вызывает понижение ковалентного вклада в межатомное взаимодействие. На рисунке 3

представлено распределение функции локализации электронов (ELF) в чистом α-Ti и с примесью замещения. Напомним, что значение ELF 0.5 соответствует металлической связи, а значение, равное 1.0, – ковалентной. Из рисунка 3 видно, что при замещении титана кобальтом происходит понижение ковалентного вклада в области трехцентрового взаимодействия. Это указывает на повышение металличности взаимодействия Co–Ti. Аналогичная картина имеет место и в случае других 3*d*-металлов. Замещение титана галлием (рисунок 3в) и другими *s*,*p*-металлами происходит со смещением области локализация электронов в сторону примесного атома, что отражает появление ионного вклада в химическую связь. При этом ковалентный вклад понижается незначительно.

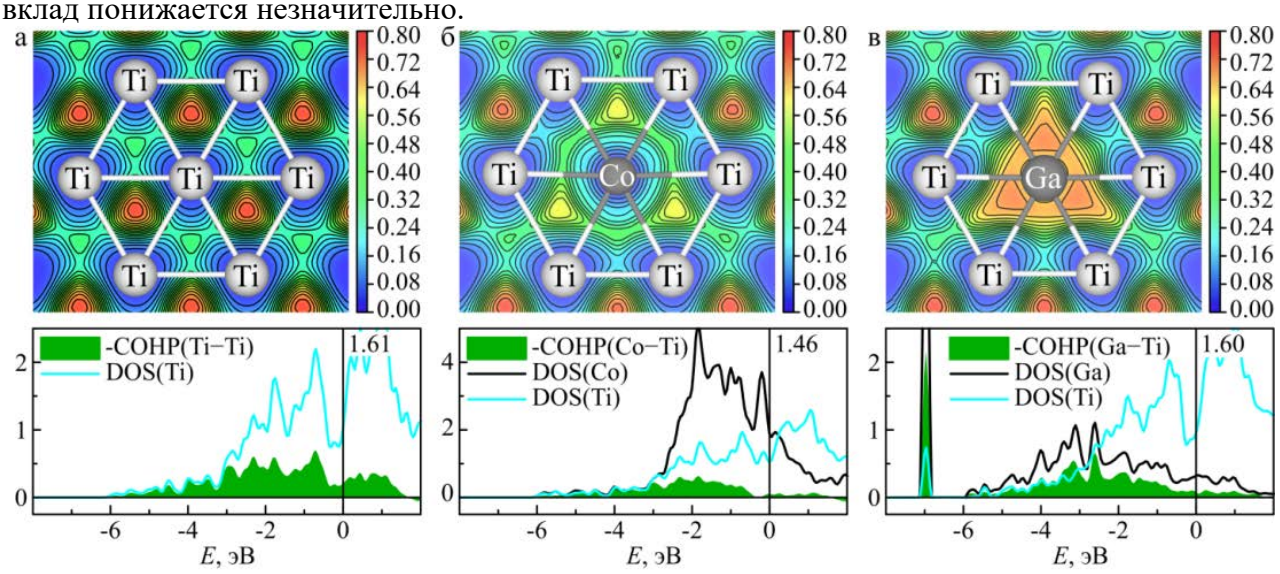


Рисунок 3. Распределение функции локализации электронов в идеальном α-Ti (а), вблизи атомов Co (б) и Ga (в), замещающего титан, показанное в базальной плоскости, а также локальные ПЭС и кривые COHP для этих атомов (снизу)

Таким образом, была установлена энергетика образования дефектов внедрения и замещения ряда элементов в титане. Были найдены структурные и электронные особенности, влияющие на предпочтительность позиций для каждого типа примесей. Проведенные исследования позволили объяснить причину аномально быстрой диффузии ряда примесей замещения (Fe, Co, Ni, Cr, Mn) и рассчитать температурные коэффициенты диффузии в рамках междоузельного и вакансионного механизмов диффузии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00097). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

Список литературы

1. Nakajima H., Koiwa M. Diffusion in titanium // ISIJ Int. – 1991. – Vol. 31. – P. 757–766. – DOI: 10.2355/ isijinternational.31.757.

2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868. – DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.

3. Scotti L., Mottura A. Interstitial diffusion of O, N, and C in α-Ti from first-principles: Analytical model and kinetic Monte Carlo simulations // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 144. – P. 084701 – DOI: 10.1063/1.4942030.

4. On the abnormal fast diffusion of solute atoms in α-Ti: A first-principles investigation / L.J. Zhang, Z.Y. Chen, Q.M. Hu, R. Yang // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 740. – P. 156–166. – DOI:10.1016/j.jallcom.2017.12.359.

МЕЗОСТРУКТУРНАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СПЕЧЕННОГО ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

А.С. ГРИГОРЬЕВ[1], *Е.В. ШИЛЬКО*[1], *А.И. ДМИТРИЕВ*[1], *А.В. ЗАБОЛОТСКИЙ*[2], *К.П. АНДРЕЕВ*[3]
[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]ООО «Группа «Магнезит», Сатка
[3]Wuhan University of Science and Technology, Wuhan
E-mail: grigoriev@ispms.ru

Механические характеристики огнеупорных спеченных керамик в значительной степени определяются микроструктурой, в том числе пористостью, адгезией частиц и наличием плоскостных несплошностей различной протяженности и апертуры. Дизайн структуры и оптимизация характеристик огнеупорных материалов должны базироваться на анализе вкладов различных структурных элементов в эффективные свойства и взаимовлияния этих вкладов. Компьютерное моделирование является эффективным инструментом для проведения таких исследований и позволяет проводить параметрический анализ и определять влияние состава, свойств и поровой структуры на макроскопические механические свойства материала и его разрушение. Настоящая работа посвящена разработке подхода к созданию мезоскопических механических моделей спеченных керамических материалов со сложной иерархической структурой. Исследования проводились на примере огнеупорной керамики на основе шпинели.

Огнеупорные материалы во время эксплуатации подвергаются различным динамическим воздействиям, как штатным, так и нештатным (в том числе ударным воздействиям). В частности, во время восстановительных работ на сталелитейном производстве скорости деформации отдельных изделий из огнеупора могут достигать $\sim 100\ с^{-1}$ и выше при взаимодействии с ломом или гидравлическим молотом. Поэтому целью данной работы было исследование влияния ключевых структурных параметров огнеупора на закономерности их механического поведения в условиях динамических (ударных) нагрузок.

Разработан подход к построению двухмасштабной компьютерной модели огнеупорных керамических материалов, которая базируется на представлении спеченного материала как дисперсно-упрочненного композита. Примеры структуры двумерных модельных образцов огнеупоров приведены на рисунке 1.

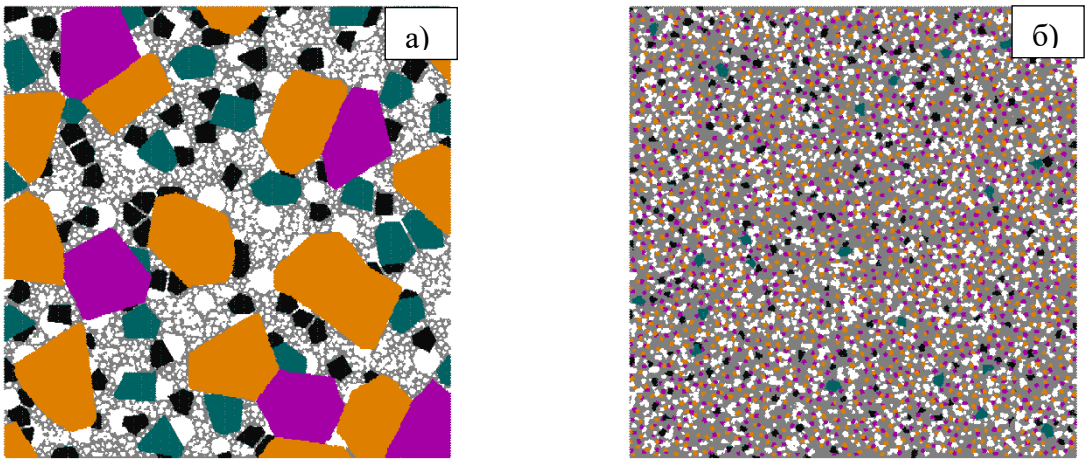


Рисунок 1. Примеры 2D моделей мезомасштабного представительного объема огнеупоров на основе шпинели с различным фракционным составом мезоскопических включений: а) 60–350 мкм; б) 35–45 мкм

Такая двухмасштабная модель огнеупора учитывает основные составляющие его структуры: мелкозернистые области («матрица» - показана серым цветом на рисунке 1,

с которыми связаны пористость и трещиноватость материала (крупные поры показаны белым цветом на рисунке 1), и упрочняющие крупные зерна («включения» – цветные области на рисунке 1).

Размер области гомогенизации локальных свойств и минимальные размеры крупных (мезомасштабных) зерен и пор, явным образом учитываемых в компьютерной модели, определяются на основе анализа экспериментальных данных. Дефекты меньшего масштаба («микродефекты») учитываются эффективно посредством задания стохастического распределения локальных значений прочности и жесткости матрицы в соответствии с заданной функцией распределения свойств. Механическое поведение каркаса пористой матрицы и крупных зерен описывается как упруго-хрупкое. В качестве условия локального разрушения применяется трехпараметрический комбинированный критерий Друкера-Прагера-Ранкина. Для моделирования механического поведения материала при динамическом нагружении применяется обобщенная динамическая форма данного критерия, базирующаяся на использовании конечного времени инкубации разрушения:

$$\begin{aligned} &\sigma_{\text{fract}}^{\text{D-P}}(t) = \beta_{\text{dyn}}\sigma_{\text{mean}}(t) + \sigma_{\text{eq}}(t)\big/\sqrt{3} = \tau_{\text{c}}^{\text{dyn}}(t-t_0); \\ &\sigma_{\text{fract}}^{\text{Rankine}}(t) = \sigma_1(t) = \sigma_{\text{tear}}^{\text{dyn}}(t-t_0) \end{aligned} \qquad (1)$$

где

$$\begin{aligned} &\beta_{dyn} = \sqrt{3}\,\frac{\sigma_{comp}^{dyn}(t-t_0) - \sigma_{tens}^{dyn}(t-t_0)}{\sigma_{comp}^{dyn}(t-t_0) + \sigma_{tens}^{dyn}(t-t_0)} \\ &\tau_c^{dyn}(t-t_0) = \frac{2}{\sqrt{3}}\,\frac{\sigma_{comp}^{dyn}(t-t_0)\cdot\sigma_{tens}^{dyn}(t-t_0)}{\sigma_{comp}^{dyn}(t-t_0) + \sigma_{tens}^{dyn}(t-t_0)} \end{aligned}. \qquad (2)$$

Здесь $\sigma_{comp}^{dyn}(t-t_0)$, $\sigma_{tens}^{dyn}(t-t_0)$ и $\sigma_{tear}^{dyn}(t-t_0)$ – динамические значения прочности при одноосном сжатии и растяжении и прочности на отрыв соответственно, переменная t – время, t_0 – момент времени начала инкубации разрушения, когда параметр $\sigma_{fract}^{D-P}(t)$ или $\sigma_{fract}^{Rankine}(t)$ достигает величины квазистатической прочности $\tau_c = \tau_c^{st}$ или $\sigma_{tear} = \sigma_{tear}^{st}$ соответственно; $T_{fract} = t - t_0$ – параметр времени локального разрушения. Зависимости $\sigma_{comp}^{dyn}(T_{fract})$, $\sigma_{tens}^{dyn}(T_{fract})$ и $\sigma_{tear}^{dyn}(T_{fract})$ являются входными функциями динамической модели и определяются на основе экспериментальных данных.

С использованием развитой модели спеченного огнеупора были определены зависимости величины динамической прочности и энергии разрушения керамического огнеупорного материала на основе шпинели от скорости деформации, рисунок 2.

Хорошо видно, что характерные особенности диаграмм высокоскоростного сжатия хорошо соответствуют общим представлениям о поведении хрупких материалов при динамических нагрузках. Так, можно отметить, что, помимо увеличения эффективного значения прочности образцов, рисунок 2б, наклон спадающей ветви диаграммы, рисунок 2а, с ростом скорости деформации становится существенно более пологим при высокоскоростном нагружении.

Получены оценки вкладов различных структурных элементов в разрушении образца. Результаты моделирования показали, что основным механизмом разрушения является «отрыв». Доля микротрещин, образовавшихся по сдвиговому механизму разрушения, не превышает 0.5 % общей доли повреждений в образце. Таким образом, незначительная доля сдвиговых микротрещин, наблюдаемая при квазистатическом нагружении, становится еще меньше при динамических нагрузках.

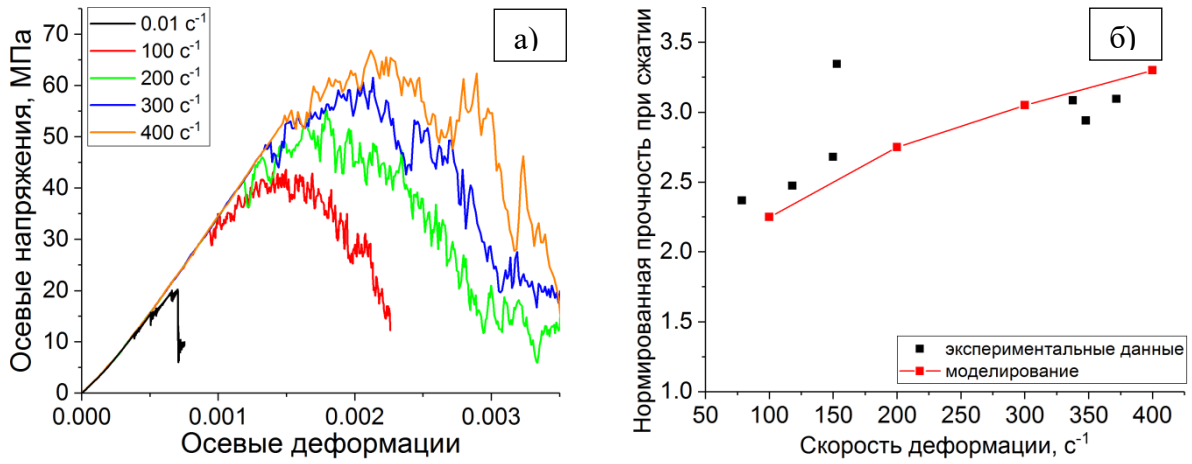


Рисунок 2. Диаграммы динамического сжатия (а) и сводный график изменения нормированной прочности от скорости деформации модельных образцов огнеупора (б)

Анализ структуры разрушенных образцов огнеупора показал, что подавляющая часть микроповреждений накапливается в пористой матрице. На рисунке 3 приведены примеры картин разрушения модельных образцов огнеупора при различных скоростях деформации. Красным цветом на рисунках показаны разорванные межэлементные связи. В целом, можно отметить схожий паттерн распределения повреждений. При увеличении скорости нагружения наблюдается более хаотичное распределение повреждений по объему образца, что свидетельствует о формировании множества мелких фрагментов.

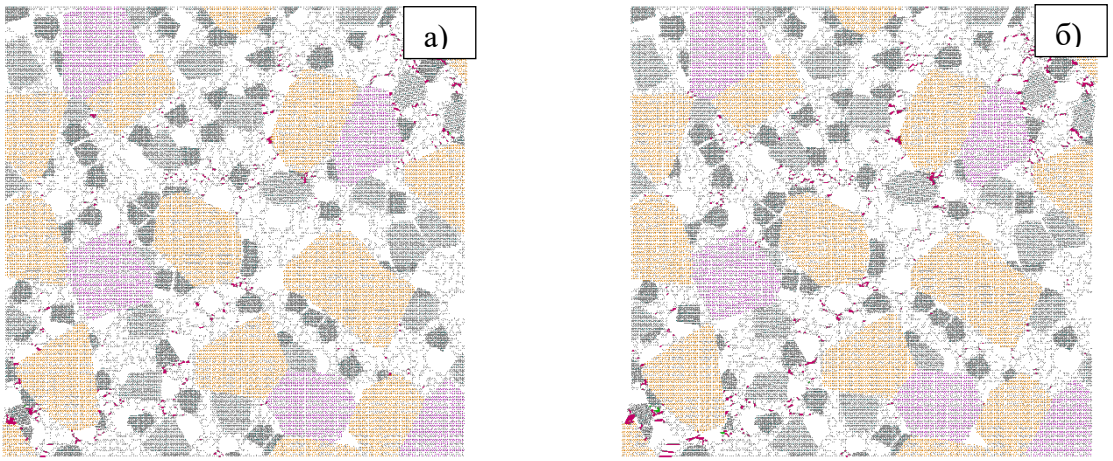


Рисунок 3. Примеры картины повреждений в модельном огнеупоре S4 при динамическом сжатии со скоростями деформации: 100 $с^{-1}$ (а) и 400 $с^{-1}$ (б)

Такое поведение образца при разрушении является типичным для хрупких гетерогенных материалов при высокоскоростном разрушении. В целом можно отметить, что вклад мелкозернистой матрицы в динамическое разрушение огнеупора возрастает с ростом скорости деформации.

Результаты моделирования дают понимание особенностей разрушения керамических материалов со сложной дефектной структурой, определяемой, как пористостью, так и протяженными плоскостными несплошностями.

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

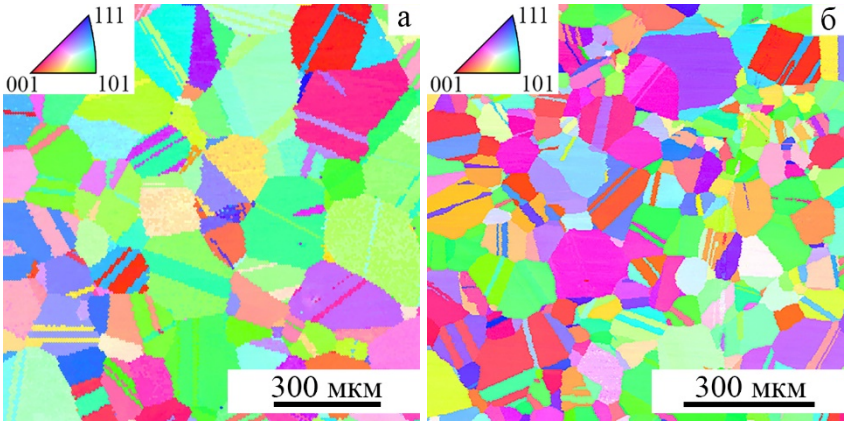
МИКРОСТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКВИАТОМНЫХ И НЕЭКВИАТОМНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ FeMnCoCrNi

Д.Ю. ГУРТОВА[1,2], А.В. ЛУЧИН[1], Е.Г. АСТАФУРОВА[1]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: dasha_gurtova@mail.ru

Высокоэнтропийные сплавы и, в частности эквиатомный сплав Кантора FeMnCoCrNi, привлекают значительное внимание ученых в последние два десятилетия, поскольку обладают уникальными механическими и физическими характеристиками, в числе которых высокая устойчивость к коррозии и радиационным повреждениям, износостойкость, вязкий характер разрушения вплоть до криогенных температур эксплуатации и сочетание высоких прочности и пластичности [1–3]. Однако, несмотря на множество вышеперечисленных преимуществ, позволяющих находить данному сплаву применение даже в экстремальных условиях эксплуатации, его использование в качестве конструкционного материала ограничено вследствие низких показателей его предела текучести в условиях комнатных температур [4, 5]. Одним из способов устранения данного недостатка, согласно последним работам исследователей [6–8], является изменение исходного состава сплава, например, уменьшение в нем числа компонентов, или отклонение от эквиатомной композиции, что снижает энергию дефекта упаковки сплава и приводит к активации TWIP (Twinning-Induced Plasticity – пластичность, наведенная двойникованием) и TRIP (Transformation-Induced Plasticity – пластичность, наведенная превращением) эффектов, повышая тем самым его прочностные свойства без существенной потери пластичности. Кроме того, уменьшение содержания в сплаве Кантора или полное исключение из его состава дорогостоящих компонентов, таких как Co и Ni, очевидно, способствуют снижению стоимости материала.

В настоящей работе с использованием методов рентгеноструктурного анализа, механических испытаний на одноосное растяжение в широком интервале температур (77–473 K), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии проведено сравнение микроструктуры, фазового состава и механических характеристик метастабильного сплава $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ и стабильного сплава $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$. Слитки обоих исследуемых сплавов выплавлялись в вакуумной дуговой печи в атмосфере аргона. Для формирования однофазного твердого раствора образцы обоих рассматриваемых многокомпонентных сплавов были подвергнуты термомеханической обработке, заключающейся в отжиге при температуре 1200 °C в течение 2 ч, холодной прокатке до 80 % обжатия и повторном отжиге при 1200 °C в течение 2 ч.

Согласно результатам, полученным методом рентгеноструктурного анализа, после термомеханической обработки вне зависимости от состава сплава на рентгенограммах присутствуют дифракционные пики с межплоскостными расстояниями, соответствующими только аустенитной γ-фазе. Переход к неэквиатомному составу при этом приводит к смещению дифракционных пиков в сторону меньших углов и, как следствие, увеличению параметра кристаллической решетки *a*: для исходного сплава $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$ он составляет 3,5984 ± 0,0012 Å, для сплава $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ – 3,6174 ± 0,0017 Å. Анализ изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии в режиме дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), также показал формирование в обоих сплавах аустенитной микроструктуры с большим размером зерна, рисунок 1. Средний размер зерна *d* для исходного эквиатомного сплава $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$ больше, чем для неэквиатомного $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$: 215 ± 77 мкм и 151 ± 66 мкм, соответственно.



а – $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$, б – $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$

Рисунок 1. ДОРЭ-изображения зеренной структуры образцов исследуемых сплавов

Исходя из результатов, полученных в результате механических испытаний на одноосное растяжение, таблица 1, для образцов обоих сплавов наблюдается сильная температурная зависимость их механических свойств: прочностные свойства возрастают с уменьшением температуры испытаний, достигая своего максимума при 77 K. Смена композиции исходного сплава на неэквиатомную ($Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$) при этом способствует повышению как предела текучести, так и предела прочности сплава Кантора $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$, но приводит к незначительному падению его пластичности, значения которой тем не менее остаются на высоком уровне.

Таблица 1 – Механические свойства, полученные для образцов сплавов $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$ и $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ в широком диапазоне температур испытаний (77–473 K)

	$Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$		
	$\sigma_{0,2}$, МПа (± 5 МПа)	σ_B, МПа (± 10 МПа)	δ, % (± 2 %)
77 K	385	947	97
183 K	249	657	78
223 K	212	584	77
273 K	197	562	67
293 K	179	521	63
473 K	127	423	53
	$Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$		
77 K	464	1037	60
183 K	291	724	76
223 K	268	643	86
273 K	205	535	89
293 K	181	501	80
473 K	142	410	56

Упомянутые выше особенности механических свойств обусловлены сменой механизмов деформации в исходном сплаве при изменении его состава: в условиях комнатной температуры в сплаве Кантора $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$ наблюдается формирование однородной дислокационной структуры с редкими ламелями двойников на последних стадиях деформации – механизм пластической деформации представлен преимущественно скольжением дислокаций. Тогда как при достижении температуры жидкого азота с ростом степени деформации в вышеназванном сплаве двойникование идет более интенсивно, приводя к повышению коэффициента деформационного упрочнения и достижению значительной степени деформации при криогенной температуре. В случае сплава с неэквиатомным соотношением элементов $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ понижение температуры механических испытаний

до 77 K способствует, помимо усиления дислокационного скольжения и двойникования, активации дополнительного механизма пластической деформации, в качестве которого выступает деформационное мартенситное превращение, обусловленное как изначально низкой энергией дефекта упаковки этого сплава относительно эквиатомного, так и дальнейшим ее понижением за счет уменьшения температуры. При этом содержание ε-фазы в образцах метастабильного сплава увеличивается нелинейно с ростом степени деформации.

Исследование поверхностей разрушения образцов обоих исследуемых сплавов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что во всем интервале температур, включая температуру жидкого азота, характер их разрушения – вязкий транскристаллитный с ямками излома, то есть сплавы сохраняют высокую пластичность и вязкость разрушения даже в экстремальных условиях эксплуатации.

Таким образом, установлено, что отклонение от эквиатомной стехиометрии сплава Кантора $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}$ и уменьшение количества исходных элементов (переход к метастабильному сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$) способствует росту его прочностных свойств без потери вязкости разрушения. Изменение состава влечет за собой смену механизмов деформации: при комнатной и пониженных температурах в обоих сплавах превалирует дислокационное скольжение и двойникование, а в условиях криогенной деформации в сплаве $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ дополнительно реализуется γ→ε мартенситное превращение. Усиление двойникования и мартенситное превращение при пониженных температурах при этом обеспечивают высокое деформационное упрочнение сплавов. Кроме того, пластичность обоих сплавов остается на высоком уровне, а характер разрушения всех исследуемых образцов сохраняется транскристаллитным вязким с выраженной шейкой на последней стадии пластического течения вне зависимости от прохождения мартенситного превращения и во всем широком диапазоне температур механических испытаний (77 – 473 K).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261, https://rscf.ru/project/20-19-00261/. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Список литературы

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P. [et al.] Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V. 375–377. – P. 213–218.

2. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // Progress in Materials Science. – 2021. – V. 120. – Art. № 100754.

3. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. [et al.] Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. – 2004. – V. 6. – № 5. – P. 299–303.

4. Gludovatz B., Ritchie R.O. Fracture properties of high-entropy alloys // MRS Bulletin. – 2022. – V. 47. – P. 176–185.

5. Astafurova E.G., Reunova K.A., Panchenko M.Yu. [et al.] Temperature dependence of tensile behavior, deformation mechanisms and fracture in nitrogen-alloyed FeMnCrNiCo(N) Cantor alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 925. – Art. № 166616.

6. 5. Li Z., Pradeep K.G., Deng Y. [ey al.] Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off // Nature. – 2016. – V. 534. – P. 227–230.

7. Wei D., Li X., Jiang J. [et al.] Novel Co-rich high performance twinning-induced plasticity (TWIP) and transformation-induced plasticity (TRIP) high-entropy alloys // Scripta Materialia. – 2019. – V. 165. – P. 39–43.

8. Wagner C., Laplanche G. Effects of stacking fault energy and temperature on grain boundary strengthening, intrinsic lattice strength and deformation mechanisms in CrMnFeCoNi high-entropy alloys with different Cr/Ni ratios // Acta Materialia. – 2023. – V. 244. – Art. № 118541.

АКУСТИЧЕСКИЙ НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ СЛОИСТО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТРИЧНЫХ АНТЕННЫХ РЕШЕТОК С НЕЭКВИДИСТАНТНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ

Д.О. ДОЛМАТОВ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: dolmatovdo@tpu.ru

Технология цифровой фокусировки антенной (зарубежный аналог – Total Focusing Method) требует использования антенных решеток в качестве преобразователей и обеспечивает получение результатов акустического контроля в форме изображений высокого разрешения [1]. Применение матричных антенных решеток позволяет получать трехмерные результаты в одной измерительной позиции, но использование таких преобразователей в акустическом контроле с применением технологии Цифровой фокусировки антенной связано с необходимостью обработки значительного объема сигналов. В этой связи интерес представляет использование неэквидистантных матричных антенных решеток, в которых элементы преобразователя расположены с непостоянным шагом. Подобные преобразователи способны обеспечить высокое качество восстанавливаемых изображений внутренних структур контролируемых изделий при меньшем количестве элементов по сравнению с эквидитстантными датчиками. Частным случаем неэквидистантных преобразователей являются разраженные антенные решетки, которые реализуются за счет ограничения количества активных элементов, участвующих в зондировании и приеме акустических сигналов.

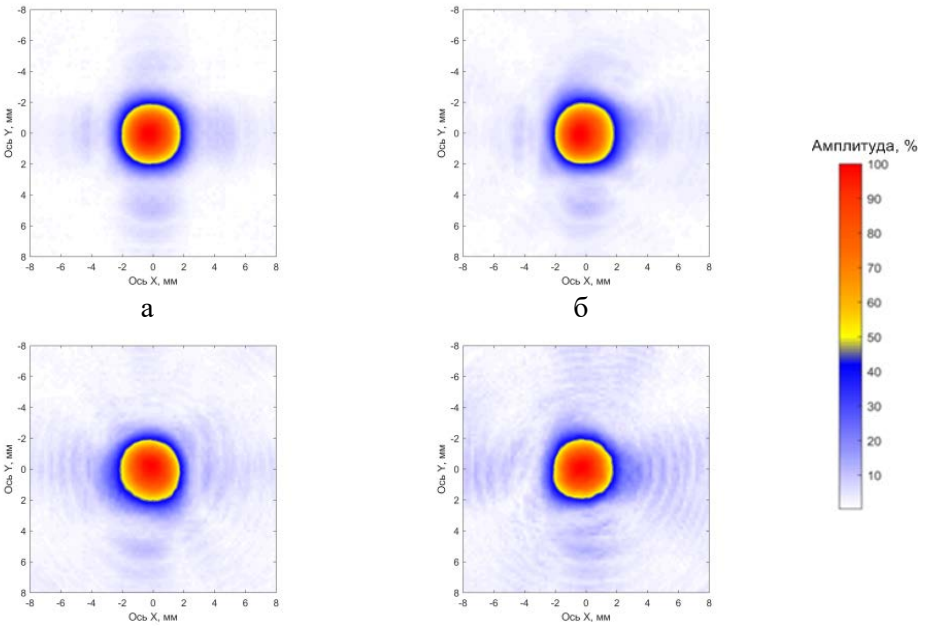
Слоисто-неоднородные материалы, состоят из слоев с разными акустическими свойствами и представляют интерес в атомной, авиационной и других областях промышленности. Акустический контроль подобных материалов с применением технологии Цифровой фокусировки антенной требует применения специальных алгоритмов цифровой когерентной обработки, учитывающих их сложную структуру.

Качество результатов акустического контроля с применением неэквидситантных, в том числе разреженных, антенных решеток зависит от их конфигурации. Таким образом, целью данной работы являлась проверка разработанной ранее методики поиска оптимальной конфигурации разреженной матричной антенной решетки [2] в случае акустического контроля слоисто-неоднородных объектов

В экспериментах использовалась матричная антенная решетка Doppler 5M8x8-1.0x1.0 состоящая из 64 элементов с рабочей частотой 5 МГц и шагом 1 мм. Элементы преобразователя формировали матричную структуру размерностью 8x8 элементов. В качестве объекта контроля применялся образец из алюминия толщиной 30 мм, в котором на глубине 5 мм было засверлено плоскодонное отверстие диаметром 3 мм. Для получения слоисто неоднородной структуры тестовый образец был помешен в воду и акустический контроль осуществлялся с применением иммерсионного акустического контакта.

В рамках расчетов с применением разработанной методики определялись конфигурации разреженного преобразователя с 48, 40 и 32 активными элементами с учетом условий проведения акустического контроля. Получение набора сигналов при использовании всех конфигураций разреженного преобразователя осуществлялось в несколько циклов. На каждом цикле один из активных элементов конфигурации зондировал объект контроля, в то время как все активные элементы конфигурации разреженной антенной решетки принимали отраженные эхо-сигналы. Наборы сигналов подвергались цифровой когерентной обработке с использованием алгоритма, учитывающего наличие слоев с различными акустическим свойствами на пути распространения акустических волн. Результатами цифровой когерентной обработки служили трехмерные изображения внутренней структуры контролируемого изделия. При этом для данного случая наиболее информативной формой представления

результатов являлись проекции полученных трехмерных изображений на плоскость XY. Результаты для каждой рассмотренной конфигурации разреженной матичной антенной решетки представлены на рисунке 1.



а б в г

Рисунок 1. Результаты акустического контроля в форме проекции трехмерных изображений на плоскость XY:
а) стандартная матричная антенная решетка; б) разреженная решетка из 48 элементов; в) разреженная решетка из 40 элементов; г) разреженная решетка из 32 элементов

В полученных результатах проводилась оценка разрешения и отношения сигнал/шум. Размеры дефектов на полученных изображениях и их разрешение оценивалось с применением величины Array Performance Indicator (API). Значение рассчитывалось для каждого из отражателей с применением следующего выражения:

$$API = \frac{N_{-6dB} D_x D_y D_z}{\lambda^3}, \quad (1)$$

где D_x, D_y, D_z – разрешение трехмерного изображения по осям X, Y и Z; $N_{\text{-6dB}}$ - количество вокселей с амплитудой, превышающей порог – 6 дБ, где 0 дБ соответствует максимальной полученной амплитуде дефекта; λ – длина продольной акустической волны, которая распространяется в объекте контроля.

Отношение сигнал/шум (ОСШ) оценивалось с применением следующего выражения:

$$SNR = 20\log_{10}\left(\frac{A_s}{A_n}\right), \quad (2)$$

где A_s – максимальная амплитуда сигнала от дефекта; A_n – максимальная амплитуда шума на глубине расположения дефекта. В экспериментах значение A_n было получено при сканировании алюминиевого тестового образца толщиной 30 мм, который не содержал дефектов.

Параметры изображений, полученных с использованием разреженных решеток, сравнивались с аналогичными значениями результата, полученного с использованием стандартного преобразователя, где для регистрации акустических сигналов применялись все элементы преобразователя. Параметры полученных результатов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры результатов, полученных с использованием различных конфигураций матричных антенных решеток

Количество элементов в конфигурации	Количество сигналов в наборе	API	Разница относительно стандартной, %	ОСШ, дБ	Разница относительно стандартной, дБ
64	4096	1,46		31,13	
48	2304	1,50	2,93	30,50	0,64
40	1600	1,50	2,56	29,78	1,35
32	1024	1,45	0,37	28,64	2,49

При сравнении изображений, полученных с использованием оптимальных конфигураций разреженных антенных решеток, и стандартного изображения, можно сделать следующие выводы:

– Использование оптимальной конфигурации разреженной антенной решетки с сокращением набора сигналов в 1,7 раза относительно стандартного набора обеспечило получение изображения с разницей в оценке размеров дефектов 2,93 % и разнице в отношении сигнал/шум не более 0,64 дБ по сравнению с изображением, полученным с использованием стандартного набора сигналов.

– Оптимальная конфигурация разреженной матричной антенной решетки, обеспечивающая получение набора сигналов объемом в 2,6 раза меньшим относительно стандартного набора, позволила получить изображения, размер отражателей на которых отличался от изображений стандартной конфигурации на 2,56 % и на 1,35 дБ по отношению сигнал/шум.

– Оптимальная конфигурация, состоящая из 32 элементов (сокращение объема сигналов в 4 раза) позволила получить изображение, отличающиеся от стандартного изображения на 0,37 % в оценке разрешения и размеров дефектов и на 2,49 дБ по отношению сигнал/шум.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что оптимальные конфигурации разреженных матричных антенных решеток, обеспечивают восстановление изображений со сходным разрешением относительно стандартного изображения при акустическом контроле слоисто-неоднородных сред. Дальнейшим направлением исследований разработок в данной области может являться разработки определения конфигураций не только разреженных, но и произвольных неэквидистантных антенных решеток.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00248, https://rscf.ru/project/24-79-00248/

Список литературы

1. Самокрутов А.А., Шевалдыкин В.Г. Ультразвуковая томография металлоконструкций методом цифровой фокусировки антенной решетки //Дефектоскопия. – 2011. – № 1. – С. 21–38.

2. Dolmatov D.O., Zhvyrblya V.Y. Optimal Design of Sparse Matrix Phased Array Using Simulated Annealing for Volumetric Ultrasonic Imaging with Total Focusing Method // Sensors. – 2024. – Vol. 24 (6). – Article number: 1856.

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЕЕ ВЕЛИЧИНУ

С.Д. ИГНАТЬЕВ, А.А. СТЕПАШКИН
Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Центр композиционных материалов
E-mail: ignatyev.s.11@gmail.com

В настоящее время, полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно используются в авиакосмической отрасли, автомобильном производстве и медицинской сфере благодаря оптимальному сочетанию физико-механических, тепловых, трибологических и химических свойств, а также возможности их варьирования под заданные эксплуатационные условия. В качестве матрицы ПКМ применяются как термореактивные, так и термопластичные полимеры. Однако, большинство представителей данных групп обладают низкими эксплуатационными температурами (до 200 °С), трещиностойкостью и ударной вязкостью, что в свою очередь сильно ограничивает спектр их возможного применения, в частности, в качестве высоконагруженных конструкционных элементов, функционирующих при высоких рабочих температурах (до 300 °С). В рамках повышения предельных эксплуатационных температур и механических свойств полимеров и композитов на их основе был разработан новый класс – высокотемпературные полимеры, яркими представителями которого выступают: помилиимиды, полиэфиркетон, полиэфирэмиды и т.д. Характерной особенностью данного класса являются высокие механические характеристики, сохраняемые при повышенных рабочих температурах (250 – 300 °С) и химическая стабильность при воздействии агрессивных сред.

Стоит отметить, при всех своих преимуществах данная группа полимеров обладает недостатками, связанными с малотоннажностью производства (менее 1% рынка полимерных материалов) и высокой стоимостью из-за дорогостоящего производственного цикла. Данный факт оказывает существенное влияние на возможность приобретения и дальнейшего производства композиционных материалов на их основе. Поэтому, существует актуальная научно-исследовательская задача поиска достойных аналогов класса высокотемпературных полимеров, обладающих сопоставимыми характеристиками при более дешевой технологии производства с возможностью дальнейшего масштабирования на территории Российской Федерации.

На данный момент, повышение теплостойкости полимерных материалов является распространенной исследовательской задачей, в ходе решения которой были разработаны различные подходы и методы, в частности, процессы теплового старения, инициирующие протекание комплекса термохимических реакций под воздействием температурно-временного поля [1]. Результатом этого процесса является обогащение полимера углеродом с одновременной перестройкой его структуры. Следуя данному принципу, была предложена технология получения полимер-матричных композитов на основе широкодоступных полимеров и наполнителей, посредством проведения низкотемпературной карбонизации. Процесс получения карбонизованных композитов включает в себя как механическое воздействие на структуру (смешение компонентов на вальцах, прессование), так и ее химические преобразования благодаря температурному воздействию (вулканизация и карбонизация). В ходе данных процессов происходит образование собственных (свободных) деформаций, связанных с процессами химической сшивки макромолекул каучука и различиями коэффициентов теплового расширения компонентов композита, что в свою очередь приводит к образованию остаточных напряжений, влияющих как на процессы усадки конечных изделий, так и на величину вязкости разрушения.

В таблице 1 приведены рецептуры, которые подвергались дальнейшим исследованиям. Предельное содержание функциональных компонентов рассчитывалось на 100 массовых частей каучука и составляло 300 массовых частей.

Таблица 1 – Рецептуры композиционных материалов

Состав	Бутадиен-нитрильный каучук	Карбосил Т-20	Углеродное волокно	Графит	Технический углерод
	массовые части				
Т2-1	100	300	0	0	0
Т2-2	100	275	25	0	0
Т2-3	100	250	50	0	0
ТЭ-1	100	0	0	250	50
ТЭ-2	100	0	25	225	50
ТЭ-3	100	0	50	200	50

Испытания по оценке вязкости разрушения композиционных материалов проводились при трехточечном изгибе с использованием универсальной разрывной машины Zwick Roell Z020. Принципиальная схема эксперимента показана на рисунке 1.

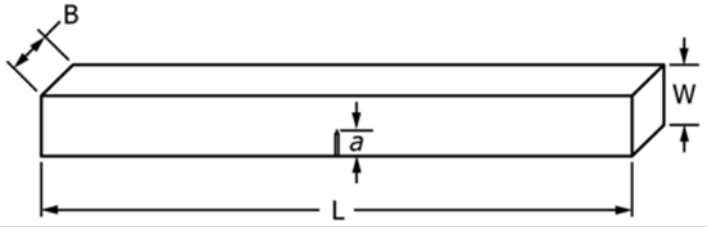


Рисунок 1. Геометрия образца, подвергнутого испытаниям по оценке вязкости разрушения

В данном исследовании в качестве основного параметра оценки вязкости разрушения был выбран коэффициент интенсивности напряжения (K_{1c}), который определялся с помощью уравнения 1 [2]:

$$K_{1c} = g \cdot \left[\frac{P_{max} \cdot S \cdot 10^{-6}}{B \cdot W^{1,5}}\right] \cdot \left[\frac{3(a/W)^{0,5}}{2(1-a/W)^{1,5}}\right], \quad (1)$$

где P_{max} – максимальное усилие, Н; S – расстояние между опорами, м; B – ширина образца, м; W – толщина образца, м; a – длина надреза, м; g – геометрическая функция отношения a/W.

В ходе работы были подготовлены образцы полимерных композитов, подвергнутых пяти различным предельным температурам карбонизации от 280 до 380 °С с шагом 20 °С.

При проведении испытаний на трехточеный изгиб к образцам был прикреплен датчик акустической эмиссии GT301 с целью контроля момента старта трещины и характера ее распространения в объеме материала. Данные акустических измерений сравнивались с кривыми «нагрузка-деформация».

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась с использованием программного пакета IBM SPSS-statistics. В качестве статистической модели использовался однофакторный дисперсионный анализа (ANOVA) с применением двух критериев: критерия Тьюкки и критерия Даннета, включающих в себя поправки на множественные сравнения, в отличие от базовой вариации ANOVA и критерия Стьюдента, который применяется исключительно при парном сравнении двух групп. Предварительно, все выборки участвующие в исследовании проходили оценку нормальности (критерий Колмогорова-Смирнова с коррекцией значимости Лильефорса, критерий Шапиро-Уилка), что позволило использовать параметрические тесты в дальнейшей обработке. Для всех статистических

подходов уровень значимости принимался равным 0,05, а нулевая гипотеза заключалась в отсутствии каких-либо различий между группами сравнения.

Характерное поле деформаций, образованное у вершины трещины в момент отрыва, проиллюстрировано на рисунке 2. Показано, что область концентрации напряженно-деформированного состояния находится у вершины трещины и реализовано плоское напряженное состояние, что позволило применить коэффициент интенсивности напряжений в качестве параметра оценки вязкости разрушения.

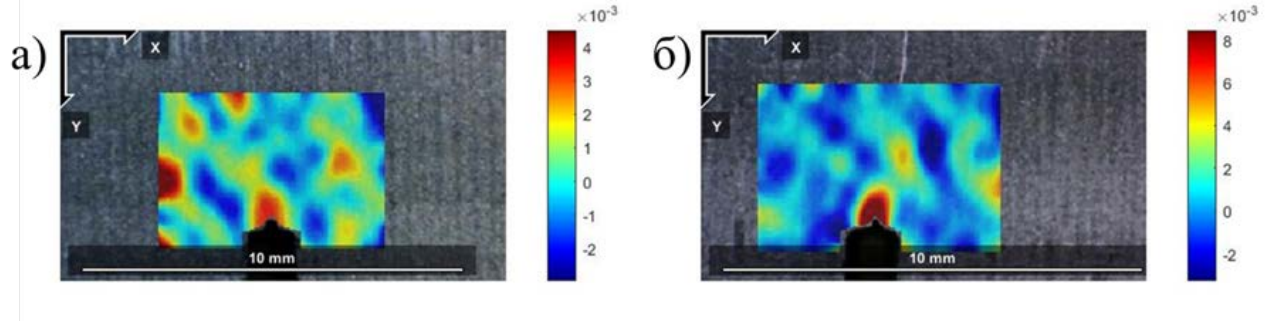


Рисунок 2. Поле деформаций, образованное у вершины трещины в момент отрыва:
а) составы с предельной температурой карбонизации 280 °С;
б) составы с предельной температурой карбонизации 320 °С

В ходе выполнения работы было показано, что:

- Отношение величины надреза к толщине образца (a/W) в диапазоне от 0,2 до 0,5 не влияет на величину коэффициента интенсивности напряжений вне зависимости от состава и предельной температуры карбонизации;
- Предельные температуры карбонизации в диапазоне от 360 и 380 °С являются критическими и приводят к значительному снижению величины K_{1c} за счет протекания процессов, приводящих к термоокислительной деструкции полимерной матрицы;
- Для ПКМ с предельными температурами карбонизации 280 использование критерия K_{1c} может быть некорректным из-за сохранения высокой пластичности;
- Увеличение предельной температуры карбонизации приводит к снижению трещиностойкости ПКМ;
- Максимальная величина K_{1c} соответствует составам с предельным наполнением УВ при 320 °С со срдеиим значением 2,31±0,46 МПа√м;
- Минимальные значения K_{1c} наблюдаются для составов, подвергнутых карбонизации с предельной температурой 380 °С, и находятся в диапазоне от 0,45 до 0,75 МПа√м в зависимости от состава.

Список литературы

1. Kumar, R., Gunjal, J., & Chauhan, S. (2021). Effect of carbonization temperature on properties of natural fiber and charcoal filled hybrid polymer composite. Composites Part B: Engineering, 217, 108846.

2. ASTM D7779 − 20: Standard Test Method for Determination of Fracture Toughness of Graphite at Ambient Temperature.

ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПЛАСТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ АЛЮМИНИЯ

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

Аннотация. Приведены результаты исследований неоднородности пластического течения при одноосном растяжении плоских образцов поликристаллического технического алюминия, с осью растяжения ориентированной вдоль направления прокатки. Кривая пластического течения при комнатной температуре относится к параболическому типу. Для экспериментального исследования пластической деформации использована методика спекл-фотографии. Проведен анализ распределений локальных деформаций в процессе нагружения. Установлен нелинейный характер изменения коэффициента нормальной пластической анизотропии от общей деформации растяжения.

Ключевые слова: пластическая деформация; локализация; металлы; механические испытания.

В современном машиностроении значительное место в производственном процессе занимают штамповка и глубокая вытяжка [1–3]. При нагружении поликристаллических материалов происходит сложный процесс эволюции микроструктуры, связанный с процессом накопления микроповреждений – вакансий, дислокаций, микропор, микротрещин и др. [4]. Для характеристики направления преимущественного развития деформаций при пластическом течении широко применяются деформационные показатели анизотропии. Коэффициент нормальной анизотропии как отношение логарифмической деформации по ширине к деформации по толщине образца, отражает изменение свойств металла в направлении, перпендикулярном к плоскости листового проката, в зависимости от его свойств в плоскости листа. Изменение толщины в процессе деформации связано с возможностью ошибок в связи с изменением шероховатости поверхности при растяжении и неравномерностью деформации. Поэтому для оценки анизотропии предпочтительнее использовать коэффициенты Пуассона в пластической области или коэффициенты поперечной деформации, представляющей собой отношение логарифмической деформации по ширине к деформации по длине образца при его одноосном растяжении [1, 2]. Алюминиевые сплавы при прокатке проявляют склонность к формированию структуры с неблагоприятной кристаллографической ориентацией, что проводит к анизотропии деформационных характеристик [2]. При дальнейшей обработке давлением заготовок происходит преимущественное развитие деформации по толщине листа, искажаются форма и размеры изделий, возникает разнотолщинность стенки детали [2]. В работе [3] установлена взаимосвязь между показателями пластической анизотропии (коэффициентами поперечной деформации) и параметрами строения материала, а также на примере прокатки технического алюминия исследовано изменение кристаллографии структуры и показателей анизотропии.

Для исключения возможных дефектов изделий при обработке давлением необходимо внедрение средств неразрушающего контроля свойств используемого металла, характеризующих его пригодность для технологических операций. Использование методов двухэкспозиционной спекл-фотографии и корреляции цифровых изображений очень перспективно при исследованиях особенностей пластической деформации материалов [5, 6]. При исследовании кинетики развития очагов локализованной пластической деформации в металлах и сплавах в работе [5] предложена модель, объясняющая возникновение крупномасштабных автоволновых структур пластической деформации.

Настоящая работа посвящена исследованию эволюции локальных деформаций и коэффициента поперечной деформации при одноосном растяжении образцов поликристаллов Al с использованием методики спекл-фотографии.

Материалы и методы исследований. В качестве материала исследований использованы плоские образцы поликристаллического ГЦК металла: чистый алюминий (содержание алюминия - не менее 99.5 мас. %) с размером зерна ~ 10 мкм. Такой выбор определен возможностью реализации в Al при пластической деформации устойчивых стадий кривых течения σ(ε), определяемых специфическими микромеханизмами пластического течения [7].

Плоские образцы с размерами рабочей части 50×5×2 мм растягивались на испытательной машине «Instron-1185» со скоростью $3.3 \cdot 10^{-4}$ c^{-1} при комнатной температуре. Для получения количественной информации о развитии пластического течения, определенное методом спекл-фотографии поле смещений дифференцируется по координатам *x* (направление растяжения образца) и *y* в разные моменты времени *t*. Эта процедура определяет пространственное распределение и эволюцию всех компонент тензора пластической дисторсии (продольной ε_{xx}, поперечной ε_{yy}, сдвиговой ε_{xy} и ротационной ω_z) во времени [5]. Используя данные о распределениях компонент тензора пластической дисторсии при одноосном растяжении образцов поликристаллов Al рассчитывали коэффициент поперечной деформации как отношение компоненты поперечной деформации ε_{yy} к продольной деформации ε_{xx} в разные моменты времени нагружения: $\nu = -\varepsilon_{yy} / \varepsilon_{xx}$. Коэффициент пластической анизотропии [1] рассчитывали по средним значениям коэффициента поперечной деформации в виде $\mu = \nu/(1-\nu)$. Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных методов статистического анализа.

Результаты исследований. Деформационная кривая σ(ε) Al, рисунок 1 (кривая 1), относится к параболическому типу. Для анализа стадий деформационного упрочнения, исходные кривые течения, записанные в координатах «напряжение – деформация σ(ε)», перестраивались в зависимости «истинные напряжения – истинные деформации *s* (*e*)» и с использованием уравнения Людвика [4] по наклону прямых участков графиков в координатах $\ln (s-s_0) - \ln e$ (где s_0 - эмпирическая константа, n – показатель параболичности) выявляли параболическую (n=0,5) стадию и предразрушения (n=0,4).

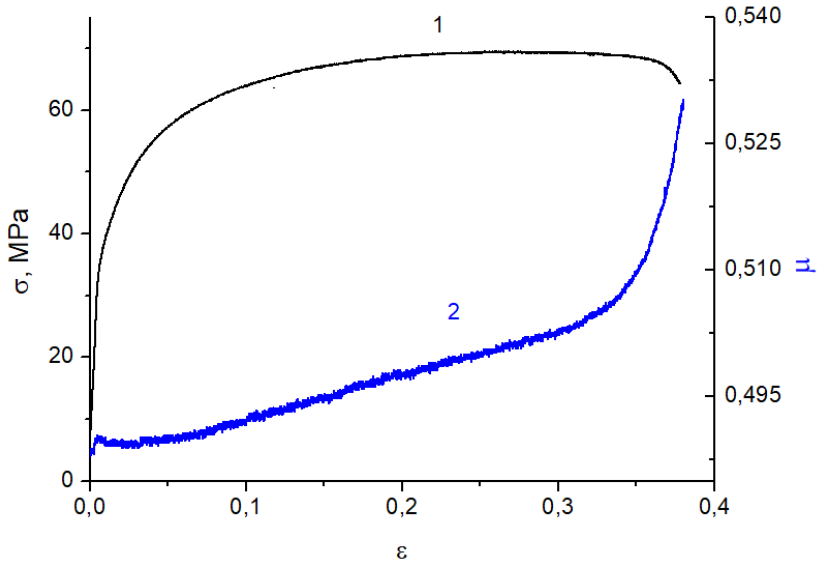


Рисунок 1. Деформационная кривая (1) и изменение коэффициента нормальной пластической анизотропии с ростом общей деформации (2)

Анализ распределений локальных деформаций в исследуемом материале при растяжении представлен в [8]. На стадии параболического деформационного упрочнения распределения компонент локальных удлинений и сужений приобретают четко выраженную периодичность. Отношение численных значений компонент поперечной деформации к продольному

удлинению на разных стадиях пластического течения позволило рассчитать величину коэффициентов поперечной деформации и нормальной пластической анизотропии, как описано выше.

На зависимости μ(ε), рисунок 1 (кривая 2), первая стадия (n = 0,55), соответствующая начальным участкам пластического течения, характеризуется практически постоянным значением коэффициента нормальной пластической анизотропии. На второй стадии (n = 0,5) наблюдается линейный рост коэффициента μ с ростом общей деформации. На третьей стадии (n = 0,4) зависимости μ(ε) коэффициент пластической анизотропии резко увеличивается. Изменение наклона зависимости μ(ε) указывает на переход материала в деструктивное состояние и стадию предразрушения.

Выводы. Контроль изменения компонент тензора пластической дисторсии с использованием метода спекл-фотографии позволяет оценивать коэффициенты поперечной деформации и нормальной пластической анизотропии в процессе растяжении. Учитывая то, что локализация деформации является важным критерием разрушения материала, представляется перспективным использование показателей анизотропии, определяемого с высокой точностью оптическим методом, для контроля пригодности листового проката к обработке давлением и определения степени деградации материала.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0011.

Список литературы

1. Шевелев В.В., Яковлев С.П. Анизотропия листовых материалов и ее влияние на вытяжку. – М.: Машиностроение, 1972. – 133 с.
2. Носова Е.А. Структура и штампуемость алюминиевых сплавов. – М.: Эдитус, 2019. – 172 с.
3. Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Сурудин С.В., Петров И.Н. Исследование изменения пластической анизотропии и кристаллографической структуры на различных этапах производства листов из технического алюминия // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2020. – Т. 22, № 2. – С. 5–10.
4. Pelleg J. Mechanical Properties of Materials. Dordrecht: Springer. – 2013. – 634 p.
5. Зуев Л.Б., Баранникова С.А. Автоволновая механика пластичности металлов // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2019. – № 1. – С. 49–63.
6. Vildeman V.E., Lomakin E.V., Tretiakova T.V. Yield delay and space-time inhomogeneity of plastic deformation of carbon steel // Mechan. Solids. 2015. –V. 50, No. 4. – P. 412–420.
7. Kocks U. F. and Mecking H. Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case // Prog. Mater. Sci. – 2003. – Vol. 48. – P. 171–273.
8. Zuev L.B., Barannikova S.A., Kolosov S.V. Localized Plasticity Autowaves Evolution in Aluminium // Russian Physics Journal. – 2023. – Vol. 66(2). – P. 186–190.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА С ГИБРИДНЫМ АРМИРОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А.А. КОНОНОВА, М.В. БУРКОВ, А.В. ЕРЕМИН
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: kononova_aa@ispms.ru

Композитные материалы на основе полиэфирэфиркетона (PEEK), армированные углеродным волокном, находят широкое применение в различных инженерных областях, особенно в тех, где требуются высокая прочность, жесткость и стойкость к агрессивным средам и температурам [1]. Благодаря этим свойствам, они являются перспективными материалами для авиационной, космической, медицинской и автомобильной промышленности [2]. Однако, несмотря на выдающиеся механические свойства, композиты на основе полиэфирэфиркетона, как и многие другие полимерные композиты, характеризуются недостаточной ударной вязкостью и склонностью к расслоению. Данные недостатки ограничивают их применение в конструкциях, где требуется высокая надежность и устойчивость к динамическим нагрузкам.

Одним из перспективных подходов улучшения механических свойств и повышения устойчивости к расслоению композитов на основе полиэфирэфиркетона (PEEK) является использование гибридного армирования. Гибридное армирование предполагает введение в матрицу полимера наноразмерных наполнителей, повышающих механические и электро-физические свойства композита. Одним из таких наполнителей являются одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), отличающиеся исключительными механическими свойствами, включая высокую прочность, модуль упругости и устойчивость к деформации. Введение ОУНТ в композит может привести к значительному повышению прочности, жесткости, ударной вязкости и устойчивости к расслоению [3].

В данной работе изучается влияние добавления ОУНТ на механические свойства композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона с различными вариантами укладки волокон.

В качестве материала для изготовления композитов использовался препрег Toray CETEX TC1200, армированный углеродным волокном. Для модификации препрега применялись ОУНТ TUBALL™ (OCSiAl), которые имеют средний диаметр 1,6±0,4 нм и длину >5 мкм. Раствор из предварительно диспергированных в этаноле ОУНТ наносили на слои препрега методом распыления с помощью пневматического пистолета-распылителя. После выпаривания этанола при температуре 50 °C и диспергирования ОУНТ в матрице препрег выдерживался при температуре 300 °C в течение 5 часов для завершения процесса модификации. Были изготовлены композиты со следующими типами укладки: ортотропная $[0/90]_{5s}$, однонаправленная $[90]_{10s}$, квазиизотропная $[45/0/-45/90]_{2s}$ и $[45/-45]_{4s}$. Для оценки механических свойств проводились испытания на растяжение (ASTM D3039), изгиб (ASTM D7615), межслойный сдвиг (ASTM D2344) и плоскостной сдвиг полимерной матрицы композитных материалов при растяжении (ASTM D3518), рисунок 1.

В предварительных испытаниях на трехточечный изгиб (ASTM D7264) и межслоевой сдвиг (D2344) с использованием ортотропной укладки $[0/90]_{5s}$ проводилась оптимизация процесса нанесения ОУНТ на препрег. Результаты показали, таблица 1, что распыление ОУНТ с близкого расстояния (20–30 см) за 3 прохода обеспечивает наиболее равномерное распределение ОУНТ в слоях препрега, сохраняя механические свойства композита на высоком уровне. При увеличении расстояния распыления и при большом количестве проходов (5 проходов) наблюдалось существенное снижение прочности композита, что связано с недостаточным количеством связующего для эффективного увлажнения ОУНТ, распределенных в межслойных пространствах.

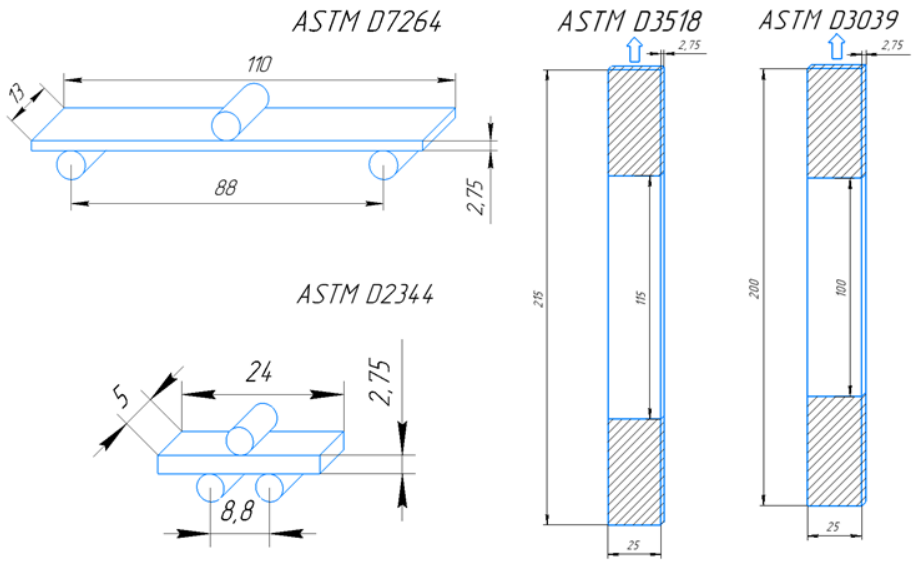


Рисунок 1. Схемы нагружения и размеры образцов в соответствии со стандартами испытаний

Таблица 1 – Предварительное исследование механических свойств укладки $[0/90]_{5s}$

Состав	Количество проходов распыления	ОУНТ, вес.%	Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
Не модифицированный	-	0	107,5 ±1,7	1075,7±41,6
Распыление с небольшого расстояния (1)	1	0,05	108,8±2,7	1065,2±77,6
	2	0,10	107,1±1,4	1015,7±71,2
	3	0,15	108,3±1,6	1074,9±52,9
Распыление с большого расстояния (2)	3	0,25	89,6±2,2	1039,4±145,4
	5	0,36	74,2±2,9	806,9±157,5

Испытания образцов $[90]_{10s}$ с 0,15 вес. % ОУНТ на трехточечный изгиб в соответствии со стандартом ASTM D7264 продемонстрировали увеличение предела прочности на 9,9 %, в то время как модуль упругости при изгибе снизился на ~6 %, таблица 2. Это свидетельствует о том, что введение ОУНТ повысило прочность материала при изгибе, но при этом незначительно снизило его жесткость.

Таблица 2 – Результаты испытаний однонаправленной укладки $[90]_{10s}$ на растяжение и трехточечный изгиб

	Испытание на трехточечный изгиб		Испытание на растяжение	
	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа
НМ	152,7±6,3	9447±372	86,5±5,7	8893±87
0.15 вес. % ОУНТ	167,8±6,1	8878±369	91,3±5,5	8640±272

Испытания на растяжение однонаправленных образцов $[90]_{10s}$ в соответствии со стандартом ASTM D3039 продемонстрировали положительное влияние ОУНТ на прочность при растяжении в направлении 90°. Предел прочности увеличился с 86,5 до 91,3 МПа, что свидетельствует о повышении способности материала сопротивляться нагрузке. Также

наблюдалось увеличение деформации до разрушения с 1,16 до 1,50 % и снижение модуля упругости при растяжении с 8893 до 8640 ГПа, таблица 2.

Испытания на растяжение квазиизотропной укладки $[45/0/-45/90]_{2s}$ выявили незначительное снижение прочности на 3,4 %, таблица 3. Это может быть связано с неравномерным распределением связующего в слоях при использовании технологии препрега, что ограничивает полное использование потенциала ОУНТ для повышения прочности материала.

Испытания на плоскостной сдвиг полимерной матрицы композитных материалов при растяжении (ASTM D3518) образцов с укладкой $[45/-45]_{4s}$ показали, что добавление ОУНТ не оказывает существенного влияния на прочность и модуль плоскостного сдвига, таблица 3. Это связано с тем, что ОУНТ, добавленные между слоями препрега, не влияют на прочность сцепления между слоями.

Таблица 3 – Результаты испытаний на растяжение квазиизотропной укладки $[45/0/-45/90]_{2s}$ и плоскостной сдвиг образцов с укладкой $[45/-45]_{4s}$

	$[45/0/-45/90]_{2s}$		$[45/-45]_{4s}$	
	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа	Прочность при межслоевом сдвиге, МПа	Модуль сдвига, МПа
НМ	706,5±29,0	46638±2479	67,6±2,2	4080±61
0.15 вес.% ОУНТ	682,7±49,6	45171±1881	67,9±2,4	4088±286

Проведенные исследования показали, что добавление ОУНТ в композиты на основе полиэфирэфиркетона приводит к улучшению механических характеристик. ОУНТ эффективно повышают прочность при растяжении и изгибе, особенно при ортотропной укладке волокон. В то же время, ОУНТ не оказывают значительного влияния на межслойную прочность на сдвиг, а в случае квазиизотропной укладки могут незначительно снизить прочность из-за неравномерного распределения связующего в слоях. Результаты исследования демонстрируют перспективность использования ОУНТ для улучшения механических свойств композитов на основе полиэфирэфиркетона.

Работа выполнена в рамках проекта FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Sharma A. K. et al. Polymer matrix composites: A state of art review //Materials Today: Proceedings. – 2022. – Т. 57. – С. 2330-2333.
2. Barile C., Casavola C., De Cillis F. Mechanical comparison of new composite materials for aerospace applications //Composites Part B: Engineering. – 2019. – Т. 162. – С. 122-128.
3. Qiao L. et al. Effect of carbon nanotubes on the electrical, thermal, mechanical properties and crystallization behavior of continuous carbon fiber reinforced polyether-ether-ketone composites //Materials Research Express. – 2021. – Т. 8. – №. 4. – С. 045312.

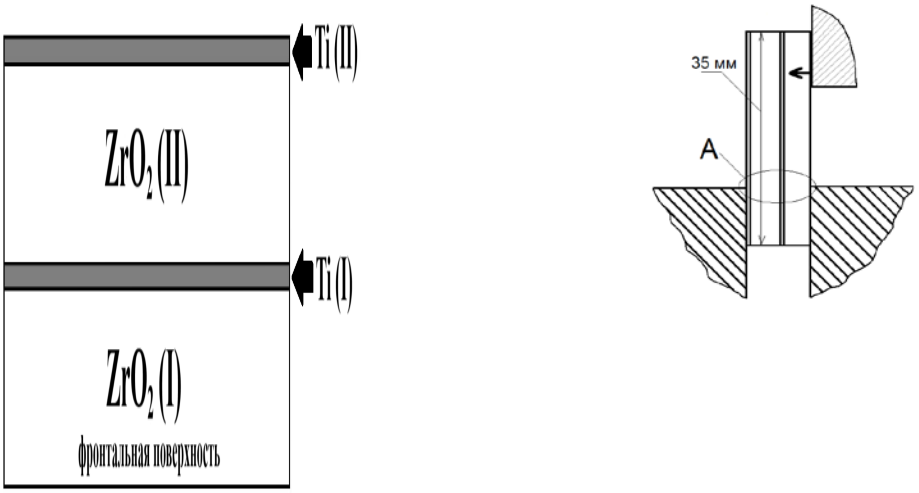
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ZrO_2/Ti ПРИ УДАРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

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

Керамические материалы имеют большую прочность и высокую температуру плавления, но их ударная вязкость мала, что ограничивает возможность их применения [1]. Возможным решением этой проблемы является создание керамометаллических композиционных материалов с пластичными металлическими включениями, которые увеличивают ударную вязкость и позволяют достичь сочетание свойств, не характерных материалам по отдельности [2].

Хотя с практической точки зрения керамометаллические композиты со слоистой структурой представляют интерес для топливной энергетики [3] и аэрокосмической промышленности [4], доступно не так много литературы, посвящённой исследованиям керамометаллических слоистых композитов и их отклика на механическое воздействие. В частности представляет интерес изменения структуры и свойств керамических и металлических фаз после механических испытаний.

В настоящей работе были изготовлены слоистые керамометаллические композиты, которые представляли собой чередование пластин керамики толщиной 2000 мкм и металлических фольг толщиной 100 мкм, соединенных между собой ацетонорастворимым клеем, рисунок 1а. При изготовлении композитов использовалась керамика на основе диоксида циркония ZrO_2, стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3. Фазовый состав диоксида циркония представлен тетрагональной фазой. Относительная плотность ZrO_2 составила 97,8±0,2 %.



а б

Рисунок 1. Схема слоистых керамометаллических композитов (а); схема испытания на ударное нагружение (б) (А – зона разрушения, исследуемая после испытания)

Металлические слои представлены фольгами титана марки ВТ1-0. Металлические фольги получены прокаткой до толщины 300 мкм с последующим отжигом при температуре Ti 800 °C в течение 1 часа. Утонение полученных фольг до 100 мкм достигалось посредством электролитической полировки в растворе: плавиковая (30 %), азотная (10 %) и серная (60 %) кислоты при комнатной температуре.

Механические испытания проводились на маятниковом копре консольно-закрепленного образца на испытательной машине Gotech GT-7045 НМН при комнатной температуре, рисунок 1б. В эксперименте определяли ударную вязкость (a_n, Дж/см^2) через отношение энергии, затраченной на деформацию и разрушение образцов к площади поперечного сечения в месте удара. Удар производился со стороны керамического слоя (далее обозначается как «фронтальная поверхность»). Энергия ударника составляла 15 Дж, скорость движения ударника 3,46 м/с. После ударного нагружения композитов слои освобождали от клеевого соединения. Высвобожденные слои исследовали в зонах разрушения. В обоих композитах керамические слои подверглись разрушению.

Результаты механических испытаний показали повышение ударной вязкости исследуемых композитов по сравнению с ударной вязкостью монолитной керамики ZrO_2, таблица 1. При этом отмечено снижение ударной вязкости с увеличением толщины титановых фольг.

Таблица 1 – Значения ударной вязкости композитов ZrO_2/Ti

Образец	Ударная вязкость, Дж/см^2
ZrO_2	1,10
ZrO_2/Ti (100)	2,95
ZrO_2/Ti (200)	1,24

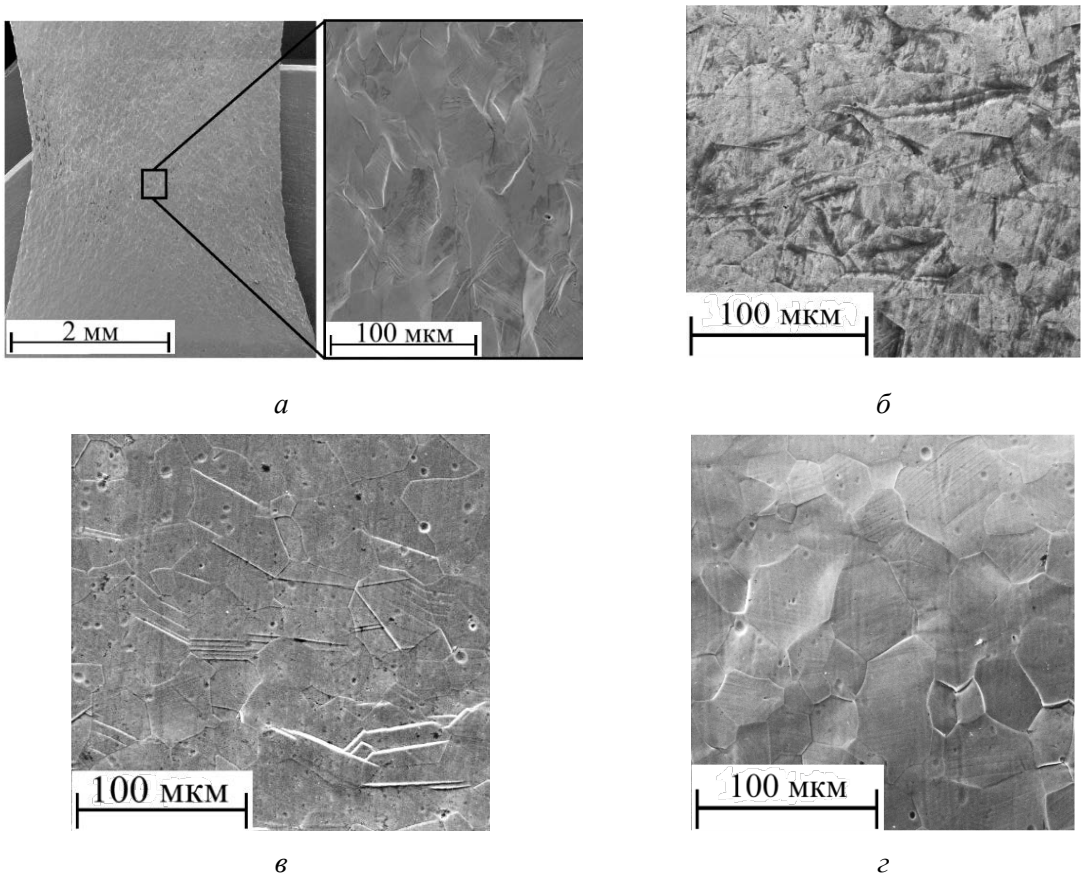
Рентгенофазовый анализ керамических слоев композитов показал, что изначально представленный исключительно тетрагональной модификацией диоксид циркония на поверхности разрушения содержит моноклинную фазу, что объясняется проявлением эффекта трансформационного упрочнения, таблица 2. Необходимо подчеркнуть, что на поверхности разрушения ZrO_2 (I) количество моноклинной фазы больше, чем в последующем слое ZrO_2 (II), что говорит о диссипации энергии предыдущими слоями.

Таблица 2 – Моноклинная фаза в керамике ZrO_2 композита ZrO_2/Ti

Толщина фольги, мкм	Содержание моноклинной фазы, %	
	ZrO_2 (I)	ZrO_2 (II)
100	36,7±0,2	33,7±0,2
200	30,9±0,2	28,9±0,1

Фольга Ti до ударного нагружения композита состояла из полиэдрических равноосных зерен, размер которых составлял 45±6 мкм.

В образцах слоистого композита ZrO_2/Ti титановые фольги претерпели значительную деформацию в области удара, но сохранили целостность. На рисунке 2 (а, б) представлены РЭМ-изображения поверхностей титановых фольг Ti (I) и Ti (II) толщиной 100 мкм в зоне локализации деформации. На фольге Ti (I), расположенной ближе к фронту удара, в месте изгиба образовалась шейка, зерна сильно деформированы. В фольге Ti (II), удаленной от фронта удара, шейка отсутствует, деформация зерен представлена одиночным скольжением. Деформационный рельеф фольг Ti (II), рисунок 2б, демонстрирует меньшую развитость, чем рельеф фольг Ti (I), что явилось результатом диссипации энергии удара при разрушении второго керамического слоя.



а *б*

в *г*

Рисунок 2. РЭМ-изображения фольг Ti в зоне локализации деформации композитов ZrO_2/Ti: а) 100 мкм (I), б) 100 мкм (II), в) 200 мкм (I), г) 200 мкм (II)

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

Список литературы

1. Li Z., Wang K.F., Wang B.L., Li J.E. Size effect on the punch performance of brittle porous ceramics: Theoretical analysis and numerical simulation // International Journal of Mechanical Sciences. – 2021. – Vol. 207. – P. 106674. – DOI:10.1016/j.ijmecsci.2021.106674.

2. Chen C., Fang L., Shi S., Song Q., Jiu S., Chen Y., Yang J. Effects of in situ composite ceramics on the mechanical properties and microstructure of Fe–Cr–Ni alloys // Materials Letters. – 2024. – Vol. 363. – P. 136268. – DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136268.

3. Park J., Cho S., Kwon H. Aluminum-ceramic composites for thermal management in energy-conversion systems // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8(1). – P. 17852. – DOI:10.1038/s41598-018-36270-x.

4. Miao X., Chaofeng Li C., Jiang Y. Free vibration analysis of metal-ceramic matrix composite laminated cylindrical shell reinforced by CNTs // Composite Structures. – 2021. – Vol. 260. – P. 113262. – DOI:10.1016/j.compstruct.2020.113262.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПРОТИВОДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСОБЕННОСТИ ИСТЕЧЕНИЯ КОМПОЗИТА Al-7Fe-38Sn ПРИ ОДНООСНОЙ ОСАДКЕ В ЗАКРЫТОЙ ПРЕСС-ФОРМЕ

В.Е. ЛИХАРЕВ[1,2], *Н.М. РУСИН*[2], *А.Л. СКОРЕНЦЕВ*[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
E-mail: Vel6@tpu.ru

Сплавы системы Al-Sn относят к антифрикционным материалам из-за способности олова выполнять функции твёрдой смазки и предотвращать схватывание со стальным контртелом при сухом и граничном трении. Давление схватывания их со сталью растёт с увеличением концентрации Sn до тех пор, пока каркас из Al зёрен остаётся непрерывным. В литых сплавах предельная концентрация олова ≤ 20 %, но в спечённых каркас сохраняется и при вдвое большем его содержании [1]. Ослабление матричного каркаса оловянными прослойками локализует пластическое течение при малых нагрузках. Интенсивный сдвиг зёрен вдоль прослоек вызывает их утончение и исчерпание пластичности, что ведет к отслоению верхнего ряда зёрен и износу. Для уменьшения изнашивания сплавов Al-Sn следует затруднить смещение зёрен матрицы вдоль Sn прослоек, например, добавляя твердые частицы, хорошо смачиваемые оловом и алюминием. С этой целью была приготовлена смесь элементарных порошков Al, Sn и Fe состава Al-7Fe-38Sn. При её спекании алюминий диффундировал в порошинки железа, образуя интерметаллид Al_3Fe. В конце сплавообразования на месте железных порошинок оставались агломераты из сцементированных оловом твёрдых частиц. Затем спечённый образец подвергали одноосной ковке в закрытом штампе при различных температурах с целью сделать распределение частиц алюминидов железа вдоль границ Al зёрен более равномерным за счёт изменения формы агломератов.

Схема используемой для ковки пресс-формы приведена на рисунке 1а. В этом случае по определению Губкина [2] материал находится в плоском деформированном состоянии и испытывает в плоскости течения деформации равные по величине и противоположные по знаку: $-\varepsilon_Z = \varepsilon_X$, то есть зёрна матрицы вдоль оси **Z** сжимаются, а вдоль оси **X** удлиняются. В нашем случае образец при прессовании осаживался на половину его высоты, то есть, относительная деформация ε = 50%. В идеале при такой ковке зёрна матрицы в плоскости течения также должны в два раза сжаться по оси **Z** и в два раза удлиниться в направлении **X**.

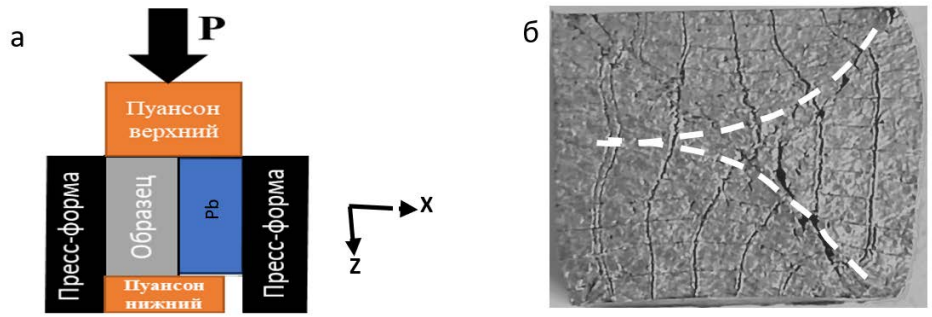


Рисунок 1. Схема прессования образца в закрытой пресс-форме (а) и вид координатной сетки на плоскости течения после ε = 30 % (б)

На рисунке 1б приведена фотография плоскости течения образца с нанесённой на неё координатной сеткой после осаживания образца на 30 % при 300 °С. Видно, что по торцам образца при его осаживании сформировались две зоны с заторможенным течением материала. Причём верхняя зона может двигаться в сторону нижней под нажимом пуансона, тогда как

нижняя зона в левом углу канала практически неподвижна. При вдавливании верхняя зона оттесняет впередилежащий материал вниз и в направлении оси **X**. Тогда как расположенный у задней стенки материал оказывается запертым между зонами и при сжатии за счёт сил реакции может сдвигать одну или обе зоны вправо, заставляя их скользить по поверхности пуансонов. Разнонаправленные перемещения частей образца порождают на границах между зонами растягивающие напряжения, приводящие к растрескиванию материала (рисунок 1б). То есть, давление, развиваемое на торцах образца при прессовании композиционных образцов, оказывается достаточно высоким, чтобы поверхностные неровности контртел, продавив смазочную плёнку, пришли в соприкосновение. Под влиянием высоких сил контактного трения по торцам образца формируются зоны заторможенного течения, при обтекании которых наблюдается растрескивание материала.

Для снижения сил контактного трения в дополнение к смазке по торцам прессуемых образцов были размещены тонкие свинцовые пластины. Это привело к снижению давления прессования почти вдвое. Однако зоны заторможенного материала по торцам образца не исчезли, хотя размер их уменьшился. Это хорошо видно на снимках, размещённых в левой колонке таблицы 1. Более того, с ростом температуры прессования размер указанных зон растёт из-за ослабления композиционного материала. Неоднородность его течения усиливается, и в полосах локализации деформации появляются трещины.

Известно, что деформация кристаллических материалов осуществляется скольжением дислокаций по определённым плоскостям. Плоскости группируются в пачки и формируют полосы локализованной деформации. Вход полосы на поверхность кристалла сопровождается образованием ступенек и формированием дислокационного рельефа [3]. Отражающая способность неровной поверхности снижается, и при наблюдении под микроскопом эти области видны как более тёмные. Чем темнее область, тем большее число полос скольжения пересекает в этом месте наблюдаемую поверхность.

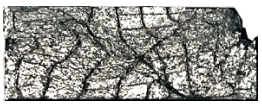
Анализ градации серого цвета на фотографиях в левой колонке таблицы 1, указывает, что наиболее равномерно деформация распределяется по плоскости течения прессовании при 200 °С. Здесь лишь узкие прилегающие к пуансонам области остаются светлыми, но чем ближе к середине образца располагается наблюдаемая поверхность плоскости течения, тем темнее она становится. Цвет её меняется постепенно, и изгиб вертикальных линий сетки, а также вытянутая форма её ячеек подтверждают указанное распределение деформации. С ростом температуры прессования деформация всё больше сосредотачивается вблизи границ областей с заторможенным материалом. Её локализация приводит к появлению трещин на границах указанных зон, тогда как материал внутри зон испытывает незначительные деформации, что подтверждается сохранением формы ячеек сетки на поверхности таких зон.

Из практики обработки материалов давлением известно, что повышение гидростатического давления при прессовании способствует сохранению целостности прессуемого материала. В нашем случае прессование проводилось в закрытой пресс-форме, поэтому стало возможным повысить гидростатическое давление за счёт заполнения пустот между образцом и стенками канала свинцом и последующим их совместным осаживанием. Выдавливание свинцового вкладыша осуществлялось через щель 5 или 10мм между нижним пуансоном и стенкой канала по мере осаживания образца, рисунок 1а. Результаты влияния ширины щели на характер распределения деформации в образце представлены во второй и третьей колонки таблицы 1.

Их анализ показывает, что силы контактного трения по торцам образца продолжают влиять на характер течения материала, и в левом нижнем углу канала пресс-формы формируется застойная зона. Однако с увеличением температуры прессования размеры её сокращаются, а сама зона начинает плющиться, как следует из формы ячеек и характера изгиба вертикальных линий, расположенной на её поверхности координатной сетки. Поскольку передняя часть образца под нажимом верхней зоны заторможенного течения может смещаться не только вправо, но и вместе со свинцом вглубь щели, то правая граница зоны проявляется на снимках

не столь чётко. Течение материала, как следует из расположения областей более тёмного цвета, сосредотачивается в промежутке между боковыми гранями застойных зон в виде полос локализованного сдвига.

Таблица 1 – Влияние противодавления на характер пластического течения спечённых образцов Al-7Fe-38Sn при осаживании в пресс-форме

Тк, °С	**Ширина щели S, мм**		
	0 мм	10 мм	5мм
200			
300			

Результатом концентрации здесь течения является смещение передней части образца вниз и вправо и образование в нижней его части «зуба». Ширина зуба с повышением температуры прессования растёт за счёт того, что напряжение течения свинца снижается, и он интенсивно оттесняется передней частью более твёрдого образца из канала пресс-формы. Зазор между передней гранью образца и стенкой канала становится тоньше, но совсем не исчезает.

Остаётся он и в случае ширины щели 5 мм. Высота зуба меньше, чем в случае 10-миллиметровой щели, и в неё затекает меньший объём материала. Давление прессования в этом случае выше, и его рост приводит к тому, что нижняя застойная зона начинает плющиться и сдвигаться вправо, на что указывает вытянутая форма ячеек сетки. То есть, в этом случае деформация распределяется по объёму прессуемого образца более равномерно, и полоса локализации сдвиговых деформаций более размыта.

Из представленных результатов следует, что неоднородность пластического течения композиционного материала Al-7Fe-38Sn при ковке в закрытой пресс-форме обусловлена действием сил контактного трения. Под их влиянием по торцам осаживаемого образца формируются зоны заторможенного пластического течения, которые материал вынужден обтекать, что приводит к растрескиванию материала по границам упрочнённых областей. Показано, что приложение к осаживаемому образцу обратного давления предотвращает растрескивание, однако с целью организации более однородного пластического течения способ приложения противодавления следует модернизировать за счёт совершенствования конструкции пресс-формы.

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

Список литературы

1. Rusin N.M., Skorentsev A.L. Special features of structure formation in a composite due to sintering a mixture of elementary powders of Al, Fe and Sn // Metal Science and Heat Treatment. – 2022. – Vol. 63. – Iss. 9. – 10. doi:10.1007/s11041-022-00727-8.
2. Губкин С.И. Теория обработки металлов давлением / М.: Металлургиздат, 1947. – 352 с.
3. Sangid M.D. The physics of fatigue crack initiation // International Journal of Fatigue. – Vol.57. – 2013. – pp. 58–72. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.10.009.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОГО ПОВЕРХНОСТНОГО Ti-Ta ЛЕГИРОВАНИЯ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ СПЛАВА TiNi ПРИ НАГРУЖЕНИЯХ КРУЧЕНИЕМ

Ф.А. ДЬЯЧЕНКО[1], В.В. ЛОБАНЬ[2], Д.В. ЧЕПЕЛЕВ[1,2], Л.Л. МЕЙСНЕР[1,2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: slavalob357@gmail.com

Сплавы на основе никелида титана (сплавы TiNi) проявляют уникальные неупругие свойства – эффекты памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ), что делает их важными для применения в области сердечно-сосудистой и эндоваскулярной хирургии [1]. Поверхностное легирование сплавов TiNi способствует повышению их поверхностно-чувствительных свойств (коррозионной стойкости, биосовместимости, рентгеноконтрастности), но также может приводить к понижению их объёмных механических характеристик, в том числе к подавлению ЭПФ-СЭ [2]. Одним из способов модификации поверхности сплавов TiNi, не приводящий к снижению ЭПФ-СЭ при кручении, является аддитивный тонкопленочный электронно-пучковый синтез поверхностных сплавов (ПС) на основе систем из Ti, Ni и Ta [3]. Ранее, в [4], проводили исследования механических характеристик образцов TiNi с сформированным ПС толщиной ~1,5 мкм. Важным вопросом является изучение влияния толщины синтезированного ПС на деформационное поведение и разрушение сплава TiNi.

Цель работы – изучить влияние поверхностного Ti-Ni-Ta сплава субмикронной толщины на деформационное поведение и разрушение сплава TiNi при нагружениях кручением.

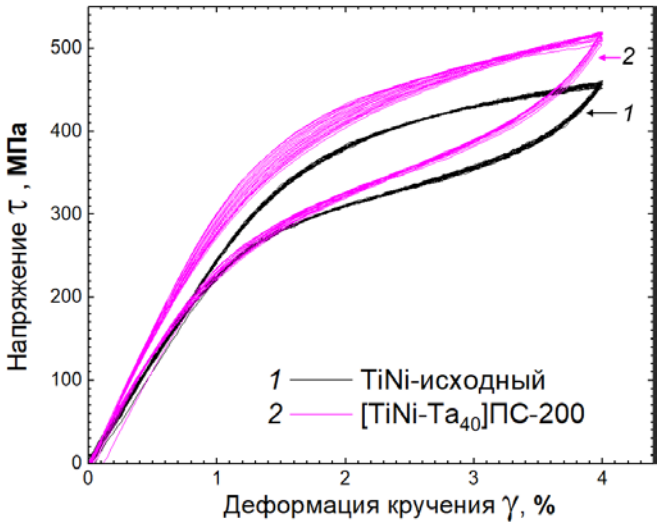
Образцы для исследований изготовлены из промышленного сплава TiNi марки ТН-1, полученного методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем. Химический состав сплава (вес. %): Ti (баланс)-55.75 Ni-0.035 O-0.02 C-0.003 N-0.001 H. образцы вырезаны методом электроэрозионной резки из горячекатаного листового проката в виде прямоугольных параллелепипедов (1×1×25 мм). Подготовку поверхности образцов проводили по следующей схеме: галтование, промывка в ультразвуковой ванне, электролитическая полировка, промывка в ультразвуковой ванне, обработка низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП), при плотности энергии пучка E_s = 2,5 Дж/см^2 и числе импульсов n = 10.

Формирование ПС 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) [2]. Для этого на поверхность TiNi-образцов магнетронным методом, осаждали пленки составом $Ti_{60}Ta_{40}$ ат. % толщиной ~100 нм. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП в режиме E_s = 2 Дж/см^2 и n = 10, число циклов синтеза равно 2. Образцы TiNi с ПС предполагаемой толщиной ~ 200 нм обозначены [TiNi-Ta_{40}]ПС-200.

Испытания на кручение проводили на машине «НДВ-100» (*ООО «Метротест»*, Россия) в соответствии ГОСТ 3565–80. Длина рабочей части образцов ~ 18 мм. Эксперименты проводили в двух режимах: 1) 20-цикловое нагружение до 4 % деформации со скоростью 4 %/мин и последующая разгрузка до 0 Н*м с той же скоростью; 2) квазистатическое нагружение со скоростью 4 %/мин до разрушения образца. Испытания проводили при температуре $T \approx 298 \pm 1$ К, по часовой стрелке, с использованием тензометрического датчика, для которого верхний предел измерений крутящего момента силы составлял ~10 Н*м. 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. Исследования морфологии поверхности TiNi-образцов проведены на растровом электронном микроскопе EVO 50 (*Zeiss*, Германия) (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН).

Как видно из рисунка 1, в исследуемых образцах циклические диаграммы напряжение кручением–деформация кручения τ–γ имеют близкий по характеристикам флагообразный вид, типичный для сплавов TiNi с эффектом СЭ – с узким гистерезисом и ветвью возврата деформации параллельной ветви накопления почти во всем диапазоне разгружения [1]. В образцах TiNi-исходных (*кривая 1*) форма петель повторяется при накоплении числа циклов *N* от 1 до 20. В образцах [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200 форма петель изменяется при накоплении числа циклов *N* от 1 до ~ 10, после чего стабилизируется. Отличие наклона кривых τ–γ на стадиях накопления деформации при нагружении и ее возврата при разгрузке в [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200 указывают на появление небольших количественных различий их механических свойств, по сравнению с исходными образцами из TiNi сплава.



1 – TiNi-исходный; *2* – [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200

Рисунок 1. Диаграммы τ–γ при циклических испытаниях кручением

На рисунке 2 видно, что поверхности образцов [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200 нм являются однородными в области граней и рёбер. После циклических испытаний (γ_{max} = 4 %, *N* = 20) на поверхности образцов [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200 нм отсутствуют признаки отслоения синтезированного ПС.

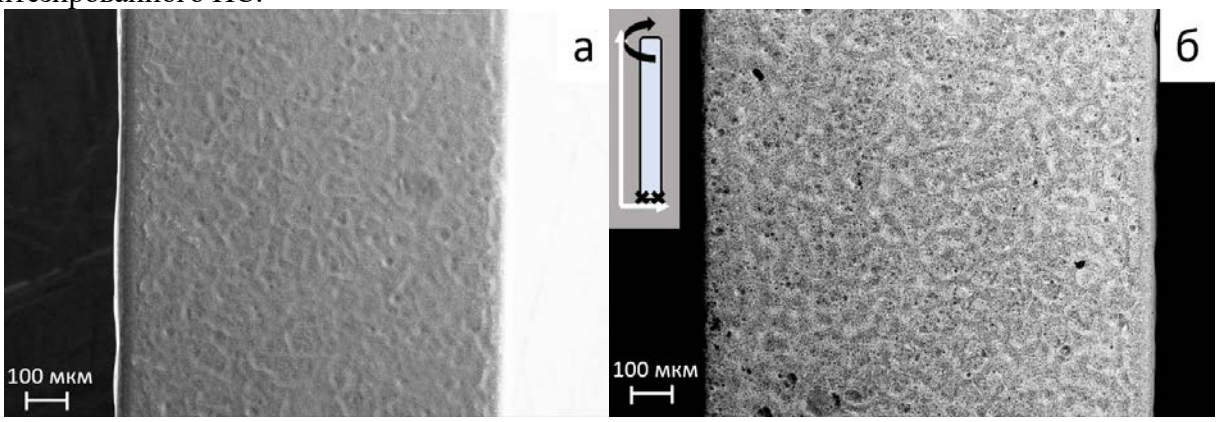
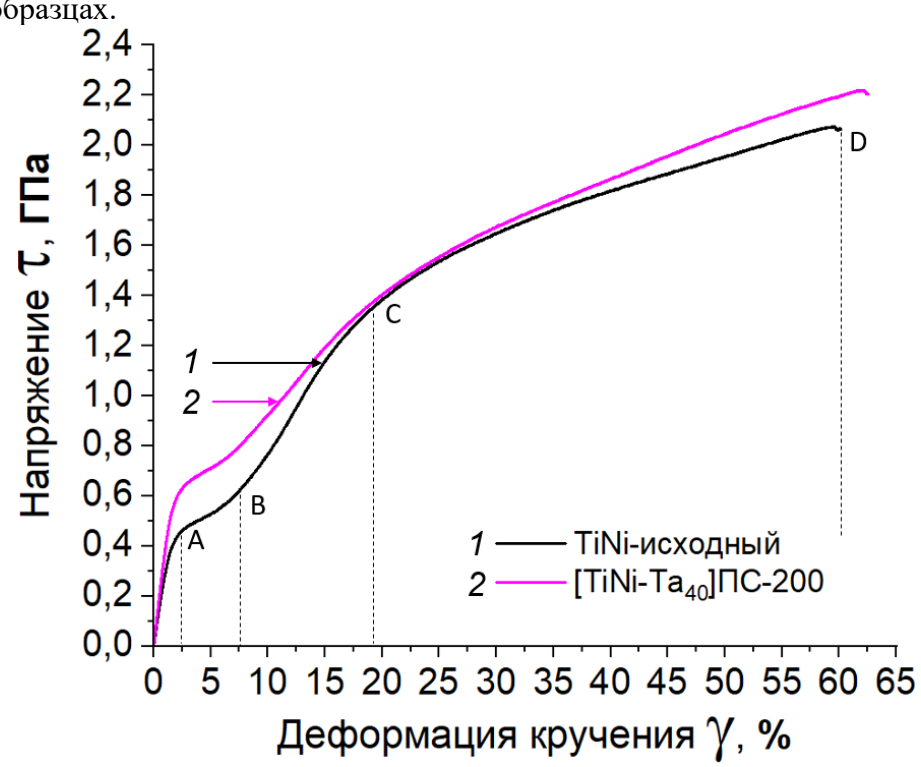


Рисунок 2. РЭМ-изображения поверхности образцов [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200 до (а) и после (б) циклических испытаний на кручение (γ_{max} = 4 %, *N* = 20)

Из диаграммы кручения до разрушения τ–γ видно (рисунок 3), что в [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200 пределы прочности и деформации на ~ 150 МПа и ~ 2 % выше, соответственно, чем в исходных образцах.



1 – TiNi-исходный; *2* – [TiNi-Ta$_{40}$]ПС-200

Рисунок 3. Диаграммы τ–γ при квазистатических испытаниях на кручение до разрушения образцов сплава TiNi

Таким образом, обнаружено, что электронно-пучковый синтез поверхностных Ti-Ni-Ta сплавов (с использованием легирующих плёнок $Ti_{60}Ta_{40}$ (ат. %) не оказывает критического влияния на интегральные неупругие свойства TiNi-подложки. Положительным результатом является то, что признаков отслоения ПС от TiNi-подложки не обнаружено.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Sarvari R., Keyhanvar P., Agbolaghi S. [et al.] Shape-memory materials and their clinical applications // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 2020. – Vol. 71. – P. 315–335.

2. Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е. и др. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками. – Новосибирск: Наука, 2019. – 347 с.

3. Дьяченко Ф.А., Мейснер Л.Л., Шугуров А.Р. и др. Механические свойства поверхностных Ti-Ni-Ta и Ti-Ni-Ta-Si сплавов, синтезированных на подложках из никелида титана // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – № 1. – С. 51–57.

4. Дьяченко Ф.А., Лобань В.В., Семин В.О. и др. Влияние электронно-пучкового поверхностного Ti-Ta легирования на механические свойства и деформационное поведение сплава TiNi при циклических испытаниях кручением // Физика твёрдого тела. – 2024. – Т. 66. – № 7. – С. 1239–1248.

ВЛИЯНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И.Г. ЛУКАЧЕВСКАЯ, А.Л. САЛТЫКОВА, А.К. КЫЧКИН, Л.А. ЕРОФЕЕВСКАЯ
ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН
E-mail: mirkin1611@gmail.com

Освоение арктических регионов привлекает повышенное внимание исследователей к проблеме старения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в холодном климате [1–3]. Выявлены примеры [4–7], показывающие, что ухудшение механических показателей ПКМ после экспозиции на открытых стендах в умеренно холодном, холодном и экстремально холодном климате соизмеримо или даже более значительно, чем после пребывания в теплых и влажных регионах.

В последнее время особое место в исследовательских работах занимает изучение процессов деструкции ПКМ под влиянием бактериальных и мицелиальных форм микроорганизмов. С целью прогнозирования и ранней диагностики биодеградации необходимы исследования биоповреждений под действием консорциумов-деструкторов с учетом экологических, абиотических, физико-химических факторов на метаболизм природных биодеструкторов и их влияния на свойства полимерных материалов в конкретных природно-климатических условиях [8].

Основная цель данной работы – исследовать влияние климатических и биологических факторов на изменение пористости базальтопластиковой арматуры (БПА) при экспонировании в условиях г. Якутска и п. Тикси, а также выявить микробную контаминацию компонентов ПКМ.

В ходе исследования были изучены 7 проб составляющих компонентов для изготовления ПКМ (ускоритель, отвердитель, жидкая и затвердевающая смола, образцы базальтового волокна, образцы БПА, покрытые защитной эпоксидно-полимерной композицией) на микробную контаминацию.

Из представленных на исследовании образцов выделены: актинобактерии рода *Streptomyces (S. Albus* из отвердителя); спорообразующие бактерии рода *Bacillus (B.atropheus)* и патогенные плесневые грибы рода *Aspirgillus (A.fumigatus)* из образца затвердевшей смолы.

Микроорганизмы из образцов ускорителя, жидкой смолы и базальтового волокна не выделены.

Исследования готовых изделий на микробную контаминацию также показали наличие в образцах микроорганизмов различных таксономических принадлежностей. Из фрагментов ПКМ и смывов с их поверхности выделены преимущественно спорообразующие бактерии рода *Bacillus,* дрожжеподобные грибки родов *Candida* и *Rodotorula* и большое разнообразие плесневых грибов родов *Penicillium, Rhizopus, Aspergillus.*

Микробиологическими методами установлена контаминация ПКМ микроорганизмами, а также внедрение мицелия плесневых грибов в стенки готовых изделий и повреждение кристаллической решетки затвердевшей смолы под влиянием микроорганизмов-деструкторов ПКМ.

Исследование пористости проводилось на БПА диаметром 6 мм и 8 мм, экспонированной на открытых площадках в течение 24, 51 и 54 месяцев. Были исследованы образцы как обычной арматуры, так и подвергнутой биозаражению. Биозараженные образцы были обработаны консорциумами микроорганизмов-деструкторов, включая бактерии и плесневые грибы, типичные для арктической среды. Методика включала измерение открытой пористости БПА в начальном состоянии и после экспонирования. Анализ пористости проводился на открытых и закрытых торцах арматуры, что позволило оценить как общую деградацию материала, так и изменения на поверхностном слое.

На рисунке 1 изображена диаграмма, которая иллюстрирует изменения пористости базальтопластиковых арматур в различных условиях экспонирования и подвергнутых к биозаражению в течение 24 месяцев.

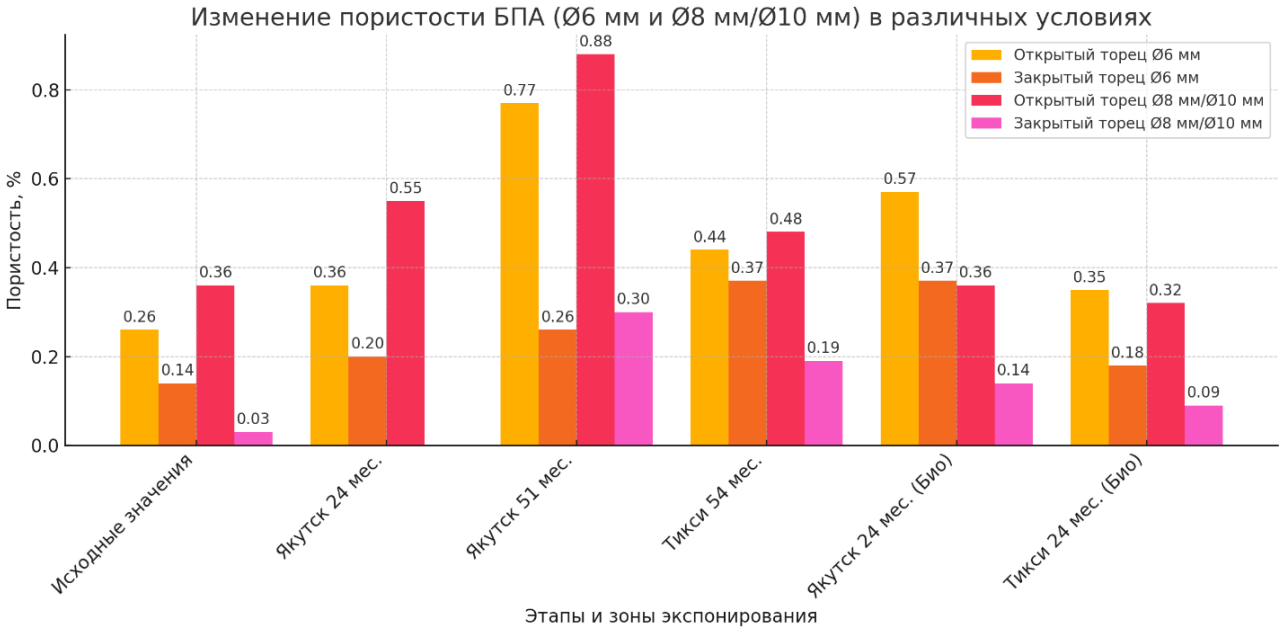


Рисунок 1. Средние значения открытой пористости БПА с разными диаметрами, экспонированные в г. Якутске и п. Тикси

В условиях г. Якутска открытая пористость БПА диаметром 6 мм увеличилась в 3 раза (с 0,26 % до 0,77 %), а диаметром 8 мм – в 2,5 раза (с 0,36 % до 0,88 %). Пористость поверхностного слоя для 6 мм арматуры возросла с 0,14 % до 0,26%, для 8 мм – с 0,03 % до 0,3 %. В п. Тикси пористость БПА диаметром 6 мм увеличилась в 1,7 раза (с 0,26 % до 0,44 %), а диаметром 8 мм – в 1,3 раза (с 0,36 % до 0,48 %). Пористость поверхностного слоя для 6 мм арматуры возросла с 0,14 % до 0,37 %, для 8 мм – с 0,03 % до 0,19 %. Пористость поверхностного слоя составила до 30 % от общей пористости в Якутске и до 80 % в Тикси.

Биозараженные образцы показали наибольший рост пористости. В Якутске пористость поверхностного слоя для БПА диаметром 6 мм составила 65%, для диаметра 10 мм – 39 %. В Тикси эти значения составили 51 % и 28 % соответственно. В условиях Якутска пористость биозараженных образцов увеличилась в 2,19 раза, в условиях Арктики – в 1,34 раза.

Выводы

Экстремальные климатические условия и биологические факторы существенно влияют на свойства ПКМ. Увеличение пористости снижает прочностные характеристики, что особенно критично для Арктики, где долговечность материалов определяет безопасность их эксплуатации. Биозаражение ускоряет разрушение полимерной матрицы и сокращает срок службы материалов.

Наибольшее воздействие приходится на поверхностные слои, что подчеркивает необходимость дополнительных защитных покрытий. Сравнительный анализ биозараженных базальтопластиковых стержней, экспонированных в течение 24 месяцев в условиях холодного климата, выявил возможность микроорганизмов активно участвовать в процессах биодеструкции органических компонентов БПА. Сохранение жизнеспособности этих микроорганизмов даже при экстремально низких температурах (до -42-45 °С) и возобновление их метаболической активности при попадании в более благоприятные условия указывает на криофильные свойства исследуемых штаммов.

Исследования выполнены при финансировании Государственного задания FWRS-2024-0095.

Список литературы

1. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. – Москва, 2018. – 308 с.
2. Каблов Е.Н., Лебедев М.П., Старцев О.В., Голиков Н.И. Климатические испытания материалов, элементов конструкций, техники и оборудования в условиях экстремально низких температур. // Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Том 1. Якутск, 24-29 июня 2013 г. – Якутск, Ахсаан, 2013. – С. 5–7.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников. // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 2. – С. 47–58.
4. Baker D.J. Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program // NASA Technical Paper 3468, ARL Technical Report 480. – Hampton. Virginia, – 1994.
5. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Том 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под ред. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ. – 2015. – 270 с.
6. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. – 2016. – № 6. – С.93–108.
7. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // Heliyon. – 2018. –Vol. 4. – Article e01060.
8. Erofeevskya L.A., Aleksandrov A. R., Kychkin A. K. Prospects for the Use of Spore-forming Bacteria to Combat the Destruction of Polymeric Composite Materials // International science and technology conference "FarEastCon-2019" IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 753 (2020) 052010 IOP Publishing – 2020. doi:10.1088/1757-899X/753/5/052010).

ВЛИЯНИЕ *h*-BN НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ ZrB_2-TiB_2-SiC

М.П. ЛУКЬЯНЕЦ [1], *И.А. ФОТИН*[1], *В.В. ШМАКОВ*[1,2], *А.С. БУЯКОВ*[1,2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: mpv97@ispms.ru

Керамические композиты на основе боридов Бориды IV группы переходных металлов (ZrB_2, TiB_2, HfB_2) характеризуются высокой твердостью, прочностью, стойкостью к изнашиванию и применяются в различных областях, например, в литейном производстве в качестве защитных гильз [1], для изготовления огнеупорных покрытий [2], для электрооборудования в качестве электродов [3].

Вместе с тем керамики характеризуются низкой трещиностойкостью. Поэтому исследователи активно ищут подходы к увеличению трещиностойкости керамик, а, следовательно, и к повышению надежности изделий, изготовленных из них.

Одним из таких подходов является создание реализации механизма Кука-Гордона через введение низкомодульных включений в высокомодульную матрицу, что приводит к образованию слабых границ матрица-включения, при контакте с которыми трещины разветвляются, за счет чего повышается трещиностойкость, рисунок 1.

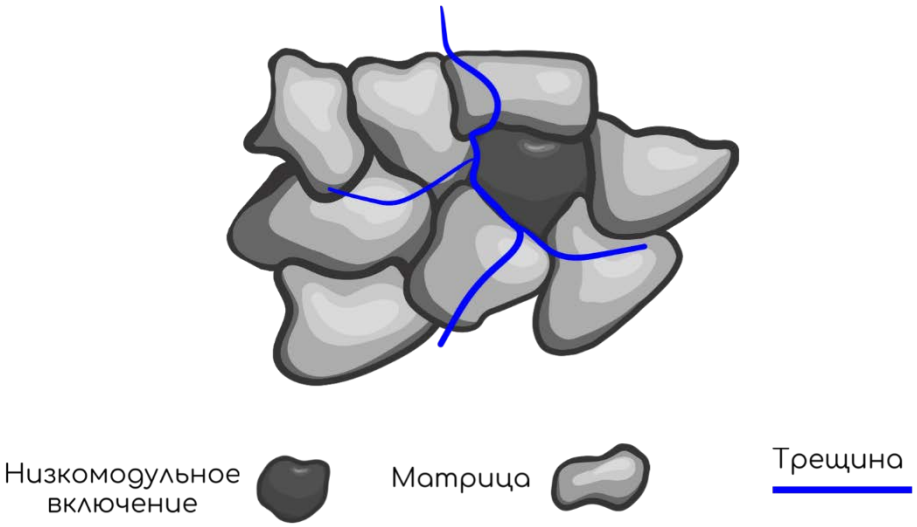


Рисунок 1. Механизм Кука-Гордона

В механизме Кука-Гордона критерий разрушения связан с прочностью [4]. Рассмотрев модель напряжений вокруг вершины трещины, авторы предположили, что матрица должна быть прочнее интерфейса матрица/включение (больше, чем в **5** раз). Однако позже рядом авторов было показано, что при аналогичной разнице модулей упругости матрицы и включений так же наблюдается реализация механизма Кука-Гордона. Например, в работе [5] показано, что введение 5 об. % низкомодульных включений *h*-BN в керамическую матрицу системы TiB_2-SiC хоть и понижает значения твердости, но при этом увеличивает значения трещиностойкости, полученные методом индентирования, с 5,6 до 6,7 МПа× $м^{1/2}$.

В качестве низкомодульных включений могут использоваться графит и гексагональный нитрид бора *h*-BN, который называют белым графитом, поскольку у него слоистого типа структура. Он характеризуется низким модулем упругости, порядка 30 ГПа [6], что значительно ниже модуля упругости композитов системы ZrB_2-SiC, значения которых соответствуют диапазону от 450 до 484 ГПа для спеченных образцов методом горячего прессования [7]. Поэтому цель работы заключалась в исследовании влияния концентрации низкомодульных включений *h*-BN на трещиностойкость керамических композитов системы ZrB_2-TiB_2-SiC.

Порошковые смеси содержали следующие компоненты: ZrB_2, TiB_2, SiC, *h*-BN. При этом объемный состав матрицы ZrB_2-TiB_2-SiC оставался неизменным (69, 16 и 15 об. %, соответственно), менялось объемное содержание *h*-BN (0, 3, 5 и 7 об. %). Подготовка порошковых смесей включала механическую активацию в активаторе АГО-2 для достижения гомогенного распределения компонентов при спекании, что подтвердилось проведенным элементным анализом спеченных композитов. Затем порошки поместили в графитовую матрицу и спекали методом горячего прессования при температуре 1850 °C.

В соответствии со стандартом ASTM C1421, трещиностойкость K_{IC} композитов определялась методом трехточечного изгиба для образцов в форме балки с V-образным надрезом, глубина которого контролировалась на оптическом микроскопе. Также исследовались прочность при трехточечном изгибе, твердость по Виккерсу с нагрузкой на индентор 2 кгс в течение 15 секунд.

Согласно результатам РФА, интегральная интенсивность рефлексов отражает концентрацию компонентов и основными составляющими композитов являются твердый раствор замещения $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$, формирующийся в момент консолидации, SiC и *h*-BN. Предполагалось, что ощутимая разница коэффициентов теплового расширения компонентов приведет к образованию внутренних остаточных напряжений, следовательно, и к росту микроискажений кристаллической решетки твердого раствора, которая определяет напряжения 2го рода. Однако значения микроискажений кристаллической решетки твердого раствора $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$ в композите без *h*-BN составили 0,00215 и снижаются по мере увеличения концентрации *h*-BN до значения 0.00170 для композита с 7 об. % *h*-BN.

Результаты испытаний на механические свойства представлены ниже, рисунок 2.

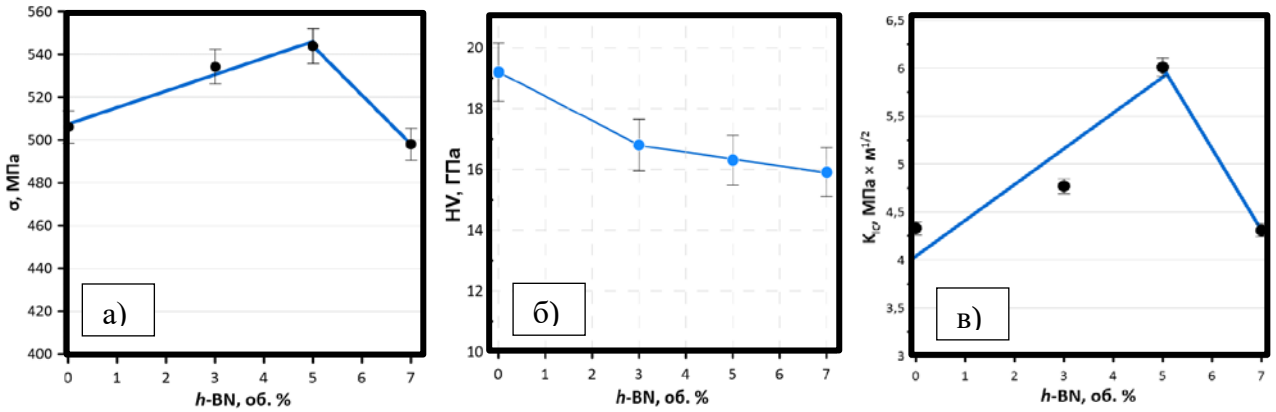


Рисунок 2. Механические свойства композитов системы ZrB_2-TiB_2-SiC-*h*-BN:
а) прочность при трехточечном изгибе; б) твердость; в) трещиностойкость K_{IC}

Введение *h*-BN до 5 об. % способствует повышению прочности при трехточечном изгибе композитов, дальнейшее повышение концентрации вводимых частиц *h*-BN приводит к разупрочнению. Так при введении 7 об. % *h*-BN полученные значения прочности ниже значений композита без добавления *h*-BN. Исследования твердости композитов системы ZrB_2-TiB_2-SiC показали, что по мере увеличения концентрации включений *h*-BN твердость композитов снижается, что может быть связано с относительно низкой твердостью самого *h*-BN, что также было показано в работе [5].

Аналогично результатам испытаний прочности на трехточечный изгиб, значения трещиностойкости показали похожую зависимость: максимальные значения также достигаются для композитов с концентрацией *h*-BN 5 об.%. При этом дальнейшее увеличение концентрации *h*-BN приводит к снижению значений трещиностойкости.

Введение *h*-BN, обладающего анизотропным КТР, приводит к релаксации остаточных микронапряжений вблизи включений *h*-BN, что обусловлено низким модулем упругости *h*-BN и его слоистой структурой, слои которого хорошо проскальзывают относительно друг друга из-за сил Ван-дер-Ваальса. При контакте трещины с относительно слабым межфазовым интерфейсом эта особенность *h*-BN способствует разветвлению трещины. Претерпевая бифуркацию, трещина увеличивает свой путь, что хорошо видно по относительной длине трещины разрушенных образцов, рисунок 3.

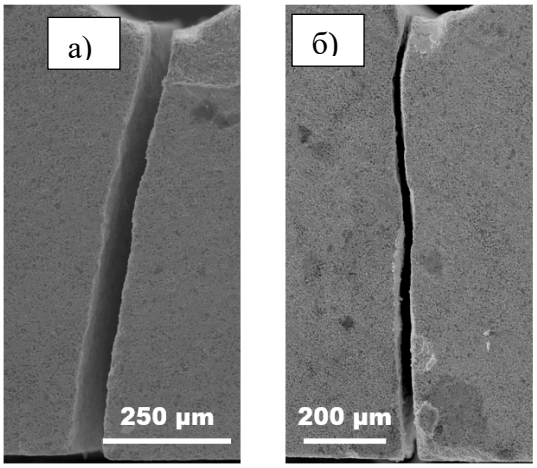


Рисунок 3. РЭМ-изображения разрушенных композитов:
а) с 0 об.% *h*-BN; б) с 5 об.% *h*-BN

Таким образом, обнаружено, что значения прочности при трехточечном изгибе и трещиностойкости K_{IC} растут при введении низкомодульных включений *h*-BN до 5 об.%. Основным механизмом увеличением трещиностойкости является механизм Кука-Гордона.

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

Список литературы

1. Monteverde F. et al. Processing and properties of zirconium diboride-based composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – Iss. 3. – P. 279-288.
2. Rangaraj L., et al. Processing of Refractory Metal Borides, Carbides and Nitrides // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol. 395. – P. 69-88.
3. Paksoy A. et al. Synthesis and capacitive performance of ZrB2 and its composites as supercapacitor electrodes // Solid State Sciences. – 2023. – Vol. 142, 107256.
4. Cook J., Gordon J.E., Evans C.C., Marsh D.M. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1964. – Vol.282. – Iss. 1391. – P. 508–520.
5. Song B. et al. Microstructural characterization of TiB2–SiC–BN ceramics prepared by hot pressing// Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 20. – P. 29174-29182.
6. Eichler J. et al. Boron Nitride (BN) and Boron Nitride Composites for Applications under Extreme Conditions // 12th INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS PART D, Trans Tech Publications Ltd, 27 Oct. 2010.
7. Chamberlain A.L. et al. High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol.87. – Iss. 6. – P. 1170–1172.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$

А.В. ЛУЧИН, Д.Ю. ГУРТОВА, Е.Г. АСТАФУРОВА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Email: luchin250398@yandex.ru

Начиная со второй половины прошлого столетия потребность промышленности в прочных холодостойких материалах растет в связи с развитием аэрокосмической отрасли, освоением Арктического региона, а также разработкой криогенной техники. Эту потребность пытались удовлетворить средне- и высоколегированными сталями, алюминиевыми и титановыми сплавами. Однако возрастающие требования прежде всего к конструкционным материалам, работающим в криогенных условиях, побуждают исследователей искать новые альтернативы, которые могли бы как иметь более высокие механические свойства, так и работать в большем диапазоне температур. Одной из таких альтернатив оказался многокомпонентный сплав Кантора $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Ni_{20}Cr_{20}$, открывший целый класс новых материалов, именуемых в настоящее время высокоэнтропийными сплавами [1].

Данная группа сплавов, обладая высокой конфигурационной энтропией вследствие своей многокомпонентности, имеет склонность к формированию одно- и двухфазных твердых растворов. Эти особенности обеспечивают сплавы набором уникальных свойств, например, в случае сплава Кантора - это высокие значения предела прочности, ударной вязкости, пластичности и коррозионной стойкости при криогенных температурах [2, 3]. То есть сплав $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Ni_{20}Cr_{20}$ мог бы стать хорошим кандидатом в холодностойкие сплавы нового поколения. Основными недостатками, сдерживающими внедрение данного сплава в промышленность, являются относительно низкий предел текучести при комнатной температуре и высокая стоимость компонентов, в частности Ni и Co. Комплексный подход по устранению этих недостатков, активно практикуемый последнее десятилетие, включает в себя отклонение от стехиометрического состава либо исключение части компонентов из эквиатомного соотношения классического сплава Кантора $Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Ni_{20}Cr_{20}$. Этот подход позволил получить целый ряд новых сплавов с более высокими прочностными свойствами за счет активации новых механизмов упрочнения. В частности, сплав $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$, в котором, помимо дислокационного скольжения и двойникования, характерных для сплава Кантора, также реализуется мартенситное превращение, т.е. упрочнение за счет формирования межфазных границ и второй фазы со свойствами, отличными от свойств аустенита [4–7]. Показано, что характеристикой, определяющей механизм деформации таких сплавов, является энергия дефекта упаковки (ЭДУ), которая, в случае сплава $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$, ниже 20 МДж/м^2, что обеспечивает прохождение деформационного ГЦК→ГПУ перехода.

Другим не менее перспективным методом повышения механических свойств, который находил применение еще задолго до появления высокоэнтропийных сплавов, является твердорастворное упрочнение атомами внедрения [8]. Данный подход уже применялся ранее на эквиатомном сплаве, и было показано, что легирование сплава азотом оказывает существенное влияние на рост его прочностных характеристик с сохранением высокого уровня пластичности [9]. Таким образом, комбинированное упрочнение за счет активации мартенситного превращения и твердорастворного упрочнения можно считать многообещающим направлением как с фундаментальной (исследование влияния атомов внедрения на кинетику мартенситного превращения и деформационное поведение сплава), так и прикладной точки зрения (повышение механических свойств за счет комбинации механизмов упрочнения).

Основываясь на представленных выше идеях, в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны многокомпонентный метатабильный сплав $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$, испытывающий мартенситное превращение, и сплавы на его основе, легированные азотом:

$(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{99,4}(N)_{0,6}$ и $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{98,8}(N)_{1,2}$. Слитки выплавлялись в вакуумной дуговой печи в атмосфере аргона. С целью получения однофазной крупнокристаллической структуры образцы подвергали гомогенизации. Исследование микроструктуры и фазового состава образцов проводилось методами сканирующей электронной микроскопии в режиме дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОЭ) и рентгеноструктурного анализа. Механические свойства оценивались путём испытаний на одноосное растяжение при комнатной и пониженных температурах. Кинетика мартенситного превращения определялась по ДОЭ-изображениям в режиме фазового анализа путем подсчета объемной доли мартенсита в структуре стали в зависимости от степени деформации. Микромеханизмы разрушения сплавов изучали с помощью методов растровой электронной микроскопии.

Результаты ДОЭ-анализа подтвердили формирование однофазной крупнозернистой структуры во всех сплавах после гомогенизации. Средний размер зерен в образцах исследуемых сплавов составлял 150 мкм, 170 мкм и 180 мкм для $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$, $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{99,4}(N)_{0,6}$ и $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{98,8}(N)_{1,2}$, соответственно. Данные рентгеноструктурного анализа коррелируют с электронно-микроскопическими исследованиями: все гомогенизированные сплавы обладают аустенитной структурой с ГЦК-кристаллической решеткой. Испытания на растяжение при комнатной температуре показали, что легирование сплава $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ азотом приводит к существенному повышению предела текучести ($\sigma_{0,2}^{0N} \approx 181$ МПа, $\sigma_{0,2}^{0,6N} \approx 256$ МПа, $\sigma_{0,2}^{1,2N} \approx 271$ МПа) и предела прочности ($\sigma_B^{0N} \approx 501$ МПа, $\sigma_B^{0,6N} \approx 589$ МПа, $\sigma_B^{1,2N} \approx 608$ МПа), при этом происходит ожидаемое падение его пластичности ($\delta^{0N} \approx 80$ %, $\delta^{0,6N} \approx 74$ %, $\delta^{1,2N} \approx 65$ %). По результатам фазового анализа образцов, деформированных при комнатной температуре, формирование мартенситной фазы с ГПУ-кристаллической структурой выявлено не было. Поскольку выделение дисперсных частиц в сплавах обнаружено не было, а размер зерна во всех полученных гомогенизированных сплавах близкий и достаточно большой, то, следовательно, основной вклад в повышение прочностных свойств исследуемых материалов при комнатной температуре вносит твердорастворное упрочнение атомами азота.

При понижении температуры испытания происходит заметный рост механических характеристик исследуемых сплавов, причем сплавы, легированные азотом, обладают более высокими свойствами: предел текучести при температуре 77 К достигает ≈ 730 МПа для сплава $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{98,8}(N)_{1,2}$. Пластичность сплавов при понижении температуры, особенно после 183 К, начинает снижаться, что говорит об изменении механизмов деформации в сплавах. Кинетика мартенситного превращения установленная по ДОЭ-изображениям образцов, деформированных при 77 К, показывает, что легирование сплава $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ азотом подавляет мартенситное превращение. Более того, для сплава $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{98,8}(N)_{1,2}$ после деформации при 77К на ДОЭ-изображении оно не выявляется, и, судя по всему, либо отсутствует, либо ламели мартенсита слишком малы для их регистрации. Подавление мартенситного перехода в данном сплаве может быть объяснено вызванным азотом повышением энергии дефекта упаковки. Причем это повышение может быть достаточно значительным, так как резкое падение пластичности сплава $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{98,8}(N)_{1,2}$ говорит о подавлении механизма двойникования. Таким образом, можно предположить, что наибольшее значение предела текучести обеспечивается исключительно за счет твердорастворного упрочнения, в то время как предел прочности и пластичности заметно снижаются, т.е. сплав испытывает охрупчивание, характерное для традиционных сплавов с азотом. Это особенно видно по СЭМ-изображениям поверхностей разрушения сплавов при криогенной температуре, где наблюдается переход от вязкого транскристаллитного типа разрушения к хрупкому межкристаллитному при увеличении степени легирования.

При понижении температуры деформации сплавов ниже 183 К наибольший предел прочности ≈ 1,15 ГПа при 77 К характерен для сплава $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{99,4}(N)_{0,6}$, что можно объяснить сохранением активности как мартенситного превращения, так и двойникования. За счет комбинирования нескольких механизмов деформации и твердорастворного упрочнения в данном сплаве достигается наиболее оптимальное соотношение прочности и пластичности как при комнатной, так и при криогенной температурах. Более высокий предел текучести при комнатной температуре, а также меньшая по сравнению с классическим эквиатомным сплавом Кантора стоимость, делают данный сплав перспективным с точки зрения применения в качестве конструкционного материала, работающего при криогенных условиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261, https://rscf.ru/project/20-19-00261/. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Список литературы

1. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // Entropy. – 2014. – V. 16. – № 9. – P. 4749–4768.
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. – 2017. – V. 122. – P. 448–511.
3. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D. [et al.] A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. – 2014. – V. 345. – № 6201. – P. 1153–1158.
4. Wei D., Li X., Jiang J. [et al.] Novel Co-rich high performance twinning-induced plasticity (TWIP) and transformation-induced plasticity (TRIP) high-entropy alloys // Scripta Materialia. – 2019. – V. 165. – P. 39–43.
5. Chandan A.K., Tripathy S., Sen B. [et al.] Temperature dependent deformation behavior and stacking fault energy of Fe40Mn40Co10Cr10 alloy // Scripta Materialia. – 2021. – V. 199. – Art. № 113891.
6. Singh P., Picak S., Sharma A. [et al.] Martensitic transformation in FexMn80−xCo10Cr10 high-entropy alloy // Physical Review Letters. – 2021. – V. 127. – № 11. – Art. №115704.
7. Wagner C., Laplanche, G. Effects of stacking fault energy and temperature on grain boundary strengthening, intrinsic lattice strength and deformation mechanisms in CrMnFeCoNi high-entropy alloys with different Cr/Ni ratios // Acta Materialia. – 2023. – V. 244. – Art. № 118541.
8. He M.Y., Shen Y.F., Jia N. [et al.] C and N doping in high-entropy alloys: A pathway to achieve desired strength-ductility synergy // Applied Materials Today. – V. 25. – Art. № 101162.
9. Astafurova E.G., Reunova K.A., Melnikov E.V. [et al.] On the difference in carbon-and nitrogen-alloying of equiatomic FeMnCrNiCo high-entropy alloy // Materials Letters. – 2020. – V. 276. – Art. № 128183.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА

И.А. СЕВЕРЕНКОВ[1], М.К. АЛЕКСЕЕВ[1], Т.В. ЗАЙЧУК[1], Ю.А. СПИРИДОНОВ[2]
[1]АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: ivan-severenkov@mail.ru

Стеклокерамические материалы, полученные из трёхкомпонентных кристаллизующихся стекол, содержащих в своем составе соединения щелочных и щелочноземельных металлов, широко применяют в качестве конструкционных материалов, обладающих высокой прочностью, низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а также близкой к нулевой открытой пористостью. Особый интерес представляет стеклокерамический материал, получаемый из кристаллизующихся стекол стронцийалюмосиликатного состава, поскольку уникальность комплекса свойств открывает возможности его применения в качестве конструкционного для разных изделий авиационной техники [1].

Существует несколько способов получения стеклокерамических материалов, однако большинство крупногабаритных изделий радиотехнического назначения традиционно изготавливают по технологии, основанной на литье из водных шликеров. В свою очередь при производстве изделий простых геометрических форм и небольших размеров более рациональным является производительный метод полусухого прессования на гидравлическом прессе.

В настоящей работе разработан метод получения высокопрочного стеклокерамического материала кажущейся плотности, максимально близкой к теоретической, с водопоглощением не более 0,1 % и низкой пористостью из порошков кристаллизующихся стекол стронцийалюмосиликатного состава методом полусухого прессования с последующим обжигом, сопровождающимся кристаллизацией и спеканием материала.

Ранее нами были разработаны и синтезированы стекла, в системе SrO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2, содержащее в качестве модифицирующей добавки 1 % CaF_2 (условное обозначение состава стекла 1С), [2]. Которые послужили сырьем для синтеза стеклокерамического материала, полученного методом полусухого формования.

Пресс-порошок для формования заготовок образцов готовили путем смешивания порошка стекла со связующим-пластификатором в количестве 6,0 мас. % массы стекла. В качестве связующего 2,0%-й раствор натурального каучука в бензине. Увлажненную смесь протирали через сито с размером ячейки 0,4 мм. Заготовки образцов диаметром 60 мм и толщиной 9–11 мм формовали одноосным полусухим прессованием в металлических пресс-формах на гидравлическом прессе под давлением 20–140 МПа.

Для термообработки экспериментальных образцов был выбран следующий режим: температуру первой ступени T_1 приняли равной 760 °С, а второй T_2 в пределах 1350–1375 °С. Продолжительность выдержки при T_1 составляла 1 ч, а при T_2 5 ч; скорость нагрева 100 °С/ч.

На образцах полученного стеклокерамического материала определяли кажущуюся плотность и открытую пористость, а также водопоглощение (как один из наиболее важных показателей материалов, предназначенных для применения в жестких условиях эксплуатации, в том числе при повышенной влажности) и линейную усадку, таблица 1.

На примере образца, изготовленного из порошка стекла состава 1С, показано, что по мере повышения температуры T_2 кажущаяся плотность материала возрастает, изменяясь от 84 % относительной плотности при 1350 °С до 96 % при 1370 °С, и достигает максимального значения (97 %) при 1375 °С; при этом увеличивается также линейная усадка. Аналогичная закономерность характерна и для материалов двух других составов. Спеченные при 1375 °С образцы обладают минимальными показателями открытой пористости и водопоглощения.

Таблица 1 – Свойства материала образцов, полученного в разных условиях термообработки

Температура T_2, °С	Образец	Кажущаяся плотность ρ, г/см^3	Открытая пористость $П$, %	Водопоглощение W, %	Линейная усадка, %
1350	1С	2,54	17,08	6,72	11,46
1370		2,84	0,51	0,18	13,71
1375		2,92	0,13	0,05	16,12

По данным РФА основной кристаллической фазой полученного материала является стронциевый анортит $SrAl_2Si_2O_8$ моноклинной модификации. В небольших количествах идентифицированы рутил TiO_2 тетрагональной модификации и тиалит Al_2TiO_5 орторомбической модификации; имеется аморфная фаза.

Основные механические, тепловые и диэлектрические свойства стеклокерамических материалов приведены в таблице 2. Результаты исследований показали, что применение модифицирующей добавки позволило не только снизить температуру варки стекол и температуры кристаллизации основных фаз [2], но и получить методом полусухого прессования стеклокерамические материал, обладающие высоким уровнем свойств.

Таблица 2 – Механические, тепловые и диэлектрические свойства стеклокерамических материалов

Показатель	Стеклокерамика (стекло с добавками)	Стеклокерамика (стекло без добавок) [3]
	1С	
Относительная плотность, %	97,0	96,0
Предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	123	120 ± 10
Микротвердость HV, МПа	7800	7800 ± 300
Трещиностойкость K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	2,6	-
ТКЛР, 10^{-6} К$^{-1}$, в интервале 20–900 °С	48	49
Диэлектрическая проницаемость ε в интервале 20–1000 °С при частоте $f = 10^{10}$ Гц	8,15–8,40	8,89–9,01 (20-1200 °С)
Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ в интервале 20–1000 °С при частоте $f = 10^{10}$ Гц	0,0013–0,0106	0,0020–0,0320

Преимущества полученной стронцийалюмосиликатной стеклокерамики наиболее очевидны при сравнении ее со стеклокерамическими материалами сподуменового (литийалюмосиликатная система) и кордиеритового (магнийалюмосиликатная система) составов, первый из которых - сподуменовый; в настоящее время применяется для изготовления ряда изделий радиотехнического назначения, таблица 3.

Таблица 3 – Свойства стеклокерамических материалов стронцийанортитового, сподуменового и кордиеритового составов

Показатель	Стронций-анортитовая стеклокерамика	Стеклокерамика ОТМ-357	Стеклокерамика ОТМ-361
Основная кристаллическая фаза	Стронциевый анортит $SrAl_2Si_2O_8$	Сподумен $LiAlSi_2O_6$	Кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
ρ, г/см^3	2,92–2,96	2,41–2,55	2,51–2,65
W, %	< 0,1	< 0,1	< 0,1
$\sigma_{изг}$, МПа	123–132	100	122
Микротвердость HV, МПа	7410-7810	8000 ± 300	-
K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	2,5–2,8	1,6	-
ТКЛР, 10^{-6} К$^{-1}$ (20–900 °С)	48–49	14 ± 2	34 (20–1200 °С)
ε (20–1000 °С, $f = 10^{10}$ Гц)	8,15–8,68	6,5–7,5	6,40-6,85
tgδ (20-1000 °С, $f = 10^{10}$Гц)	0,0013–0,0128	0,0150–0,0580 (20-700 °С)	0,0011–0,0130

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 1 – (34). – С. 3–33.

2. Северенков И.А. Стеклообразование и кристаллизация стекол стронцийалюмосиликатной системы: влияние модифицирующих добавок на варочные и кристаллизационные свойства / И.А. Северенков, Е.В. Устюгова, Л.А. Алексеева [и др.] // Стекло и керамика. – 2021. – № 7. – С. 3-8.

3. Каблов Е.Н. Радиопрозрачная стеклокерамика на основе стронцийалюмосиликатного стекла / Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.Е. Щеголева [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – № 6. – С. 31–37.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРЫ СПЛАВА V-Cr-W-Zr ПРИ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА

И.В. СМИРНОВ
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: smirnov_iv@bk.ru

Введение. Одной из фундаментальных задач материаловедения является выявление механизмов трансформации микроструктуры в условиях интенсивных пластических деформаций. Метод кручения под высоким давлением является одним из таких методов, особенностью которого является получение субмикрокристаллических и нанокристаллических состояний, характеризуемых наличием неоднородности и анизотропии.

Изучение таких структур требует комплексного подхода с применением не только исследования морфологии зеренной и дефектной структуры, но и анализ текстурных компонент. Важно заметить, что в настоящее время встречаются только отдельные работы, где были бы проведены изучение изменение текстуры СМК состояния в зависимости от режимов деформационной обработки (например [1]). Однако в существующих работах отсутствует описание единой теории, объясняющей формирование всех наблюдаемых особенностей текстуры при таком деформационном воздействии. В то же время анализ текстур необходим для выявления тонких особенностей механизмов трансформации микроструктуры и формирования соответствующих представлений.

В связи с этим целью данной работы изучение текстуры структурного состояния ванадиевого сплава V-Cr-W-Zr при деформации кручением под высоким давлением.

Материалы и методики исследования. Использован сплав V–0.66 Zr–8.62 Cr–0.04 W–0.04 C–0.06 O–0.04 N (ат. %) после термомеханической обработки [1], обеспечивающей диспергирование исходных грубодисперсных частиц оксикарбонидридной фазы, и отжига при 1400 °C. Деформацию образцов-дисков производили методом кручения под высоким давлением (7 ГПа) при комнатной температуре и числе оборотов наковален N = 1. Величины истинной логарифмической (e) деформаций областей диска, в которых проводились исследования, изменялись в пределах от $e \approx 1.8$ до $e \approx 5.1$. Получение и анализ карт ориентаций зеренной структуры проведены на растровом электронном микроскопе Thermo Fisher Apreo 2 S (20 кВ, 26 нА), оснащенном детектором EDAX Velocity Super. Исследование микроструктуры и текстуры [3] (построение функции распределения ориентаций (ФРО) и полюсных фигур (ПФ)) на различных расстояниях (R) от оси кручения (ОК) проведены в сечении, перпендикулярном плоскости наковален (ПН) и вдоль радиуса диска (РД). Весовой коэффициент текстурных компонент на ФРО и ПФ выражен градиентом от черного до белого цвета, и оттенок характеризует относительную долю вероятности нахождения конкретной ориентировки кристаллической решетки.

Результаты. На рисунке 1 а, б, в представлены характерные карты угловой ориентации зерен после $e \approx 1.1$ (R ≈ 0.1 мм), 2.6 (R ≈ 0.25 мм) и 4.0 (R ≈ 1 мм), соответственно. Выявлено, что во всех данных состояниях зеренная структура характеризуется анизотропной структурой, зерна вытянуты вдоль направлений параллельных плоскости наковален (вдоль РД и направления перпендикулярное РД и ОК). Таким образом, при $e \approx 1.1$ размер зерен в направлении ПН составляет 0.05 – 10 мкм, в направлении ОК 0.05 – 2 мкм. При повышении степени деформации до $e \approx 1.1$ (R ≈ 0.25 мм) наблюдается измельчение зерен до размеров в направлении ПН 0.05 – 3 мкм, в направлении ОК 0.05 – 1.5 мкм, а при $e \approx 4.0$ – до 0.05 – 0.5 мкм направлении ПН и 0.05 – 0.2 мкм в направлении ОК. При дальнейшем увеличении степени деформации не наблюдается изменений в зеренной структуре. С целью охарактеризовать характер измельчения такой неоднородной микроструктуры по мере повышения степени деформации, проведен статистический анализ карт ориентаций зерен, полученных в областях с различной степенью деформации. Такой анализ заключался в определении среднего и

максимального размера зерен, при котором размер каждого зерна (d) вычислялся по формуле $d \approx 1.128 \cdot S^{0.5}$, где S – занимаемая площадь зерна в изучаемом сечении. Естественно, такая характеристика не имеет физической интерпретации при описании анизотропной микроструктуры, но позволяет выявить общие закономерности трансформации зерен. На рисунке 1 ж представлен результат данного анализа – график зависимости среднего размера зерен и максимального размера зерен от степени деформации. Таким образом, измельчение зерен крупной фракции продолжается до $e \approx 3.3$ (R ≈ 0.5 мкм), в то время как уменьшение размеров зерен при сохранении интервала изменений зерен наблюдается до $e \approx 4$ (R ≈ 1 мм). Последующее повышение степени деформации вплоть до $e \approx 5.1$ (R ≈ 3 мм) не приводит к изменению параметров зеренной структуры.

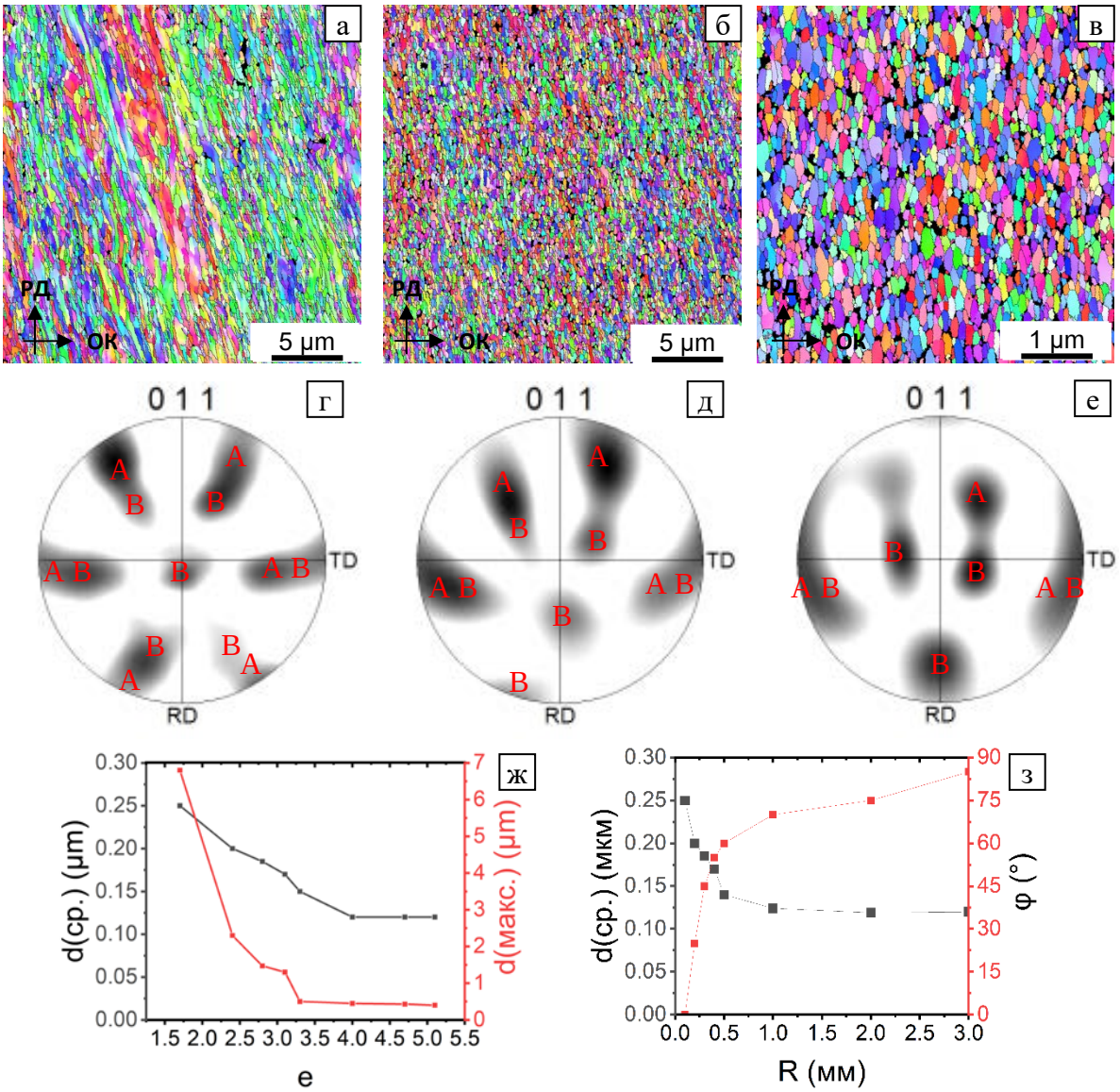


Рисунок 1. Микроструктура сплава V-Cr-W-Zr после деформации кручением под давлением: а, г) $e \approx 1.1$ (R ≈ 0.1 мм), б, д) $e \approx 2.6$ (R ≈ 0.25 мм) в, е) $e \approx 4.0$ (R ≈ 1 мм), ж) график зависимости среднего и максимального размера зерен от степени деформации з) график зависимости угла поворота и среднего размера зерен от расстояния от ОК

На рисунке 1, г, д, е представлены результаты анализа текстуры микроструктуры в зависимости от расстояния от оси кручения. Согласно неопубликованным данным, характер текстуры СМК состояния при кручении определяется в основном только расположением

области образца-диска относительно расстояния от центра вращения – текстура образцов-дисков одинаковых размеров после 1 и 5 оборотов подобна. В связи с этим, анализ изменения текстур проведен в зависимости от расстояния от центра вращения образца-диска. При этом необходимо отметить, что в работе [2] показано, что измельчение микроструктуры в данном сплаве определяется, преимущественно, степенью деформации.

Согласно результатам анализа функций распределения ориентаций и полюсных фигур, рисунок 1 г, текстура в центральной области образца диска ($e \approx 1.1$, R ≈ 0.1 мм) представлена двумя основными типами волокон A и B. Волокно A представляет собой изменение ориентации зерен от (211)<111> к (101)<121> путем поворота вокруг направления <110>. При рассматриваемых обозначения текстуры (hkl)<uvw>, (hkl) плоскости параллельные плоскости наковален, а <uvw> направление вдоль радиуса диска. Волокно B характеризуется изменением ориентации зерен от (011)<100> к (101)<121> при повороте вокруг направления <110>. На изображениях полюсных фигур подписи текстурных волокон показаны схематично, так как они имеют рассеянный характер и обладают некоторыми одинаковыми компонентами текстуры.

При увеличении расстояния от центра кручения смещение компонент текстуры на полюсных фигурах происходит только в одну сторону, что свидетельствует о том, что направление вращения зерен происходит только в одну сторону. Установлено, что при увеличении расстояния (R) от центра вращения наблюдается увеличение угла (φ) поворота зерен волокон типа A и B вокруг оси кручения, рисунок 1 г, д, е, з. Таким образом, направление вращения диска-образца имеет решающее значение при формировании текстуры. Важно заметить, что изменение текстуры в образце-диске происходит даже тогда, когда не наблюдается измельчение зеренной структуры материала при $e = 4 – 5.1$. По нашему мнению, в этом интервале локальные перестройки высокодефектных двухуровневых состояний посредством реализации квазивязкого механизма, анализ которых проведен в работе [2], приводит не только к эффективной аккомодации деформационного воздействия, но и изменению текстурных компонент.

Выводы. Установлено, что в сплаве V-Cr-W-Zr при деформации кручением под высоким давлением величина истинной степени деформации (e) предопределяет характер измельчения зерен СМК структуры. Однако при этом её текстура не зависит от размеров зерен, степени деформации и определяется направлением вращения диска-образца и расстоянием от центра его вращения. Формирующая текстура обладает радиальной симметрией, что, по нашему мнению, являются следствием радиальной симметрии полей смещений и поворотов при кручении. Выявлено, что даже при достижении «предельных» параметров зеренной структуры трансформируются текстурные компоненты.

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

Список литературы

1. Suwas S., Mondal S. Texture evolution in severe plastic deformation processes // Materials transactions. – 2019. – V. 60. – № 8. – P. 1457–1471.

2. Smirnov I. V., Ditenberg I. A., Tolstihin V. I. Microstructure and Microhardness of V–W–Cr–Zr Alloy Depending on Deformation in Bridgman Anvils // Russian Physics Journal. – 2024. – V. 67. – P. 685-693.

3. Engler O., Randle V., Introduction to texture analysis. Macrotexture, Microtexture, and Orienatation Mapping. 2nd ed. – Taylor &Francis Group, New York, 2010.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА V-Cr-W-Zr ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В.И.ТОЛСТИХИН[1], *И.В.СМИРНОВ*[1,2]
[1]Томский государственный университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: tolstikhin.off@mail.ru

Введение. Как известно [1], в металлах и сплавах разного класса в процессе больших пластических деформаций формируются высокодефектные субмикрокристаллические и нанокристаллические состояния. Такие структурные трансформации способствуют улучшению комплексу физико-механических свойств, однако, их термическая стабильность значительно снижается, что затрудняет их использовать в качестве конструкционных материалов при повышенных температурах эксплуатации [1]. В связи с этим, одним из актуальных вопросов современного материаловедения является повышение термической стабильности микроструктуры и прочностных свойств высокодефектных состояний. Благодаря высокой технологической пластичности и относительно низкой температуры плавления у ванадия, удобно использовать ванадиевые сплавы в качестве модельного тугоплавкого сплава с ОЦК решеткой. Ранее в работе [2], на примере ванадиевого сплава с дисперсным упрочнением оксидной фазой, продемонстрировано значительное повышение термической стабильности. Таким образом, представляет интерес изучить влияние различных типов упрочняющих частиц вторых фаз на термическую стабильность высокодефектных состояний. Таким образом, в данной работе анализируется термическая стабильность зеренной структуры дисперсно-упрочненного карбидной фазой сплава V-W-Cr-Zr после большой пластической деформации кручением под высоким давлением.

Материалы и методы исследования. В работе был использован сплав V–0.66 Zr–8.62 Cr–0.04 W–0.04 C–0.06 O–0.04 N (ат. %) после термомеханической обработки, приводящей к наноструктурированию гетерофазной структуры [3], и гомогенизирующего отжига при температуре 1400 °C.

Деформацию образцов-дисков толщиной $h_1 \approx 0.2$ мм (после деформации $h_0 \approx 0.15$ мм) и диаметром 8 мм производили методом кручения под высоким давлением (7 ГПа) при комнатной температуре и числе оборотов наковален (N) 5. Для последующих термообработок использовались образцы, вырезанные на расстояниях (R) от центра диска в интервале 1 – 2.5 мм. Величины их истинной логарифмической (e) деформаций изменяются при этом в пределах от $e \approx 5.6$ до $e \approx 6.5$. Образцы после указанной деформации подвергались часовым вакуумным отжигам при температурах 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C.

Получение и анализ карт угловой ориентации зеренной структуры проведено с использованием растрового электронного микроскопа Thermo Fisher Apreo 2S (20 кВ) оснащенного системой регистрации обратно рассеянных электронов EDAX Velocity Super. Кикучи-картины, формируемые обратно рассеянными электронами, индицировались программой «EDAX APEX EBSD». Обработка полученного массива проведена с использованием программы «TSL OIM Analysis». Измерение микротвердости (HIT) методом Оливера-Фарра путем динамического микроиндентирования проведено на приборе CSM Instruments TTX-NHT2 по режиму: максимальная нагрузка 0.25 Н, скорость нагрузки и разгрузки индентора составляла 0.5 Н/мин, время выдержки под максимальной нагрузкой 15 с. Определение микротвердости, как и в случае изучения микроструктуры, проведено в сечении, перпендикулярном плоскости наковален (ПН).

Результаты исследования. Особенности микроструктуры сплава V–Cr–W-Zr после пластической деформации методом кручения под давлением при $e \approx 5.6 – 6.5$ изучены в работе [3]. На рисунке 1 а проиллюстрирована типичная карта ориентаций зерен при такой степени деформации – материал представлен субмикрокристаллическим состоянием, которое

характеризуется зернами вытянутой формы вдоль направления параллельного ПН шириной от 0.05 до 0.15 мкм при длине от 0.05 до 0.8 мкм. Выбор образцов в конкретном интервале деформаций для дальнейшего изучения их термической стабильности обусловлено как формированием подобной микроструктуры, так и одинаковым эффектом упрочнения (HIT = 4.8 ± 0.2 ГПа).

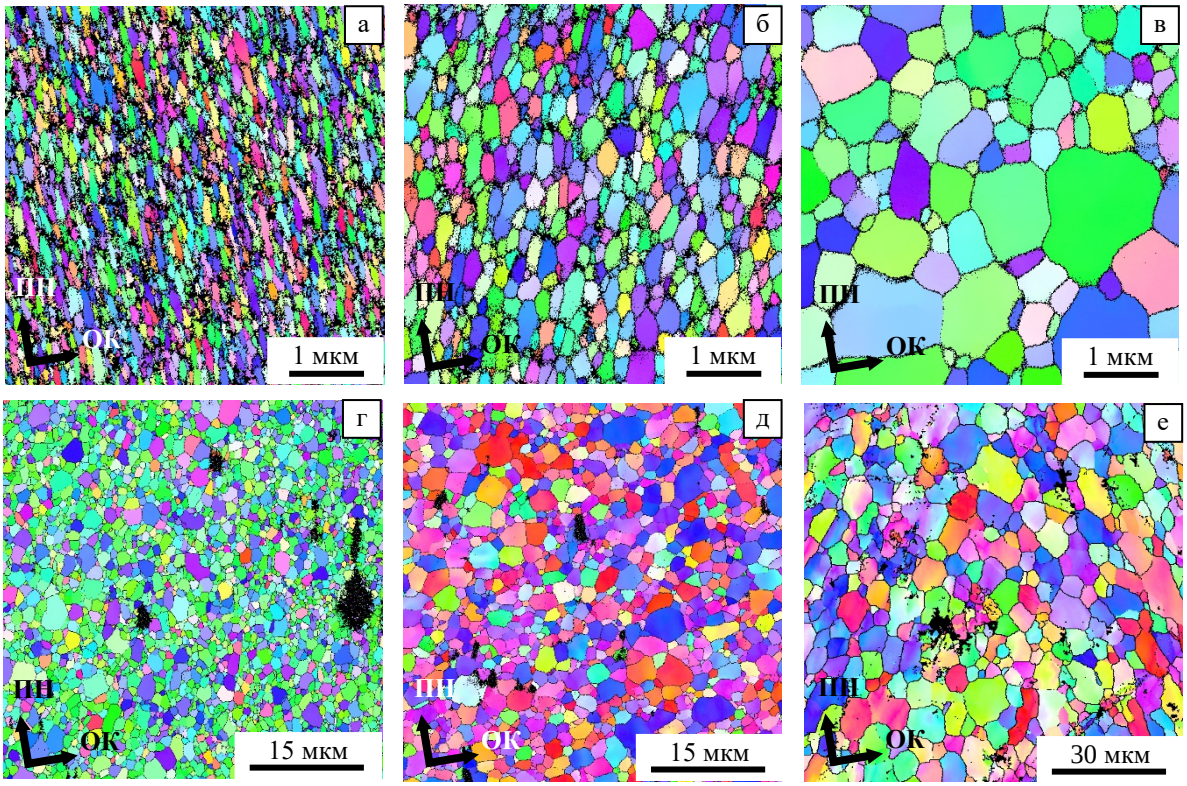


Рисунок 1. Микроструктура сплава V-Cr-W-Zr после деформации кручением под давлением и последующих термических обработок при различных температурах:
а – без отжига; б – при 700 °С; в – при 800 °С;
г – при 900 °С; д – при 1000 °С; е – при 1100 °С

Установлено, что после отжига при 700 °С, рисунок 1 б, в микроструктуре наблюдаются как вытянутые зерна в направлении параллельных ПН длиной 0.1 – 0.8 мкм и шириной 0.1 – 0.3 мкм, так и зерна равноосной формы размерами от 0.1 до 0.4 мкм. По нашему мнению, при данной температуре происходит как частичное сохранение исходных вытянутых дефектных зерен, так и формирование равноосных рекристаллизованных зерен. В связи с этим, при данной температуре реализуются процессы возврата и первичной рекристаллизации.

С увеличением температуры термообработки до 800 °С, рисунок 1 в, микроструктура представлена зернами с формой близкой к равноосной, что указывает на завершение процессов первичной рекристаллизации во всем объеме материала. При этом такое структурное состояние характеризуется неоднородностью – наблюдаются мелкие зерна размерами 0.3 – 1.5 мкм на фоне крупных размерами 1.5 – 5 мкм. Согласно статистическому анализу с использованием принципа Кавальери-Акера-Глаголева [4], объемная доля мелких зерен составляет 75 %, а крупных – 25 %. В то время как средний размер такого состояния составляет 0.7 мкм, так как количественная доля крупных зерен достигает всего 5 %. Таким образом, это свидетельствует о реализации собирательной и вторичной рекристаллизации.

Микроструктура после отжига при 900 °С, рисунок 1 г, также характеризуется неоднородностью – основной объем занимают мелкие зерна размерами 0.3–3 мкм, объемная доля которых возрастает до 85 %, а остальной объем представлен отдельными (их количественная доля около 1 %) крупными зернами размерами 3 – 7 мкм. Мелкие зерна

располагаются прослойками между крупными. Выявлено, что происходит рост только примерно половины мелких и крупных зерен, которые наблюдались после предыдущего отжига, в результате чего средний размер такого состояния увеличивается только на 0.3 мкм и достигает 1 мкм. Такие процессы приводят к формированию более разнозернистой (размер зерен изменяется от 0.3 до 7 мкм) структуры по сравнению со структурным состоянием после 800 °С (размер зерен изменяется от 0.3 до 5 мкм). Важно отметить, что, согласно статистическим данным, при повышении от 800 до 900 °С, во-первых, границы зерен не изменяются у половины зерен, наблюдаемых при 800 °С, во-вторых, обнаружены отдельные крупные зерна размерами 5 – 7 мкм. Исходя из этого, можно предположить, что часть границ при 900 °С еще закреплены частицами вторых фаз на основе карбида циркония, что затрудняет их миграцию. Исходя из этого, при данной температуре реализуются в основном процессы вторичной рекристаллизации.

При 1000 °С, рисунок 1 д, интервал изменения размеров зерен, по сравнению с отжигом при 900 °С, увеличивается и составляет 0.3 – 10 мкм. В то время как средний размер зерен повышается до 1.5 мкм. При этом доля мелких зерен размером 0.3–3 мкм, количественная доля которых достигает 90 %, занимают около половины всего объема материала. Остальной объем – крупные зерна размером 3–10 мкм, но их количественная доля всего 10 %. Таким образом, это свидетельствует о более интенсивных процессах вторичной рекристаллизации, по сравнению с отжигом при 900 °С.

Дальнейшее повышение до 1100 °С, рисунок 1 е, сопровождается значительным увеличением как верхнего, так и нижнего интервала размеров зерен (1 – 20 мкм). Выявлено, что основной объем материала (объемная доля которых около 75 %) занимают крупные зерна размером 6–20 мкм, в то время как их количественная доля не провещает 25 %. Это сопровождается также интенсивным (почти в 3 раза) ростом среднего размера зерен до 5 мкм. Таким образом, при данном отжиге наблюдается интенсификация процессов вторичной рекристаллизации, и все границы зерен учувствуют в миграционных процессах, что свидетельствует о существенном снижении эффектов дисперсного упрочнения частицами карбидной фазы.

Авторы выражают благодарность: д.ф-м.н., профессору Чернову В.М. (ОАО «ВНИИНМ им. Бочвара», Москва) за предоставленный сплав; д.ф-м.н., доценту Дитенбергу И.А. за обсуждение полученных результатов. Исследования проведены с использованием оборудования ТРЦКП НИ ТГУ и ЦКП ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ». Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01096, https://rscf.ru/project/23-79-01096/.

Список литературы

1. Валиев. Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

2. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Смирнов И.В. и др. Термическая стабильность наноструктурных состояний во внутреннеокисленном ванадиевом сплаве с совместным дисперсным и субструктурным упрочнением // Физическая мезомеханика. – 2018. – Т. 21. – № 4. – С. 70-78

3. Smirnov I. V., Ditenberg I. A., Tolstihin V. I. Microstructure and Microhardness of V–W–Cr–Zr Alloy Depending on Deformation in Bridgman Anvils // Russian Physics Journal. – 2024. – V. 67. – P. 685-693.

4. Металловедение и термическая обработка стали: Справ. изд.: В 3-х т.: Т. I. Методы испытаний и исследования / Под. ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.

АНАЛИЗ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИЗГИБА И ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ШИ ФЭНЬЮЙ
Международный инженерный институт Шеньянского политехнического университета
и Томского политехнического университета
E-mail: azhi0226@mail.ru

Аннотация: С развитием промышленности широко используется компьютерное моделирование изгиба и деформации металлических материалов. Для повышения качества металлических материалов предлагается анализ моделирования изгиба и деформации металлических материалов на основе материального уравнения. Путем установления модели на основе метода конечных элементов и определения температуры изгиба и деформации проводится сравнительный эксперимент по удлинению.

Ключевые слова: металлические материалы; деформация при изгибе; компьютерное моделирование; скорость деформации

1. Разработка метода компьютерного моделирования изгиба и деформации металлических материалов

(1) Введение материального уравнения. При компьютерном моделировании изгиба и деформации металлических материалов соотношение между напряжениями и деформациями является важным фактором, влияющим на результаты моделирования, чтобы установить упруго-пластическую зависимость металлических материалов, необходимо определить характеристики напряжений металлических материалов до формования и пластического течения металлических материалов после формования. Его материальное уравнение является следующим [1]:

$$\sigma = \sigma (\varepsilon, T, S),$$

где ε – скорость деформации металлического материала; T – температура формовки; S – внутренние организационные параметры металлического материала

(2) Создание модели на основе метода конечных элементов. После определения данного соотношения конструкций металлического материала путем создания геометрической модели с конечными элементами, сечения которого загружаются в передний процессор, при определенной температуре металлического материала толщиной менее 5 мм его изгиб можно рассматривать как проблему осевой симметрии. После описания полярной координаты фактический размер изогнутой части получается под углом вращения 0.

(3) Определение температуры гибочной формовки. В этой статье производительность формовки контролируется с помощью компьютерного моделирования, опираясь на определяющее отношение металлического материала, и осуществляется высокотемпературная обработка пресс-форм и ингредиентов. При анализе компьютерного моделирования применяется прецизионная формовочная система для одновременного нагрева пресс-формы и ингредиентов, поддерживается постоянное температурное условие, чтобы повысить способность к деформации при изгибе и точность металлических материалов.

(4) Реализация формовки при гибке металлического материала. В процессе гибки и формовки металлического материала для моделирования процесса формовки используется нелинейное конечно-элементное программное обеспечение, рисунок 1.

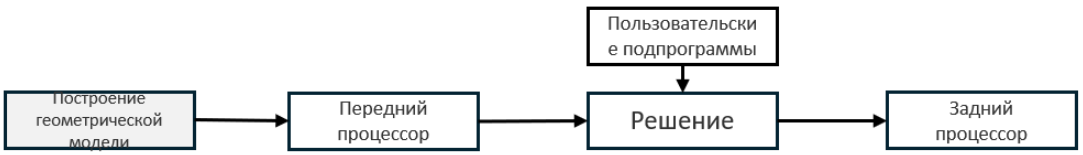


Рисунок 1. Блок-схема процесса моделирования конечных элементов

Создание модели на основе метода конечных элементов на основе введения материального уравнения, опираясь на определение температуры изгиба и формования металлических материалов, реализуется изгибная деформация металлических материалов.

2. Сравнительный эксперимент

Для проверки эффективности метода компьютерного моделирования изгиба и деформации металлических материалов, на основе метода и базового моделирования проведены сравнительные эксперименты по удлинению сплавов.

(1) Экспериментальные материалы. В данном эксперименте применяется коммерческий сплав, химический состав которого приведен в таблице 1, средний диаметр зерна составляет около 8 мкм, толщина 2,2 мм, одностороннее удлинение может превышать 300 %.

Таблица 1 – Химический состав сплавов（wt %）

Состав	Магний	Марганец	Медь	Кремний	Железо	Цинк	Алюминий
Доля	5. 1	1.02	0.06	0.08	0.19	0.04	Bal

(2) Экспериментальные методы. Температура сплава в диапазоне 100°C ~ 600°C и скорость деформации от 0,15 $с^{-1}$ до 0,006 $с^{-1}$ были использованы для растяжения сплава с использованием методов анализа компьютерного моделирования и базовых методов анализа моделирования, соответственно, и растяжение сплава контролировалось компьютером с регулировкой в реальном времени скорости перемещения цанги сплава для поддержания постоянной скорости деформации растяжения. Реляционная формула выглядит следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{v}{60l}$$

где v – скорость движения цанги сплава, l – длина сплава. Сплав растягивался с постоянной скоростью деформации при экспериментальных температурах 100 °C ~ 600 °C. Скорости деформации, соответствующие скоростям растяжения, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Скорость растяжения, соответствующая скорости деформации

Скорость деформации/с-1	0.0004	0.00024	0.0005	0.00008
Скорость растяжения (мм/мин)	1. 2	2. 9	12	0.075
Скорость деформации/с-1	0.0023	0.0013	0.006	0.0053

(3) Обработка данных и анализ результатов. Экспериментальные данные были проанализированы с помощью программы Origin 5.8 для получения кривых удлинения и изменения температуры. Экспериментальные результаты показали, что на основе метода компьютерного моделирования изгиба и деформации металлического материала удлинение сплава составляет от 65 % до 93 %, что значительно улучшает качество металлического материала. Оба метода имеют схожие эффекты формования при одинаковой скорости растяжения, но первый лучше обеспечивает качество деформации изгиба [2].

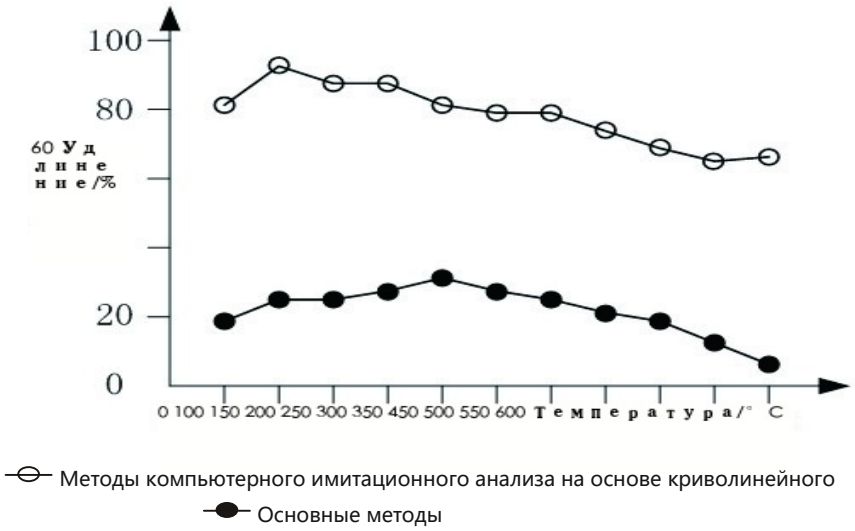


Рисунок 2. Кривая удлинения и изменения температуры

Заключение

В данной статье представлен анализ компьютерного моделирования изгиба и деформации металлических материалов, создание модели на основе метода конечных элементов на основе введения материального уравнения, опираясь на определение температуры изгиба и формования металлических материалов, реализуется изгибная деформация металлических материалов. Экспериментальные данные показывают, что метод имитационного анализа данной статьи может эффективно улучшить качество металлических материалов.

Список литературы

1. Чен Сихун. Обсуждение технологических преобразований и инноваций в машиностроении и оборудовании предприятий [J]. Строительство и проектирование объектов, 2019. – (08). – С. 138–139.

2. Го Цицинь, Чжоу Фэй. Техническое перевооружение и инновации механического оборудования [J]. Машиностроение в Китае. – 2018. – (14). – С. 90–91.

СЕКЦИЯ 2

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА И УГЛЕТКАНИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СВЯЗУЮЩЕГО

В.О. АЛЕКСЕНКО[1], *С.В. ПАНИН*[1,2]
[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: vl.aleksenko@mail.ru

Слоистые полимерные композиционные материалы, армированные углеродным волокном, находят широкое применение в аэрокосмической и других высокотехногичных отраслях промышленности. На сегодняшний день новые автоматизированные технологии, такие как намотка волокон, пултрузия, автоматизированная выкладка лент и волокон получают все более широкое распространение. При этом активно проводится поиск новых способов производства волоконно-армированных композитов, включая аддитивное производство [1,2].

Существенной проблемой, которая не позволяет широко применять вышеуказанные технологии, является формирование в композиционном материале низкодефектной структуры. Причиной этого является полное расплавление полимерного связующего в процессе соединения слоев, а также неоднородность укладки волокон в процессе автоматической выкладки. В результате, это сопровождается развитием таких нежелательных эффектов как: перегрев, порооброзование, деструкция полимера, формирование волнистости, снижение адгезии и т.д. [3].

Одним из перспективных подходов к оперативному формированию слоистых композитов является применение технологии ультразвуковой сварки, кода нагрев и расплавление происходит только на границе контактирующих слоев.

Приложение ультразвуковых (УЗ) колебаний является одним из распространенных способов сварки термопластов. Высокочастотные низкоамплитудные механические колебания используются для реализации фрикционного нагрева контактирующих поверхностей, что приводит к их локальному (в области контакта) подплавлению и последующему формированию неразъемного соединения. Ультразвуковая сварка позволяет соединять как аморфные, так и полукристаллические термопластичные полимерные материалы без дополнительного внешнего нагрева. Преимуществом данного метода также являются: относительно высокая скорость процесса формирования соединения, поскольку процессы УЗ-сварки успевают протекать за несколько тысяч колебательных циклов (за времена от долей до нескольких секунд), а также относительная лёгкость автоматизации при серийном производстве.

Целью данной работы являлось исследование влияния содержания связующего в препреге на основе термопластического полиэфиримида (ПЭИ) и углеткани, на прочность при межслойном сдвиге слоистых образцов, сформированных методом ультразвуковой послойной консолидации.

Препреги изготавливали путем растворения ПЭИ (Solver, Китай) в N-Метилпирролидоне и пропитки двунаправленной углеродной ткани АСМ С285S (UMATEX, РФ) с последующим горячем прессованием при температуре 350 ^{o}C и давлении 2 МПа. Для ультразвуковой консолидации (УЗК) использовали станок ультразвуковой сварки УЗПС-7 (ООО «СпецмашСоник», Россия). Оценку прочности на сдвиг проводили согласно ГОСТ 32659-2014 (ISO 14130:1997). Испытания проводили на разрывной электро-механической машине Instron 5582. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 1 мм/мин. Исследование топографии поверхности проводили на оптическом микроскопе Neophot 2 (Carl Zeiss Jena, Германия), оборудованном цифровой камерой Canon EOS 550D (Canon Inc., Япония).

На рисунке 1 представлены результаты оценки прочности, полученные при испытании по схеме межслоевого сдвига от содержания связующего в углепластике при горячем прессовании (ГП) и ультразвуковой консолидации (УЗК).

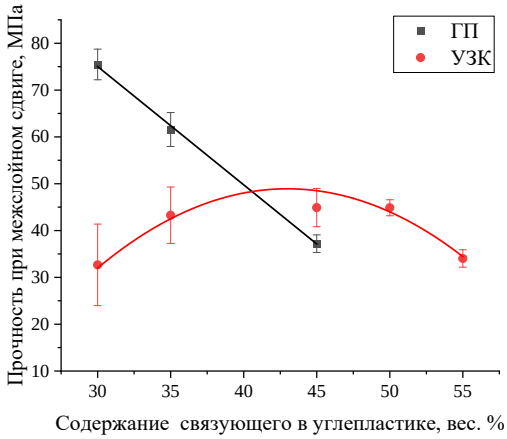


Рисунок 1. Зависимость разрушающего напряжения при испытании на межслоевой сдвиг от содержания связующего в углепластике;
горячее прессование (ГП) и ультразвуковая консолидация (УЗК)

На рисунке 2 представлены результаты изменения толщины свариваемых препрегов. Данный параметр характеризует на какую величину происходит утонения препрегов в процессе ультразвуковой консолидации.

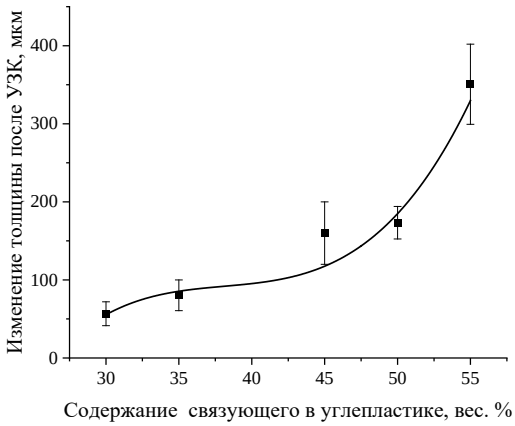


Рисунок 2. Изменение толщины свариваемых препрегов
в зависимости от содержания связующего в углепластике

На рисунке 3 приведены оптические фотографии поверхности образца после УЗК. Прямоугольной рамкой выделена зона сплавления препрегов. Для композитов с 30 вес. % связующего в зоне сплавления наблюдались поры (рисунок 3, а). Для композитов с 45 вес. % ПЭИ (рисунок 3, б) наблюдалась однородная, низкодефектная структура. Толщина зоны сплавления меньше по сравнению с другими композитами. Это обусловлено расплавлением и выдавливанием полимера из зоны УЗ-консолидации, что подтверждается изменением толщины композита после УЗК (рисунок 2).

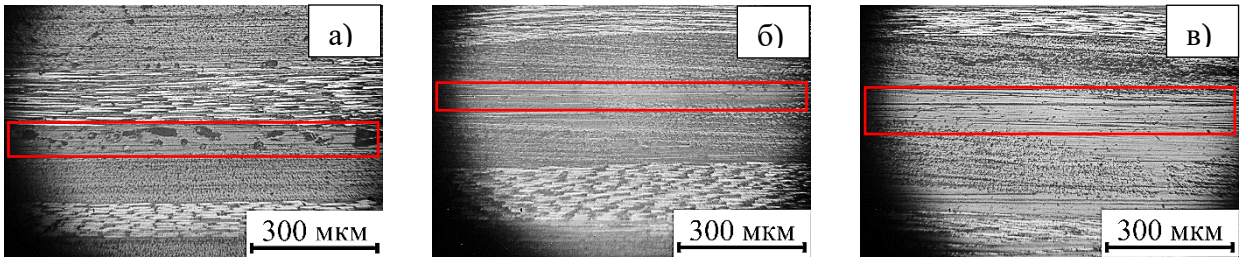


Рисунок 3. Оптические фотографии боковой поверхности образца после УЗК: Содержание связующего: а) 30 вес.%; б) 45 вес.% связующего; в) 55 вес.% связующего

Для композитов с 55 вес. % (рисунок 3, в) также наблюдаются однородная, бездефектная структура. Однако, толщина зоны сплавления значительно больше по сравнению с другими композитами, что связано с высоким содержанием полимера в препреге.

В результате выполнения исследования было показано, что прочность при межслоевом сдвиге углекомпозитов, полученных методом горячего прессования, повышается с уменьшением содержанием связующего в композите. Для композитов с содержанием связующего 30 вес. % разрушающее напряжение при испытании на межслоевой сдвиг составляла 75 МПа, при содержании связующего 45 вес. %, значение прочность (величина напряжения пи разрушении) снижается до 38 МПа.

Показано, что при ультразвуковой консолидации наибольшим значением прочности при испытании на межслоевой сдвиг, обладают композиты, изготовленные из препрегов с содержанием связующего 45 вес. %. Прочность при межслойном сдвиге для таких композитов составляет 45 МПа. При этом формируется однородная, бездефектная структура.

В случае использования препрегов с низким содержанием связующего 30 вес. %, при изготовлении слоистых композитов методом УЗК, формировалась пористая структура в зоне сплавления. Прочность при испытании на межслоевой сдвиг для таких композитов не превышала 32 МПа. Столь низкие значения обусловлены недостаточным содержанием связующего в препреге.

Выявлено, что использование препрегов с высоким содержанием связующего 55 вес. % для изготовления слоистых композитов методом УЗК, не позволяет получить высокие значения прочности при межслойном сдвиге, что обусловлено высоким содержанием связующего в препреге.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00189, https://rscf.ru/project/24-79-00189 и в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Karaş B., Smith P.J., Fairclough J.P.A., Mumtaz K. Additive manufacturing of high density carbon fibre reinforced polymer composites // Additive Manufacturing. – 2022. – Vol. 58. – 103044 p.
2. Butenegro J.A., Bahrami M., Swolfs Y., Ivens J., Martínez M.Á., Abenojar J. Novel Sustainable Composites Incorporating a Biobased Thermoplastic Matrix and Recycled Aerospace Prepreg Waste: Development and Characterization // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – 3447 p.
3. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Влияние технологических параметров на характеристики полимерных композиционных материалов при автоматизированной выкладке препрегов (обзор) // Труды ВИАМ. – 2021. – №6. – С. 46 – 55.

СТРУКТУРНЫЕ, ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ

Д.А. АЛМАЕВ, А.В. АЛМАЕВ, В.В. КОПЬЕВ, А.В. ЦЫМБАЛОВ
Томский государственный университет
E-mail: almaev001@mail.ru

Оксид галлия является функциональным материалом, который представляет интерес для разработки приборов силовой электроники, фотоники и газовой сенсорики. Ga_2O_3 обладает полиморфизмом и может кристаллизоваться в пяти полиморфных фазах: α, β, γ, δ и ε (κ) [1]. Наибольший интерес представляет исследование метастабильных фаз, таких как ε (κ)-Ga_2O_3.

Возможность варьирования электрофизических свойств полупроводника путем изменения состава открывает перспективы для разработки новых функциональных материалов для сенсорных систем и не только. В последние годы исследования направлены на твердые растворы и смеси на основе Ga_2O_3–In_2O_3 (IGO). Введение In в Ga_2O_3 приводит к повышению подвижности электронов, большему поглощению свету и возможности повышения селективности и газовой чувствительности [2, 3].

В связи с этим, данная работа посвящена исследованию структурных, фотоэлектрических и газочувствительных характеристик пленок IGO с целью повышения эффективности использования подобных структур в качестве функциональных материалов.

Пленки IGO, Ga_2O_3 и In_2O_3 толщиной 0.5 мкм были получены методом хлоридной газофазной эпитаксии при близких условиях. Структурные свойства пленок были исследованы методом РДА, СЭМ, ЭДРС, ПЭСЭМ и РФЭС. Методика исследования газо- и фоточувствительности описана в работах [4, 5].

Из анализа спектра РДА (рисунок 1) был определен фазовый состав пленок Пики от c-In_2O_3 дублируются на дифрактограммах In_2O_3 и IGO, но с небольшим сдвигом для последнего в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении постоянной решетки. Пиков от твердого раствора обнаружено не было, но изменение положения пиков от c-In_2O_3 указывают на перестроение атомов в кристаллической решетке и формирование твердого раствора. А наличие новых пиков от δ-Ga_2O_3 и c-In_2O_3 можно связать с образованием отдельных областей данных полупроводников.

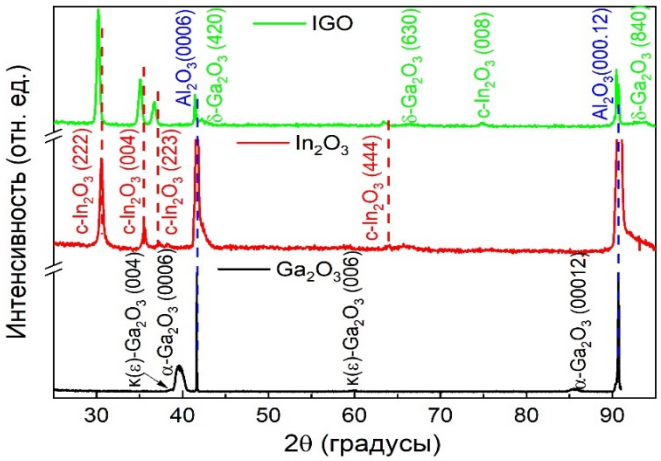


Рисунок 1. Спектры РДА пленок IGO, In_2O_3 и Ga_2O_3 на сапфировых подложках

Газочувствительные свойства пленок IGO, ε (κ)-Ga_2O_3 и c-In_2O_3 (рисунок 2) были исследованы при воздействии кислорода, аммиака, водорода и угарного газа в широком интервале температур и концентраций газа. Расчет газочувствительных характеристик проведен по следующим формулам. Температурная зависимость отклика всех пленок имеет классический вид кривой с максимумом. При температуре максимального отклика были измерены

концентрационные зависимости отклика, которые являются степенными. Температурный диапазон чувствительности ко всем газам увеличивался для исследуемых пленок следующим образом: ε (к)-Ga_2O_3, c-In_2O_3, IGO, что связано с соответствующим изменением сопротивления пленок в воздухе. Пленки IGO демонстрируют сопоставимый пленкам c-In_2O_3 и ε (к)-Ga_2O_3 отклик и уступают только при воздействии аммиака, что наблюдается как на температурных, так и концентрационных зависимостях отклика. Стабильность характеристик была исследована при циклическом воздействии целевых газов. Дрейф отклика пленок c-In_2O_3 и ε (к)-Ga_2O_3 не превышал 10 %, а для IGO – 3 %.

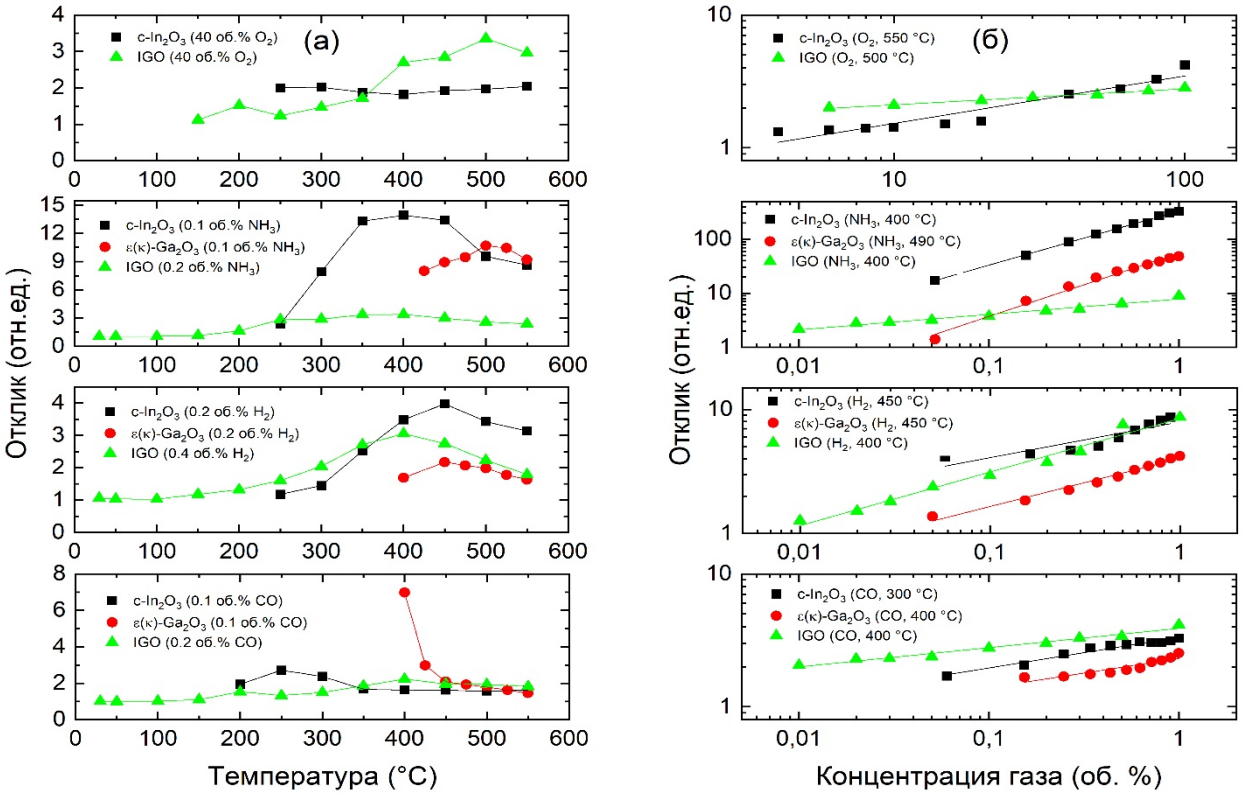


Рисунок 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости отклика пленок IGO, ε (к)-Ga_2O_3 и c-In_2O_3 при воздействии различных газов

На спектральных зависимостях фоточувствительности R_λ и внешней квантовой эффективности EQE для пленок ε (к) –Ga_2O_3 и IGO (рисунок 3) наблюдается выраженный максимум на длинах волн λ = 274 нм и 214 нм, соответственно. Пленки IGO демонстрируют заметно большую чувствительность к УФ излучению в широком спектральном диапазоне, включая области UVA (315–400 нм), UVB (280-315 нм), UVC (200–280 нм). Минимальные значения R_λ и EQE для IGO находятся как минимум на порядок величины выше, чем максимальные для пленок ε (к)-Ga_2O_3. При λ > 250 нм, нормированные значения EQE для пленок IGO составляют 0.15–0.17, что свидетельствует о слабой генерации носителей заряда, которая может быть связана с поглощением в областях твердого раствора и c-In_2O_3. По нормированным значениям EQE для пленок ε (к)-Ga_2O_3 и IGO видно, что использование данных фотоприемников в совокупности позволяет перекрыть почти весь солнечно-слепой диапазон. Спектральная зависимость обнаружительной способности D^* для пленок ε (к)-Ga_2O_3 и IGO (рисунок 3) сохранила ход зависимости и положение максимума, но так как величина D^* определяется темновым током, то значения D^* для пленок IGO заметно снизились относительно ε (к)-Ga_2O_3.

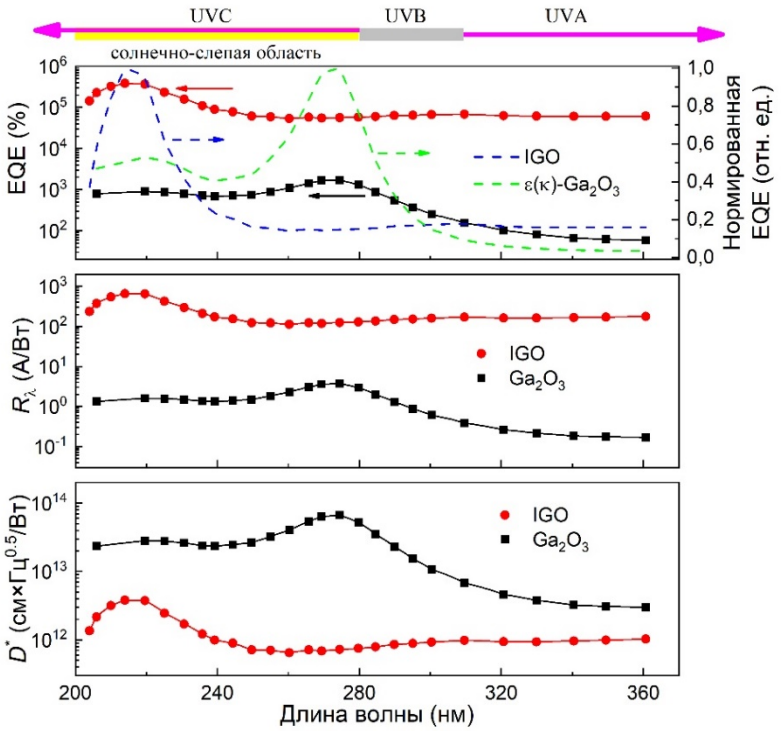


Рисунок 3. Спектральные зависимости EQE и нормированной EQE, R_λ и D^* для пленок IGO и ε (κ)-Ga_2O_3 при напряженности поля 1 кВ/см

В ходе работы были исследованы и проанализированы структурные, газочувствительные, оптические и фотоэлектрические свойства пленок IGO толщиной 0.5 мкм, полученных методом HVPE на сапфировых подложках. Проведено сравнение исследованных характеристик пленок IGO с пленками In_2O_3 и Ga_2O_3, полученными в близких условиях.

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

Список литературы

1. Pearton S.J., Yang J., Cary P.H. et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices // Appl. Phys. Rev. – 2018. – Vol. 5 – P. 011301.
2. Wang, B., Tang, Z., Zheng, H. et al. High performance solar-blind deep ultraviolet photodetectors via β-phase $(In_{0.09}Ga_{0.91})_2O_3$ single crystalline film // Chin. Phys. B. – 2023. – Vol. 32 – P. 098508.
3. Swallow, J.E.N., Palgrave, R.G., Murgatroyd, P.A.E. et al. Indium Gallium Oxide Alloys: Electronic Structure, Optical Gap, Surface Space Charge, and Chemical Trends within Common-Cation Semiconductors // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2021. – Vol. 13. – P. 2807−2819.
4. Yakovlev N.N., Almaev A.V., Nikolaev V.I. et al. Low-resistivity gas sensors based on the In_2O_3-Ga_2O_3 mixed compounds films // Materials Today Communications. – 2023. – Vol. 34. – P. 105241.
5. Almaev A., Nikolaev V., Kopyev V. et al. Solar-lind Ultraviolet Detectors Based on High-Quality HVPE α-Ga_2O_3 Films With Giant Responsivity // IEEE Sensors Journal. – 2023. – Vol. 23 – P. 19245–19255.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ ОКСИДА БАРИЯ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

К.А. АНТРОПОВА[1], *В.Г. БУРОВ*[1], *Д.В. ДИК*[1,2]
[1]Новосибирский государственный технический университет
[2]Институт теоретической и прикладной механики имени С. А. Христиановича СО РАН
E-mail: antropova.2017@stud.nstu.ru

Керамические материалы на основе оксида алюминия характеризуются сочетанием высоких механических характеристик, низкой плотности и широкой доступности. Распространенность изделий из Al_2O_3 связана с широким спектром функциональных свойств: высокая износостойкость, химическая стабильность, биосовместимость, диэлектрические свойства, сравнительно высокая для оксидных материалов теплопроводность. Наиболее яркими примерами изделий из такой керамики являются бронеплиты, огнеупорные изделия, диэлектрические подложки и различные имплантаты [1]. Вопрос повышения надежности, в том числе стойкости к зарождению и распространению трещин, активно изучается многочисленными коллективами ученых. Одно из направлений таких работ заключается в формировании композиционных материалов Al_2O_3-ZrO_2, в которых свойства варьируются в широких диапазонах в зависимости от соотношения компонентов [2, 3]. Также перспективной добавкой для повышения трещиностойкости Al_2O_3 являются соединения гексаалюминаты, которые могут быть записаны формулами $MeAl_{11}O_{18}$ (структуры типа β-Al_2O_3), $MeAl_{12}O_{19}$ (структура типа магнитоплюмбита), где Me – щелочной, щелочно- или редкоземельный металл. Кристаллы гексаалюминатов имеют удлиненно-уплощенную морфологию, благодаря чему способны повышать трещиностойкость керамики за счет рассеивания энергии распространяющейся трещины при разрушении пластин и отклонении траектории ее распространения [4]. Отмечается [5], что влияние формирования гексаалюмината бария (условная формула – $BaAl_{11}O_{17}$; точная формула – $Ba_{0,79}Al_{10,9}O_{17,14}$ [4]) в композициях Al_2O_3-ZrO_2 является недостаточно изученным. Таким образом, целью данной работы является оценка влияния формирования $BaAl_{11}O_{17}$ на фазовый состав, структуру и свойства керамических материалов на основе Al_2O_3 и Al_2O_3-ZrO_2.

Исходными материалами являлись субмикронные порошки α-Al_2O_3, 3Y-ZrO_2 и BaO. Исследуемые составы представлены в таблице 1. Были подготовлены суспензии, в которых соотношение компонентов порошок-дисперсионная среда составляло 1 к 1 по массе. Диспергирование проводили в шаровой мельнице в течение 8 часов в изопропиловом спирте. Спекание проводили методом одноосного горячего прессования в графитовой форме с использованием графитовой бумаги на лабораторном прессе Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН. Для всех образцов температура спекания составила 1500 °С, время выдержки – 20 минут, давление прессования – 25 МПа. После спекания графитовая бумага была механически удалена.

Таблица 1 – Исследуемые составы

Обозначение	Количество компонентов, мас. %		
	Al_2O_3	$BaAl_{11}O_{17}$	3Y-ZrO_2
A-15B	85	15	-
A-15B-10Z	75	15	10

Сформированный фазовый состав оценивали по дифракционным картинам, полученным на рентгеновском дифрактометре ADVIN POWDIX 600 и использовали микрорентгеноспектральный анализ для дополнительной идентификации фаз. Для оценки структуры материалов подготавливали шлифы по стандартной технологии, включающей шлифование и полирование с использованием алмазных суспензий различной фракции. Структуру исследовали на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50XV. Плотность определяли методом Архимеда, теоретические плотности исследуемых материалов рассчитывались с учетом количества

компонентов. Твердость и трещиностойкости оценивали при индентировании по методу Виккерса при нагрузке 5 кг. Расчет трещиностойкости K_{Ic} проводили по следующей формуле (1):

$$K_{Ic} = \frac{0{,}203 \cdot H_v \cdot a^2}{c^{3/2}},\ \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}\ , \qquad (1)$$

где Hv – твердость по Виккерсу; a – длина полудиагонали отпечатка, мкм; *c* – длина радиальной трещины, мкм.

Установлено, что фазовый всех материалов представлен матричными материалами (α-Al_2O_3 или Al_2O_3 и ZrO_2) и $Ba_{0,79}Al_{10,9}O_{17,14}$. Не обнаружено рефлексов, соответствующих исходному оксиду бария или другим соединениям, которые могут формироваться в данных системах.

Структура материалов представлена преимущественно равномерным распределением компонентов, однако можно наблюдать локальные скопления пластин гексаалюмината бария, в виде дисков в поперечном сечении полученных образцов. При этом распределение порошковых частиц было равномерным, по результатам анализа снимков порошковых смесей с растрового электронного микроскопа. Таким образом, можно предположить, что равномерность распределения могла быть нарушена при хранении порошка до спекания или при перераспределении частиц под действием прикладываемого давления во время спекания.

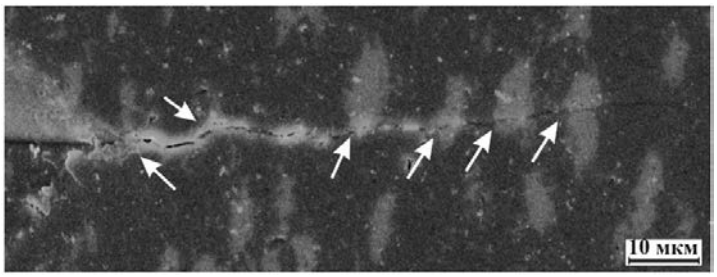
Результаты определения физико-механических характеристик представлены в таблице 2. Полученные материалы не достигают полного уплотнения при выбранных режимах спекания, хотя их плотности близки к теоретическим. Наличие пористости в материалах объясняется затруднением уплотнения пластинчатых кристаллов $BaAl_{11}O_{17}$.

Таблица 2 – Исследуемые составы

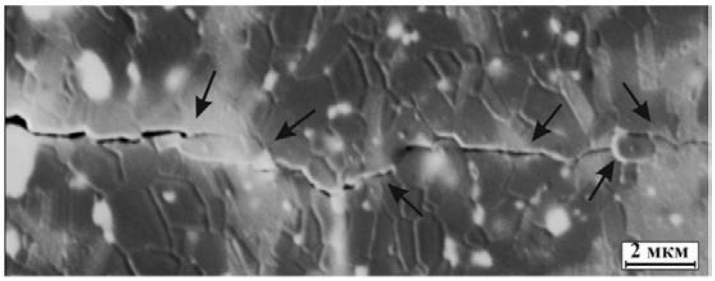
	Плотность от теоретической, %	Пористость, %	Hv_5	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$
A-15B	97,5 ± 0,4	0,4 ± 0,1	1740 ± 33	4,01 ± 0,17
A-15B-10Z	96,8 ± 0,5	0,7 ± 0,2	1725 ± 28	4,30 ± 0,14

Уровень твердости материалов является близким. В случае введения диоксида циркония характеристика незначительно снижается. Это объясняется уменьшением количества наиболее твердого компонента (Al_2O_3) и увеличением количества компонентов с более низкой твердостью и жесткостью. При этом в работах [2, 3], отмечается, что при введении до 10 мас. % ZrO_2 в алюмооксидную керамику значительного снижения твердости не происходит, что позволяет связать снижение характеристики с формированием гексаалюмината бария.

В материале, содержащем $BaAl_{11}O_{17}$ и ZrO_2 достигнута наибольшая трещиностойкость, прирост которой составляет 7 %, в сравнении с материалом A-15B. Такой результат объясняется многочисленными упрочняющими эффектами, разделение вкладов которых не представляется возможным. На рисунке 1 показано распространение трещины в рассматриваемых материалах после индентирования. Темные зерна представляют собой Al_2O_3; светло серые призмы и их скопления – $BaAl_{11}O_{17}$; светлые, почти белые зерна – ZrO_2. Наиболее часто наблюдается перерезание пластин в поперечном направлении и огибание пластин (на рисунке 1 обозначено стрелками). Также, проходя через скопления пластин гексаалюминатов, трещина постепенно сужается и в результате останавливается.



(а)



(б)

Рисунок 1. Распространение трещины в материалах: а) А-15В; б) А-15В-10Z

Таким образом, введение 10 мас. % ZrO_2 в керамические материалы на основе Al_2O_3, содержащие 15 мас. % гексаалюмината бария, сопровождается приростом трещиностойкости от 4,01 ± 0,17 до 4,30 ± 0,14 МПа·м$^{1/2}$. При этом плотность и твердость материалов практически не изменяется (различие составляет не более 1 %). Повышение трещиностойкости в основном вызвано рассеиванием энергии при разрушении кристаллов гексаалюминатов, многократном изменении траектории, особенно в местах скопления пластин. По результатам анализа физико-механических характеристик можно рекомендовать введение небольших количеств ZrO_2 в исследуемый материал.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00256, https://rscf.ru/project/24-79-00256/. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.

Список литературы

1. Abyzov A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and Commercial Production of Dispersed Al_2O_3 // Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Vol. 60. – P. 24–32. DOI: 10.1007/s11148-019-00304-2.

2. Gafur M.A., Sarker Md.S.R., Alam Md.Z. et al. Effect of 3 mol % Yttria Stabilized Zirconia Addition on Structural and Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites // Materials Sciences and Applications. – 2017. Vol. 8 (7). – P. 584–602. DOI: 10.4236/msa.2017.87041.

3. Meng F., Liu C., Zhang F. et al. Densification and mechanical properties of fine-grained Al_2O_3–ZrO_2 composites consolidated by spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. –Vol. 512. – P. 63–67. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.09.015.

4. Tian M., Wang X.D., Zhang T. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance // Catalysis Science and Technology. – 2016. – Vol. 6. – P. 1984–2004. DOI: 10.1039/C5CY02077H.

5. Lei L. Yu T., Tetsuhiko O. et al. Influence of in-situ formed Ba-β-Al_2O_3 on mechanical properties and thermal shock resistance of ZTA/Ba-β-Al_2O_3 composites // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46 (3). – P. 3738–3743. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.095

ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

М.В. АШМАРИНА[1], *С.А. АЙРИХ*[1], *Р.М. ГАДИРОВ*[1]
[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
E-mail: mariaashmarina6@gmail.com

Среди всех пористых материалов, получаемых анодным окислением, наибольшее распространение получил анодный оксид алюминия, структуру которого можно рассматривать как аналог структуры трековых полимерных мембран, имеющих цилиндрические поры заданного размера, ориентированные перпендикулярно по отношению к плоскости оксидной пленки. В процессе анодного окисления, путем регулирования условий, возможно варьирование различных параметров, что позволяет синтезировать пористые среды, обладающие требуемыми характеристиками для проведения различных процессов [1].

Благодаря своим уникальным свойствам, мембраны и пленки на основе анодированного оксида алюминия (ПАОА) нашли широкое применение в различных областях. Например, такие мембраны применяют в качестве носителя катализатора для нефтехимии [2]. Структуры на основе ПАОА можно использовать как подложку для выращивания на них колоний бактерий [3]. Так как пористую структуру анодированного оксида алюминия можно рассматривать как множество наноразмерных волноводов, возможно их применение в качестве фотонных кристаллов в оптоэлектронике [4].

Для формирования пористой оксидной пленки используются различные электролиты: ортофосфорная, щавелевая, лимонная, серная и другие кислоты. Различают два вида анодирования: мягкое и жесткое. Например, для щавелевой кислоты при мягком анодировании напряжение составляет 40 В, при жестком 80 В и выше. В процессе анодирования напряжение, подаваемое на электроды, удерживается на определенном значении, которое отличается для различных кислот. При таком процессе каналы внутри подложки имеют цилиндрическую форму. Однако, при цикличном изменении напряжения в процессе анодирования, каналы внутри подложки будут иметь сложную форму.

Анодирование выполнялось на листах алюминия марки А5М с содержанием алюминия не менее 99,5 %. С помощью лазерного маркиратора из алюминиевого листа вырезались круглые заготовки диаметром 28 мм, отжигались при температуре 390 °С в течение 4 часов с последующим плавным охлаждением до комнатной температуры, после чего выполнялась химическая полировка в растворе хромового ангидрита и ортофосфорной кислоты при температуре 65 °С [5]. После этого проводилась первая стадия анодирования при использовании щавелевой кислоты (напряжение анодирования 60 В, температура электролита 0-5 °С, концентрация кислоты 0,3 М) в течение 2 часов. Такое время было подобрано экспериментально для того, чтобы во время второй стадии поры росли упорядоченно. После первой стадии производилось полное травление оксидного слоя смесью хромового ангидрита и ортофосфорной кислоты при температуре 60 °С [6]. Далее осуществлялась вторая стадия анодирования при изменяющемся периодически напряжении анодирования 60 В ± 15 % для щавелевой кислоты (температура 0-5 °С, концентрация электролита 0,3 М). Время второй стадии было различным для различных условий анодирования, постоянным условием являлось прохождение 300 циклов. После завершения процесса анодирования стравливался слой алюминия, не подвергнутый анодированию, смесью хлорида меди и соляной кислоты [5].

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения и силы тока в зависимости от времени для двух указанных выше циклов.

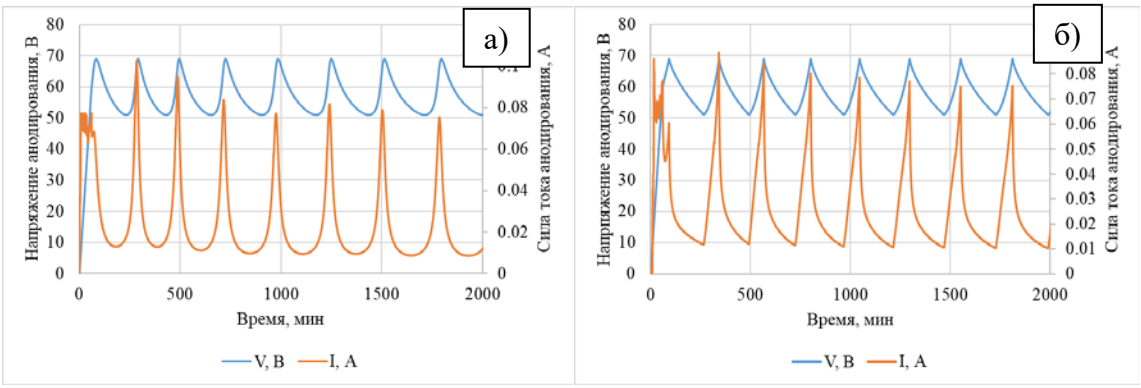


Рисунок 1. Зависимости напряжения (V, B) и силы тока (I, A) анодирования от времени: а) синусоидальный цикл; б) треугольный цикл

Были исследованы два периода для обоих циклов: 210 нм и 230 нм. Экспериментально установлено, что для прохождения 300 циклов требуется больше времени при синусоидальном режиме анодирования. Для синусоидального цикла время составляло 25 часов, для треугольного 20 часов.

Далее полученные мембраны исследовались при помощи растрового электронного микроскопа Coxem EM-30AX (рисунок 2).

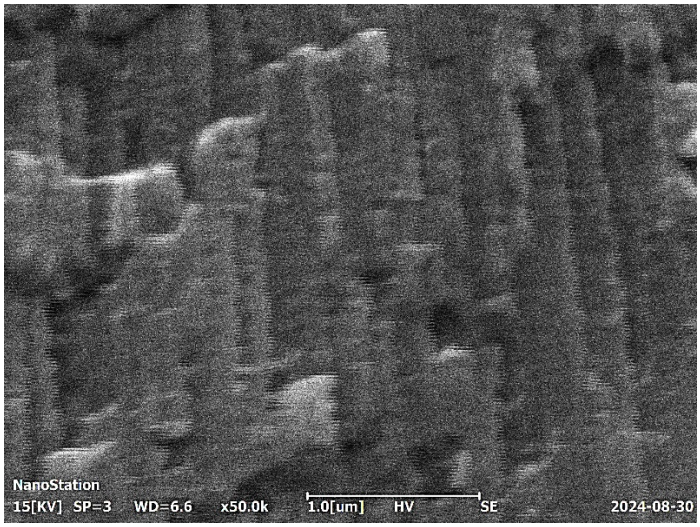


Рисунок 2. Фотография с растрового электронного микроскопа мембраны, полученной периодическим анодированием

При рассмотрении рисунка 2 можно заметить периодическое расширение в каналах мембраны. Такая структура позволяет рассматривать мембрану, полученную периодическим анодированием, как фотонный кристалл, имеющий стоп-зоны по всем 3-м направлениям. На рисунке 3 представлены фотографии полученных мембран. Мембраны имеют различные спектры отражения и пропускания в зависимости от выбранных параметров периодического анодирования.

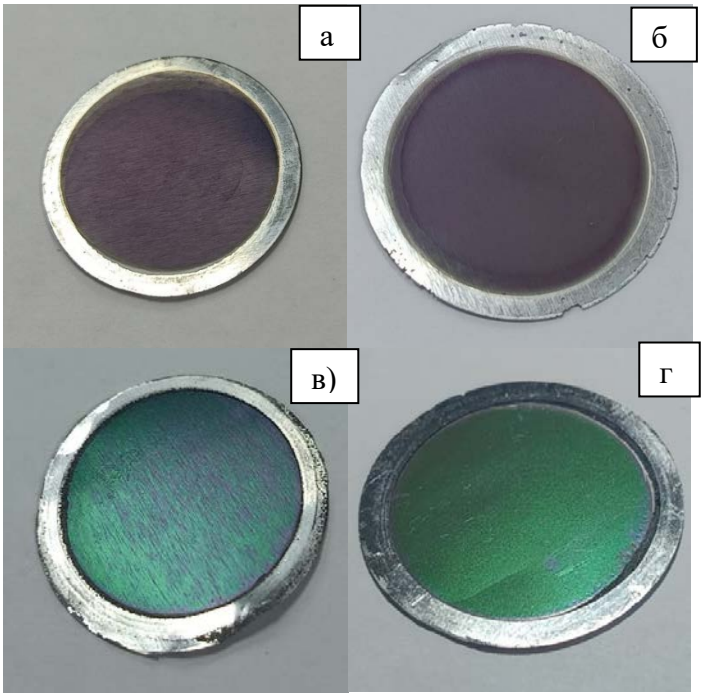


Рисунок 3. Фотографии полученных подложек:
а) синусоидальный цикл, период 210 нм; б) треугольный цикл, период 210 нм;
в) синусоидальный цикл, период 230 нм; г) треугольный цикл, период 230 нм

Таким образом, изменяя параметры синтеза при периодическом анодировании, можно управлять структурой выращиваемых каналов, и, как следствие, свойствами получаемого фотонного кристалла.

Исследование выполнено в рамках Госзадания № FEWM-2024-0001. Отдельная благодарность выражается проекту ПИШ ТУСУР «Разработка экспериментальной установки синтеза пористых мембран для задач генетических технологий».

Список литературы

1. Ануфриев И.Е., Поздеев С.Д., Муратова Е.Н. и др. Использование активного оксида алюминия в каталитической нефтехимии // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы докл. VI Всерос. конф. Кемерово, 2022. – С. 205.1–205.5.
2. Муратова Е.Н. Микро- и наноразмерные 3d-упорядоченные капиллярные матрицы на основе анодного оксида алюминия // Биотехносфера. – 2014. – № 6 (36). – С. 35–40.
3. Сафошкин Д.З., Исаев А.Е., Шатурный В.Р. и др. Пористый анодный оксид алюминия, модифицированный частицами серебра как газовый анализатор состава атмосферы // Техногенная и природная безопасность. – 2019. – С. 240–243.
4. Муратова Е.Н. Изменение оптических свойств мембран на основе пористого анодного оксида алюминия с течением времени // Интеллектуальные системы и микросистемная техника. – 2021. – С. 261–267.
5. Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Айтбаева Ж.М. Разработка техники и методики получения наноструктурированного пористого оксида алюминия методом анодного окисления // Вестник Карагандинского университета. Серия «Физика». – 2015. – № 4 (80).
6. Аккозиев И.А., Жээнбеков А.А., Демьянович П.Д. и др. Анодирование алюминия и его сплавов // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2017. – Т. 17, № 5. – С. 61–63.

СИНТЕЗ ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. ВЛАСОВ, А.С. БЕЛОВА
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: asb106@tpu.ru

Композитные материалы – это современные материалы, которые используются при необходимости достижения изделием особой легкости, устойчивости к коррозии и улучшенных механических свойств. Такие материалы по своей сути обладают более высоким отношением прочности к плотности, а также высоким отношением жесткости к плотности, лучшей усталостной стойкостью, лучшими свойствами при повышенных температурах, более высокой прочностью, лучшей износостойкостью, более высокой термостойкостью, огнестойкостью, более высокой поперечной жесткостью и прочностью [1]. Карбид кремния (SiC) – это одна из важных неоксидных керамик, которая в наше время имеет довольно расширенное промышленное применение. Если не углубляться, то можно сказать, что он имеет исключительные свойства. К ним относятся, например, высокая твердость и прочность, химическая и термическая стабильность, высокая температура плавления, устойчивость к окислению, высокая эрозионная стойкость и т.д. Все это делает SiC, по сути, идеальным кандидатом для использования в высокомощных электронных устройствах, работающих при высоких температурах, а также при истирании и резке [2].

В настоящее время активно развивается направление использования карбида кремния в качестве наполнителя полимерного связующего для сырья в аддитивных технологиях. Аддитивное производство – важная часть современного производства, которая позволяет изготавливать пластиковые изделия сложной формы путем печати по слоям. Традиционно расходным материалом во время процесса наплавления выступает особая нить из пластика выбранного диаметра, которая подается в сопло с определенной температурой. В последнее время ученые проводят множественные исследования, направленные на широкое использование полимерных деталей, разработанных с помощью аддитивных технологий. Технология аддитивного выращивания отличается от остальных своей низкой стоимостью изготовления необходимых деталей [3]. В аддитивном производстве все детали изготавливаются строго в заданной последовательности слой за слоем. Сегодня аддитивные технологии используются для изготовления эргономичных изделий, применяемых в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Возрастающие требования к различным изделиям диктуют необходимость использования материалов с более высокими физико-механическими свойствами. В этой связи актуален вопрос использования композитов в качестве исходного сырья для аддитивных технологий. Широко известен и распространен полимер типа «PLA», и в мире опубликовано несколько работ, в которых предлагается модификация материала путем внесения в него порошка карбида кремния. Предполагается, что такой подход может существенно улучшить теплофизические и физико-механические свойства [4]. Данная работа посвящена получению порошка карбида кремния с целью его дальнейшего использования в качестве компонента полимерного композита.

В промышленных масштабах карбид кремния SiC получают в печах методом карботермического восстановления из смеси диоксида кремния SiO_2 и углерода C с определенными добавками [5]. Положительно отличается данный метод большими производственными объемами и простотой реализации, однако отрицательными сторонами является высокая загрязненность получаемого продукта исходной шихтой, ввиду неполноты протекания реакции, вызванной сильным градиентом температур, неравномерным нагревом шихты.

С целью снижения градиента температур в реакционной зоне был разработан лабораторный стенд, который позволяет осуществлять нагрев постоянным током шихты для синтеза карбида кремния в количестве порядка 15 г за один рабочий цикл. Конструкция запатентована [6]. Установка содержит графитовые элементы – графитовый стакан (катод) и графитовая труба

(анод), к которым подключены отрицательный и положительный контакты соответственно от источника постоянного тока (ИПТ). В полость между контактами помещается шихта, которая нагревается резистивно под действием протекающего тока (Джоулев нагрев). Смесь разогревается до температур карбидообразования, формируется SiC. Электроды в данном исполнении расположены в изоляционном шкафу горизонтально, графитовые элементы обернуты слоем графитового войлока и муллитокремнеземистой ваты с целью снижения теплопотерь. Теплоизоляционный слой оборачивается полностью вокруг графитовых элементов, однако при выполнении тепловизионной съемки часть теплоизоляции удаляется для контроля температуры в разных областях.

Так на рисунке 1, а представлен внешний вид установки после частичной разборки теплоизолирующего слоя непосредственно после процесса синтеза.

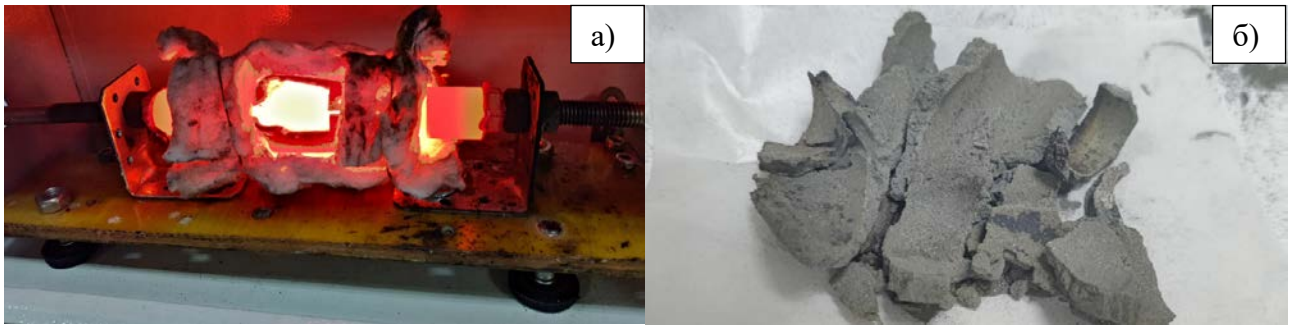


Рисунок 1. Внешний вид элементов установки (а) для синтеза SiC с демонтированной теплоизоляцией и спеков SiC (б), извлеченных из установки после синтеза

Путем проведения серии экспериментов получен порошок карбида кремния из коммерческого кремния Si и углерода C, при этом был выбран режим работы, ранее определенный в ряде исследовательских работ, а именно воздействие постоянным током от ИПТ с силой 450 А при длительности 180 с, при этом потребление электроэнергии за рабочий цикл составляет 0,31 кВт·ч [7].

Образец карбида кремния (рисунок 1, б) после синтеза получается в виде спеков, поэтому для дальнейшего исследования проводится дополнительная обработка образца.

Первым этапом является измельчение в планетарной шаровой мельнице Retch PM 100 в стакане из карбида вольфрама (WC) с размольными шарами диаметром 12 мм в количестве 9 шт в течение 15 мин при частоте вращения 400 об/мин с изменением направления вращения каждые 3 мин. Вторым этапом осуществляется рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu XRD 7000s, CuKα (с «медной» трубкой) полученных образцов в качестве подтверждения на соответствие основных фаз синтезированного материала карбиду кремния.

По результатам анализа определяется необходимость дополнительной очистки от остаточного несвязанного углерода в синтезированных образцах путем отжига. Образец помещается в муфельную печь ЭКПС-10, производится нагрев до температуры 950 °С со скоростью 25 °С/мин, образец выдерживается при этой температуре в течение 2 ч в атмосфере воздуха, после чего печь выключается, происходит естественное охлаждение до комнатной температуры.

Для контроля полученного результата повторно проводится рентгенофазовый анализ. В данном случае полученные результаты до и после обжига представлены на дифрактограммах на рисунке 2.

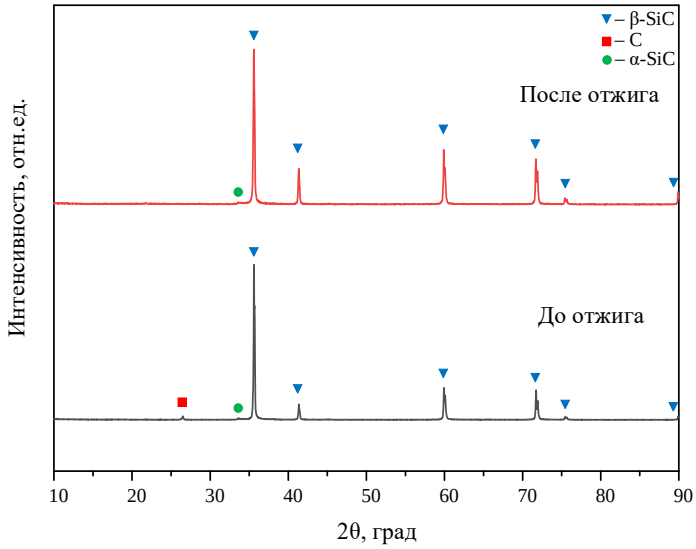


Рисунок 2. Картины рентгеновской дифракции синтезированного порошка SiC до и после очистки (отжига) от несвязанного углерода в фазе графита

Как видно на рисунке 2, идентифицируется фаза кубического карбида кремния β-SiC, наблюдаются незначительные следы α-SiC, отсутствуют фазы оксида кремния. В исходном продукте синтеза, видимо, присутствует графит, о чем говорит небольшой след в области ~26 град., который после выполнения отжига не идентифицируется. Затем порошок SiC направляется на исследования другими методами (электронная микроскопия, синхронный термический анализ и др.). Таким образом, представлена информация по подготовке к дальнейшей работе в области оценки морфологии частиц продукта синтеза, механических характеристик, оценки возможностей использования полученного карбида кремния в качестве сырья для получения полимерных композиций с керамическим наполнителем.

Научный руководитель: Пак А.Я.

Список литературы

1. Wankhade L.N. et al. Characterization of aluminium-silicon carbide metal matrix composites // Mater. Today Proc. Elsevier, 2021. Vol. 44. P. 2740–2747.
2. Abderrazak H., Hmida E. Silicon carbide: synthesis and properties // Prop. Appl. Silicon Carbide. InTech Rijeka, Croatia, 2011. – P. 361–388.
3. Sahay R. et al. Influence of silicon carbide reinforcement on mechanical behavior of 3D printed polymer composites // Mater. Today Proc. Elsevier, 2021. – Vol. 46. – P. 5991–5996.
4. Kakanuru P., Pochiraju K. Moisture ingress and degradation of additively manufactured PLA, ABS and PLA/SiC composite parts // Addit. Manuf. Elsevier, 2020. – Vol. 36. – P. 101529.
5. Weimer A.W. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Springer Netherlands, 2012.
6. Патент № 2475449 Российская Федерация, МПК МПК B22F 9/14 (2006.01), B22F 9/16 (2006.01), C01B 32/984 (2017.01). Устройство для получения порошка карбида кремния: № 2023119027: заявл. 19.07.2023: опубл. 16.04.2024 / А.Я. Пак, П.С. Гринчук, А.В. Власов, П.В. Поваляев, А.А. Гумовская; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 7 с.: ил. – Текст: непосредственный.
7. Власов А.В., Лавренчук А.А. Синтез карбида кремния резистивным методом на модернизированной лабораторной установке // Бутаковские чтения: сборник статей III Всероссийской с международным участием молодёжной конференции, 12-14 декабря 2023 г., Томск. Томский политехнический университет, 2023. – P. 324–326.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА TiNi НА МЕХАНОЦИКЛИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ

С.М. БИТТЕР, С.Л. ГИРСОВА, Т.М. ПОЛЕТИКА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: bitter_sm@ispms.ru

Основным требованием, предъявляемым к инженерным устройствам на основе никелида титана (TiNi), является циклическая стабильность проявления эффекта сверхэластичности. В основе сверхэластичного поведения TiNi лежат термоупругие мартенситные превращения между кубическим B2-аустенитом и моноклинным B19' мартенситом, либо через переходную R-мартенситную фазу. Недостаточная совместимость решеток B2 и B19' фаз неизбежно приводит к накоплению дефектов в процессе циклических мартенситных превращений, что сопровождается потерей устойчивости сверхэластичности и деградацией механического гистерезиса [1]. В этой связи одним из способов повышения усталостной прочности TiNi может стать использование, вместо перехода B2↔B19', превращения с меньшей величиной деформации. В качестве наиболее привлекательных рассматриваются R-превращения с деформацией менее 1%. Использование R-фазы позволит уменьшить несовместность кристаллических решеток при B2↔R↔B19′ превращениях по сравнению с B2↔B19′, что может способствовать снижению степени накопления дефектов и росту циклической стабильности материала. Целью настоящего исследования явилось выявление особенностей влияния исходного структурного состояния (B2-аустенит, либо R-мартенсит) нанокристаллического сплава TiNi на изменение неупругих свойств и структуры в процессе механического циклирования.

Исследовали коммерческий нанокристаллический сплав Ti-50.9 ат.% Ni. в виде трубок с толщиной стенок 0,23 мм и внешним диаметром 2,34 мм. Исследуемый сплав TiNi имел зеренно-субзеренную B2-наноструктуру со средним размером зерен/субзерен 90 нм и когерентными размером до 10 нм частицами Ti_3Ni_4 на дислокациях [2]. Для получения B2-аустенитного (*B2-образцы*) и R-мартенситного состояния (*R-образцы*) сплава, рисунок 1, проводили отжиги при температурах 300 º и 350 ºС (1 час) соответственно. B19' мартенсит в исходном состоянии и после циклирования не обнаружен. Критические температуры прямых и обратных B2↔R↔B19′ мартенситных превращений определяли методом измерения электросопротивления [2]. Механические испытания на одноосное растяжение в режиме нагружение-разгрузка проводили при комнатной температуре (T = 20 °C) со скоростью $4 * 10^{-5} c^{-1}$ на испытательной машине LFM-125 (Walter+Bai AG). Структурные исследования проводили в ЦКП «НАНОТЕХ» методами просвечивающей электронной микроскопии на «JEM-2100» и рентгеноструктурного анализа на «ДРОН-8».

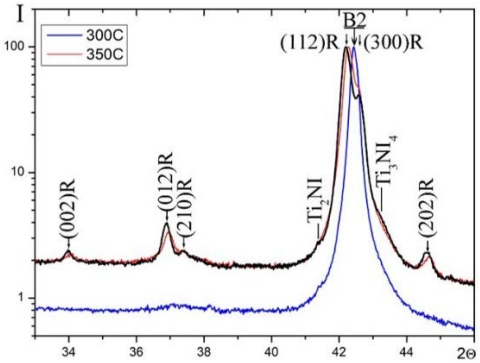


Рисунок 1. Сегменты рентгенограмм сплавов после отжигов 300 и 350 °C

В процессе циклического деформирования в режиме одноосного растяжения образцы последовательно нагружали до окончания верхней площадки петли превращений до полного завершения мартенситного превращения в B19′ с последующей разгрузкой. Количество циклов изменяли от 1 до 45. Установлено, что, как B2-образцы, так и R-образцы проявляют

сверхэластичное поведение при отсутствии накопления остаточной деформации ($\varepsilon_{ост}$ менее 0,1 %), рисунок 2. Отметим, что наличие в структуре дислокационной сетки с узлами, закрепленными наночастицами [2], способствует упрочнению сплава и сохранению сверхэластичности в процессе циклирования.

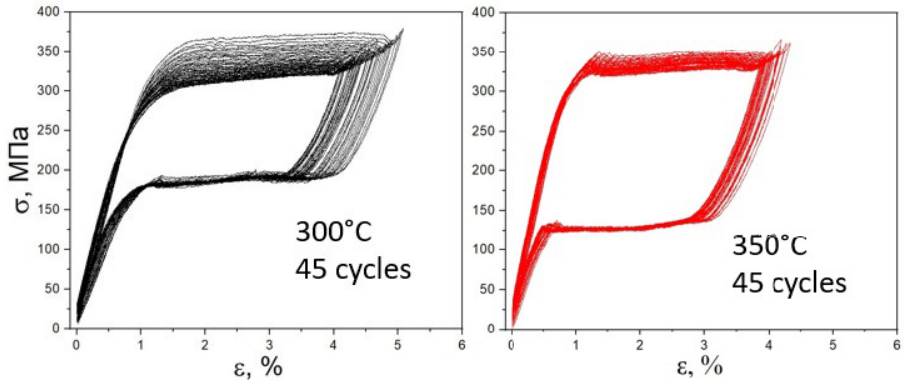


Рисунок 2. Деформационные кривые образцов, полученные в результате механических испытаний на одноосное растяжение в режиме: нагружение-разгрузка

Проведен анализ деформационных кривых и определены следующие механические характеристики, рисунок 3: критическое напряжение мартенситного сдвига ($\sigma_{МП}$), остаточная деформация ($\varepsilon_{ост}$), величина гистерезиса для напряжения ($\Delta\sigma$) и деформации ($\Delta\varepsilon$).

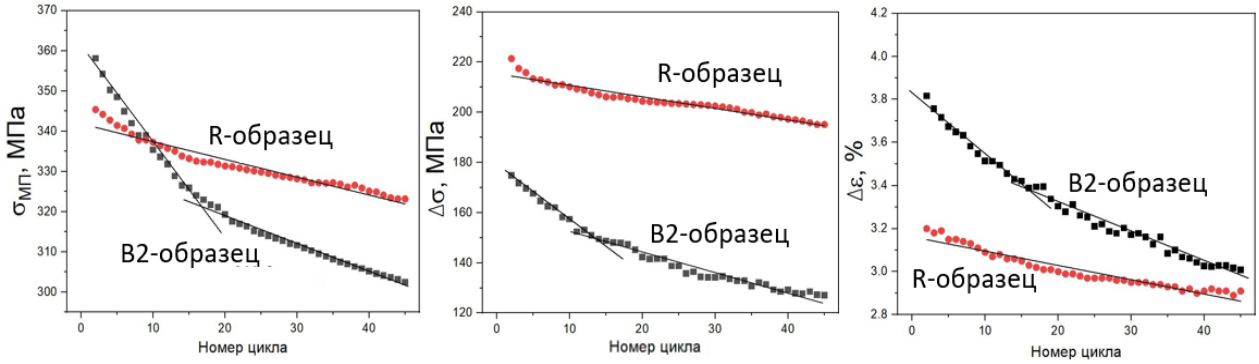


Рисунок 3. Изменение неупругих характеристик исследуемых материалов в процессе механического циклирования
$\sigma_{МП}$ – напряжение мартенситного сдвига,
$\Delta\sigma$, $\Delta\varepsilon$ – гистерезисы напряжений и деформаций

Установлено, что для B2-образцов кривые зависимости изменения напряжения мартенситного сдвига $\sigma_{МП}$, гистерезисов $\Delta\sigma$ и $\Delta\varepsilon$ с ростом количества циклов являются двухстадийными. Точка перелома в интервале 10 - 15 циклов соответствует смене механизма деформации B2-аустенита от накопления дислокаций в результате роста их плотности к механизмам, связанным с переориентацией кристаллической структуры. Характер изменения $\sigma_{МП}$, а также значений полуширин FWHM и интенсивностей профилей I_{max} рентгеновских линий, рисунок 4, а, свидетельствует о высокой скорости накопления дефектов в процессе циклического нагружения-разгрузки B2-образцов. Реализуемые в процессе циклирования B2-образцов механизмы: (i) деформационные B2↔R↔B19′ прямое + обратное мартенситные превращения под нагрузкой [3] и (ii) формирование мезополос локализованной деформации. Мезополосы деформации обеспечивают коллективный характер переориентации кристаллической решетки вдоль определенных направлений.

Установлено, что иная картина наблюдается при механоциклировании R-образцов. Для кривых изменения $\sigma_{МП}$, гистерезисов $\Delta\sigma$ и $\Delta\varepsilon$ с ростом количества циклов для R-образцов характерна монотонность, рисунок 3. Сравнение данных зависимостей для R- и B2-образцов

показало, что скорость снижения значений данных величин после 30 циклов для R-образцов в 2-3 раза ниже, чем для B2-образцов. На рисунке 4 показан характер изменения интенсивностей I_{max} и физического уширения рентгеновских линий FWHM для R- и B2-образцов после 1 – 45 циклов. Видно, что для R-образцов величина FWHM изменяется незначительно, рисунок 4, б. Характер изменения интенсивностей I_{max} рентгеновских линий на рисунке 4, б свидетельствует о том, что упругая деформация R-фазы осуществляется путем переориентации.

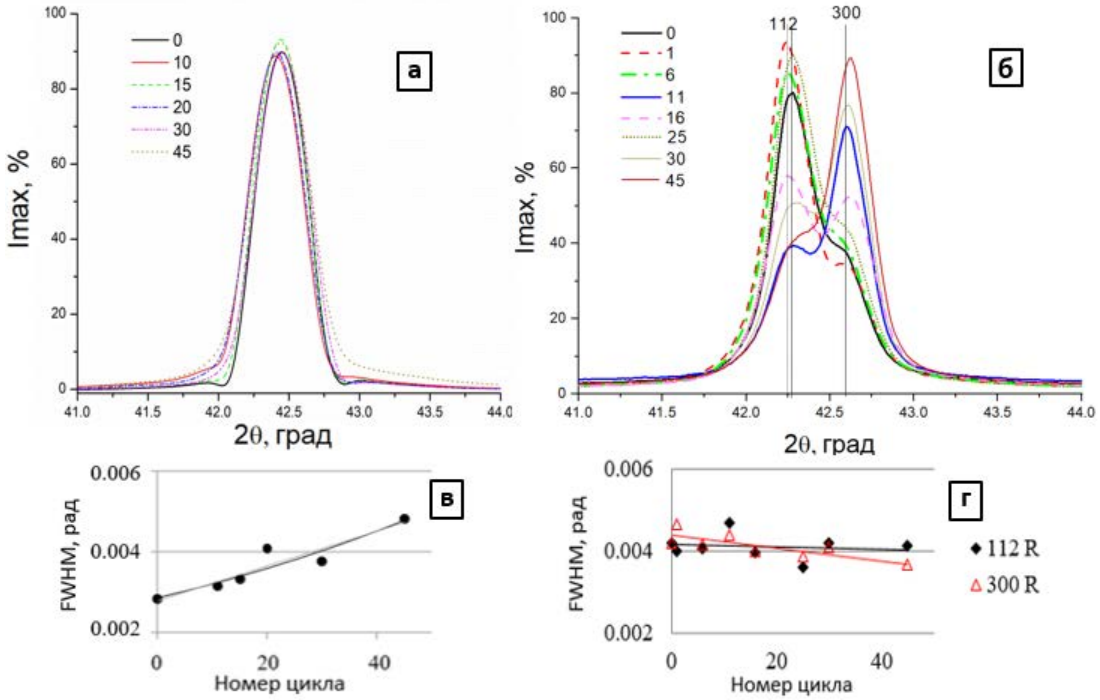


Рисунок 4. Изменение интенсивностей интенсивностей I_{max} рентгеновских линий и полуширин FWHM рефлексов в процессе циклирования R- и B2-образцов
а, в – рефлекс $(110)_{B2}$, б,г – рефлексы $(112)_R + (300)_R$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исходная R--мартенситная структура сплава TiNi обеспечивает более высокую устойчивость к накоплению дефектов в процессе механического циклирования, чем B2 аустенит, что может способствовать поддержанию относительно стабильных механических свойств.

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

Список литературы

1. Pelton A.R., Nitinol Fatigue: a review of microstructures and mechanisms // J. Mater Eng. Perform, 2011. – P. 613–617. https://doi.org/10.1007/s11665-011-9864-9.

2. Poletika T.M., Girsova S.L., Bitter S.M., Lotkov A.I. Effect of Aging Treatments on the Structure, Deformation Response, and R Transformation in Nanocrystalline Ti-50.9 at. % Ni Alloy. // Metals, 2022. – Vol. 12, № 10 – P.1725. https://doi.org/10.3390/met12101725.

3. Tyumentsev A.N. Surikova N.S., Litovchenko I.Y u., et al. Mechanism of deformation and crystal lattice reorientation in strain localization bands and deformation twins of the B2 phase of titanium nickelide // Acta Mater M. – 2004 – Vol.52. – P. 2067–2074. doi:10.1016/j.actamat.2004.01.001.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ГРАФЕНА ПРИ ВЫСЫХАНИИ ВОДНЫХ КАПЕЛЬ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

А.И. БОГОМОЛОВА[1,2], *В.А. АНДРЮЩЕНКО*[1,2], *И.А. БЕТКЕ*[1,2], *Д.В. СМОВЖ*[1]
[1] Институт теплофизики СО РАН
[2] Новосибирский государственный университет
E-mail: a.bogomolova1@g.nsu.ru

Развитие современной индустрии и систем интернет вещей требует создания новых классов сенсорных систем с высокой селективностью и чувствительностью. Вполне можно говорить о состоявшемся создании «электронного глаза» и «электронного уха» [1]. Подобного успеха при создании «электронного языка» и «электронного носа» на сегодняшний день достичь пока не удалось [2]. Основной проблемой является необходимость высокой скорости и прецизионной точности распознавания небольших примесей, определяющие эффективность применения данных систем в различных областях, таких как экспресс-диагностика инфекционных заболеваний человека, зондирование газовой атмосферы, контроль качества пищевых продуктов и т. д. [3]. Активное развитие нанотехнологий приводит к созданию большого количестве новых материалов с уникальными физическими и химическими свойствами, в первую очередь с высокой удельной площадью и чувствительностью, перспективных для использования в качестве сенсорных систем. Одним из наиболее перспективных сенсорных материалов является графен [4], уникальность которого обусловлена размещением всех атомов решетки на поверхности, что приводит к экстремальной чувствительности. Графеновые покрытия могут эффективно применяться для защиты поверхности от агрессивного воздействия внешней среды, а также изменять её лиофильность [5]. Количество различных потенциальных приложений графена и его производных достаточно велико.

На сегодняшний день среди рассматриваемых в литературе моделей нет описывающих характерное состояние графеновой поверхности, покрытой сплошным слоем жидкости. К возможным приложениям обводненного графена можно отнести также интенсификация теплообмена в различных МЕМС устройствах, управление смачиваемостью на микро- и макро- масштабах и др.

Данная работа посвящена определению чувствительности графенового датчика к наличию водных капель на его поверхности и возможности оценивать характер динамики испарения водной капли по изменению проводимости графенового датчика. Непосредственно текущие исследования лежат в области анализа динамики высыхающих водных капель. Однако, в дальнейшем они могут быть дополнены анализом динамики и состава высыхающих капель, содержащих дисперсную фазу. Уже сейчас существуют работы, в которых анализируя структуры осадков высохших биологических капель определяют наличие некоторых характерных маркеров и заболеваний [6]. Соответственно, одним из основных потенциальных направлений применения графенового датчика может заключаться создание на его основе относительно простого сенсора, позволяющего оценивать состав капли биологической жидкости по динамике ее испарения.

Экспериментальное изучение капель проводилось в два этапа. На первом этапе было необходимо создать графеновые датчики чувствительные к наличию водных капель на их поверхности. На втором этапе было необходимо провести совместное измерение проводящих свойств датчиков и геометрии испаряющихся водных капель на их поверхности. Измерение проводящих свойств датчиков проводилось с помощью последовательно соединенных создаваемого датчика, цифрового амперметра (CA3010/3-232) и источника питания (QJ12003E). При создании датчиков было необходимо, с использованием метода химического осаждения из газовой фазы, провести синтез графена на медной подложке, перенести его на непроводящую подложку, в нашем случае диоксида кремния, а также создать проводящие контакты. Синтез графена и его перенос более подробно описан в [7].

При испарении капель на графеновых датчиках проводилось измерение их геометрических характеристик, а именно: высоты капель, площади контакта капель с датчиками, а также стационарных контактных углов. Измерения проводились с помощью двух цифровых микроскопов HiView увеличением 50x-1600x, позволяющих снимать горизонтальную и фронтальную/профильную проекции капель. Измерение контактного угла смачивания проводилось методом лежачей капли [8]. В свою очередь, определение значений углов проводилось тангенциальным методом [8]. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода, соответствующая ГОСТ 58144-2018.

В работе использовались несколько отличные по начальному сопротивлению *R* датчики. Начальное сопротивление датчиков составляло примерно 1000±200 Ом. Площадь поверхности графена при этом составляла примерно 1 см^2. Также проверялась зависимость изменения сопротивления от положения капель на датчиках (ближе к электроду или дальше от него). Значительной зависимости от положения водных капель выявлено не было. В работе рассматривались непроводящие подложки из окисленного кремния с различной степенью шероховатости. Для более гладкой поверхности среднеквадратичное отклонение высоты профиля от средней линии – Rms = 1.6 нм, для более шероховатой Rms = 5.8 нм. После нанесения графена, характеристики поверхностей изменялись до Rms = 2.8 нм и Rms = 23.1 нм, соответственно. Аналогично, для более гладкой поверхности среднее отклонение высоты профиля от средней линии – Ra = 1.1 нм, для более шероховатой Ra = 4.3 нм. После нанесения графена характеристики поверхностей изменялись до Ra = 1.5 нм и Ra = 13.6 нм, соответственно. При измерении сопротивления испаряющихся водных капель на таких датчиках были установлены существенно различные зависимости сопротивлений датчиков от времени, рисунок 1а.

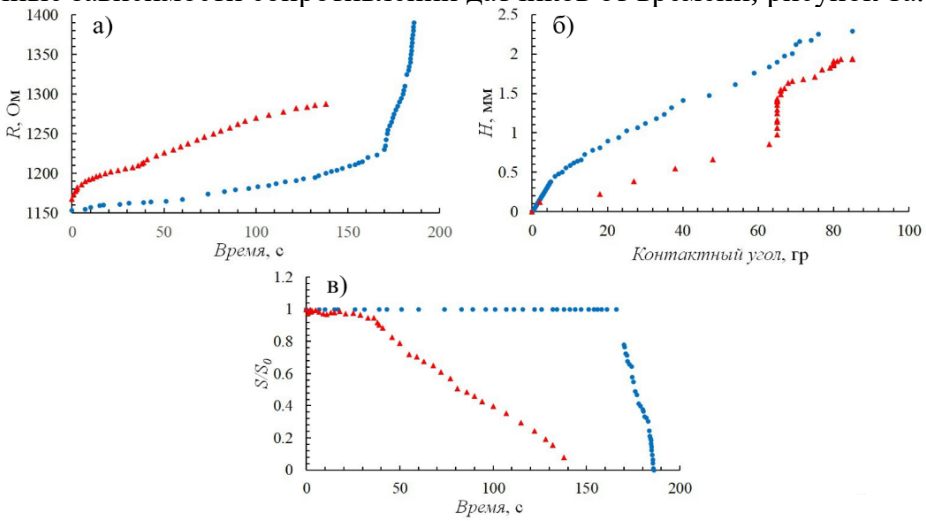


Рисунок 1. Зависимости от времени: сопротивления - а, площадей контакта капель с поверхностями контактных углов капель – в (площади контакта нормированы на значения площадей контакта в момент начала наблюдения за испарением капель). Зависимости высот капель от их контактных углов - б. Во всех случаях красные треугольники соответствуют поверхности с Rms = 23.1 нм, синие окружности - Rms = 2.8 нм

Для установления связи изменения сопротивлений датчиков с динамикой испарения водных капель, сначала рассмотрим изменение геометрических свойств капель со временем и их связь между собой. Так, для более гладкого образца, наблюдалось два участка с линейным уменьшением высоты пропорционально значению контактного угла, соответствующие данные представлены на рисунке 1б. Для более шероховатого образца наблюдалось три характерных этапа эволюции. Два из них с линейным убыванием высоты пропорционально контактному углу. На промежуточном участке наблюдалось уменьшение высоты при сохранении значения контактного угла. Для понимания чему соответствуют вышеуказанные этапы динамики испарения капли, также рассмотрим зависимости площади контактов капель с поверхностью

графена, рисунок 1в. Испарению капли на более гладком образце соответствует два динамических режима. Первый режим соответствует испарению капли с пропорциональным уменьшением высоты и контактного угла капли, но сохранением площади контакта капли с поверхностью, а также сохранением положения контактной линии. Во втором режиме, при достижении некоторого критического контактного угла, происходил резкий срыв контактной линии, а оставшаяся небольшая капля быстро испарялась с уменьшением высоты, контактного угла и площади контакта капли с поверхностью. На рисунке 1а переключению между этими двумя режимами испарения соответствует резкий рост сопротивления датчика. Для более шероховатого образца зависимость площади контакта капли с поверхностью от времени для него имеет два характерных участка, небольшой начальный участок с незначительным изменением площади контакта, а также участок линейным уменьшением площади контакта со временем, рисунок 1в. Учитывая совместные изменения высоты, контактного угла и площади контакта капли с поверхностью, для капли на более шероховатой поверхности можно выделить три характерных этапа испарения. Первый этап аналогичен таковому на более гладком образце. Основным отличием от более гладкого образца здесь являлась существенно меньшая длительность данного этапа. Далее начиналось движение контактной линии, и соответствующее уменьшение площади контакта капли с поверхностью датчика. Однако, в отличие от более гладкого образца, происходило плавное перемещение контактной линии без существенных её срывов. На данном этапе испарения высота капли продолжала уменьшаться при почти постоянном контактном угле. Последний же этап испарения сопровождался совместным уменьшением высоты капли, ее контактного угла и площади контакта с поверхностью датчика. На данном этапе, как правило, плавное движение контактной линии сменялось её срывом. Как и для капли, испаряющейся на более гладкой поверхности, все три этапа испарения сопровождались изменением зависимости $R(t)$, рисунок 1а. Отметим также, что срыв контактной линии происходил на датчике с более гладкой поверхностью существенно раньше, чем на менее гладких поверхностях. Данное обстоятельство, по всей видимости, обусловлено лучшей адгезией водной капли к менее шероховатой поверхности.

В работе изучалась применимость графенового датчика к определению геометрических свойств, испаряющихся на нем водных капель. Рассматривались подложки оксида кремния с различными шероховатостями. На данных подложках, покрытых графеном, наблюдались различные характеры высыхания капель. Установлено, что режимы испарения капель, характеризующиеся определенными соотношениями изменений высот капель, их контактных углов, а также площадей контакта капель с поверхностью датчиков могут быть определены по зависимостям сопротивления датчиков от времени. Наличие данных зависимостей может быть полезно при создании устройств, использующих сенсорные свойства графена.

Список литературы

1. Javaid M. et al. Sensors for daily life: A review. / Sensors International, 2021. – V. 2. – Article (100121). DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100121

2. Dhall S.et al. A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. / Sensors International. – 2021. – V. 2, 100116. – DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100116

3. Costa F. et al. Sensors. 21 (9), 3138 (2021). DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100116

4. Pumera M. et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensingю // Trends Analyt. Chem. – 2010.– V. 29 (9). –P. 954-965. DOI: 10.1016/j.trac.2010.05.011

5. Kumar S.S.A., Bashir S., Ramesh K., Ramesh S.A. A comprehensive review: Super hydrophobic graphene nanocomposite coatings for underwater and wet applications to enhance corrosion resistance. / Flat Chem. – 2022. –V. 31. – 100326. DOI: 100326. 10.1016/j.flatc.2021.100326

6. Cameron M. et al. J. Biophotonics., 11 (4), e201700299 (2018). DOI: 10.1002/jbio.201700299

7. Kostogrud I.A., Boyko E.V., Smovzh D.V. Mater. Chem. Phys., 219, 67 (2018). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.08.001

8. Staicopolus D.N. Colloid J. Sci., 17 (5), 439 (1962). DOI: 10.1016/0095-8522 (62)90055-7

КОНТРОЛЬ СТЕПЕНИ ЧЕРНОТЫ МЕДИ ПРИ ПОМОЩИ ГРАФЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ

Е.В. БОЙКО[1], *Д.В. СМОВЖ*[1], *В.С. БЕРДНИКОВ*[1], *А.В. МИХАЙЛОВ*[1]
[1]Институт теплофизики СО РАН
E-mail: renboyko@gmail.com

Графен, одноатомный слой углерода с гексагональной структурой, является одним из наиболее примечательных материалов современности благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как высокая механическая прочность [1], высокая теплопроводность [2], а также химическая инертность [3]. Эти характеристики делают его перспективным для применения в различных областях науки и техники, включая защитные покрытия для металлов. Одной из ключевых проблем в промышленных приложениях является окисление металлов, таких как медь, железо и алюминий, при контакте с кислородом, особенно при повышенных температурах. Этот процесс приводит к образованию оксидных слоев, что увеличивает степень черноты металлов — параметр, характеризующий способность материала поглощать и излучать тепловое излучение. Возрастание степени черноты усиливает инфракрасное излучение, что, в свою очередь, приводит к значительным тепловым потерям, особенно в системах теплопередачи, где минимизация этих потерь является критически важной. Графеновые покрытия, благодаря своим газонепроницаемым [4] и химически стойким свойствам, представляют собой эффективное решение для защиты металлов от окисления и стабилизации их степени черноты. Исследования показали, что графен способен предотвращать образование оксидных слоев даже при высоких температурах, что позволяет значительно снизить интенсивность инфракрасного излучения и уменьшить тепловые потери. Например, было показано [5], что графеновые покрытия на меди сохраняют её низкую степень черноты ($\varepsilon \approx 0.04$ [6]), предотвращая окисление при температурах до 200 °C. Эти свойства делают графен идеальным кандидатом для использования в условиях, где критически важно сохранять степень черноты металлов.

Целью данного исследования является изучение возможностей применения графенового покрытия для стабилизации степени черноты меди, что позволит снизить тепловые потери и повысить энергоэффективность систем теплопередачи.

В качестве исследуемых объектов были использованы медные цилиндры с покрытием графена и без покрытия. Поверхность всех медных цилиндров была отшлифована, а затем отожжена в атмосфере водорода при температуре 1000 °C в течение 3 часов. Графеновое покрытие было полученном CVD (chemical vapor deposition) методом в инертной атмосфере аргона с использованием содержащего метан газа-прекурсора при атмосферном давлении.

После стадии синтеза образцы в течение часа были охлаждены до комнатной температуры. Аттестация полученного графенового покрытия была проведена при КР-спектрометра T64000 Horiba Jobin Yvon, с длиной волны возбуждающего излучения 514.5 нм.

Во время проведения экспериментов цилиндры высотой 20 мм, с радиусом 3 мм, были расположены вертикально, внутри размещался электронагреватель, рисунок 1. Выделяемая тепловая мощность нагревателя составляла 14.4 Вт. Температура измерялась при помощи термопар внутри медного цилиндра и на его поверхности. Для определения степени черноты использовались снимки, полученные с помощью тепловизионной камеры FLIR X6530sc и проанализированные в программном пакете FLIR Altair, результаты представлены на рисунке 2.

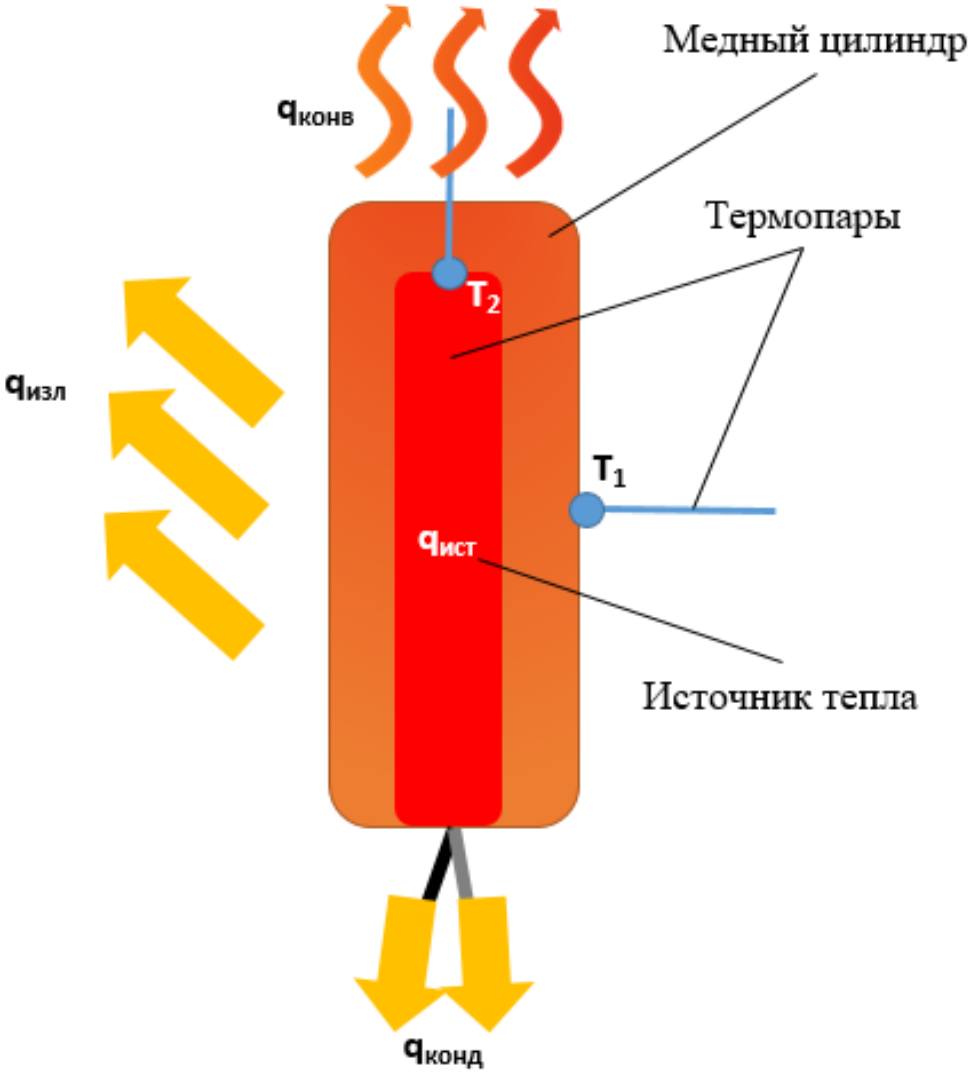


Рисунок 1. Зависимость степени черноты меди при нагревании с графеновым покрытием – обозначено черным цветом, и без покрытия обозначено серым цветом

При температурах ниже 100 °C наличие графенового покрытия не оказывает существенного влияния на сохранность степени черноты, так как окислительные процессы при таких температурах протекают достаточно медленно. В обоих случаях коэффициент черноты составлял 0.05. При дальнейшем повышении температуры до 250 °C изменение степени черноты имеет линейный характер для обоих типов образцов, но при отсутствии покрытия графена протекает быстрее: степень черноты возрастает до 0.18, в то время как для образца, покрытого графеном возрастает до 0.08. При превышении 250 °C у медного образца без покрытия поверхность начинает интенсивно окисляться и степень черноты достигает 0.6. В случае использования покрытия графена, коэффициент практически не изменяется и составляет 0.12.

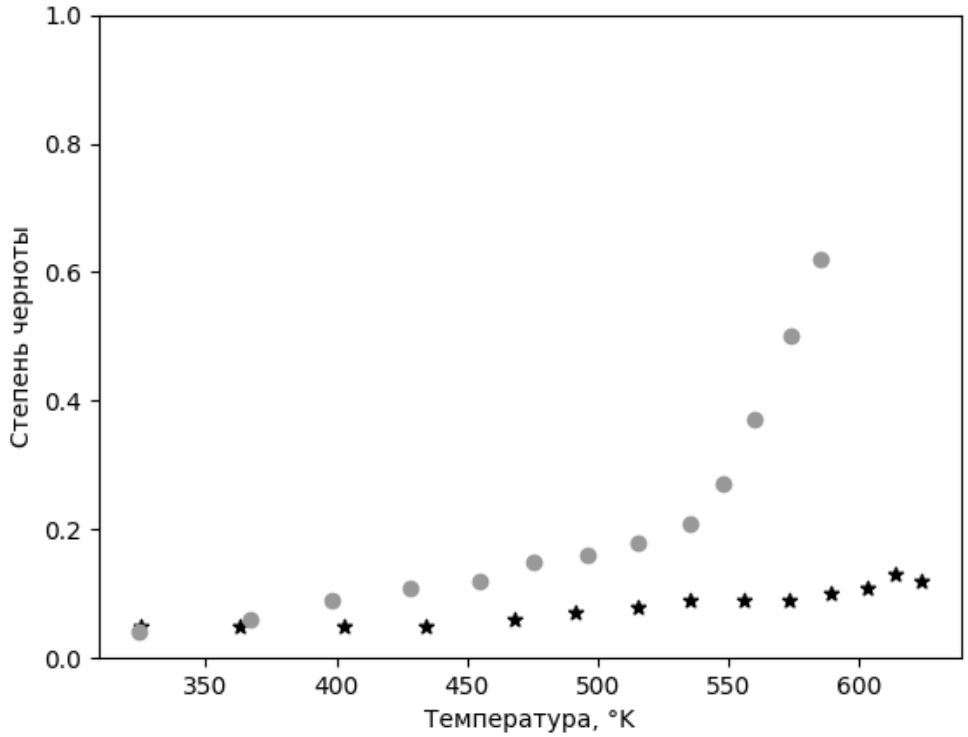


Рисунок 2. Зависимость степени черноты меди при нагревании с графеновым покрытием – обозначено черным цветом, и без покрытия обозначено серым цветом

Таким образом, экспериментально показана возможность сохранения степени черноты для медных поверхностей при температурах до 350 °C. Предложенная методика может применяться и для других поверхностей, подверженных окислению при прогреве в воздушной атмосфере до 350 °C.

Список литературы

1. Lee C., Wei X., Kysar J.W., and Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. – Science. – 2008. – Т. 321. – № 5887. – С. 385–388.
2. Balandin A.A.et al., Superior thermal conductivity of single-layer graphene / Nano Lett. – 2008. – Т. 8. – № 3. – С. 902–907.
3. Chen S.et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy, ACS Nano. – 2011. – Т. 5. – № 2. – С. 1321–1327.
4. Su Y.,. Kravets V.G, Wong S. L., Waters J., Geim A. K., and Nair R. R., Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide, Nat. Commun. – 2014. – Т. 5.
5. Wu M. et al., High oxidation resistance of CVD graphene-reinforced copper matrix composites, Nanomaterials. – 2019. – Т. 9. – № 4.
6. Излучательные свойства твердых материалов: Справочник / Под общ. ред. чл.-кор. АН СССР А. Е. Шейндлина. - Москва: Энергия, 1974. – 471 с.

МОРФОЛОГИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ СКАФФОЛДОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИКАЦИН

В.Р. БУКАЛ[1], *А.Д. БАДАРАЕВ*[1], *С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ*[1], *СВЕН РУТКОВСКИЙ*[1]
[1]Томский политехнический университет
E-mail: vrb2@tpu.ru

Изделия из ацетата целлюлозы (АЦ) могут быть изготовлены методом сухого формования, сублимационной сушки, электроспиннинга и т.д. [1]. Использование различных методов позволяет изготавливать разнообразные изделия: губки, мембраны, 3D-структуры и нетканые материалы [2]. Метод электроспиннинга широко используется в производстве полимерных волокон и позволяет тонко настраивать технологические параметры. Это напрямую влияет на характеристики изготавливаемых нетканых материалов (скаффолдов) [3], нашедших широкое применение в биомедицине.

Скаффолды из ацетата целлюлозы с амикацином (АЦ-АМК) были изготовлены на установке электроспиннинга (NANON-01A, MECC Co, Фукуока, Япония). В процессе использовались 20 и 25 мас. % растворы ацетата целлюлозы в ацетоне (далее АЦ20 % и АЦ 25%), к которым был добавлен антибиотик амикацин (АМК) в соотношениях 2.5/5.0/7.5 мас. % относительно ацетата целлюлозы (далее АМК2.5%, АМК5.0%, АМК7.5%). Формирование скаффолдов проводилось на цилиндрическом вращающемся коллекторе диаметром 100 мм и длиной 200 мм. В процессе электроспиннинга использовался следующий режим: игла с внутренним диаметром 1,2 мм; расстояние между иглой и коллектором 50 мм; скорость подачи раствора 30 мл/ч; напряжение 20 кВ; объём прядильных растворов 30 мл; температура окружающей среды была в пределах 24 ± 2 °C, влажность 15 ± 4 %.

Для исследования морфологии изготовленных АЦ-АМК скаффолдов использовался метод атомной силовой микроскопии (АСМ, NTEGRA NT-MDT AFM system, NT-MDT LLC, Москва, Россия). Исследование проводилось в полуконтактном режиме с наконечником NSG10 (NT-MDT LLC, Москва, Россия) с постоянной силой в диапазоне от 1,45 до 15,10 Н/м. Были получены микроизображения поверхности образцов размерами 10 × 10 мкм^2 и 40 × 40 мкм^2.

Механические свойства АЦ-АМК скаффолдов были исследованы на разрывной машине для испытания на одноосное растяжение (Instron 3343, Illinois Tool Works, Норвуд, США). Для испытаний были подготовлены образцы размерами 30 × 10 мм^2, скорость движения траверсы составляла 20 мм/мин, а расстояние между зажимами – 10 мм.

Антибактериальное действие скаффолдов было изучено диско-диффузионным методом на грамотрицательных *E. coli* и грамположительных *S. aureus* в соответствии с работой [4]. Исследование проводили с использованием квадратных образцов размером 10 × 10 мм^2. Скаффолды погружались в центр стерильной чашки Петри с питательным раствором и бактериями, после чего в течение 1 недели проводили их инкубацию. Антибактериальная активность оценивалась путём измерения зоны бактериального подавления вокруг образцов.

Полученные АСМ изображения (рисунок 1) показывают, что волокна имеют случайно ориентированную структуру. Для образца АЦ 20% без амикацина наблюдаются тонкие волокна и ленты шириной ~ 2 – 3 мкм. Добавление амикацина для всех групп образцов способствует преимущественному формированию полимерных лент и увеличивает их ширину до ~ 8 – 10 мкм. Для образца АЦ25% наблюдаются сильно переплетающиеся плотные структуры из лент шириной ~ 10 – 20 мкм. Для данной группы образцов добавление амикацина не оказывает значительного влияния на морфологию волокон. Шероховатость образцов АЦ20% без амикацина и с его содержанием 2,5 мас. %, 5 мас. % и 7,5 мас. %, составляет 1,5 ± 0,2 мкм, 2,0 ± 0,2 мкм, 2,5 ± 0,0 мкм и 2,2 ± 0,8 мкм, соответственно. Для АЦ25% – 1,2 ± 0,4 мкм, 2,6 ± 0,4 мкм, 2,1 ± 0,6 мкм и 1,4 ± 0,8 мкм для образцов без амикацина и с его содержанием 2,5 мас. %, 5 мас. % и 7,5 мас. %, соответственно. Измерения показывают, что добавление амикацина не оказывает достоверного влияния на шероховатость.

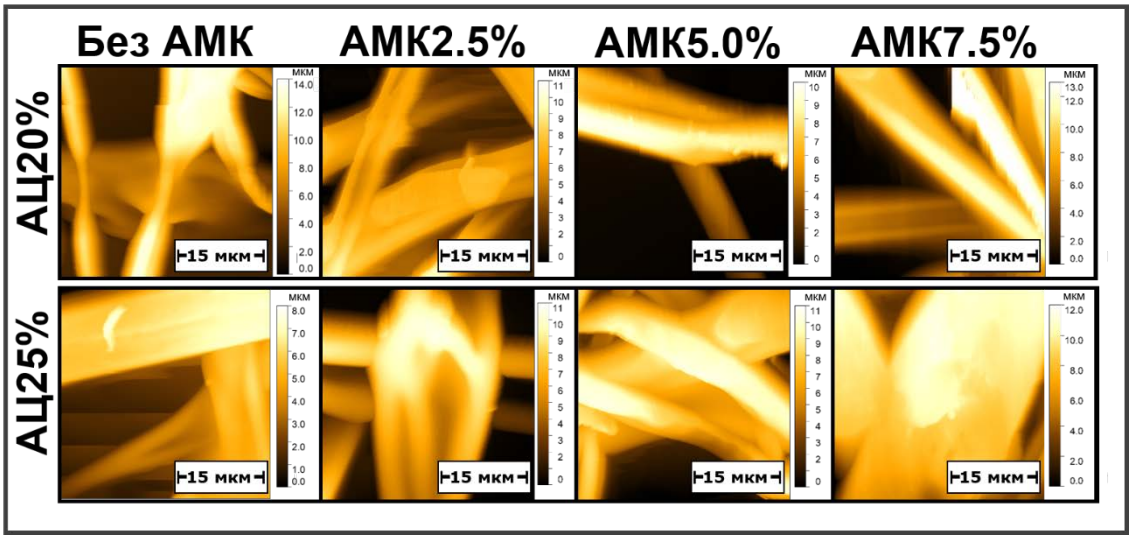


Рисунок 1. Микроизображения морфологии волокон скаффолдов из ацетата целлюлозы, полученные методом АСМ

Максимальные значения прочности при растяжении скаффолдов представлена на рисунке 2. Исследование показало, что скаффолды группы АЦ20% обладают слабыми показателями предела прочности (0,58 ± 0,02 МПа), а добавление амикацина в их структуру существенно не увеличивает этот показатель (значения от 0,83 ± 0,03 до 1,16 ± 0,31 МПа). Скаффолды группы АЦ25% характеризуются более толстыми волокнами с более плотной структурой. По этой причине образцы АЦ25% обладают значительно большими значениями прочности при растяжении. Образец АЦ25% обладает пределом прочности 11,68 ± 0,23 МПа, а при добавлении 2,5–7,5 мас. % амикацина показатель предела прочности постепенно уменьшается с 6,05 ± 0,16 МПа до 3,25 ± 0,03 МПа.

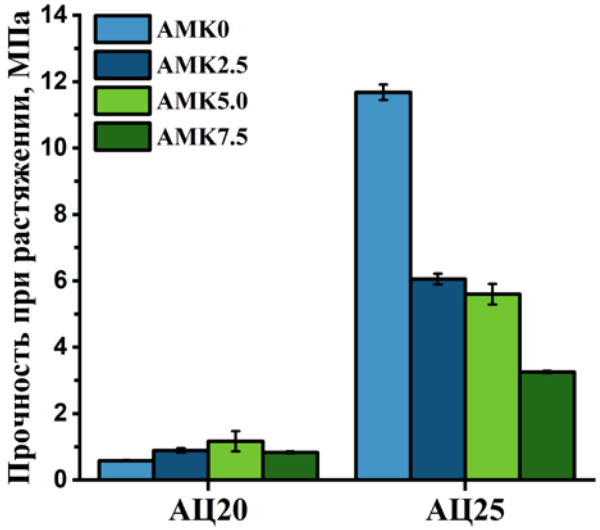


Рисунок 2. Максимальные значения прочности при растяжении скаффолдов из ацетата целлюлозы (АЦ20, АЦ25) без (АМК0) и с добавлением амикацина (АМК2.5, АМК5.0, АМК7.5)

Исследование антибактериальных свойств (рисунок 3) показало, что даже самая минимальная концентрация АМК (2,5 мас. %) подавляет рост бактерий, а дальнейшее увеличение концентрации антибиотика не даёт значимого увеличения зоны подавления. Скаффолды на основе ацетата целлюлозы без добавления амикацина не обладают антибактериальными свойствами, что подтверждается отсутствием зон подавления для штаммов обоих групп (рисунок 3, АЦ25 (без АМК)). Сравнение результатов, показанных на рисунке 3, а и б, показывает,

что средний размер зоны подавления для АЦ25% оказался в ~ 1,1 – 1,2 раза больше, чем для АЦ20% с единственным исключением в виде АЦ25-АМК7.5 скаффолда исследованного на *E. coli* (меньше в 1.2 раза).

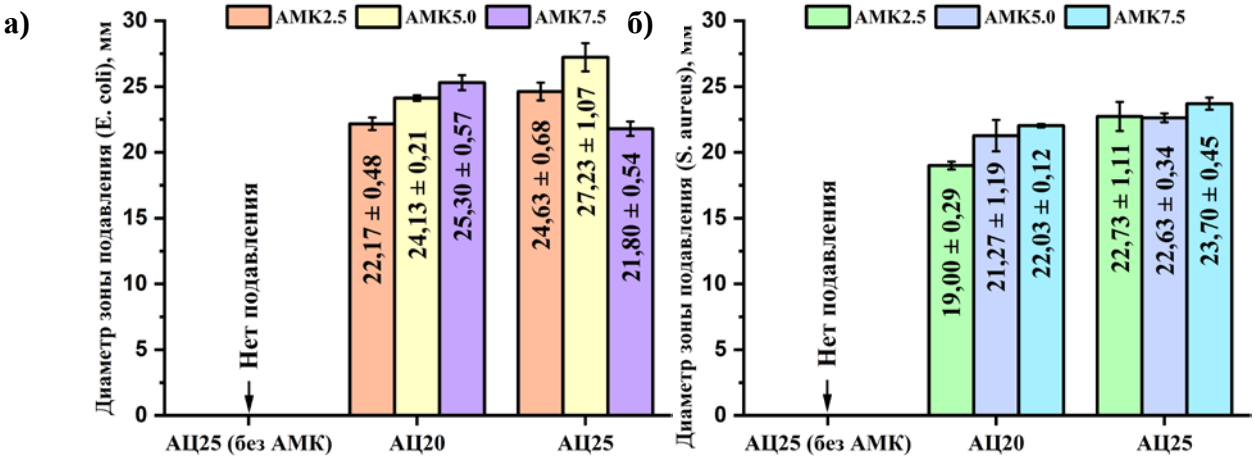


Рисунок 3. Антибактериальные свойства скаффолдов из ацетата целлюлозы, исследованные на кишечной палочке (*E. coli*) и золотистом стафилококке (*S. aureus)*:
а) диаметр зоны подавления для кишечной палочки;
б) диаметр зоны подавления для золотистого стафилококка

Выводы

Было показано, что метод электроспиннинга может быть успешно использован для изготовления скаффолдов, содержащих амикацин. Увеличение концентрации ацетата целлюлозы в прядильном растворе позволяет получать более плотные и толстые волокна, которые обладают более высокими механическими свойствами. Добавление амикацина в 20 мас. % раствор ацетата целлюлозы способствует получению более широких полимерных лент, при этом его добавление в 25 мас. % раствор ацетата целлюлозы практически не влияет на морфологию и структуру получаемых волокон. Образцы продемонстрировали более высокую антибактериальную активность против грамотрицательного вида бактерий *E. coli*, чем грамположительного S. aureus.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект «Наука» FSWW-2023-0007.

Выражаем благодарность Федоришину Д.А., Волоховой А.А. и Туан Хоанг Тран за помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Eltom A., Zhong G., Muhammad A. Scaffold Techniques and Designs in Tissue Engineering Functions and Purposes: A Review // Advances in Materials Science and Engineering. – 2019. – Т. 2019. – С. 1–13.

2. Montanheiro T.L. do A. и др. Recent progress on polymer scaffolds production: Methods, main results, advantages and disadvantages // Express Polym Lett. – 2022. Т. 16, № 2. – С. 197–219.

3. Volokhova A.A. и др. Reactive Magnetron Plasma Modification of Electrospun PLLA Scaffolds with Incorporated Chloramphenicol for Controlled Drug Release // Polymers (Basel). – 2022.– Т. 14, № 3. – С. 373.

4. Xue J. и др. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications // Chem Rev. – 2019. – Т. 119, № 8. – С. 5298–5415.

СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИЭФИРИМИД/ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН, НАПОЛНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ

[1]Д.Г. БУСЛОВИЧ, [1,2]С.Ю. ТАРАСОВ, [1,2]С.В. ПАНИН,
[1]Л.А. КОРНИЕНКО, [1]Н.Л. САВЧЕНКО, [1]Е.Н. МОСКВИЧЕВ, [3]Е.Ю. ФИЛАТОВ
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[3]Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН
E-mail: buslovich@ispms.ru

Износ, деформация и эрозия поверхности являются основными факторами, способствующими выходу из строя полимерных уплотнений и конструкций. Однако эти факторы зависят не только от механических, но и трибологических характеристик полимеров. Коэффициент трения является очень важным фактором, поскольку он определяет величину касательного напряжения, оказываемого на полимерное уплотнение со стороны ответной части, а также уровень фрикционного нагрева. Высокое трение в сочетании с тепловым эффектом создает высокие напряжения сдвига, которые могут привести к пластической деформации полимера за счет разрыва цепей. Поэтому исследователями предпринимались усилия по повышению износостойкости полимеров путем добавления армирующих и антифрикционных компонентов, т.е. перехода в композитные структуры. Однако с композитными структурами существует проблема, связанная с несоответствием теплового расширения между компонентами и соответствующими механическими напряжениями.

Полиимиды (ПИ) представляют собой класс аморфных термопластичных полимеров, обладающих высокой прочностью на разрыв, структурной стабильностью при повышенных температурах, а также высокой стойкостью к агрессивным средам и радиации [1]. Полиимиды обладают всеми необходимыми характеристиками, которые делают их пригодными в качестве матрицы для наполнения армирующими частицами или волокнами, однако эти композитные материалы требуют настройки общего КТР [2]. В частности, одним из наиболее перспективных ПИ является полиэфиримид (ПЭИ) с молекулярной формулой [$C_{37}H_{24}O_6N_2$]. Однако этот полимер имеет некоторые ограничения в области трибологических применений таких, как, например, высокий коэффициент трения (КТ) и низкая износостойкость [2].

Отрицательное тепловое расширение присуще многим соединениям, имеющим особые кристаллические структуры, сложность которых «перевешивает обычную тенденцию связей расширяться с ростом температуры» [3]. Вольфрамат циркония является наиболее известным и применяемым в экспериментах с материалами ОТР соединением, позволяющим регулировать коэффициент термического расширения (КТР) при использовании в качестве наполнителя для приготовления композитов с керамической, металлической или полимерной матрицей.

Целью данной работы является: разработка полимерного матричного композита с пониженным КТР и изучение влияния отрицательного теплового расширения на трибологические свойства при повышенных температурах.

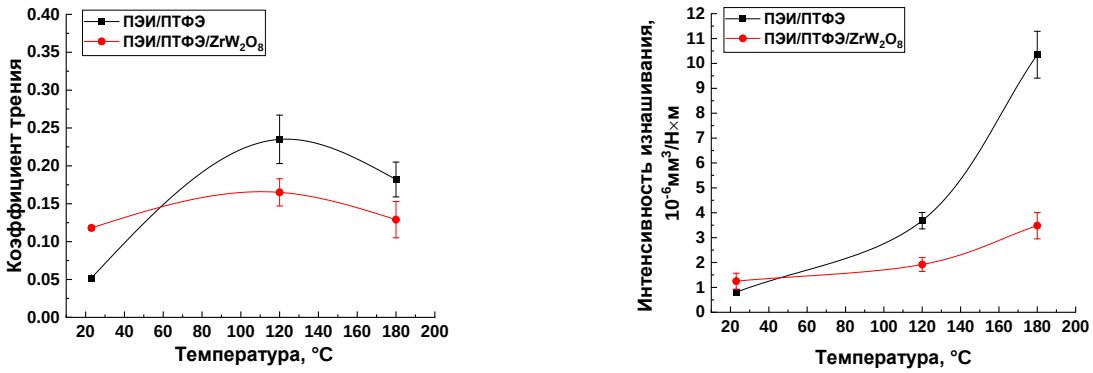
В качестве исходных материалов использовались порошки полиэфиримида (ПЭИ) со средним размером частиц 16 мкм (марки «Solver PEI ROOH», Solver, Jiande, Китай), порошок ПТФЭ «Флуралит» (ООО «Флуралит синтез», Россия) со средним размером частиц < 3 мкм, полученный путем термического разложения фторопласта «Ф-4», а также порошок микронного размера ZrW_2O_8, полученный путем термического разложения (T = 570°C) прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, который в свою очередь был синтезирован с использованием гидротермальных условий в Институте неорганической химии им. А.Н. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия).

Испытания на трение скольжения проводились с использованием высокотемпературного трибометра «THT-S-BE-0000» (CSEM, Neuchâtel, Switzerland). Испытания проводились по схеме «шар-по-диску» (ASTM G99-23), нормальная нагрузка P = 5 Н и скорость скольжения

V=0,3 м/с, температуры испытаний составляли 23, 120 и 180°C. Эти параметры обеспечили получение устойчивых режимов трения и износа при скольжении без каких-либо задиров, пропахивания или коробления. Длина пути скольжения составила ~1000 м. Радиус следа износа составил 8 мм. Шарик Ø6 мм имел шероховатость поверхности R_a = 0,02 мкм и был изготовлен из стандартной закаленной и отпущенной шарикоподшипниковой стали ШХ15 с твердостью 60 HRC. Износ оценивался путем получения не менее 10 профилей на каждом следе износа не менее чем из трех изношенных образцов с помощью профилометра (KLA-Tencor, Milpitas, CA, USA).

Наименьшие коэффициент трения (КТ) и интенсивность износа (ИИ) были продемонстрированы при скольжении стального шарика по ПЭИ/ПТФЭ при T=23 °C. Повышение температуры испытания до 120 °C привело к увеличению как КТ, так и ИИ (рисунок 1). Однако при 180 °C КТ ниже, чем при скольжении при 120 °C. Кроме того, существуют различия как в ИИ, так и в КТ, что может быть связано с эффектом добавки ZrW_2O_8. Добавление 0,5 мас. % ZrW_2O_8 привело к увеличению значений КТ и ИИ при скольжении при T = 23 °C в 2,3 и 1,5 раза соответственно (рисунок 1, а и б). Фактически ИИ изменилась незначительно при добавлении ZrW_2O_8 к PEI/PTFE. Объяснением может быть то, что добавка ZrW_2O_8 не повлияла на режим устойчивого износа при этой температуре.

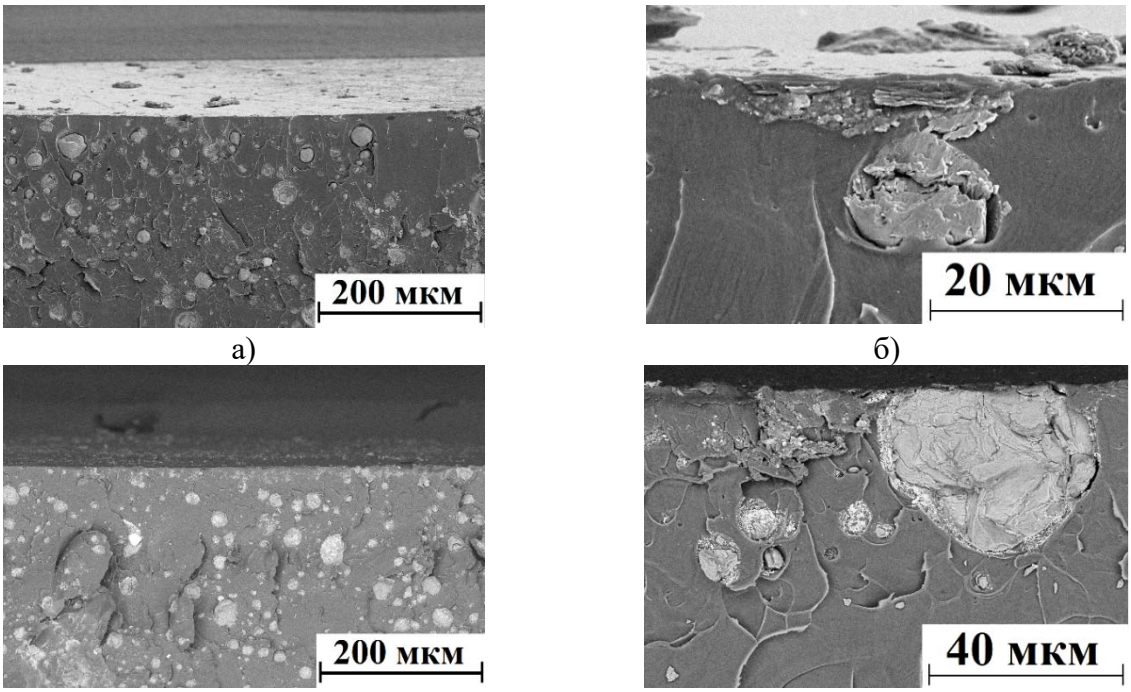
При испытаниях T = 120 °C и T = 180 °C показано, что ИИ и КТ композита ПЭИ/ПТФЭ уже были выше, чем у ПЭИ/ПТФЭ/ZrW_2O_8. В целом, на основе полученных результатов можно сделать вывод, что как значения КТ, так и ИИ композитов различались, начиная с испытаний при T > 23 °C, т.е. добавление ZrW_2O_8 способствовало повышению износостойкости и снижению КТ композита ПЭИ/ПТФЭ/ZrW_2O_8 по сравнению с ПЭИ/ПТФЭ.



а) б)

Рисунок 1. Трибологические характеристики композитов на основе ПЭИ/ПТФЭ при разных температурах испытаний: а) коэффициент трения; б) интенсивность изнашивания

На рисунке 2 приведены РЭМ изображения подповерхностной структуры композитов ПЭИ/ПТФЭ и ПЭИ/ПТФЭ/ZrW_2O_8, а также изношенную поверхность с прилипшими частицами износа. Эти частицы могут образовываться, когда термически расширенные частицы ПТФЭ деформируются и сдавливаются стальным шариком, фрагментируются и выдавливаются на поверхность следа износа (рисунок 2, б), тогда как частицы ПТФЭ, находящиеся на расстоянии около 20 мкм от поверхности, испытывают только тепловое расширение и, таким образом, образуют полости каплевидной формы при охлаждении после испытания. Тот факт, что эта полость вытянута в сторону изношенной поверхности, позволяет предположить, что ПЭИ претерпел максимальную текучесть в этом направлении.



а) б) в) г)

Рисунок 2. РЭМ-изображения структур под изношенной поверхностью композитов: а), б) ПЭИ/ПТФЭ; в), г) ПЭИ/ПТФЭ/ZrW_2O_8

На подповерхности дорожки трения композита ПЭИ/ПТФЭ/ZrW_2O_8 (рисунок 2, в, г) видно более мелкие частицы износа по сравнению с частицами ПЭИ/ПТФЭ (рисунок 2, а, б) и некоторый структурно измененный слой под изношенной поверхностью, где показаны фрагменты ПТФЭ, перемешанные с частицами ZrW_2O_8. Это можно наблюдать на рисунке 2, г, где частица ПТФЭ/ ZrW_2O_8, обнаруженная вблизи изношенной поверхности, образовала почти сферическую полость, меньшую, чем та, которая образовалась в ПТФЭ (рисунок 2, б). Добавление ZrW_2O_8 в композит PEI/PTFE привело к формированию утолщенного трибологического слоя, состоящего из пластически деформированного ПЭИ, ПТФЭ и армированного мелкими фрагментами ZrW_2O_8. Этот слой оказался более износостойким при скольжении в условиях повышенных температур.

Заключение

Показано, что напряжения сжатия, вызванные высоким тепловым расширением ПТФЭ в матрице ПЭИ, могут быть уменьшены путем формирования между ними промежуточного слоя ZrW_2O_8 с отрицательным КТР. Этот эффект может быть ответственным за снижение нестабильности теплового расширения и снижение скорости износа композита, содержащего частицы с отрицательным тепловым расширением.

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

Список литературы

1. Duan C., Yuan D., Yang Z., et.al. High wear-resistant performance of thermosetting polyimide reinforced by graphitic carbon nitride (g-C3N4) under high temperature // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – V. 113. – P. 200–208.
2. Yamashina N., Isobe T., Ando S. Low thermal expansion composites prepared from polyimide and ZrW2O8 particles with negative thermal expansion // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2012. – V. 25. – № 3. – P. 385–388.
3. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1999. – V. 19. – P. 3317–3326.

СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА С ЦЕЛЬЮ УСКОРЕННОГО БИОРАЗЛОЖЕНИЯ

И.А. ВАРЬЯН[1,2], *П.М. ТЮБАЕВА*[1,2], *А.А. ПОПОВ*[1,2]
[1]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
[2]Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

В настоящее время важной экологической проблемой является постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов как на суше, так и на море. Распространение пластикового загрязнения коррелирует с низкой ценой и долговечностью пластика, а также незаменимостью этого материала на данный момент в некоторых сферах, что определяет высокий уровень его использования человеком [1].

Изделия из полимерных материалов, такие как упаковочные материалы, корпуса бытовой и другой техники, контейнеры, одноразовые медицинские изделия и посуда, быстро превращаются в полимерные отходы, загрязняя окружающую среду. При этом стоит отметить, что до 90 % всего пластика, когда-либо произведенного в мире, все еще существует, и из этого количества 60-70 % составляют твердые бытовые отходы в виде пластиковой упаковки [2].

Отделение полимерных материалов от почвы или других загрязняющих веществ – трудоемкий и энергозатратный процесс. Не всегда эти материалы можно использовать в переработке [3]. По мнению ряда специалистов [4], кардинальным решением этой проблемы является создание полимеров, способных после эксплуатации в соответствующих условиях подвергаться биодеградации с образованием нетоксичных для растений углекислого газа и воды [5]. Биоразлагаемые полимеры — это материалы с регулируемым сроком службы. Такие полимеры спонтанно разлагаются в результате естественных микробиологических и химических процессов. Существует ряд характеристик полимеров, влияющих на биодеградацию при компостировании и привлекательность для микроорганизмов. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, строение его молекул, разветвленность макроцепи (наличие и характер боковых групп) и надмолекулярная структура. Полимеры с аморфной надмолекулярной структурой всегда менее устойчивы к биодеградации, чем кристаллические. Устойчивость полимерных материалов к воздействию микроорганизмов зависит также от входящих в их состав пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов и других технологических добавок, а также от того, в какой степени эти вещества могут быть источником углерода, азота и других биогенных элементов для микроорганизмов. Известно, что неорганические компоненты (силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты) не поддерживают рост микроорганизмов.

Большое значение имеет разработка биоразлагаемых полимеров, которые могут легко разлагаться обычными типами микроорганизмов. Перспективной стратегией для достижения этой цели является включение в синтетическую полимерную матрицу натуральных добавок, которые обеспечивают питательную среду для привлечения микроорганизмов к поверхности полимера и тем самым инициируют процесс его биодеградации.

Целью данной работы было исследование влияния натурального каучука в качестве добавки к полиэтилену низкой плотности с целью создания полимерного компаунда для быстрого биоразложения в почве. Для изучения процесса биоразложения образцы помещали в лабораторную почву и оценивали степень разложения по степени потери веса с течением времени. Физические и химические свойства образцов контролировались несколькими методами, включая испытание на растяжение, оптическую микроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию и другие.

Объектами исследования являлись композиции полиэтилена низкой плотности марки 15803-020 (ПЭНП) с натуральным каучуком SVR 3L (Вьетнам). Полиэтилен низкой

плотности: молекулярная масса 2×10^5; плотность 0,9190±0,002 г/см^3; показатель текучести расплава 2,0±0,5 г/10 мин.

Композиции ПЭНП с НК готовили на лабораторном роторном смесителе типа «Брабендер». Общая масса образцов составляла 25 граммов. Процесс смешивания проводили при температуре 140 °С в атмосфере аргона. При скорости вращения ротора 15 об/мин в смесительную камеру загружали измельченную резину, через 2 минуты добавляли гранулы полиэтилена, увеличивали скорость вращения валков до 45 об/мин и продолжали смешивание в течение 10 минут. После смешивания смеси извлекали из смесительной камеры и охлаждали до комнатной температуры. Содержание НК в смеси составило от 10 до 50 масс. %. Образцы пленок получали из измельченных смесей на лабораторном гидравлическом прессе с электронным блоком нагрева плит при температуре 140 °С и давлении 60 кгс/см^2 на целлофановой подложке. Измельченные образцы смесей равномерно распределяли на подложке. Продолжительность прессования составляла 2 минуты. Далее полученные образцы быстро охлаждали в воде при температуре около 240 °С. Толщина полученных образцов составляла 130 ± 10 мкм.

Почва является основным местом обитания микроорганизмов. Наиболее насыщенный слой почвы находится на глубине 5-15 см (аэрируемый слой), в 1 г которого содержится до 108 единиц микроорганизмов. Причем, как правило, чем больше органических остатков в почве, тем больше в ней микроорганизмов.

Для изучения биодеградации испытуемых материалов был проведен почвенный тест с использованием восстановленной почвы, имитирующей реальную почву. С помощью регулярного полива и измерения влагоемкость почвы поддерживалась на уровне 60 %, что является оптимальным для биологической активности микроорганизмов. Образцы пленки вертикально погружали в центр объема почвы и выдерживали при комнатной температуре (22 ± 3 °С) в течение определенных промежутков времени.

По истечении времени образцы извлекали из почвы, очищали от грунта и доводили до постоянного веса на воздухе. После этого проводилась визуальная оценка (изменение цвета, потеря прозрачности) композитов, а также анализ изменения массы образцов.

Было показано, что присутствие натурального каучука значительно увеличивает скорость разложения композитов на основе полиэтилена, рисунок 1.

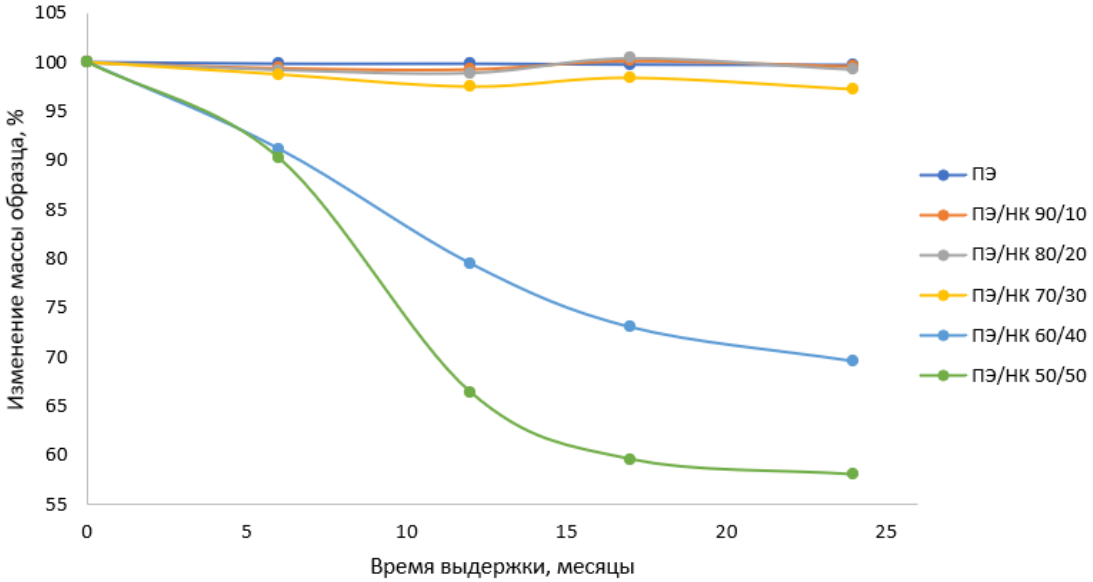


Рисунок 1. Потеря массы образцами после выдержки в лабораторном почвенном грунте в течение 24 месяцев

Также на основе комплексного исследования физико-химических свойств было показано, что все исследованные образцы полимерных композитов на основе полиэтилена с добавками натурального каучука обладают удовлетворительными механическими свойствами, рисунок 2.

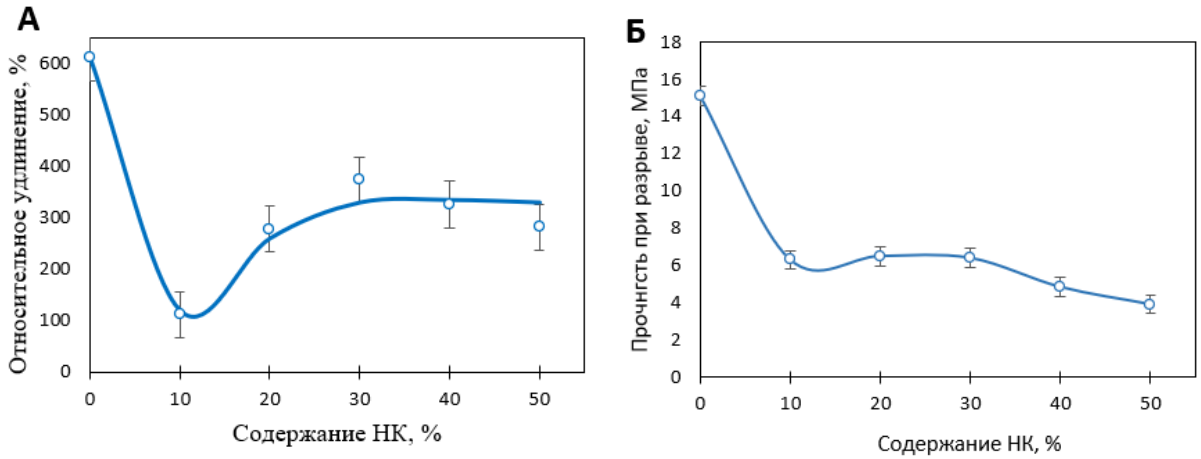


Рисунок 2. Физико-механические свойства композитов ПЭНП/НК: относительное удлинение (А), прочность при разрыве (Б)

Таким образом, можно сделать вывод, что использование натурального каучука в качестве добавки является эффективным методом производства биоразлагаемых материалов на основе полиэтилена.

Список литературы

1. Bras J., Hassan M.L., Bruzesse C., Hassan E.A., El-Wakil N.A., Dufresne A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites, Industrial Crops and Products. – 2010. – V 32. – P. 627-633 doi:10.1016/j.indcrop.2010.07.018

2. Pichaiyut S., Nakason C., Wisunthorn S. Biodegradability and thermal properties of novel natural rubber/linear low density polyethylene/thermoplastic starch ternary blends, Journal of Polymers and the Environment. – 2018. – V. 26. – 2855–2866. doi:10.1007/s10924-017-1174-3

3. Zhao, X. Venoor V., Koelling K., Cornish K., Vodovotz Y. Bio-based blends from poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and natural rubber for packaging applications, Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – V.136 (15). – P. 47334. doi: 10.1002/app.47334

4. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.-P., Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, Progress in Polymer Science. –2012. – V.37(11). – P. 1552–1596. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003

5. Ammala A., Bateman S., K. Dean, Petinakis E., Sangwan P., Wong S., Yuan Q., Yu L., Patrick C., Leong K.H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins, Progress in Polymer Science. – 2011. – V.36. – P.1015–1049. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ

Ю.О. ВЛАДИМИРОВА, Е.П. ШАЛУНОВ
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»
E-mail: yulivladimirova@mail.ru

Трение испытывают все без исключения технические устройства, в которых детали при движении контактируют друг с другом. В связи с этим изучение особенностей работы трибосопряжений является одной из актуальных проблем [1]. Наибольший интерес представляют трибосопряжения, в которых детали работают при высоких температурах (800…1000°С) и больших контактных нагрузках (более 100 МПа), особенно, знакопеременных (поршни машин литья под давлением, направляющие втулки клапанов двигателей внутреннего сгорания и др.)

В качестве материалов, используемых для изготовления деталей, работающих в вышеописанных условиях, используются сложнолегированная сталь, серый перлитный чугун, бронзы с высоким алюминия и никеля, кремния и бериллия.

Сложнолегированные стали, такие как 4Х5В2ФС, 38Х2МЮА, 38ХВФЮ, 20Х3МВФ, 38Х2Ю, обладающие высокими механическими свойствами, ввиду высокой прочности и твердости часто используются в парах трения. Однако, как известно [1], применение в паре трения сопряжения «сталь-по стали» не желательно, так как это может привести к резкому повышению коэффициента трения [1] и к нежелательному изнашиванию контртела.

Применяемые для изготовления деталей пар трения серые чугуны [2], например, серый фосфористый чугун перлитного класса Gh1051 (с содержанием фосфора 0,45…0,75 мас. %) имеют низкую теплопроводность и не способны работать при высоких температурах. Они обладают также большим удельным весом.

Малым удельным весом (до 3000 кг/м^3) обладают сплавы на основе алюминия, например, сплавы систем Al-Cu-Mg-Ni и Al-Cu-Ni-Mn. Однако большой коэффициент линейного термического расширения (примерно, в 2 раза больше, чем у чугуна), значительное снижение механической прочности при нагреве (повышение температуры до 300^{o}С приводит к снижению механической прочности алюминия на 50…55 % против 10 % у чугуна) уже не обеспечивают возможности дальнейшего форсирования температуры до 550 °С [4].

К медным сплавам, которые способны работать при весьма сложных условиях [3], можно отнести алюминиевые бронзы БрАЖМц 10-3-1,5 (CuAl10Fe3Mn2), БрАЖНМц 9-4 (CuAl10Fe4Ni4). Однако, температурах 800…1000°С они тоже не могут устойчиво работать.

Анализ литературных источников [4-7] показал, что на данный момент одним из наиболее предпочтительных материалов для указанной области применения является дисперсно-упрочненный композиционный материал (ДУКМ) на основе порошковой меди системы Cu-Al-C-O [5]. Этот материал получается методом реакционного механического легирования (РМЛ) в комбинации с технологиями порошковой и гранульной металлургии [6].

Более подробно технология изготовления материалов данного класса изложена в [7].

Материал хорошо зарекомендовал себя в парах трения, испытывающих большие контактные нагрузки при возвратно-поступательном движении, однако этот материал имеет низкую пластичность. Пластичность в серийном производстве материалов данного класса является одним из ключевых параметров, так как является показателем технологичности изготовления материала.

Безусловно, параметров, оказывающих влияние на физико-механические свойства материалов, в частности, на пластичность, много. Среди них можно отметить следующие: варьирование содержанием исходных компонентов, добавление и варьирование содержанием добавок, повышающих пластичность, в исходную порошковую смесь, варьирование технологическими параметрами и режимами получения материала и т.д.

В данной работе предпринята попытка варьирования содержанием углерода в исходной порошковой смеси и исследования влияния углерода на основные физико-механические свойства ДУКМ системы Cu-Al-C-O материала. Объясняется это тем, что не смотря на то, что углерод и является компонентом, увеличивающим твердость, прочность и теплопроводность, восстанавливающим окислы меди с последующим уменьшением содержания остаточного алюминия в материале и повышением содержания упрочняющих частиц γ-Al_2O_3, он одновременно может оказывать негативное влияние на пластичность, если в материале углерод содержится в остаточной форме [6, 7].

Наличие алюминия в количестве 3 мас. % в исходной порошковой смеси обусловлено тем, что до 3 мас. % прочность материала неизменно растет, а после 3 мас. % остается на прежнем уровне [6]. Это можно объяснить тем, что при содержании углерода более 3 мас. % для образования упрочняющих частиц γ-Al_2O_3 недостаточно кислорода в материале, и с повышением содержания алюминия в материале, необходимо ввести дополнительный источник кислорода.

Для определения зависимости основных механических свойств материала от содержания углерода в исходной порошковой смеси изготавливался ДУКМ системы Cu-Al-C-O, в исходной порошковой композиции которого использовались: алюминиевая пудра марки ПП-1 (3 мас. %), углерод в виде порошка карандашного графита марки ГК-3 (0,3…0,9 мас. %) и электролитической порошок меди ПМС-1 (остальное). Далее подготовленная шихта подвергалась реакционному механическому легированию в воздушной среде рабочей камеры 15-литрового аттритора, холодному компактированию полученных гранул в брикеты и горячей их экструзии в прутки, из которых изготавливались стандартные образцы для определения основных механических свойств исследуемого материала, которые представлены в таблице.

Таблица – Основные механические свойства исследуемого материала

Исходное содержание в порошковой смеси, мас. %		Предел прочности при растяжении, МПа	Отн. удлинение, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура разупрочнения °С	Твердость HV, МПа
Al	C					
3,0	0	585	9,1	1460	900	1882
3,0	0,30	605	10,3	1580	1000	2019
3,0	0,45	650	6,5	1585	1000	1990
3,0	0,60	761	3,1	1573	1000	2284
3,0	0,90	755	1,6	1565	1000	2332

На основании данных вышеприведенной таблицы можно сделать вывод, что с повышением процентного содержания углерода наблюдается тенденция повышения прочностных свойств исследуемого материала, но при этом понижаются его пластические свойства, в частности, относительное удлинение.

Объясняется это следующим. Часть введенного в исходную порошковую композицию углерода во время реакционного механического легирования в аттриторе и последующего нагрева гранульных брикетов перед их горячей экструзией в прутки расходуется на восстановление меди из ее окислов, образовавшихся при реакционном механическом легировании, другая часть углерода взаимодействует с кислородом, в результате чего образуется углекислый газ, который формирует защитную среду при нагреве гранульных брикетов перед их горячей экструзией в прутки, предотвращая окисление материала. И часть углерода остается в конечном материале, но не в кристаллическом состоянии, характерном для графита, а в виде отдельных частиц нанодисперсного уровня, ибо при интенсивной обработке исходной порошковой композиции в аттриторе происходит разрушение послойного кристаллического

строения графита и перевод его в аморфное состояние. Эти частицы являются наряду с образовавшимися при РМЛ окислами алюминия γ-Al_2O_3 достаточно эффективным упрочнителем.

Поскольку указанные выше первая и вторая часть углерода расходуются при постоянном значении концентрации алюминия (3 мас. %) во всех исследуемых порошковых композициях примерно одинаково, то прирост количества третьей части углерода приводит к приросту прочностных характеристик исследуемого материала. Но при этом снижаются их пластические свойства, так как эта часть углерода, являясь упрочнителем, представляет собой так же своего рода сухую смазку, которая препятствует не только свариванию частиц материала в гранулы между собой в процессе реакционного механического легирования, но и консолидации полученных гранул при горячей экструзии в компактное однородное тело (пруток). Поскольку не достигаются прочные связи между гранулами в таком теле, то при его нагружении (растяжении, сжатии) разрушение материалов происходит, преимущественно, именно по этим не прочным межгранульным связям при небольших деформациях.

Полученные результаты могут служить данными, используемыми при выборе необходимого количества углерода в исходном составе ДУКМ системы Cu-Al-C-O, содержащим 3 мас. % алюминия, для получения материала с требуемым комплексом механических свойств для изготовления из него деталей трибосопряжений, работающих при высоких температурах (800…1000 °С) и больших контактных нагрузках (более 100 МПа).

Список литературы

1. Хопин П.Н., Шишкин С.В. Трибология: учебник для вузов. – М.: Издательство «Юрайт», 2024. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://urait.ru/bcode/544058 – 17.09.2024).

2. Билярчик Е.Р. Повышение стойкости плунжерных пар машин литья под давлением // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст канд. техн. наук. – Харьков: ХАДУ, 1994. – 20 с.

3. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. – М.: Металлургия, 1974. – 488 с.

4. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин [и др.].2-е изд., испр. и доп. – М.: Металлургия, 1981. – 416 с.

5. Пат. РФ 2773060 МПК C22C9/01, C22C1/05. Композиционный материал на основе порошковой меди / Е.П. Шалунов, А.Л. Матросов, Ю.О. Владимирова. – Заявл.: 27.11.2021. Опубл.: 30.05.2022.

6. Dovydenkov V.A., Shalunov E.P. Experience of production and use of precipitation strengthened copper based materials made by mechanical alloying // Powder Metallurgy. – 1998. – Т.1. – С. 372.

7. Разработка жаро- и износостойких порошковых нанокомпозиционных материалов для поршней машин литья под давлением / Ю.О. Владимирова, Е.П. Шалунов, Н.В. Мулюхин, И.Е. Илларионов // Современные технологии в машиностроении и литейном производстве: Материалы I-ой Междунар. научно-практической конференции. – Чебоксары. – 2015. – С. 153–160.

8. Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсно-упрочненные материалы. – М.: Металлургия. – 1974. – 199 с.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ЧАСТИЦЫ CUO/ZNO С ВЫСОКОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Е.А. ВОРНАКОВА, ЧЖОУ В.Р., О.В. БАКИНА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: katya.vornakova@mail.ru

В настоящее время в связи с появлением новых резистентных к антибиотикам бактериальных штаммов, активно ведется поиск и разработка новых антибактериальных агентов [1], среди которых перспективными являются бикомпонентные наночастицы (НЧ) [2]. В качестве таких наночастиц может быть рассмотрен, например, оксид цинка, поскольку он имеет доступную цену, низкую токсичность, хорошую биосовместимость и антибактериальную активность. Антибактериальная активность НЧ оксида цинка реализуется за счет нескольких механизмов, одним из которых является генерация активных форм кислорода (АФК), при облучении видимым светом [3]. Однако ZnO имеет широкую запрещенную зону (3,46 эВ) [4], низкую эффективность разделения зарядов, высокую скорость рекомбинации. Предполагается, что совмещение ZnO с оксидами переходных металлов, например с CuO, поможет усилить его антимикробную активность за счет синергетического эффекта.

В настоящем исследовании наночастицы (НЧ) CuO/ZnO получали путем совместного электрического взрыва скрученных проволок (меди и цинка, соответственно) в смешанной атмосфере кислорода и аргона (содержание кислорода 25 % об.). Принципиальная схема установки для получения наночастиц описана в работе [5]. Массовое соотношение меди и цинка в наночастицах регулировали путем варьирования диаметра проволок. Было получено 3 образца наночастиц (далее (Cu*X*-Zn*Y*)O) с содержанием меди 8 ат. % (образец (Cu8-Zn92)O, 26 ат. % (образец (Cu26-Zn74)O, 50 ат. % (образец (Cu50-Zn50)O Соотношение оксидов металлов в наночастицах регулировалось диаметром проволочек. Морфологию и элементный состав наночастиц изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе (JEM-100, JEOL) с интегрированной системой энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Полученные образцы наночастиц были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000, на CuKα-излучении при 40 кВ и 30 мА в сканирующем режиме в диапазоне углов 2θ от ~ 20 до 80° с шагом 0,02°, выдержкой 1 с. Качественный фазовый анализ выполнен с использованием базы данных файлов порошковой дифракции PDF-2 Release 2014. Распределение агломератов наночастиц по размерам в водной суспензии было установлено с помощью седиментационного метода с использованием дисковой центрифуги CPS DS24000 (CPS Instruments, Prairieville, LA, USA). Измерение площади удельной поверхности проводили методом термодесорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности (Сорбтометр–М, Катакон, Россия). Значение площади удельной поверхности определяли по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием программного обеспечения прибора. Измерения дзета-потенциала проводили в деионизованной воде при 25 °C и pH 1-12 на приборе Zetasizer Nano ZSP, оснащенном устройством автотитрования MPT-2 (Malvern Instruments Ltd, Великобритания) с использованием программного обеспечения Zetasizer. Антибактериальную активность наночастиц исследовали с помощью диско – диффузионного метода в отношении бактериальных штаммов *Escherchia coli* (ATCC 25922) и MRSA (ATCC 43300).

По данным ПЭМ было установлено, что наночастицы (Cu50-Zn50)O имели преимущественно сферическую или близкую к сферической форму (рисунок 1, а). По данным элементного анализа, в некоторых наночастицах Cu и Zn были распределены равномерно, для некоторых характерно преобладание по одному из элементов, также встречаются частицы с разделенными компонентами в виде янус-частиц (рисунок 1, а). Из рисунка 1, б видно, что большинство наночастиц (Cu26-Zn74)O имели близкую к сферической форму. Для образца было

характерно наличие частиц, имеющих прямоугольный и гексагональный профиль в плоскости наблюдения, преимущественно обогащенных цинком. В образце (Cu8-Zn92)O присутствовали частицы сферической, гексагональной и цилиндрической формы, обогащенные цинком, на поверхности которых были распределены частицы неправильной формы, обогащенные медью (рисунок 1, в).

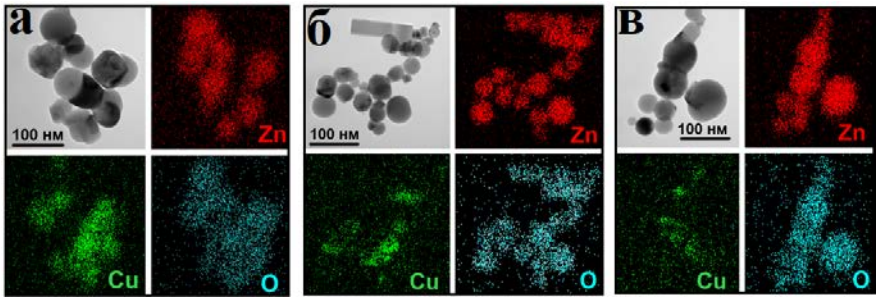


Рисунок 1. ПЭМ-изображения наночастиц CuO/ZnO и ЭДС анализ в режиме картирования

На рисунке 2 приведены дифрактограммы наночастиц (CuX-ZnY)O. Как видно, на дифрактограммах, основные пики соответствуют фазам ZnO (PDF Card № 361451) и CuO (PDF Card № 440706). С увеличением количества меди во взрываемых проволочках происходит увеличение доли CuO в наночастицах, что проявляется в виде увеличения интенсивности пиков CuO относительно пиков ZnO на дифрактограммах (рисунок 2).

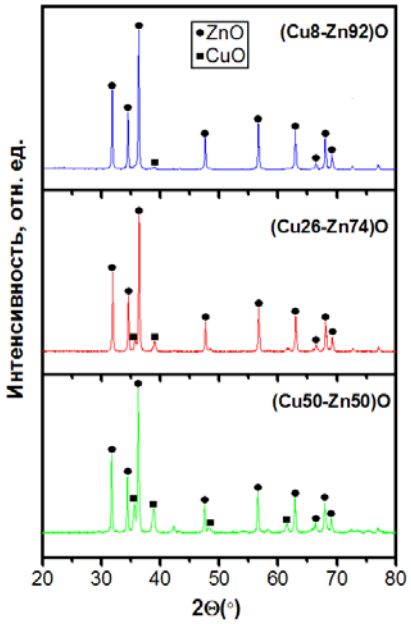


Рисунок 2. Дифрактограммы наночастиц (CuX-ZnY)O

Частицы отличались формой и размером, а также были собраны в агломераты различного размера. Для оценки распределения частиц и агломератов частиц по размерам использовали седиментационный метод. На основании полученных гистограммах было установлено, что среднемассовое распределение частиц имело максимумы для всех типов частиц в диапазоне 0,5–1,0 мкм. Максимум среднечисленного распределения для образца (Cu50-Zn50)O находился в диапазоне 0,3–0,5 мкм, для образцов (Cu8-Zn92)O, (Cu26-Zn74)O – в диапазоне 0,5–1,0 мкм. Из полученных данных можно сделать вывод, что частицы образца (Cu50-Zn50)O имеют меньшие размеры, чем (Cu8-Zn92)O и (Cu26-Zn74)O. Это также подтверждается результатами определения удельной поверхности частиц (Cu*X*-Zn*Y*)O. Максимальное значение площади

удельной поверхности определено для наночастиц (Cu50-Zn50)O и составило 9,2±0,6 $м^2$/г, для наночастиц (Cu26-Zn74)O – 8,8±0,1 $м^2$/г, для наночастиц (Cu8-Zn92)O – 5,6±0,3 $м^2$/г.

Антимикробную активность наночастиц CuO/ZnO исследовали в отношении бактерий *Escherchia coli* (ATCC 25922) и MRSA (ATCC 43300) с помощью диско-диффузионного метода. В ходе исследования антибактериальной активности было установлено, что наночастицы CuO/ZnO обладали бóльшей антибактериальной активностью, чем наночастицы соответствующих оксидов, полученных ЭВП (рисунок 3).

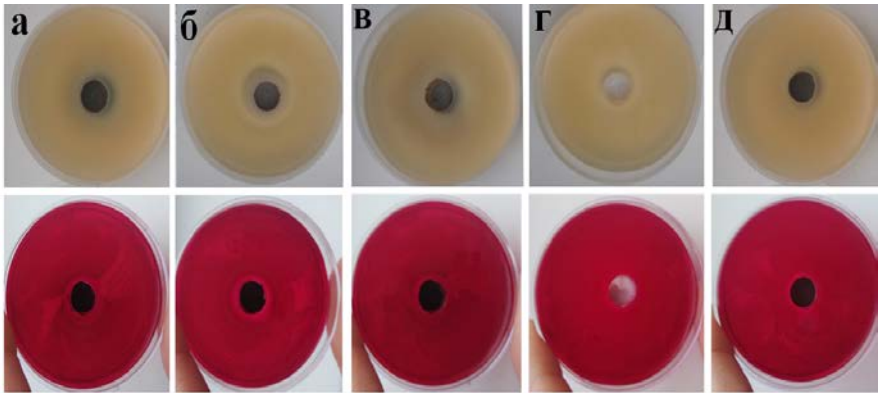


Рисунок 3. Результаты исследования антибактериальной активности в отношении MRSA (верхний ряд) и *E.coli (*нижний ряд) : а – (Cu50-Zn50)O, б – (Cu26-Zn74)O, в – (Cu8-Zn92)O, г – ZnO, д – CuO в качестве положительного контроля

Диаметр зоны задержки роста бактерий в присутствии наночастиц ZnO и CuO не превышал 12,0±0,2мм, в то время как для образцов CuO/ZnO он составил 18,3±0,3мм. Антимикробная активность наночастиц CuO/ZnO может определяется тремя механизмами действия: генерацией активных форм кислорода (АФК); выделением катионов металлов; электростатическим взаимодействием с мембраной клетки. Количество ионов Cu^{2+} и Zn^{2+}, которое выделялось при экспозиции наночастиц CuO/ZnO в течение 24 часов достигало 0,33 мг/л и 0,69 мг/л, соответственно. Таким образом, инактивация бактерий происходила без существенного выделения ионов меди и цинка в раствор. Вследствие того, что наночастицы имеют положительный заряд, они могут быстро связываться с бактериальной мембраной, которая заряжена отрицательно, что приводит к изменению проницаемости мембраны за счет деполяризации.

Работа выполнена в рамах государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Makvandi P. et al. Metal-based nanomaterials in biomedical applications: antimicrobial activity and cytotoxicity aspects // Advanced Functional Materials. – 2020. – Т. 30, №. 22. – С. 1910021.

2. Suo H. et al. Facile preparation of TiO2/ZnO composite aerogel with excellent antibacterial activities // Materials Letters. – 2019. – Т. 234. – С. 253-256.

3.Agarwal H. et al. Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route // Chemico-biological interactions. – 2018. – Т. 286. – С. 60-70.

4. Khalafi T., Buazar F., Ghanemi K. Phycosynthesis and enhanced photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles toward organosulfur pollutants // Scientific reports. – 2019. – Т. 9, №. 1. – С. 6866.

5. Lerner M. I. et al. Structures of binary metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements // Powder Technology. – 2016. – Т. 288. – С. 371-378.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОГО ЛАКА

М.М. МИХАЙЛОВ[1], *В.А. ГОРОНЧКО*[1,*], *С.А. ЮРЬЕВ*,[1] *А.Н. ЛАПИН*[1], *Д.С. ФЕДОСОВ*[1]
[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
[*]E-mail: vladimir.a.goronchko@tusur.ru

В системах поддержания температуры космических аппаратов (КА) используются терморегулирующие покрытия (ТРП), состоящие на 75-80 % из неорганических пигментов и на 20-25 % из связующих (органических полимерных лаков и смол или неорганических литиевых и калиевых жидких стекол). Такие покрытия играют важную роль в процессах регулирования температуры приборов, узлов, отдельных блоков и КА в целом, что напрямую влияет на надежность и длительность активного существования КА. Не смотря на меньшее содержание связующих в ТРП по отношению к пигментам, деградация ТРП при эксплуатации КА определяется в том числе фото- и радиационной стойкостью связующих, причем органические связующие в большей степени подвержены деградации, чем неорганические. Наиболее стойкой к действию факторов космического пространства силиконовой смолой является полиметилфенилсилоксан, что обусловлено образованием прочных слоев диоксида кремния на поверхности под действием ионизирующих излучений и способностью ароматических колец рассеивать часть поглощенной энергии до того, как произойдет разрыв химических связей [1].

Эффективным способом повышения фото- и радиационной стойкости органических и неорганических материалов является модифицирование их наночастицами [2, 3]. Наночастицы, введенные в материалы или осажденные на их поверхности, являются центрами релаксации образованных при облучении радиационных дефектов, в результате чего концентрация дефектов уменьшается, стабильность оптических свойств увеличивается. Но перед тем как приступить к исследованию влияния модифицирования наночастицами на радиационную стойкость полиметилфенилсилоксана необходимо изучить оптические свойства исследуемых материалов в исходном состоянии. Поэтому целью настоящей работы является исследование оптических свойств полиметилфенилсилоксанового лака до и после модифицирования наночастицами SiO_2 различной концентрации для определения возможности его применения в качестве связующего ТРП класса «оптический солнечный отражатель».

В работе использован полиметифенилсилоксановый лак марки КО-916 (раствор полиметилфенилсилоксановой смолы, модифицированной полиэфиром в этилцеллозольве) с показателями качества по ГОСТ 16508-70. Лак характеризуется высокой прозрачностью в диапазоне солнечного излучения от 200 до 2500 нм, хорошей адгезией к металлам, необходимой термостойкостью и твердостью. В качестве модифицирующей добавки применен нанопорошок диоксида кремния ($nSiO_2$) производства ООО «Плазмотерм» (Россия) со средним размером частиц 20-25 нм и удельной поверхностью 100-120 $м^2/г$. Для наночастиц $nSiO_2$ характерна высокая отражательная способность в солнечном диапазоне спектра, большая удельная поверхность и высокая химическая активность, что делает их перспективными для использования в качестве модифицирующей добавки с целью повышения радиационной стойкости. К тому же ранее нами проведены исследования с использованием $nSiO_2$ других марок при модифицировании различных соединений, подтвердившие их высокую эффективность [4].

Методика модифицирования заключается в смешивании лака КО-916 с толуолом, используемым в качестве растворителя для снижения вязкости среды в соотношении 10:3; добавлении необходимого количества нанопорошка; перемешивании смеси в магнитной мешалке в течение 3 минут; деагломерации порошков в ультразвуковой ванне в течение 5 минут; нанесении модифицированного лака на силиконовую форму; сушки лака в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 1 ч. Таким способом получены пленки полиметилфенилсилоксанового лака, толщиной 500 мкм, модифицированного наночастицами $nSiO_2$ с концентрациями, масс. %: 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 10. Исследование спектров пропускания изготовленных

пленок до и после модифицирования и спектров диффузного отражения порошка $nSiO_2$ в диапазоне от 200 до 2500 нм в атмосфере проведено на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus.

Спектры пропускания лака КО-916 до и после модифицирования наночастицами $nSiO_2$ представлены на рисунке 1а. Наибольшее пропускание зарегистрировано для исходного КО-916 и модифицированного 0,1 масс. % $nSiO_2$ и достигает 88 % в области от 800 до 1100 нм. С увеличением концентрации наночастиц пропускание снижается во всем исследуемом диапазоне, наибольшие изменения зарегистрированы в УФ- и видимой областях спектра и составляют 47 % (на длине волны 400 нм) при концентрации $nSiO_2$ 10 масс. %. Спектры пропускания исследуемых пленок условно можно разделить на 3 участка: в УФ области происходит резкое увеличение пропускания с увеличением длины волны, которое обусловлено краем оптического поглощения лака КО-916 (295 нм); в видимой области пропускание либо не изменяется (для исходного лака), либо плавно возрастает (для модифицированных образцов); в ближней ИК- области пропускание резко уменьшается с ростом длины волны, как для исходного, так и для модифицированных образцов. В спектрах зарегистрированы полосы поглощения при 1150 – 1190, 1422, 1690, 1750, 1935, 2165, 2295, 2385 и 2470 нм, характерные для органических соединений. Модифицирование лака наночастицами $nSiO_2$ не приводит к появлению дополнительных полос поглощения. Полосы в ближней ИК- области могут быть обусловлены комбинационными и обертонными колебаниям молекулярных групп CH, CH_2, CH_3, R-OH и OH-группам, сорбированным на поверхности пленок [5, 6].

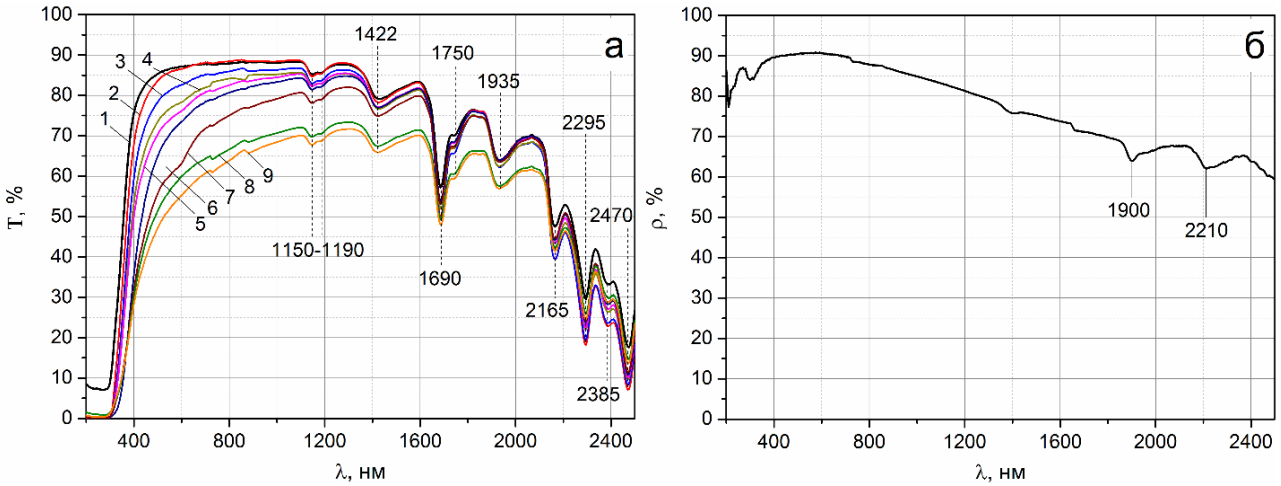


Рисунок 1. Спектры пропускания лака КО-916 в исходном состоянии и после модифицирования наночастицами $nSiO_2$ различной концентрации, масс. %: 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 10 (а) и спектр диффузного отражения нанопорошка $nSiO_2$ (б)

Спектр диффузного отражения нанопорошка $nSiO_2$ приведен на рисунке 1б. В УФ- области спектра край оптического поглощения не регистрируется, так как нанопорошку $nSiO_2$ соответствует значение энергии ширины запрещенной зоны 9 эВ (138 нм), которое не входит в измерительный диапазон используемого спектрофотометра [7]. Наибольшее отражение зарегистрировано в видимой области и составляет 91 % на длине волны 595 нм. С увеличением длины волны коэффициент отражения равномерно снижается в видимой и ближней ИК- областях и при λ=2500 нм составляет 59 %. Полосы, характерные для воды и OH- групп зарегистрированы и в ближней ИК- области спектров диффузного отражения нанопорошков $nSiO_2$.

Выполненная работа позволяет перейти к исследованию влияния концентрации наночастиц $nSiO_2$ на фото- и радиационную стойкость полиметилфенилсилоксанового лака марки КО-916.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-72-10008 https://rscf.ru/project/24-72-10008/.

Список литературы

1. Лакокрасочные покрытия специального назначения / Э.К. Кондрашов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – № 8. – С. 22–23.
2. Effect of R-TiO_2 and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating / T.V. Nguyen, P.H. Dao, K.L. Duong, Q.H. Duong, Q.T. Vu, A.H. Nguyen, V.P. Mac, T.L. Le // Progress in Organic Coatings. – 2017. – V. 110. – P. 114–121.
3. Optical properties and radiation stability of TiO_2 powders modified by Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, TiO_2, ZnO, and MgO nanoparticles / M.M. Mikhailov, V.A. Vlasov, S.A. Yuryev, V.V. Neshchimenko, V.V. Shcherbina // Dyes and Pigments. – 2015. – T. 123. – P. 72–77.
4. Reflective thermal control coating for spacecraft based on ZnO pigment and Li_2SiO_3 silicate modified by SiO_2 nanoparticles / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin, V.A. Goronchko // Ceramics International. – 2023. – V. 49, I. 12. – P. 20817–20821.
5. On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil / K.H. Winkelmann // – 2007.
6. Review of short-wave infrared spectroscopy and imaging methods for biological tissue characterization / R.H. Wilson, K.P. Nadeau, F.B. Jaworski, B.J. Tromberg, A.J. Durkin // Journal of Biomedical Optics. – 2015. – V. 20.
7. Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review / R. Salh // Crystalline Silicon-Properties and Uses. – 2011. – V. 135. – P. 172.

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИДА ЛИТИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Д.Е. ДЕУЛИНА, Ф. ХУАН, И.Н. ШЕВЧЕНКО, В.Д. ПАЙГИН
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: ded5@tpu.ru

В настоящее время оптически прозрачные керамические материалы вызывают большой интерес исследователей. Они обладают уникальным сочетанием оптических и физико-механических свойств, являются перспективной заменой традиционным стеклам и монокристаллам [1]. Такая керамика может быть использована в оптическом приборостроении, авиационной промышленности, автомобилестроении [1-2].

К таким материалам относится алюмомагниевая шпинель ($MgAl_2O_4$). Оптически прозрачную керамику на основе $MgAl_2O_4$ изготавливают различными методами, включая горячее прессование и электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Последний позволяет минимизировать рост зёрен за счёт низкой продолжительности процесса [2-3].

Керамику на основе алюмомагниевой шпинели с высокими оптическими характеристиками получают методом ЭИПС с добавлением спекающих добавок, таких как оксид кальция, оксид бора, фторид лития и др. [1]. Фторид лития является наиболее распространенной спекающей добавкой. Температура плавления LiF составляет 840 °C. Введение LiF в керамика приводит к образованию жидкой фазы вокруг частиц порошка/зёрен шпинели. Таким образом, происходит спекание с участием жидкой фазы. При высоких температурах фторид лития испаряются из алюмомагниевой шпинели [4-5].

В данной работе проведено исследование влияние концентрации спекающей добавки LiF на процесс электроимпульсного плазменного спекания керамики на основе алюмомагниевой шпинели, а также на оптические свойства полученного материала.

В качестве матричного материала для изготовления прозрачной керамики был выбран коммерческий нанопорошок алюмомагниевой шпинели SC30R (Baikowski Malakoff Inc., США). В качестве спекающей добавки использовали коммерческий порошок LiF (Hawk Co. Ltd., Китай).

Подготовку порошковых смесей $MgAl_2O_4$ с LiF осуществляли путем смешивания компонентов в шаровой мельницы МЛШ-01 (Промстроймаш, Россия) по мокрому методу. Были подготовлены порошковые смеси с содержание LiF от 0,01 до 0,1 мас. %.

Изготовление образцов прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$, осуществляли методом ЭИПС на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония) в графитовых пресс-формах. Спекание проводили при температуре 1300 °С под давлением 100 МПа. Изменение линейных размеров образцов в процессе ЭИПС регистрировали с помощью встроенных средств технологической установки SPS-515S.

Оптические свойства керамики были исследованы с использованием спектрофотометра СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия).

На рисунке 1 представлена зависимость относительной усадки образцов от температуры в процессе ЭИПС.

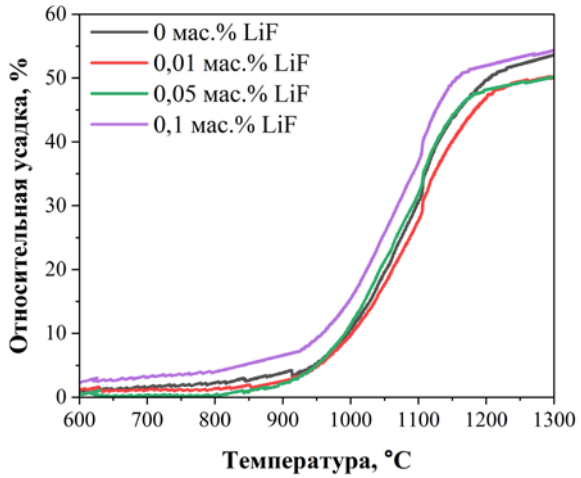


Рисунок 1. Динамика относительной усадки образцов $MgAl_2O_4$ с добавлением LiF в процессе ЭИПС

Из представленных зависимостей видно, что усадка всех образцов носит одностадийный характер, интенсивная усадка происходит на неизотермической стадии нагрева. В таблице 1 представлены диапазоны температур наиболее интенсивной усадки образцов, а также максимальные значения усадки исследуемых образцов.

Таблица 1 – Диапазон температур наиболее интенсивной усадки образцов и значения относительной усадки на момент изотермической выдержки в процессе ЭИПС

Содержание LiF, мас.%	Диапазоне температур интенсивной усадки, °С	Относительная усадка, %
0	1050-1200	53
0,01	1050-1200	50
0,05	1050-1200	50
0,1	930-1170	54

Введение спекающей добавки LiF в количестве 0,1 0,05 мас. % приводит к смещению диапазона температур интенсивной усадки в сторону меньших температур на 120 °С. При введение спекающей добавки в количестве от 0,01 до 0,05 мас. % изменение диапазона температур интенсивной усадки не наблюдается.

Введение спекающей добавки LiF в количестве 0,1 мас. % приводит к повышению относительной усадки на 1 %, а введение 0,01 и 0,05 мас. % LiF приводит к понижению относительной усадки на 3 % по сравнению с керамикой $MgAl_2O_4$ без добавок.

На рисунке 2 представлены спектры пропускания исследуемых образцов в диапазонах длин волн от 200 до 1100 нм (рисунок 2, а) и от 2500 до 7500 нм (рисунок 2, б).

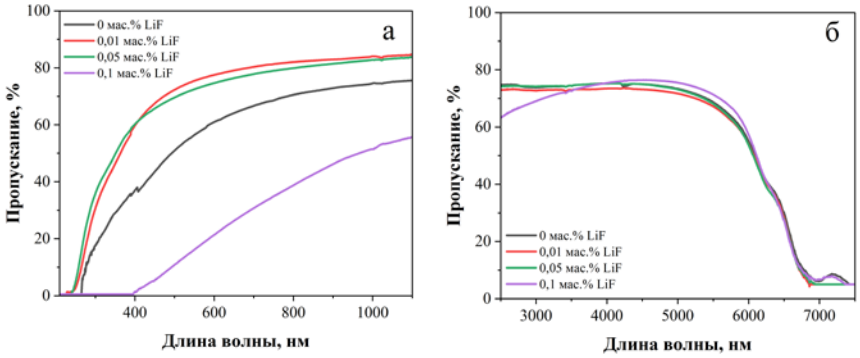


Рисунок 2. Значения пропускания исследуемых образцова на длине волны: а) 200–1100 нм; б) 2500–7500 нм

В таблице 2 представлены значения пропускания образцов на длинах волн 400, 600, 1100, 2500, 5000, 7000 нм.

Таблица 2 – Значения пропускания образцов на длинах волн 400-7500 нм

LiF, мас.%	0	0,01	0,05	0,1
Длина волны, нм	Пропускание, %			
400	37	60	60	1
600	61	76	75	21
1100	76	85	84	56
2500	74	73	74	63
4500	75	73	75	76
7000	7	5	5	7

Анализ спектров пропускания исследуемых образцов показал, что введение добавки LiF в количестве 0,01 и 0,05 мас. % позволяет улучшить оптические характеристики образцов алюмомагниевой шпинели в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра (пропускание повышается на 14–15 % на длине волны 600 нм). Введение 0,1 мас. % LiF снижает пропускание исследуемых образцов в видимом и ультрафиолетовом спектрах. Наименьше пропускание демонстрирует образец с добавлением 0,1 мас. % LiF: 400 нм – 1 %, 600 нм – 21 %, 1100 нм – 56 %. Наибольшее пропускание демонстрирует образец с добавлением 0,01 мас. % LiF: 400 нм – 60 %, 600 нм – 76 %, 1100 нм – 85 %.

В инфракрасной области спектра наблюдается снижение пропускания образцов на основе алюмомагниевой шпинели при добавлении 0,1 мас. % на длинах волн от 2500 до 5500 нм. Пропускание образцов с добавлением 0,01 и 0,05 мас. % на длинах волн от 2500 до 5500 нм находится в пределах погрешности по сравнению с образцом $MgAl_2O_4$ без добавок. В диапазоне длин волн от 5500 до 7500 нм все образцы демонстрируют близкие значения пропускания. Образец с добавлением 0,1 мас. % LiF обладает наименьшим значением пропускания на 2500 нм (63 %) и наибольшим значением пропускания на длине волны 4500 нм (76 %).

Таким образом, изучено влияния фторида лития на процесс электроимпульсного плазменного спекания и оптические характеристики керамики на основе алюмомагниевой шпинели.

Установлено, что введение LiF в количестве от 0,01 до 1 мас. % к повышению относительной усадки при спекании и смещению диапазона температур интенсивной усадки.

Показано, что введение LiF в количестве 0,01 и 0,05 мас. % приводит к повышению пропускания в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн. В инфракрасном диапазоне длин волн пропускание сопоставимо с керамикой, изготовленной без LiF.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Ming W., Jiang Z., Luo G et al. Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – P. 1491.
2. Zou Y., He D., Wei X. et al. Nanosintering mechanism of MgAl2O4 transparent ceramics under high pressure // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – V. 123. – P. 529-533.
3. Le Godec Y., Le Floch S. Recent Developments of High-Pressure Spark Plasma Sintering: An Overview of Current Applications, Challenges and Future Directions // Materials. – 2023. – V. 16. – P. 997.
4. Qin T., Zhong C., Shang Y. et al. Effects of LiF on crystal structure, cation distributions and microwave dielectric properties of $MgAl_2O_4$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 886. – P. 161278.
5. Reimanis I. E., Kleebe H. J. Reactions in the sintering of $MgAl_2O_4$ spinel doped with LiF // International journal of materials research. – 2007. – V. 98. – №. 12. – P. 1273-1278.

ДВУХСЛОЙНЫЕ ЭЛЕКТРЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ОКСИНИТРИДА ТИТАНА: ЗАРЯД ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т. Д. ДЖАМБУЛОВА [1], *К.А. ПРОСОЛОВ* [2], *К. С. ПОПОВА* [2], *М.Е. КОНИЩЕВ* [1], *К.Е. ЕВДОКИМОВ* [1], *Ю.П. ШАРКЕЕВ* [1,2]

[1]Томский политехнический университет

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: tdd2@tpu.ru

Биоматериалы широко используются в современной медицине для различных целей. Покрытия на основе оксинитридов титана (Ti-O-N) обладают антитромбогенными свойствами и высоким уровнем гемосовместимости [1]. Кроме того, данные покрытия обладают хорошей адгезионной прочностью, что делает их ценным материалом для медицины. Для усиления остеоинтеграции с костной тканью применяются покрытия из фосфатов кальция, в частности гидроксиапатита (ГА).

Важную роль во взаимодействии биоматериалов с биологическими системами играет их заряд поверхности. Электрически поляризованный ГА усиливает эффект роста костной ткани на покрытии, что является важным эффектом с точки зрения биомедицины [2]. По литературным данным [2], даже у аморфного фосфата кальция существует определенный потенциал поверхности, который индуцируется в процессе роста пленки в неравновесных условиях при ионной и электронной бомбардировке. Получение слоистых покрытий с заданным потенциалом поверхности очень актуально. В связи с вышеизложенным, целью данной работы стало создание новых композитных покрытий из слоев оксинитрида титана и фосфата кальция, исследование заряда поверхности покрытий и их физико-механических свойств.

В качестве подложек использовались образцы титана марки ВТ1-0 в форме пластин-размером 10×10×1 мм^3. Для стандартизации поверхности образцов проводилась следующая подготовка. Шлифование образцов производилось с последовательным уменьшением зернистости шлифовальной бумаги (Р240, Р600, Р1200, Р1500 и Р2000), далее поверхность полировалась

алмазной пастой на шлифовально-полировальном станке при скорости вращения диска 150 об/мин. Перед нанесением покрытий проводилась очистка поверхности в ацетоне и спирте с использованием ультразвука. Для получения Ti-O-N покрытия использовался метод реактивного магнетронного распыления, для кальций фосфатного (КФ) слоя – метод высокочастотного магнетронного распыления, параметры процессов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры напыления покрытий

Покрытие	**Ti-O-N**	**КФ**
Метод нанесения	Реактивное магнетронное распыление	ВЧ магнетронное распыление
Название установки	«УВН – 200МИ» (ТПУ)	«Яхонт – 2М» (ИФПМ СО РАН)
Параметры напыления	I = 4,5А U = 550 В мишень: Ti рабочий газ: Ar, O_2, N_2	f = 13,56 МГц P = 250 Вт мишень: ГА рабочий газ: Ar
Время напыления	1 час	1 час 40 минут
Толщина покрытий	200 ± 8 нм	400 ± 13 нм

Шероховатость поверхности покрытий определялась на Профилометре-130 по параметру R_a. Измерение шероховатости проводилось до и после нанесения покрытий. Осаждение Ti-O-N покрытий привело к снижению шероховатости с 0,15 ± 0,03 мкм до 0,10 ± 0,04 мкм. Осаждение АКФ слоя не привело к изменению шероховатости.

На рисунке 1 представлена морфология поверхности чистого Ti и осажденных покрытий, полученная с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

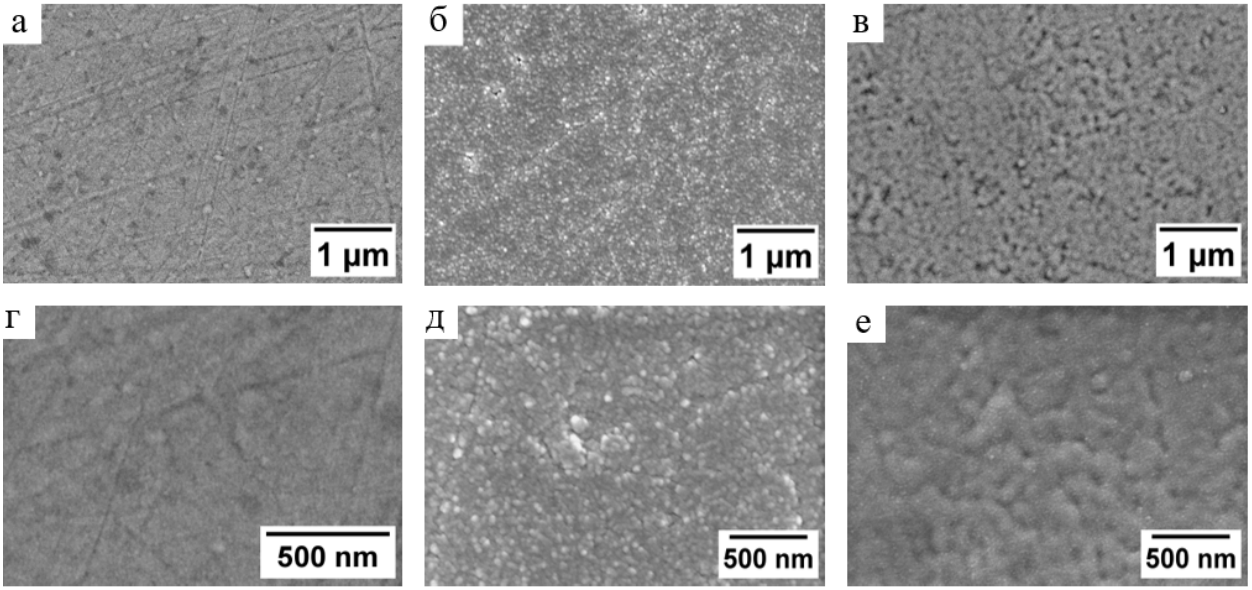


Рисунок 1. РЭМ изображения: Ti (а,г), Ti-O-N (б,д), КФ (в,е)

На рисунке 1 (б) и (д) заметно появление структурных элементов Ti-O-N покрытия. Данные структурные элементы заполнили дефекты, оставшиеся после механической обработки поверхности подложки из Ti. На рисунке 1 (в) и (е) видно, что осажденный кальций-фосфатный слой укрупнил структурные элементы в результате коалесценции.

Одним из важнейших параметров покрытий на основе фосфатов кальция является соотношение кальция к фосфору. Для измерения концентрации кальция и фосфора в составе покрытий была использована энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Соотношение Ca/P в покрытии близко к стехиометрическому ГА и составляет 1,8.

Для изучения фазового состава полученных плёнок использовался рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы были получены в геометрии скользящего пучка 3˚ с шагом 0,014° в диапазоне углов 2θ от 20° до 50°. На дифракционных картинах, представленных на рисунке 2, видно, что нанесение оксинитридного покрытия привело к появлению рефлекса (101) и (200) фазы анатаза. КФ покрытие является рентгеноаморфным, о чем свидетельствует диффузное гало в диапазоне углов 2θ от 26° до 32°.

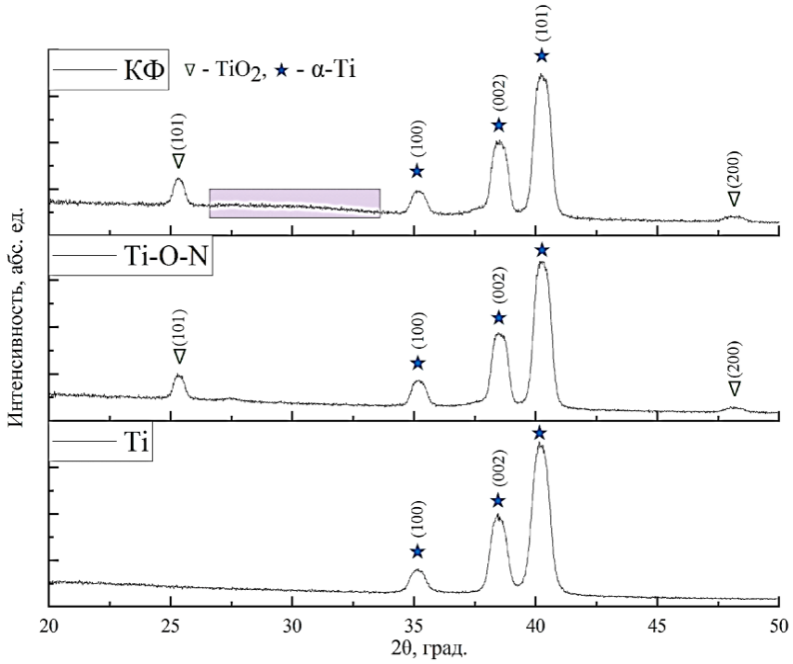


Рисунок 2. Дифрактограммы полученных покрытий

Смачиваемость покрытий определялась путём измерения краевого угла θ методом покоящейся капли для деионизированный воды. На рисунке 3 представлены фотографии капель воды, посаженных на поверхность трёх различных образцов. Все поверхности исследуемых образцов являются гидрофильными, поскольку краевой угол смачивания водой меньше 90°. Нанесение Ti-O-N покрытия привело к увеличению контактного угла смачивания с 71,05° ± 4,35° до 82,7° ± 2,8°, при этом КФ покрытие привело к получению наиболее гидрофильной поверхности контактный угол смачивания которой составил 54,5 ° ± 3,1°.

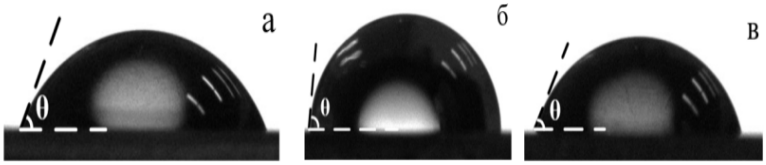


Рисунок 3. Форма капли и контактной угол для Ti (а), Ti-ON (б), КФ (в)

Для измерения интегрального потенциала поверхности сотрудниками ИФПМ СО РАН и ТПУ была разработана принципиальная схема и изготовлен макет устройства. Общий вид и принципиальная схема установки представлены на рисунке 4. В ходе измерения определяется величина и знак потенциала поверхности. Интегральный потенциал образцов измерялся непосредственно после нанесения покрытий и через 4 недели. По результатам измерений напыление покрытий приводит к уменьшению абсолютных значений потенциала поверхности с 250±10 мВ для чистого Ti до 150±24 мВ для Ti-O-N и далее до 82±10 мВ для КФ. При этом после 4 недель выдержки потенциал поверхности меняется незначительно. То есть, происходит компенсация поверхностного заряда и далее он меняется незначительно.

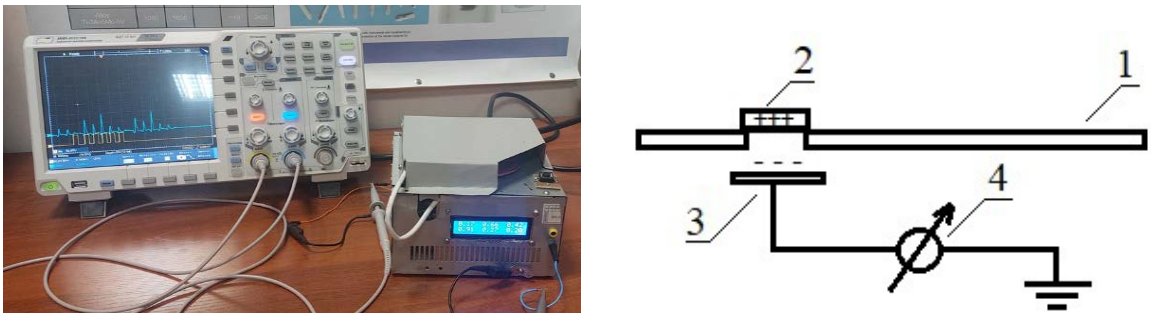


Рисунок 4. Макет установки для измерения интегрального потенциала электретных покрытий и принципиальная схема, где 1 – вращающийся столик, 2 – образец, 3 – противоэлектрод, 4 – измерительный блок

В результате проведенных исследований новых композитных покрытий, состоящих из слоев оксинитрида титана и фосфата кальция, установлено, что нанесение покрытий приводит к изменению заряда поверхности. Полученные композитные покрытия имеют заданную толщину и являются гидрофильными. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что нанесение покрытия Ti-O-N приводит к появлению низкотемпературной фазы TiO_2 (анатаз). На ряду с этим установлено, что КФ покрытия являются рентгеноаморфными, что подтверждается диффузным гало в диапазоне углов 2θ 26-32º. Соотношение Ca/P в кальций-фосфатном слое близко к стехиометрическому ГА и составляет 1,8. В дальнейшем планируется изменение состава и кристаллической структуры покрытий для определения их вклада в потенциал поверхности. Также запланированы исследования по контролируемой поляризации поверхности образцов.

Список литературы

1. Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Пичугин В.Ф., М. Эппле. Структура и свойства покрытий на основе Ti-O-N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56. – № 10. – С. 35–40.

2. Шаркеев Ю.П., Попова К.С., Просолов К.А. [и др.] Электрический потенциал и топография поверхности кальций-фосфатного покрытия, полученного в плазме ВЧ-разряда // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования / Российская академия наук, Институт физики твердого тела. – 2020. –№ 2. – С. 95–102.

СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ CaP ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

К.М. ДУБОВИКОВ, Е.С. МАРЧЕНКО, Г.А. БАЙГОНАКОВА
Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

Сплавы никелида титана получили популярность в медицине за счет эффекта памяти формы и сверхэластичности, реализующихся с помощью обратимых мартенситных превращений, индуцированных температурой и внешней нагрузкой соответственно. Однако для того, чтобы защитить никелид титана от влияния агрессивных жидкостей организма, вызывающих коррозию, наносят коррозионностойкие покрытия [1]. Если же имплантат используется в костной пластике, необходимо улучшить его остеогенный потенциал. Для этого наносят покрытия на основе кальция и фосфатов, которые являются основными компонентами минеральной составляющей кости человека. Поэтому в данной работе эквиатомный никелид титана имел композиционное покрытие: внутренний слой – на основе нитридов титана и интерметаллидов системы Ti – Ni, внешний – на основе кальция и фосфатов. Такая композиция с одной стороны позволит защитить подложку NiTi от коррозии, а с другой простимулирует остеогенез, сократив срок регенерации костной ткани.

Методика получения и исследования нитридного слоя описана в наших прошлых работах [2]. Кальций фосфатную пленку напыляли с помощью плазменно-ассистированного ВЧ распыления поверх нитридной слоя. В таблице 1 представлены режимы, использовавшиеся для создания покрытий на основе кальций фосфатов. Варьировались такие величины как: давление в камере, ток плазмогенератора и ускоряющее напряжение.

Таблица 1 – Значение микротвёрдости

Обозначение	P_{Ar}, Па	I, А	U, В
М1	0,9	0	0
М2	0,3	30	0
М3	0,3	30	50

XRD исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре DRON-8N при использовании Cu-Kα излучения (λ = 1,54 Å), напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 20 мА, интервал сканирования 2θ = 20÷80°, шаг 0.06°, время Δτ = 10 сек. Анализ фазового состава образцов проводился с использованием программы Profex и базы данных Crystallography Open Database. Структуру поверхности образцов исследовали методом SEM с использованием Thermo Fisher Axia ChemiSEM в режиме детектирования вторичных электронов (SE).

Проверка коррозионной стойкости оценивалась посредством применения потенциодинамической линейной поляризации. Для измерений использовали прибор потенциостат-гальваностат Р-40Х и стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку, состоящую из хлоридсеребряного (Ag/AgCl) электрода сравнения, заполненного 4,2 М раствором KCl, вспомогательного графитового и рабочего электродов. В качестве фонового электролита использовали физиологический раствор 0,9 % NaCl. Обработка импедансных спектров в координатах Найквиста осуществлялась непосредственно в ПО EIS Spectrum Analyser 1.0.

Для оценки in vitro цитотоксичности, полученных образцов, в МТТ-тесте использовалась культура мезенхимальных клеток жировой ткани человека после 3 пассажей. В эксперименте использовали по четыре образца из каждой группы. Клетки культивировали в CO_2-инкубаторе в течение 24 часов в стандартных условиях при температуре 37°C, 5% CO_2 со 100% влажностью в полной культуральной среде. Полная питательная среда состояла из DMEM/F12 с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки, 40 мкг/мл гентамицина и 250 мг/л глютамина.

В таблице 2 представлены результаты количественного XRD анализа. Подложка никелида титана состоит из фаз интерметаллидов бинарной системы Ti – Ni: TiNi в кристаллографической модификации B2 и Ni_3Ti. Нитридный слой, состоящий из нитридов титана TiN, а также фаз Ti_4Ni_2 (O,N) и Ni_3Ti. Это было показано в наших более ранних работах. Стоит отметить, что несмотря на нанесение кальций фосфатного покрытия, фаза гидроксиапатита обнаружена только у образцов М2 и М3, а на поверхности образца М1 не были найдены фазы, содержащие кальций или фосфор.

Таблица 2 – Количественный XRD анализ

№	TiNi B2, вес.%	Ni_3Ti, вес.%	Ti_4Ni_2 (O,N), вес.%	TiN, вес.%	$Ca_5(PO_4)_3OH$, вес.%
М1	47,7 ± 1,2	36,48 ± 0,84	14,37 ± 0,83	1,45 ± 0,67	–
М2	31,8 ± 1,5	7,59 ± 0,78	1,18 ± 0,22	2,83 ± 0,51	55,6 ± 2,0
М3	21,06 ± 0,85	6,62 ± 0,46	3,96 ± 0,31	6,15 ± 0,59	62,2 ± 1,2

На рисунке 1 показана структура образцов М1, М2 и М3. Прослеживается большое количество дефектов на поверхности образца М1, а образцы М2 и М3 обладают более плотной структурой с единичными дефектами.

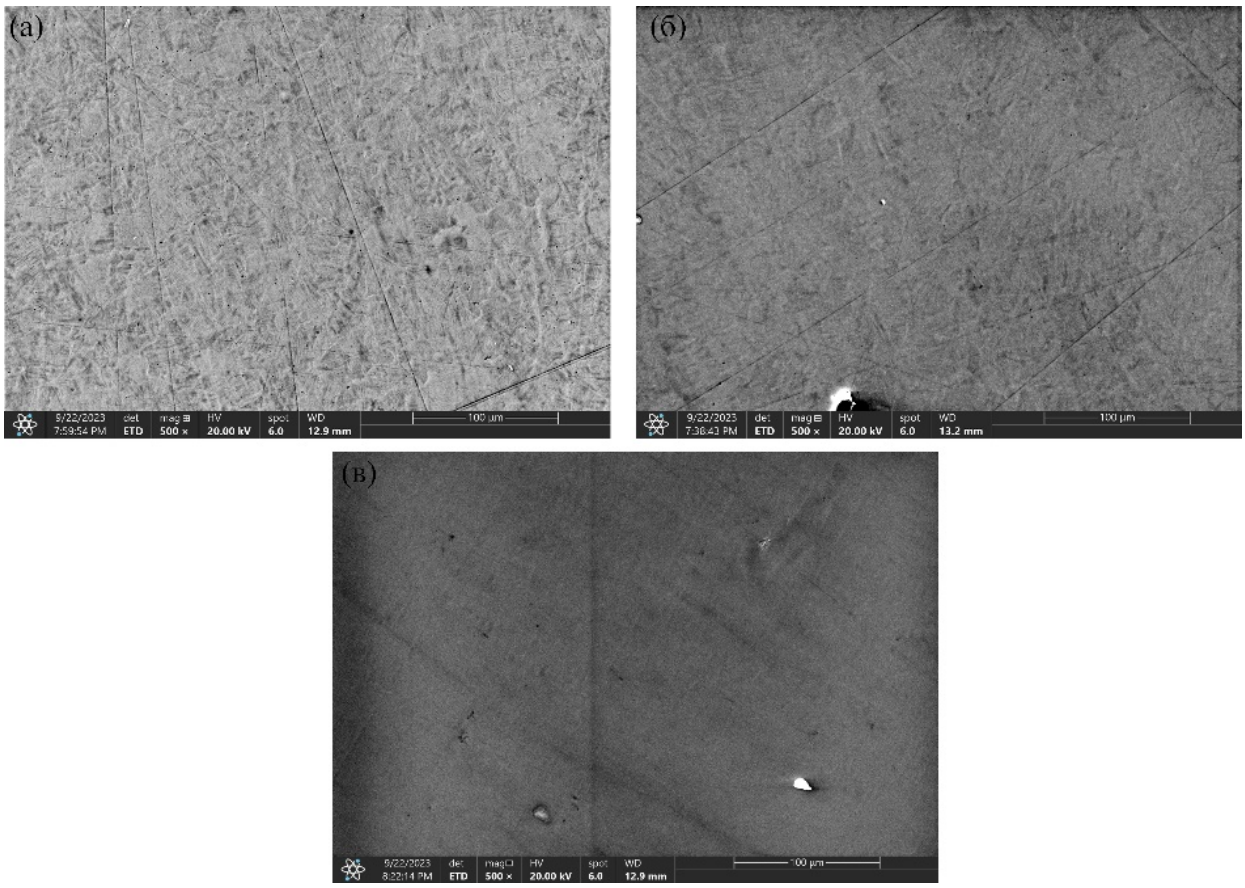


Рисунок 1. Поверхность образцов: а) М1; б) М2; в) М3

Образцы М2 и М3 проявили посредственную коррозионную стойкость по сравнению с М1. После достижения $E_{пр}$ для образцов М2, М3 происходит растворение нанесенного покрытия CaP с ростом токов коррозии. Для образца NiTi происходит растворение наружного оксидного слоя. Поверхность образцов М2 и М3 интенсивно растворяется с ростом анодных токов, способствуя высвобождению ионов кальция и фосфора, о чем также свидетельствуют высокие токи коррозии $i_{кор}$ и низкие значения поляризационного сопротивления R_p.

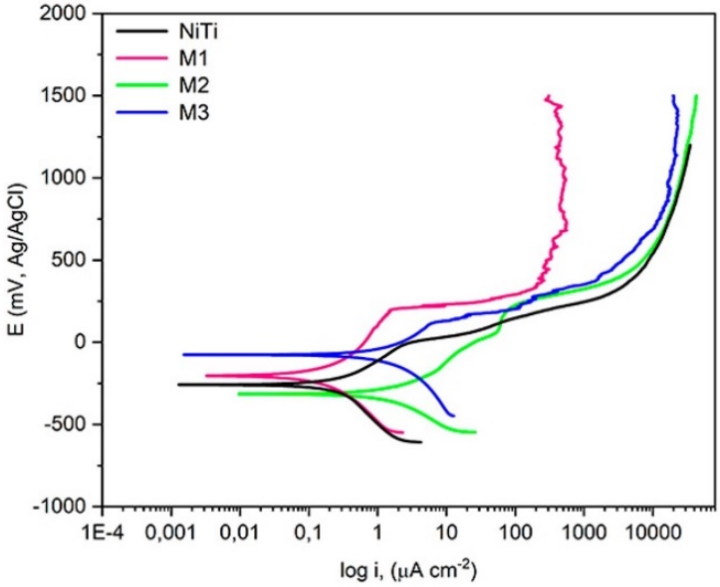


Рисунок 2. Потенциодинамические поляризационные кривые CaP образцов

Было выполнен in vitro цитотоксический тест при прямом контакте с образцами (таблица 3). Можно отметить значительное увеличение индекса цитотоксичности в группе M2 по сравнению с другими. Согласно ISO 10993-5, критическим уровнем цитотоксичности in vitro считается 30 % снижение клеточной жизнеспособности. В связи с этим, образцы группы M2 являются цитотоксичными, несмотря на определенную остеогенную активность in vitro. При этом медианный показатель in vitro цитотоксичности группы M1 двукратно превышал контрольное значение в группе без CaP покрытия, но не 30 % предел, рекомендуемый международным стандартом ISO 10993-5. Образцы из группы M3 являлись наиболее близкими к контрольному.

Таблица 3 – Процент погибших клеток согласно цитотоксическому индексу в MTT тесте

M0, %	M1, %	M2, %	M3, %
12 [8; 13]	25 [17; 26]	44 [34; 46]	13 [10; 24]

В результате исследований установлено, что варьирование давления в камере, тока плазмогенератора и ускоряющего напряжения влияет на структуру и фазовый состав кальций фосфатных покрытий, нанесенных плазменно-ассистированным ВЧ распылением. Покрытие из гидроксиапатита не формируется на поверхности без тока плазмогенератора и ускоряющего напряжения. Также образец, полученный данным способом, характеризуется большим количеством дефектов. Образец M1 обладает лучшей коррозионной стойкостью по сравнению с M2 и M3. Кальций фосфатное покрытие M2 и M3 полностью растворилось в NaCl растворе, полностью выделив кальций и фосфаты, что может иметь положительное значение на остеогенез. При этом наименьшей цитотоксичностью обладает образец M3.

Исследование было выполнено в рамках программы «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Etminanfar M.R., Sheykholeslami S.O.R., Khalili V. et al. Biocompatibility and drug delivery efficiency of PEG-b-PCL/hydroxyapatite bilayer coatings on Nitinol superelastic alloy // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 12711–12717.

2. Marchenko E.S., Baigonakova G.A., Dubovikov K.M. et al. Reaction synthesis of gradient coatings by annealing of three-layer Ti–Ni–Ti nanolaminate magnetron sputtered on the TiNi substrate // Surfaces and Interfaces. – 2021. – V. 24. – №101111.

ГРАФОВЫЕ НЕЙРОННЫЕ СЕТИ В ОЦЕНКЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Р.А. ЕРЕМИН[1], *И.С. ХУМОНЕН*[1], *А.В. КРАВЦОВ*[1], *С.А. БУДЕННЫЙ*[1,2]
[1]Институт искусственного интеллекта AIRI;[2] Sber AI
E-mail: eremin@airi.net

В современном теоретическом материаловедении при решении задач прогнозирования взаимосвязей состав-структура-свойство уверенно заняли свою нишу комбинации подходов компьютерного моделирования физических систем и моделей машинного обучения [1]. Такие гибридные подходы при наличии достаточного количества «синтетических» данных для обучения позволяют с высокой точностью аппроксимировать различные свойства гипотетических кристаллов в обширных пространствах химического поиска. Непосредственно в приложениях для различных функциональных материалов и в неорганической химии теория функционала электронной плотности (DFT) получила широкое распространение в качестве подхода к моделированию. В свою очередь, решения, использующие результаты DFT расчетов, могут опираться как на классические модели машинного обучения на дескрипторах структур, так и на нейросетевые решения, например, графовые нейронные сети (GNN).

GNN, не требующие построения признакового описания ни для молекулярных систем, ни для кристаллов, в отличие от классических моделей учитывают свойства инвариантности и эквивариантности кристаллических структур по построению (архитектурно) [2]. Архитектура GNN позволяет им предобучаться на данных из аналогичных источников в условиях ограниченного доступа к генерации новых данных для решения конкретной задачи, как это показано на рисунке 1. В дополнение к этому, примеры недавних исследований с применением GNN и эвристик семплирования данных для их эффективного обучения наглядно демонстрируют возможности предсказания новых материалов посредством существенного расширения химического пространства поиска посредством химического и структурного разупорядочения известных структурных типов [3].

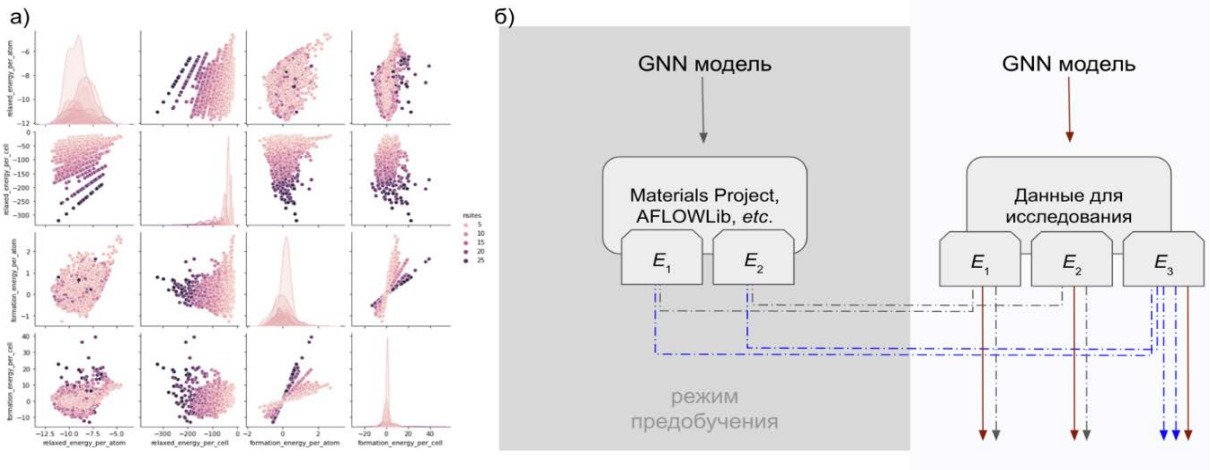


Рисунок 1. Стандартные этапы применения GNN моделей в области теоретического материаловедения с иллюстрацией: а) содержания современных баз данных, б) основных этапов предобучения, дообучения и прогнозов

Несмотря на возможность предобучения GNN моделей с использованием таких баз данных как Materials Project (ок. 200 тыс. записей) или AFLOWlib (более 3.5 млн. записей), многими исследователями отмечается необходимость дополнительного обучения (дообучения, fine-tuning) моделей для решения задачи в конкретном домене и уменьшения ошибок прогнозов. В этом докладе мы хотели бы представить разрабатываемые нами подходы к семплированию полных композиционно-конфигурационных пространств разупорядоченных систем, обеспечивающих эффективное (с точки зрения размеров тренировочных наборов) обучение GNN

моделей. Такие модели могут применяться как в предсказаниях свойств кристаллических структур, содержащих дефекты, в различных доменах функциональных материалов, так и при поиске новых представителей в известных их классах.

На примере композиционно-конфигурационных пространств сложных интерметаллидов, перовскитных систем, высших боридов и 2D материалов, применяемые нами GNN с дообучением всего на нескольких сотнях структурных реализаций позволяют добиться ошибок в предсказании энергий формирования структур с RMSE не более 5 мэВ/атом. Мы также продемонстрируем, что числа наиболее энергетически выходных конфигураций в композиционно/конфигурационном пространстве и статистика наиболее многочисленных вариантов реализации структуры могут обуславливать ограниченную применимость подходов со случайным семплированием данных. Отдельное внимание будет уделено соотношениям состав-свойство, структура-свойство, и наиболее сложным состав-структура-свойство, для которых семплирования обучающих выборок представляет наибольший интерес и, вместе с тем, сложность.

Интерметаллические соединения, образованные двумя или более металлами, характеризуются структурным разнообразием. Предсказание новых интерметаллидов со сложной кристаллической структурой, такой как встречается у квазикристаллов или их аппроксимантов, является нетривиальной научной задачей. Ранее нами был разработан гибридный подход [4] для поиска новых стабильных аппроксимантов квазикристаллов с кластерами Маккея в интерметаллидах, богатых Sc. Для систем Sc-Rh, Sc-Pd, Sc-Ir и Sc-Pt мы разработали процедуру для генерации упрощенных пространств состава/конфигурации, которые содержали до 2107 конфигураций каждое. Используя DFT для оценки их термодинамических свойств, мы рационализировали расширенные пространства поиска, состоящие из 3942 конфигураций для каждого состава. Модели Random Forest регрессии и GNN были обучены на упрощенных наборах и использовались для прогнозов в расширенных пространств поиска. Среди изученных систем было предсказано более 20 потенциально новых аппроксимантов в составах Sc-Pt и Sc-Pd, подтвержденные в DFT расчетах. Сравнительный анализ использованных моделей показал, что производительность GNN зависит от типа «таргета» модели: энергии в релаксированном состоянии, энергии формирования структуры или энергии над выпуклой оболочкой. Тем не менее, решения на основе GNN смогли обеспечить более высокую полноту предсказаний (метрика «recall») в зависимости от архитектурных модификаций и выбранной энергии.

В ряде случаев компьютерное моделирование неупорядоченных кристаллических структур необходимо для детального изучения соотношений состав–структура–свойства в уже известных материалах. Эффективные и надежные решения представляют большой интерес из-за многообещающего сокращения трудоемких расчетов за счет прогнозирования целевых свойств на основе данных. Одной из современных проблем, напрямую связанных с этой темой, является повышение фазовой стабильности функциональных материалов с требуемыми свойствами. Например, неорганический перовскит $CsPbI_3$ – полупроводник, перспективный с точки зрения приложений в оптоэлектронных устройствах. При комнатной температуре этот материал претерпевает нежелательный фазовый переход, утрачивая полезные свойства (из «черной» фазы в примерно на 15 мэВ/атом более выгодную «желтую» фазу).

В работе [5] мы рассмотрели влияние замещений кадмием или цинком позиций свинца в структуре $CsPbI_3$ на его термодинамическую стабильность. Для оценки эффектов, вызванных замещениями, мы объединили результаты DFT моделирования и GNN модели. Для низких концентраций легирующих металлов были построены полные композиционно-конфигурационные пространства, включающие всего около 200 структур. Модели GNN, обученные на этих данных, использовались для прогнозирования энергетики около 74 000 структур с более высоким содержанием замещений и оценки различий в энергии между фазами. Из-за небольшого объема DFT данных было всесторонне исследовано влияние на качество прогнозов их разбиения на подвыборки – тренировочную и валидационную. Кроме того, были протестированы

процедуры предобучения. Для использованных моделей были достигнуты RMSE = 0.7 мэВ/атом в прогнозах энергий формирования структуры.

В последующих исследованиях мы сосредоточились на эвристиках рационализированного семплирования обучающих выборок из полных композиционно-конфигурационных пространств функциональных материалов с химическими замещениями и точечными дефектами. Таблица 1 демонстрирует характерные масштабы сокращения числа DFT оптимизаций структур, необходимого для обучения GNN моделей, по сравнению с полными пространствами исследованных нами высших боридов вольфрама [6], а также открытого набора данных по термодинамическим и электронным свойствам точечных дефектов в 2D материалов [7].

Таблица 1 – Статистика размеров композиционно-конфигурационных пространств в прогнозных исследованиях и минимальных наборов данных, которые необходимы для обеспечения достаточной точности прогнозов GNN моделей

Семейство функциональных материалов	Сложные интерметаллиды	Неорганические перовскиты	Высшие бориды	2D материалы
Полное пространство поиска	16000	74 000	375 000	$> 3x10^8$
Объем обучающего набора данных (доля)	6000 (37.5 %)	200 (0.3 %)	260 (0.07 %)	15 000 (< 0.005 %)

Таким образом, методы обработки данных, речь о которых пойдет в докладе, открывают перспективы для исследования разупорядоченных материалов, представляющих особый исследовательский интерес и, вместе с тем, большую комбинаторную сложность, на основе расчетных схем с низкими вычислительными затратами.

Список литературы

1. Riebesell J. et al. Matbench Discovery–An evaluation framework for machine learning crystal stability prediction // arXiv preprint arXiv:2308.14920. – 2023.
2. Duval A. et al. A Hitchhiker's Guide to Geometric GNNs for 3D Atomic Systems // arXiv preprint arXiv:2312.07511. – 2023.
3. Merchant A. et al. Scaling deep learning for materials discovery // Nature. – 2023. – V. 624, № 7990. – C. 80-85.
4. Eremin R.A. et al. Hybrid DFT/data-driven approach for searching for new quasicrystal approximants in Sc-X (x= Rh, Pd, Ir, Pt) systems //Crystal Growth & Design. – 2022. – V. 22, №. 7. – C. 4570-4581.
5. Eremin R.A. et al. Graph neural networks for predicting structural stability of Cd-and Zn-doped γ-CsPbI3 // Computational Materials Science. – 2024. – V. 232. – C. 112672.
6. Kvashnin A.G. et al. WB5− x: Synthesis, Properties, and Crystal Structure–New Insights into the Long-Debated Compound //Advanced Science. – 2020. – V. 7, № 16. – C. 2000775.
7. Huang P. et al. Unveiling the complex structure-property correlation of defects in 2D materials based on high throughput datasets //npj 2D Materials and Applications. – 2023. – V. 7, № 1. – C. 6.

ПРОЧНОСТЬ АУКСЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ: ОБЗОР ФАКТОРОВ ВЛИЯНИЯ

И. Ю. ЕРМИЕНКО
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: ivanermuch@gmail.com

Ауксетические метаматериалы, благодаря своей способности расширяться в поперечном направлении при растяжении (отрицательный коэффициент Пуассона), представляют собой перспективный класс материалов для применения в эндопротезирование, сейсмозащите, авиации и т.д. Актуальность исследования прочности ауксетических метаматериалов обусловлена необходимостью обеспечения надежности и долговечности конструкций, работающих в условиях сложного нагружения. Данная статья представляет собой обзор влияния свойств базового материала и геометрии структуры на прочность ауксетических метаматериалов. Новизна работы заключается в систематизации и обобщении разрозненных данных из научных публикаций, посвященных прочности ауксетических структур, с акцентом на количественные показатели и их интерпретацию с точки зрения влияния геометрии и материала. Цель обзора провести количественный анализ влияния свойств базового материала и геометрии структуры на прочностные характеристики ауксетических механических метаматериалов.

Одним из ключевых факторов, определяющих прочность ауксетических метаматериалов, являются свойства используемого базового материала. Как видно из рисунка 1а, материалы играют решающую роль в определении предела текучести. Металлы, такие как титан и его сплавы [1, 2, 3, 4, 5, 6], демонстрируют высокие абсолютные значения предела текучести. Например, структура возвратные соты (Re-entrant honeycomb 1) из Ti-6Al-4V ELI [3] достигает предела текучести в 280 МПа. Однако, это значение примерно в 3 раза меньше, чем предел текучести исходного материала (880 МПа), что указывает на существенное влияние геометрии и пористости на эффективную прочность. Полимерные материалы, как правило, демонстрируют более низкие значения относительного предела текучести (предел текучести структуры/предел текучести материала) по сравнению с металлами (рисунок 1а). Однако, при относительной плотности около 0,4, структуры Re-entrant double arrowhead honeycomb (RDAH) и Augmented Re-entrant double arrowhead honeycomb (ARDAH)[4] из фотополимерной смолы имеют более высокий относительный предел текучести, чем структуры возвратные медовые соты (Re-entrant honeycomb (RH)) и возвратные медовые соты 1, 2 (Re-entrant honeycomb 1, 2 (RH 1, 2)) из Ti-6Al-4V [3, 6] (рисунок 1 б.). Возвратные с двойным наконечником стрелы для повторного входа (Augmented Re-entrant double arrowhead honeycomb (ARDAH)) достигает максимального структурного коэффициента текучести 0,3375 (рисунок 2)[2]. При плотности 0,2 структуры “Возвратные двойные стрелы” (Re-entrant double arrowhead honeycomb (RDAH)) из AlSi10Mg [4] также превосходят по относительному пределу текучести возвратные соты 1, 2 из Ti-6Al-4V [3].

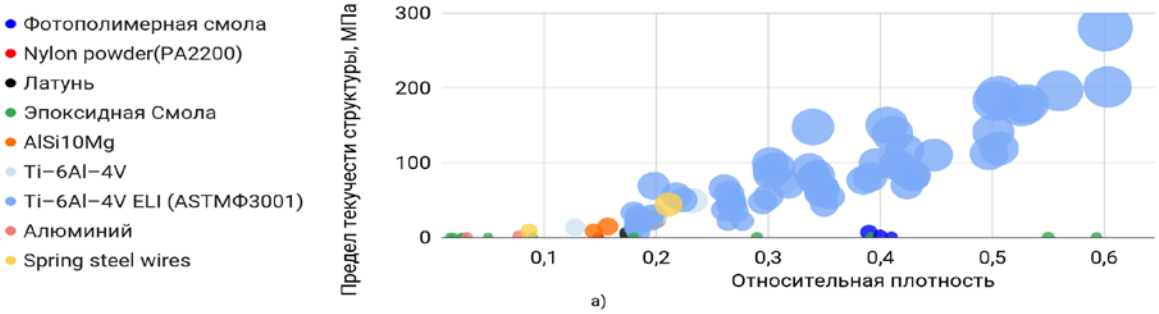
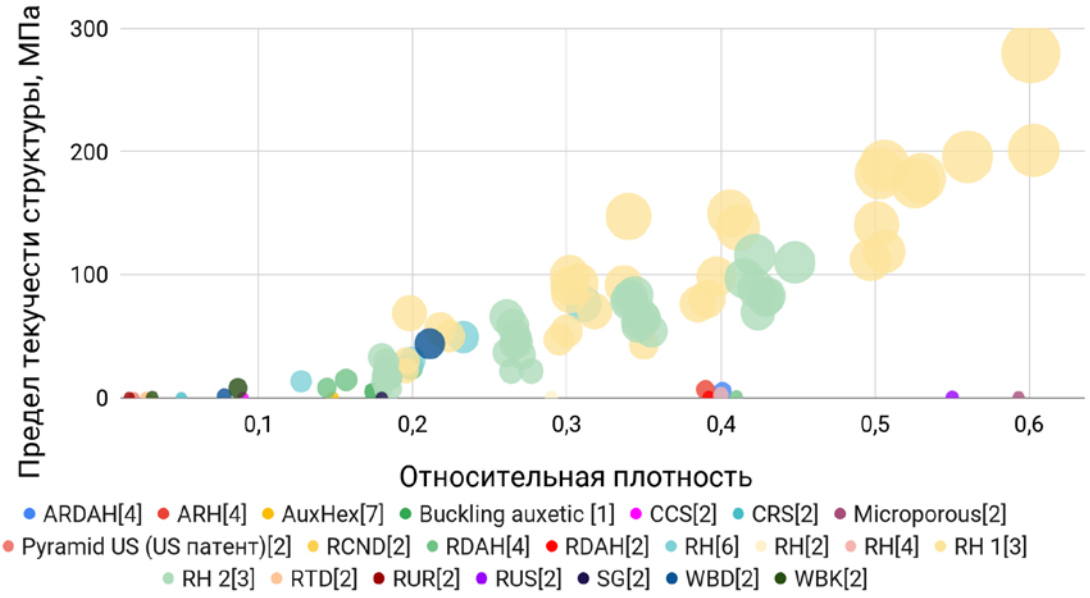


Рисунок 1. График отношения предела текучести и относительной плотности ауксетических структур из разных материалов: а) только материалы б) только структуры [1, 2, 3, 4, 6, 7, 8]



б)

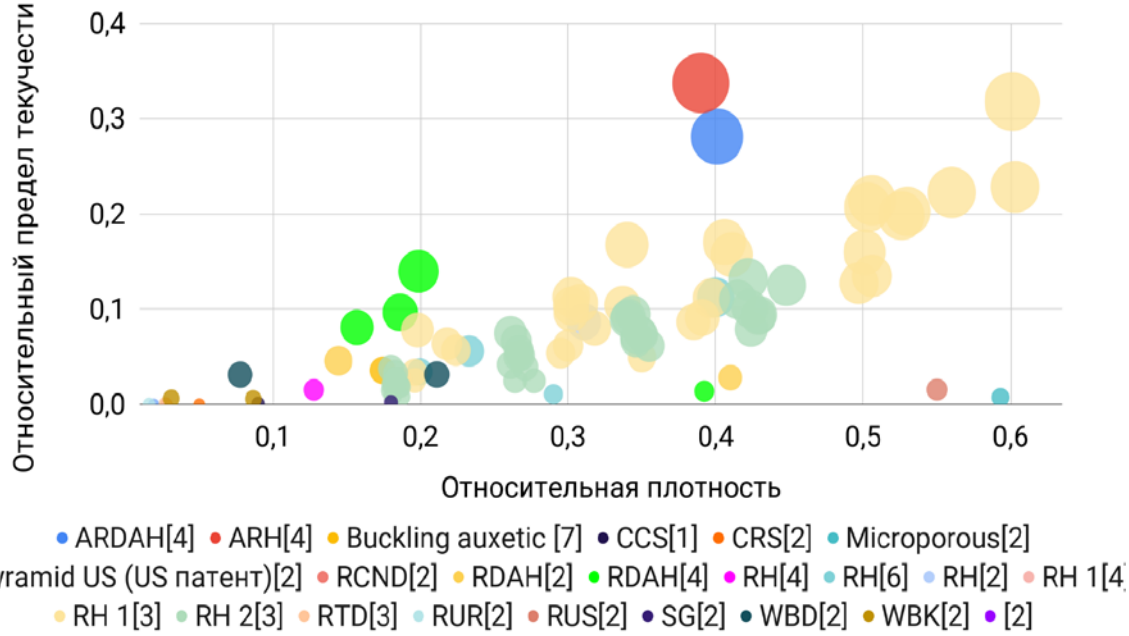


Рисунок 2. График отношения относительного предела текучести и относительной плотности

Помимо свойств материала, существенное влияние на прочность ауксетических метаматериалов оказывает геометрия их структуры. Для структур типа re-entrant [3, 5, 6] ключевыми параметрами являются угол возврата (θ), отношение сторон ребра (a/b) и отношение толщин. Чем острее внутренний угол (θ), тем выше коэффициент Пуассона, но ниже предел текучести. Предел текучести может увеличиваться либо уменьшаться в 1,2–1,8 раза в зависимости от угла. Увеличение отношения сторон ребра (a/b) может как увеличивать максимум предел текучести в 1.8 так и максиму уменьшить в 2.1 [3]. Размер ячейки влияет на относительную плотность и, следовательно, на прочность (рисунок 2): меньшие размеры ячеек и более тонкие стенки приводят к снижению механических свойств [3]. Увеличение толщины стенки, как правило, увеличивает относительную плотность и уменьшает размер пор, что положительно сказывается на пределе текучести [3]. В статье [1] показано, что коэффициент масштабирования рисунка (PSF) и объемная доля влияют на механические свойства структуры. В [9] изменяя

геометрию повторяющегося элемента, можно контролировать значение коэффициента Пуассона.

Исходя из представленного обзора литературы, можно сделать следующие выводы, что прочность ауксетических метаматериалов является результатом сложного взаимодействия свойств базового материала, геометрических особенностей структуры. Наиболее значимыми геометрическими параметрами, влияющими на предел текучести и прочность, являются угол возврата, отношение сторон ребра, относительная плотность, размеры ячейки и толщина стенки. Выбор материала определяет абсолютные значения прочности, а геометрия позволяет "настраивать" механические свойства в широком диапазоне, адаптируя метаматериал под конкретные требования.

Полученные в ходе обзора данные подчеркивают необходимость дальнейших исследований, направленных на: разработку аналитических моделей, учитывающих взаимосвязь между геометрией, материалом и прочностными характеристиками различных типов ауксетических структур; оптимизацию параметров аддитивного производства для повышения прочности и снижения анизотропии печатных метаматериалов; исследование долговременной прочности и усталостной стойкости ауксетических метаматериалов при различных режимах нагружения.

Список литературы

1. Experiments and parametric studies on 3D metallic auxetic metamaterials with tuneable mechanical properties / X. Ren, J. Shen, A. Ghaedizadeh [et al.] // Smart Materials and Structures. – 2015. – Vol. 24, № 9. – P. 095016.
2. Han S.C. Two nature-mimicking auxetic materials with potential for high energy absorption / S.C. Han, D.S. Kang, K. Kang // Materials Today. – 2019. – Vol. 26. – P. 30-39.
3. Mechanical performance of auxetic meta-biomaterials / H. M. A. Kolken, K. Lietaert, T. van der Sloten [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2020. – Vol. 104. – P. 103658.
4. Novel Negative Poisson’s Ratio Lattice Structures with Enhanced Stiffness and Energy Absorption Capacity / Z. Chen, Z. Wang, S. Zhou [et al.] // Materials. – 2018. – Vol. 11, № 7. – P. 1095.
5. Large deformation of an auxetic structure in tension: Experiments and finite element analysis // Composite Structures. – 2018. – Vol. 184. – Large deformation of an auxetic structure in tension. – P. 92-101.
6. Compressive properties of Ti–6Al–4V auxetic mesh structures made by electron beam melting // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60. – № 8. – P. 3370-3379.
7. Mechanical properties and energy absorption capability of AuxHex structure under in-plane compression: Theoretical and experimental studies / M. Xu, Z. Xu, Z. Zhang [et al.] // International Journal of Mechanical Sciences. – 2019. – Vol. 159. – Mechanical properties and energy absorption capability of AuxHex structure under in-plane compression. – P. 43-57.
8. Novel auxetic structures with enhanced mechanical properties / X. Li, Q. Wang, Z. Yang, Z. Lu // Extreme Mechanics Letters. – 2019. – Vol. 27. – P. 59-65.
9. Semianalytical Geometry-Property Relationships for Some Generalized Classes of Pentamode-like Additively Manufactured Mechanical Metamaterials / R. Hedayati, S. Jedari Salami, Y. Li [et al.] // Physical Review Applied. – 2019. – Vol. 11. – № 3. – P. 034057.

ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ДЕФЕКТА В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ МЕТАМАТЕРИАЛА НА ЕЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Ч. ИСМАИЛОВА [1], *Л.Р. АХМЕТШИН*[1,2]
[1]Томский государственный университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: chinaraismailova977@gmail.com

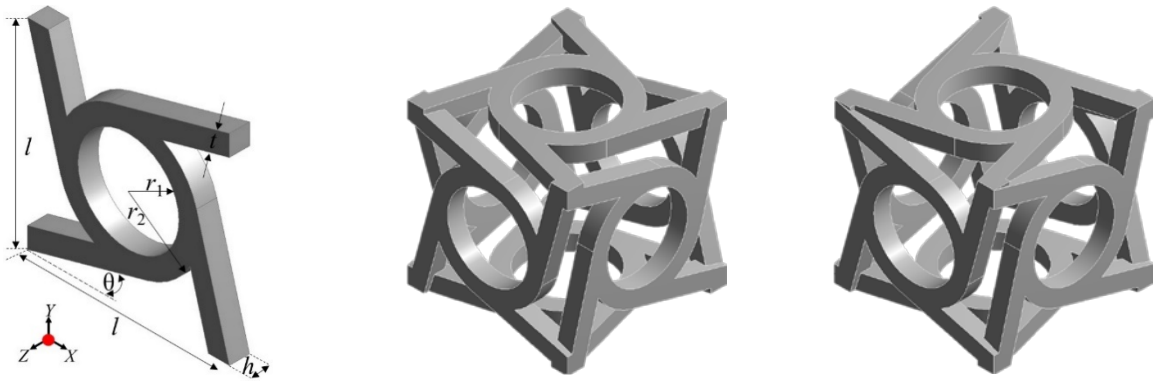
Метаматериал – это относительно новая и развивающаяся область исследований, которая предлагает возможности для разработки материалов, которые можно адаптировать для улучшения оптических, механических, акустических или электрических свойств. Прежде всего, полученные свойства, редко встречаются в природных материалах, что и объясняет происхождение его названия, поскольку мета в переводе с греческого означает «за пределами» или «высшего рода». Во-вторых, метаматериал по определению это искусственно созданный материал, который приобретает свои свойства благодаря своей структуре, а не составляющим его компонентам [1]. Обычно, но не обязательно, метаматериал имеет упорядоченную структуру, реализуемую периодическим расположением функциональных единиц, называемых ячейками.

Механические метаматериалы – тип искусственных материалов, обычно состоящих из периодических микроструктур, архитектура которых тщательно разработана для обеспечения механических свойств, превосходящих свойства обычных материалов [2]. По сравнению с другими традиционными аналогами механические метаматериалы обладают механическими преимуществами и необычными свойствами, такими как повышенная устойчивость к деформации, повышенная прочность, сверхлегкость и т. д. Механические метаматериалы применяют для поглощения энергии, теплопередач, микроволновых и электромагнитных преобразователей, резонаторов, датчиков и мягких роботов.

Понятие «метаматериал» используют в том случае, если у такой среды, есть некоторые эффективные свойства, которые не встречаются в обычных материалах [3]. Для хиральных метаматериалов таким свойством является скручивание образца из метаматериала при его одноосном силовом нагружении [4]. В данной работе в качестве исследуемого выбран метаматериал с тетрахиральной структурой. Объектом исследования является его элементарная ячейка. Такая ячейка является кубической и в каждой грани содержит одно кольцо с четырьмя связками. Соединение граней осуществляется связками в вершинах элементарной ячейки. Статья нацелена на изучения влияния топологических преобразований в образце из тетрахирального метаматериала при одноосном механическом нагружении. Изготовление и испытание рационально спроектированных микроструктур метаматериалов в трех измерениях только начинается.

В работе рассматривается элементарная ячейка метаматериала с тетрахиральной структурой (рисунок 1, а). Геометрию этой структуры описывают пять параметров: l = 50 мм – размер одной элементарной ячейки, r_1 = 12,5 мм – внутренний радиус кольца, r_2 = 17,5 мм – внешний радиус кольца, t = 5 мм – толщина связки, h = 5 мм – ширина структуры. Ширина структуры появляется в процессе её экструдирования. Угол θ связан с размером элементарной ячейки и радиусом кольца. Тетрахиральная структура заменяет грань кубической ячейки (рисунок 1, б).

Топологический дефект в метаматериале представляет собой целенаправленное нарушение периодичности структуры. Для нашего случая, обозначим топологический дефект как тетрахиральная структура с другим направлением хиральности (рисунок 1, в). На рисунке 1, в видно, что верхняя грань кубической ячейки повернута.



а б в

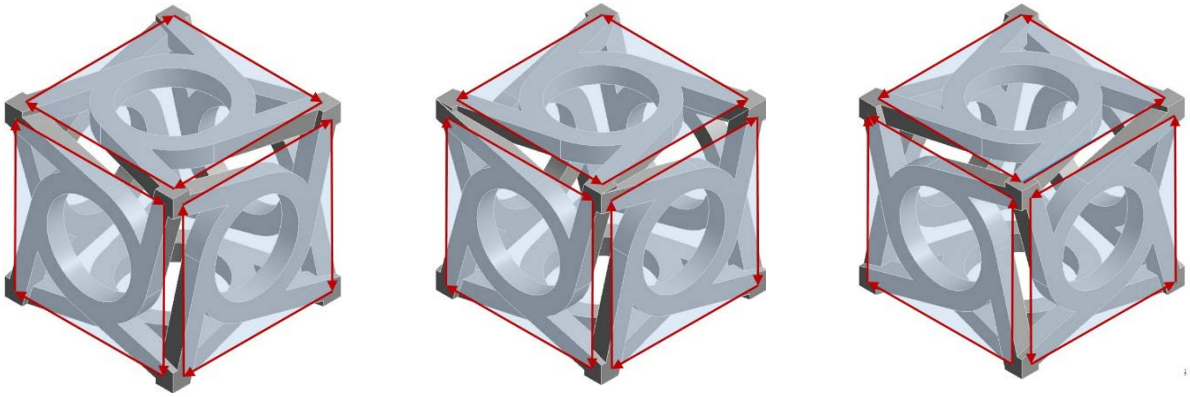
Рисунок 1. Геометрические модели: тетрахиральной структуры (а), элементарной ячейки метаматериала (б), ячейки с топологическим дефектом (в)

Плоская тетрахиральная структура в процессе ее одноосного нагружения скручивается по направлению хиральности [5, 6], таким образом можно наблюдать сдвиг образца. Подобный эффект, при использовании тетрахиральных структур, в трехмерных метаматериала провоцирует вращение образца вдоль оси нагружения [7]. Важно правильно оценивать механизмы деформирования в таких сложных структурах. Для таких задач приемлемо использовать математическое моделирование.

Численное моделирование проводилось методом конечных элементов. Рассматриваемый образец из метаматериала при расчете методом конечных элементов моделируется, как совокупность трехмерных твердотельных элементов. Поведение базового материала, составляющий геометрию метаматериала определяется системой уравнений теории упругости: уравнения равновесия, соотношения Коши и закон Гука. В работе рассмотрена задача одноосного сжатия образца из механического метаматериала. Деформирование образца происходит без контактных взаимодействий составляющих его элементов. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона базового материала принимали следующие значения: E = 2,6 ГПа, ν = 0,4. Отметим, что поведение механических метаматериалов в большей степени зависит не от значений упругих модулей базового материала, а от геометрии макроструктуры метаматериала.

Рассмотрим нагружение вдоль вертикальной оси – OY. В этом случае, вращение происходит в плоскости XZ. Так как, само вращение образца напрямую связано с отклонением точек от исходного положения, поэтому результаты будут приведены для отклонения. Далее будет рассмотрены максимальные отклонение от исходного положения воль оси X. Таким образом, будет показано как влияют топологические дефекты на вращение элементарной ячейки при одноосном нагружении.

В регулярной ячейке (рисунок 2 а) изучаемое отклонение оказалось равным 1,51 мм. Введение одного топологического дефекта в ячейку (рисунок 2 б – сверху) привело к увеличению этой характеристики на 13 %. Это связано с тем, что направления вращения верхней и боковых граней совпадают. Изменение направления вращения нижней грани еще больше увеличивает скручивание – 2,05 мм. Последующее изменение вращения одной из боковых граней приводит к уменьшению отклонения из-за препятствия к скручиванию тетрахиральных структур (1,62 мм). Если также поменять хиральность и у противоположной боковой грани, то эффект препятствия скручиванию усиливается и отклонение становится равным 1,39 мм. Почти нулевое отклонение (0,16 мм) зафиксировано, когда к предыдущему образцу с четырьмя дефектами добавили еще один в одну из оставшихся двух граней. При этом образец испытывает сдвиг. Последнее изменение грани привело к тому, что ячейка обрела регулярное расположение структур (рисунок 2 в). Значение скручивания соответствует исходному значению, но направление скручивания в этом случае происходит в обратную сторону.



а б в

Рисунок 2. Схема вращения тетрахиральных структуру в процессе одноосного нагружения в регулярной ячейке (а), в ячейке с одним дефектом – сверху (б) и в ячейке с шестью дефектами (в)

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

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

Список литературы

1. Huang W., Li Ch., Fang Bo, Xu J., Liu F., Xu L., Tang Y., Hong Zhi, Jing X. Research progress of terahertz wave dynamic control of digital coded metasurfaces // Optics and Lasers in Engineering. – 2024. – Vol. 174. – Art. 107977. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2023.107977

2. Li M., Chen H., Ma J., Chen Y. An origami metamaterial with distinct mechanical properties in three orthotropic directions // International Journal of Mechanical Sciences. – 2024. – Vol. 283. – Art. 109713. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2024.109713

3. Jenett, B.E. Discrete Mechanical Metamaterials, Massachusetts Institute of Technology, School of Architecture and Planning, Program in Media Arts and Sciences: USA, 2020.

4. Fu, M.-H.; Zheng, B.-B.; Li, W.-H. A Novel Chiral Three-Dimensional Material with Negative Poisson’s Ratio and the Equivalent Elastic Parameters. Composite Structures – 2017. – Vol. 176. – PP. 442–448, DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.05.027.

5. Karathanasopoulos N., Dos Reis F., Diamantopoulou M., Ganghoffer J.-F. Mechanics of beamsmade from chiralmetamaterials: Tuning deflections through normal-shear strain couplings // Materials and Design. – 2020. – Vol. 189. – Art. 108520. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108520

6. Yuan Zh., Cui Zh., Ju J. Micropolar homogenization of wavy tetra-chiral and tetra-achiral lattices to identify axial–shear coupling and directional negative Poisson's ratio // Materials and Design. – 2021. – Vol. 201. – Art. 109483. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109483

7. Frenzel T., Kadic M., Wegener M. Three-dimensional mechanical metamaterials with a twist // Science. – 2017. – Vol. 358. – PP. 1072–1074. DOI: 10.1126/science.aao4640

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ CO-CR-MO ПРИ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКЕ

Т.Ю. КИН, Ю.В. ГАМИН, А. МАХМУД АЛХАЖ АЛИ, С.П.ГАЛКИН
Национальный исследовательский технологический институт «МИСИС»
E-mail: tatianakin@mail.ru

Определение рациональных режимов деформации является первоочередной задачей при разработке технологического процесса изготовления новых видов металлопродукции. В настоящее время на кафедре ОМД НИТУ МИСИС осуществляется разработка технологии изготовления деформируемых полуфабрикатов из сплава системы Co-Cr-Mo медицинского назначения. Актуальность данной работы заключается в необходимости обеспечения импортозамещения заготовок медицинского назначения из данного сплава для производства компонентов имплантов, долгое время ввозимых из-за границы.

Ранее проведенные исследования показали перспективность применения радиально-сдвиговой прокатки (РСП) для получения деформированных полуфабрикатов малых сечений [1]. Кроме этого, в разрабатываемую технологию включены экспериментально опробованные технологические решения – гомогенизационный отжиг и изотермическая ковка для предварительной обработки слитков перед РСП [2]. Однако, для обеспечения требуемого уровня свойств прутков из сплава системы Co-Cr-Mo необходимо проведение ряда экспериментов по варьированию параметров процесса РСП и определения наиболее благоприятных условий деформирования.

Целью работы является исследование влияние количества проходов и частоты вращения валков при РСП на микроструктуру и механические свойства прутков из сплава Co-28Cr-6Mo диаметром 40 и 30 мм.

В качестве исходной заготовки использованы предварительно деформированные (кованные) заготовки (В1 и В2) диаметром 56,5 мм. Для определения влияния количества проходов прокатку заготовок до диаметра 40 мм осуществляли на трехвалковом стане РСП МИСИС-100Т, для определения влияния частоты вращения валков промежуточные прутки деформировали до 30 мм на стане РСП 20-40, таблица 1. После деформации в конечный размер выполнена закалка в воде.

Таблица 1 – Экспериментальные режимы прокатки

Маркировка	Кол-во проходов	Маршрут	Частота вращения валков, об/мин	Температура нагрева, ˚С
Прокатка до диаметра 40 мм				
В1 (40)	1	56,5-40	54	1195
В2 (40)	3	56,5-49-45-40	18	
Прокатка до диаметра 30 мм				
В1 (30)	3	40-38-34-30	27	1195
В2 (30)	3	40-38-34-30	81	

Исследование микроструктуры проведено с использованием оптической микроскопии (Carl Zeiss Axio Lab.A1) в центральной и поверхностной областях прутков. Образцы для испытаний на растяжение также вырезаны в центре и у поверхности. Определение механических свойств выполнено на испытательной машине INSTRON 150LX.

Результаты металлографических анализа показали, рисунок 1, что при деформации заготовки В1 за 1 проход наблюдается ярко выраженный градиент структуры: от мелкозернистой в поверхностном слое до крупнозернистой в центре, средний размер составляет 24,1 и 65,4 мкм, соответственно. При прокатке заготовки В2 за 3 прохода с короткими промежуточными подогревами отмечено снижение градиента (средний размер в поверхностной и центральной областях равен 16,5 и 32,6 мкм), а также более мелкая структура у поверхности

прутка в сравнении с В1. Следует отметить, что начальные условия эксперимента предполагали проведение прокатки при одинаковой скорости 18 об/мин. Однако, при прокатке в один проход для обеспечения условий захвата заготовки рабочими валками скорость была увеличена до 54 об/мин.

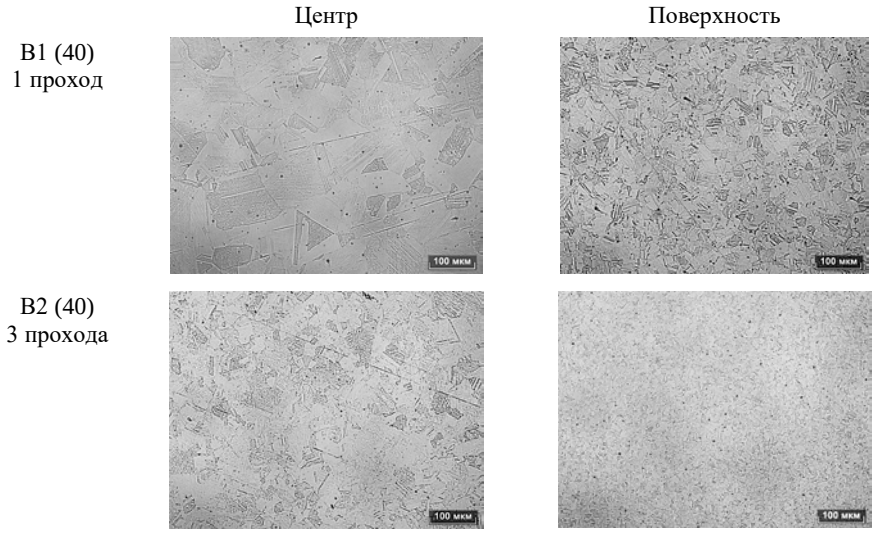
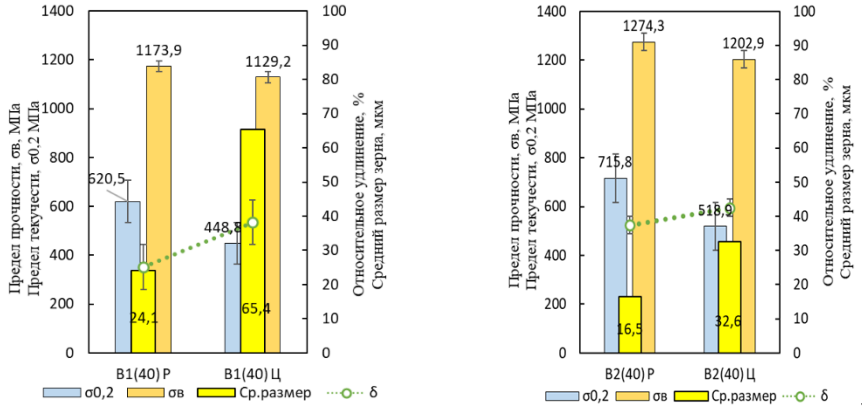


Рисунок 1. Микроструктура прутка (∅40 мм) в зависимости от количества проходов

Результаты анализа микроструктуры образцов также коррелируют со значениями механических свойств, представленных на рисунке 2. При прокатке заготовки В2 в 3 прохода отмечены более высокие значения прочностных и пластических характеристик как в центральной, так и в поверхностной областях. Таким образом, многопроходная РСП представляется более предпочтительной при деформировании сплава Co-28Cr-6Mo, т. к. позволяет в большей степени проработать структуру и снизить нагрузку на оборудование за счет дробления степени деформации по проходам в отличие от прокатки в 1 проход.



а б

Рисунок 2. Механические свойства и средний размер зерна при прокатке прутка Ø40 мм:
а) в 1 проход; б) в 3 прохода

Дальнейшее деформирование прутков В1 и В2 до диаметра 30 мм при различных скоростях вращения валков показало, что значительное увеличение скорости (81 об/мин) приводит к росту зерна в прутке В2 как в центре, так и в поверхностной области (средний размер зерна 40,4 и 24 мкм, соответственно) за счет интенсивного деформационного разогрева при РСП. При этом прокатка при скорости 27 об/мин позволяет сформировать в прутке В1, имевшем ранее выраженную крупнозернистость в центральной зоне, более мелкую структуру со средним

размером зерна 31 мкм в центре и 16,4 мкм в поверхностной области, рисунок 3, что также соотносится с полученными механическими свойствами, рисунок 4.

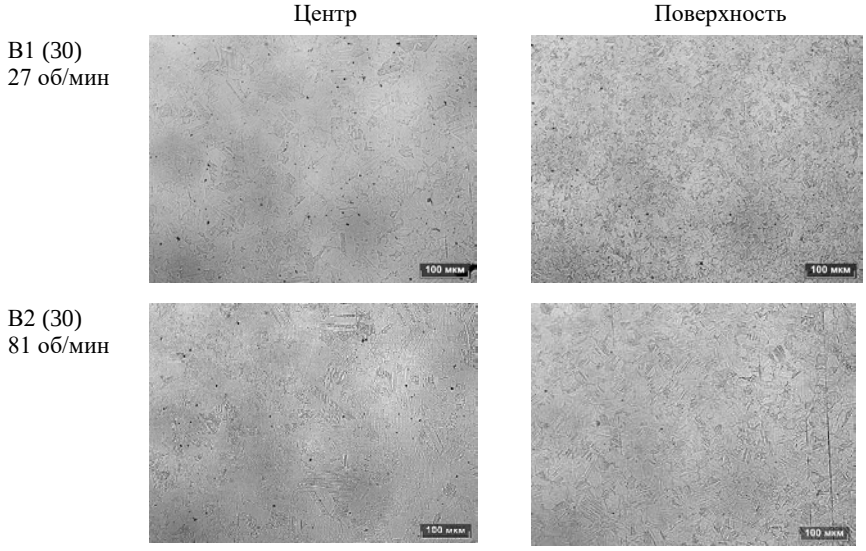
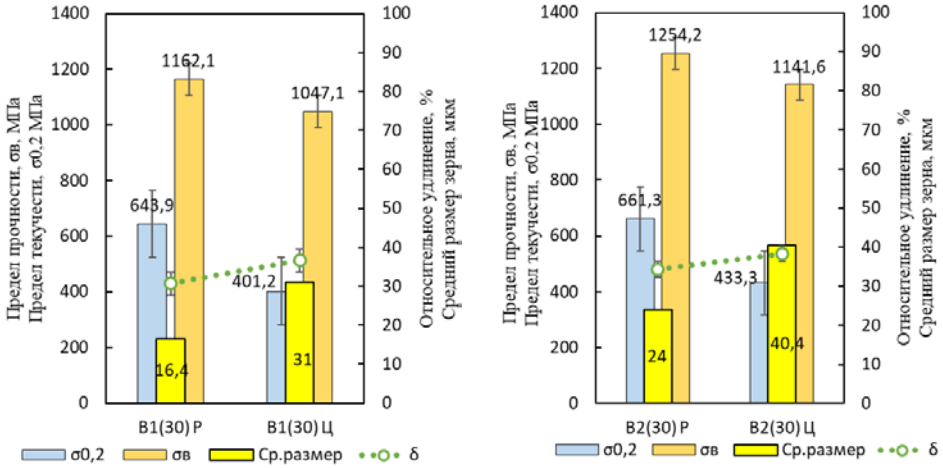


Рисунок 3. Микроструктура прутков (∅30 мм) в зависимости от частоты вращения валков



а б

Рисунок 4. Механические свойства и средний размер зерна прутка ∅30 мм при различной частоте вращения валков: а) 27 об/мин; б) 81 об/мин

Более низкий уровень механических свойств прутков диаметром 30 мм в сравнении с диаметром 40 мм может быть объяснен формированием различного соотношения компонентов фазового состава сплава (долей мартенсита и остаточного аустенита), а также глубиной протекания процессов разупрочнения.

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

Список литературы

1. Галкин С.П., Гамин Ю.В., Кин Т.Ю., Костин С.А. Экспериментальное опробование радиально-сдвиговой прокатки для получения деформированного сплава системы Co-Cr-Mo // Черные металлы. – 2023. – № 9. – С. 47–53. DOI 10.17580/chm.2023.09.08

2. Gamin Y.V., Skugorev A.V., Karashaev M.M., Kin T.Y., Galkin S.P., Mahmoud Alhaj Ali A, Cheverikin V.V. Analysis of Microstructure Evolution of Co-Cr-Mo Alloy during Isothermal Forging // Metals. – 2023. – 13 (9):1583. https://doi.org/10.3390/met13091583

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДХОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОНИТЕЙ $BATIO_3$ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.А. КОНДРАТЬЕВА[1], *А.М. ТАРАСОВ*[1], *Р.М. РЯЗАНОВ*[2], *Л.С. ВОЛКОВА*[1,3], *Д.А. КИСИЛЕВ*[4], *С.В. ДУБКОВ*[1]
[1] Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
[2] Научно-производственный комплекс «Технологический центр»
[3] Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук
[4] Национальный технологический университет «МИСИС»
E-mail: sonyk.220412@yandex.ru

В последнее время наблюдается значительный рост рынка носимых автономных электронных устройств и датчиков. Для работы, которых требуется электроэнергия, получаемая из одноразовых батарей или перезаряжаемых аккумуляторов. В зависимости от источника питания необходимо проводить его замену или зарядку от внешнего источника питания. Наиболее актуальна проблема в медицине, в которой для замены источника питания требуется проводить инвазивную процедуру [1]. Решением данной проблемы могут стать наногенераторы, работающие на пьезоэффекте. Они могут преобразовывать механическую деформацию, возникающую при ходьбе, сгибании рук и ног, в электричество. Одним из традиционных перспективных пьезоэлектрических материалов является титанат бария $BaTiO_3$ с выраженным пьезоэффектом. Однако из-за своей хрупкости слои титаната бария не могут применяться в элементах на гибкой подложке. Но при добавлении полимерной основы эта проблема устраняется. В связи с этим привлекательны тонкопленочные полимерные структуры с добавлением пьезоэлектриков, благодаря высокой удельной поверхности и эффективному обмену носителями заряда.

Среди множества методов получения одномерных наноструктур $BaTiO_3$ можно выделить гидротермальный метод синтеза, отличающийся простотой, высокой воспроизводимостью, низкими температурами и себестоимостью. Исследование пьезоэлектрических свойств наноразмерного $BaTiO_3$ традиционно проводится силовой микроскопией пьезоотклика (СМП). Этим методом исследуются процессы локального переключения и релаксации сигнала пьезоотклика, устанавливается наличие внутреннего заряда, определяется направление поляризации и т.д.

Среди методов формирования полимерных пьезоэлектрических тонких пленок перспективным является электропрядение – простой, недорогой, масштабируемый метод получения нитевидных структур, позволяющий формировать ориентированные и поляризованные структуры. В ходе электроспиннинга получаются волокна, формирующиеся в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [2]. Варьируя технологические параметры процесса, такие как скорость подачи полимера, напряжение и расстояние между подложкой и капиллярным соплом, можно регулировать степень упорядоченности и толщину (диаметр) структур [3].

Нанонити $BaTiO_3$ были получены двух стадийным гидротермальным синтезом. На первой стадии проводился синтез титаната натрия в щелочной среде. Для этого в фторопластовый контейнер объемом 100 мл помещали 50 мл 10 М раствора NaOH и 0,6 г коммерческого порошка диоксида титана «Evonik P25» и перемешивали 30 минут на магнитной мешалке HJ-3. Затем контейнер с полученной суспензией помещали в автоклав. Нагрев автоклава осуществлялся в муфельной печи Project 30/1250. Синтез проводился при 250 ºС в течении 12 часов. Очистка полученных нанонитей от остатков щелочи проводилась путем многократной промывки деионизованной водой в лабораторном стакане, на магнитной мешалке в течение 15 минут. Затем проводилась вакуумная фильтрация суспензии через фильтровальную воронку Шотта ПОР 16 при помощи колбы Бунзена и мембранного насоса GM-0,20. Промывка проводилась до нейтрального pH=7. По окончанию промывки, нанонити переносили в 20 мл

деионизованной воды, перемешивали до образования однородной суспензии и выливали на безворсовую бумагу для последующей сушки. Нанонити $BaTiO_3$ получали в результате гидротермальной реакции взаимодействия титаната натрия и гидроксида бария. Для этого во фторопластовом контейнере объемом 150 мл приготавливали 50 мл 0,1 М водного раствора $Ba(OH)_2$, добавляли 0,3 г нанонитей TiO_2 и перемешивали в магнитной мешалке в течение 30 минут. Полученную в контейнере суспензию помещали в автоклав, который нагревали в муфельной печи. Синтез проводился при температуре 210 ºС в течении 9 часов. Полученные нанонити титаната бария многократно промывались в деионизованной воде до pH=7 методом, описанным ранее. После промывки нанонити сушили при 90 ºС в течении 12 часов.

Для формирования структур методом электроспиннинга была разработана и собрана установка, позволяющая в автономном режиме выдавливать полимерный раствор из шприца, который под действием электростатических сил формируется в каплю из которой стационарной струей долетает до подложки и формирует ориентированный слой. Отладка работы и подбор оптимальных параметров проводился для водного раствора ПВС, который в последующем будет основой полимерной суспензии с полученными ранее нитями $BaTiO_3$.

Экспериментальная часть. РЭМ изображения полученных нанонитей титаната натрия и $BaTiO_3$ представлены на рисунке 1. Изначально полученные нанонити титаната натрия (рисунок 1 (а)) имели среднюю длину и диаметр порядка 8 мкм и 200 нм, соответственно. Нанонити $BaTiO_3$, полученные в ходе гидротермального синтеза из нанонитей титаната натрия имеют длину и диаметр порядка 14 мкм и 330 нм, соответственно. Наблюдаемое увеличение размеров нанонитей можно связать с образованием $BaTiO_3$.

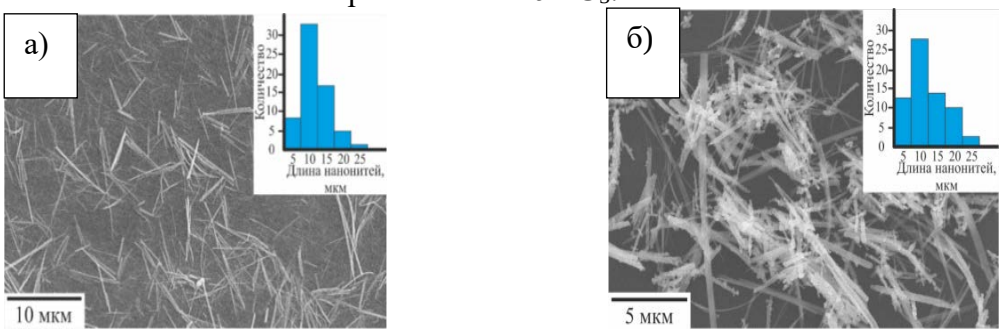


Рисунок 1. РЭМ изображения и гистограммы распределения по длине синтезированных нанонитей: а) TiO_2 12 часов синтеза; б) $BaTiO_3$ 9 часов синтеза

Спектры КРС представлены на рисунке 2. На спектрах выделяются пики, расположенные на 185 $см^{-1}$ [A1 (TO), E (LO)], 265 $см^{-1}$ [A1 (TO)], 306 $см^{-1}$ [B1, E (TO+LO)], 520 $см^{-1}$ [A1, E (TO)] и 720 $см^{-1}$ [A1, E (LO)] [4]. Наличие связей A1 (TO и LO) может объяснять образованием тетрагонального $BaTiO_3$. Можно сделать вывод, что приведенный КРС спектр характерен для тетрагональной структуры титаната бария.

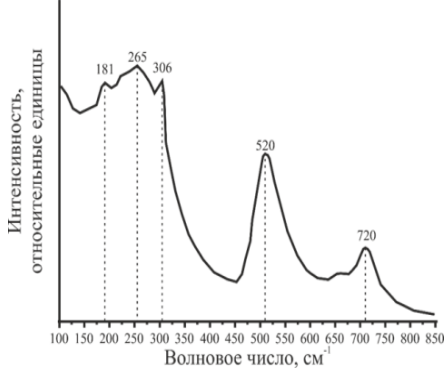


Рисунок 2. КРС спектр нанонитей $BaTiO_3$

Методом СМП были исследованы пьезоэлектрические свойства нити $BaTiO_3$. По полученным значениям была построена петля гистерезиса данной отдельной нанонити $BaTiO_3$ см, рисунок 3, со значением пьезоэлектрического коэффициента d_{33} ~ 5,2 пм/В.

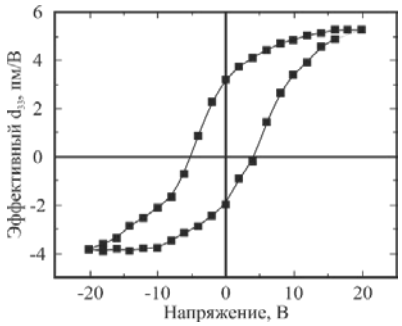


Рисунок 3. Петля пьезоэлектрического гистерезиса отдельной нанонитей $BaTiO_3$

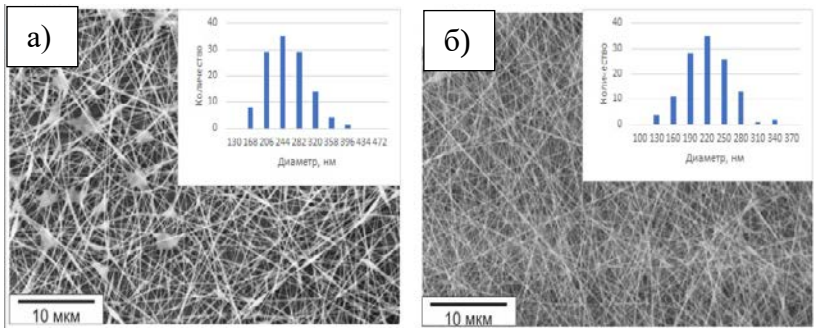


Рисунок 4. РЭМ изображения и гистограммы распределения по размеру нитей ПВС, полученных методом электроспиннинга в течение: а) 5 минут; б) 10 минут

РЭМ изображения нитей ПВС представлены на рисунке 4. При электроформировании в течении 5 минут средний размер волокон 244 нм. При 10 минутном процессе средний размер нитей 220 нм. Что свидетельствует о независимости размера волокон от времени формирования, с увеличением времени возрастает количество волокон, а, следовательно, и толщина нанесенного слоя.

Таким образом, в ходе работы двух стадийным гидротермальным синтезом были получены нанонити $BaTiO_3$, обладающие пьезоэлектрическими свойствами. Также была собрана установка электроспиннинга и подобраны параметры формирования полимерных слоев на основе ПВС.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023–2025 гг. соглашение FSMR–2023–0003.

Список литературы

1. Bao N., Shen L., Srinivasan G., Yanagisawa K., Gupta A. Shape-Controlled Monocrystalline Ferroelectric Barium Titanate Nanostructures: From Nanotubes and Nanowires to Ordered Nanostructures // The Jornal of Physical Chemestry. – 2008. – V. 112. – P. 8634–8642.

2. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. – Москва: Химия, 1978.– 320 с.

3. Рыклин Д.Б., Ясинская Н.Н., Демидова М.А., Азарченко В.М. Исследование влияния свойств растворов поливинилового спирта на структуру электроформованных материалов // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2020. – № 2. – С. 130–139.

4. Surmenev R.A., Chernozem R.V., Skirtach A.G., Bekareva A.S., Leonova L.A., Mathur S., Ivanov Y.F., Surmeneva M.A. Hydrothermal synthesis of barium titanate nano/microrods and particle agglomerates using a sodium titanate precursor // Ceramics Internetional. – 2020. – V. 47. – P. 8904–8914.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ $TiO_2/SrTiO_3$ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ СИНТЕЗА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

М.Д. КРУЖАЛИНА[1], А.М. ТАРАСОВ[1], Д.А. ДРОНОВА[1], Л.С. ВОЛКОВА[2], А.В. ТРЕГУБОВ[3], Е.Н. ШАБАЕВА[3], С.В. ДУБКОВ[1], Д.Г. ГРОМОВ[14]

[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, г. Зеленоград
[2] Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, г. Москва
[3] Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск
[4]Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, г. Москва
E-mail: kruzalina43@gmail.com

Полупроводниковые фотокатализаторы дают возможность имитировать естественные процессы фотосинтеза, преобразовывая CO_2 в органические соединения, тем самым смягчая последствия изменения климата [1]. Традиционным фотокатализатором является TiO_2, особенно его одномерный вид, поскольку он химически стабилен, нетоксичен и обладает высокой удельной площадью поверхности и хорошей подвижностью носителей заряда [2-4]. Однако фотокаталитическая активность TiO_2 может снижаться из-за высокой рекомбинации фотоиндуцированных электронно-дырочных пар [5]. Эффективно устранить такой недостаток можно путем формирования композитных наноструктур TiO_2 с полупроводниками типа перовскита [6]. Хорошим претендентом является $SrTiO_3$, который имеет большую ширину запрещенной зоны по сравнению с TiO_2, что способствует эффективному разделению зарядов [7]. Для синтеза одномерных наноструктур $TiO_2/SrTiO_3$ был выбран гидротермальный метод, поскольку он дешевый, доступный и не требует сложного оборудования [8]. Синтез проводили в две стадии.

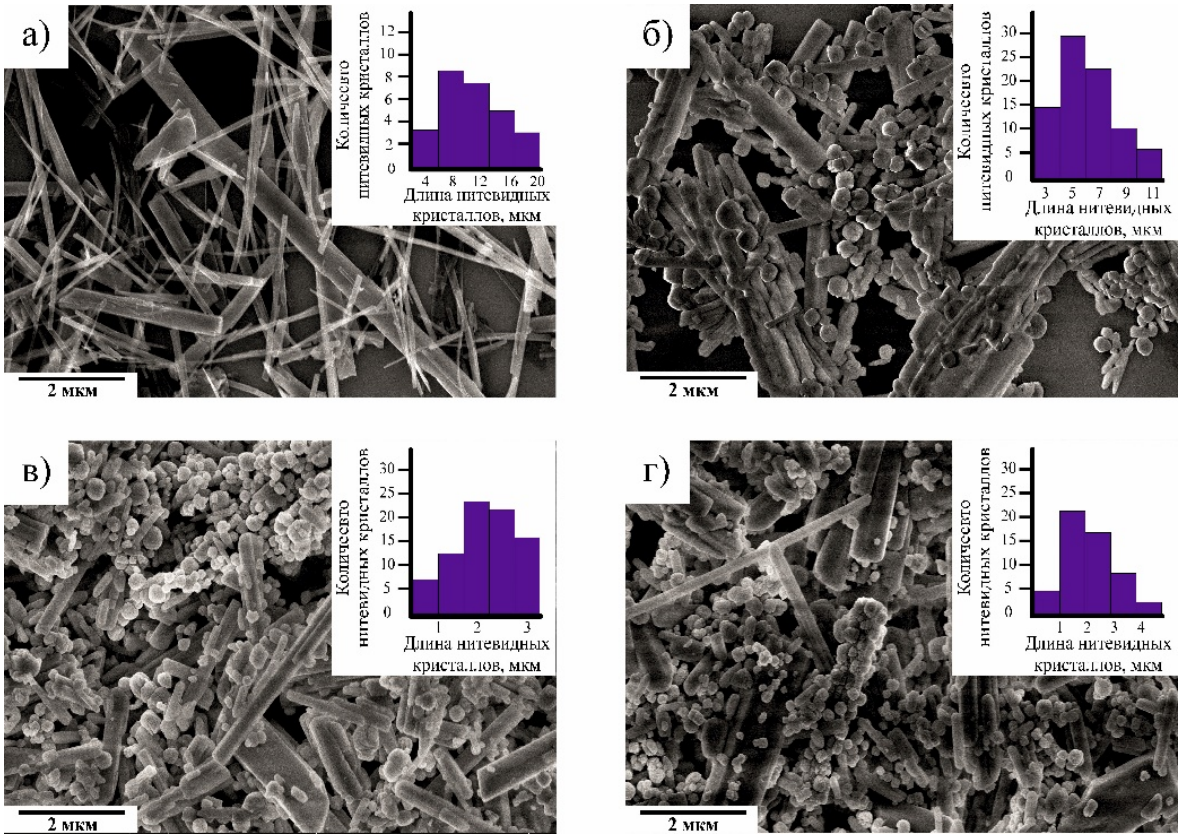


Рисунок 1. РЭМ-изображения синтезированных наноструктур: а) $H_2Ti_3O_7$; б) TO/STO-1; в) TO/STO-2; г) TO/STO-3

На первой стадии получали нитевидный $H_2Ti_3O_7$ из 10 М раствора NaOH и 2 г TiO_2 P25 (Evonik) при температуре муфельной печи 250 °C в течение 9 ч. На второй стадии получали

наноструктуры $TiO_2/SrTiO_3$ из 0,5 М раствора $Sr(OH)_2 \times 8H_2O$ и 0,6 г $H_2Ti_3O_7$ при температурах 210, 220 и 230 °С в течение 6 ч. Для удобства образцам присвоены обозначения: ТО/STO-1, ТО/STO-2, ТО/STO-3. Были получены зависимости морфологии поверхности кристаллов $H_2Ti_3O_7$ и $TiO_2/SrTiO_3$ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) от температуры синтеза, представленные на рисунке 1.

На рисунке 1 (б-г) видно, что нанокубические кристаллы $H_2Ti_3O_7$ образуются на поверхности нитевидных неравномерно. Длина нитевидных кристаллов прекурсора $H_2Ti_3O_7$, демонстрируемых рисунком 1 (а), достигает 8 мкм, в то время как длина тех же кристаллов в композите уменьшается до 5 мкм у ТО/STO-1 и до 1,5-2 мкм у ТО/STO-2 и ТО/STO-3. Уменьшение длины кристаллов в композитах можно объяснить их травлением в щелочной среде либо механическим разрушением во время промывания и фильтрации. Также у образцов ТО/STO-2 и ТО/STO-3 наблюдается увеличение количества нанокубов по сравнению с композитом ТО/STO-1.

Фазовый состав полученных композитов исследовался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в зависимости от температуры синтеза и постобработки. Рентгенограммы исследованных образцов представлены на рисунке 2.

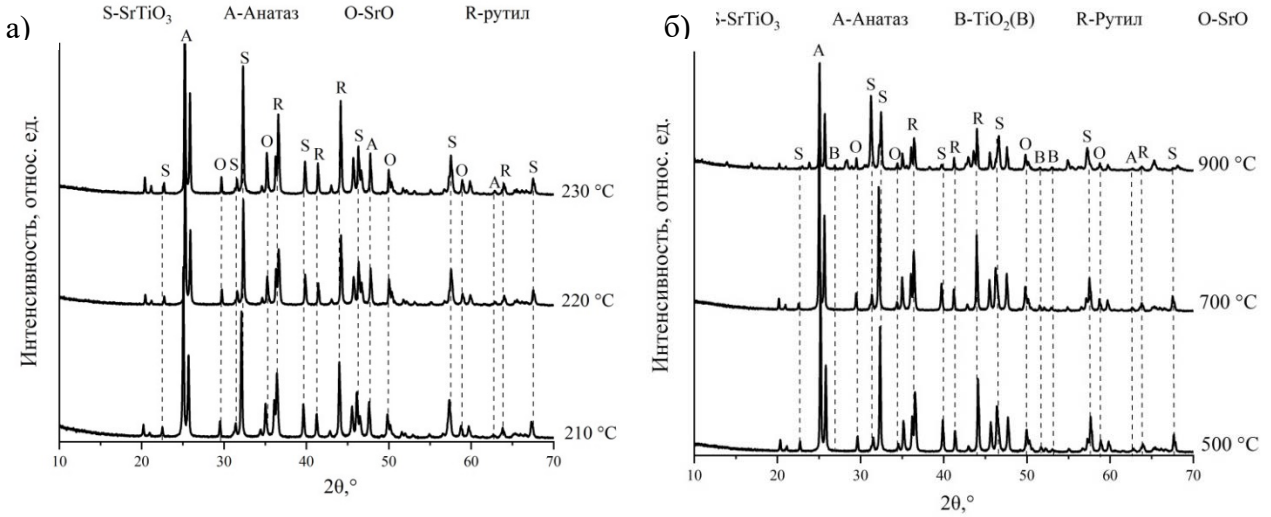


Рисунок 2. Рентгенограммы полученных композитов $TiO_2/SrTiO_3$ в зависимости от: а) температуры синтеза; б) температуры постобработки

Из рисунка 2 (а) на рентгенограммах можно видеть наличие характеристических пиков, соответствующих фазам $SrTiO_3$, SrO, анатаза, рутила. Однако с увеличением температуры синтеза изменения фазового состава не происходит. На рисунке 2 (б) представлены рентгенограммы от образца ТО/STO-1, прошедшего обработку при температурах 500, 700, 900 °С. С увеличением температуры уменьшается интенсивность пиков, соответствующих фазе анатаза, и увеличивается интенсивность пика $SrTiO_3$ при $2\theta \approx 31^o$. Это можно объяснить уменьшением концентрации фазы анатаза и увеличением концентрации $SrTiO_3$, а также появлением фазы TiO_2 (В), что свидетельствует о фазовых переходах из анатаза в $SrTiO_3$ и в TiO_2 (В).

На рисунке 3 представлены результаты исследования фотокаталитической активности образца ТО/STO-1. По сравнению с коммерческим TiO_2 P25 видно, что у исследуемого композита ТО/STO-1 значения выхода метанола и ацетальдегида оказались выше на всем исследуемом интервале температур, а значения выхода ацетона сопоставимы. При этом значения выхода метанола и ацетальдегида у композита достигают максимума при температуре газового реактора, равной 125 °С, и равны соответственно 0,32 и 0,25 мкмоль/г·час. Напротив, наименьшие значения выхода этих компонентов наблюдаются при температуре реактора, равной 40 °С, и равны соответственно 0,08 и 0,1 мкмоль/ г·час.

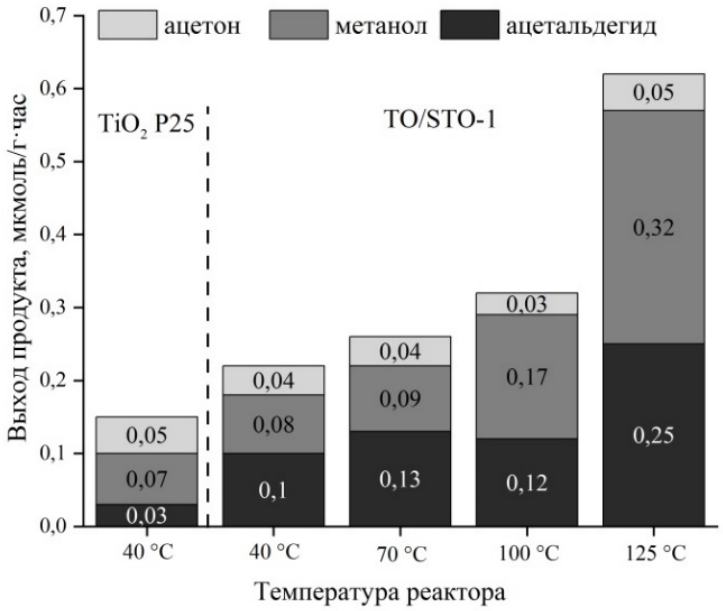


Рисунок 3. Зависимость выхода продуктов реакции восстановления CO_2 от температуры реактора

По рисунку 3 видно, что с увеличением температуры реактора до 125 °C фотокаталитическая активность увеличивается. Дальнейшее повышение температуры является невозможным по причине конструкционных особенностей реактора. Общий выход продуктов реакции увеличился в 3 раза при увеличении температуры с 40 °C до 125 °C.

Список литературы

1. Fang S. Photocatalytic CO_2 reduction / S. Fang, M. Rahaman, J. Bharti, E. Reisner, M. Robert, G.A. Ozin, Y.H. Hu // Nature Reviews Methods Primers. – 2023. – Vol. 3, №. 1. – P. 61.

2. Schreck M. Photocatalytic gas phase reactions / M. Schreck, M. Niederberger // Chemistry of Materials. – 2019. – Vol. 31, №. 3. – P. 597–618.

3. Samokhvalov A. Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide / A. Samokhvalov // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 72. – P. 981–1000.

4. Wu Y. Preparation of photocatalytic anatase nanowire films by in situ oxidation of titanium plate / M. Long, W. Cai, S. Dai, C. Chen, D. Wu, J. Bai // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20, №. 18. – P. 185703.

5. Bi Y. Photoreduction of CO_2 on $TiO_2/SrTiO_3$ heterojunction network film / Y. Bi, L. Zong, C. Li, Q. Li, J. Yang // Nanoscale research letters. – 2015. – Vol. 10. – P. 1-7.

6. Shi R. Recent progress in photocatalytic CO_2 reduction over perovskite oxides / R. Shi, G.I.N. Waterhouse, T. Zhang // Solar Rrl. – 2017. – Vol. 1, №. 11. – P. 1700126.

7. Shi J. ABO_3-based photocatalysts for water splitting / J. Shi, L. Guo // Progress in Natural Science: Materials International. – 2012. – Vol. 22, №. 6. – P. 592–615.

8. Kolen'ko Y.V. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide / Y.V. Kolen’ko, K.A. Kovnir, A.I. Gavrilov, A.V. Garshev, J. Frantti, O.I. Lebedev, B.R. Churagulov, G. Van Tendeloo, M. Yoshimura // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, №. 9. – P. 4030–4038.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00654)

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДАМИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ И ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Е.Д. КУЗЬМЕНКО, С.В. МАТРЕНИН
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: edk10@tpu.ru

Керамика на основе соединений металлов переходных групп с азотом и углеродом – карбидов и нитридов, отличается рядом уникальных свойств, таких как высокая твердость и износостойкость, стойкость к воздействию агрессивных химических среди и сверхвысоких температур. При этом считается, что за счет усложнения кристаллохимической структуры, путем создания карбонитридов свойства материалов значительно улучшаются [1, 2]. Среди соединений металлов переходных групп особенно выделяются карбиды и нитриды циркония, за счет показателей механических свойств [3] и высокой окислительной стойкостью [4].

В проведенной работе были исследованы физико-механические свойства керамик на основе карбонитрида циркония. Получение исследуемых образцов осуществлялось двумя различными методами: методом горячего прессования и методом искрового плазменного спекания. При этом достигаемые температуры обработки и прикладываемые давления прессования в процессе консолидирования были одинаковы: 2000 °C и 30 МПа.

Для исследования механических свойств спеченных образцов был применен NanoIndenter G200. Данное оборудование позволяет, за счет анализа кривых нагружения, определить параметры твердости материала, модуля упругости и прочности [5]. Во многом механические свойства керамических материалов зависят не только от состава, но и от структуры материала [6]. При исследовании керамик на основе карбонитрида циркония становится важным анализ пористости материалов, вносящих значительный вклад в показатели твердости материалов [7].

Так рассмотрим один из исследуемых составов 20% ZrC – 80% ZrN, спеченный методом горячего прессования. Для керамики полученной на основе данных компонентов была проведена растровая электронная микроскопия поверхности, как показано на рисунке 1.

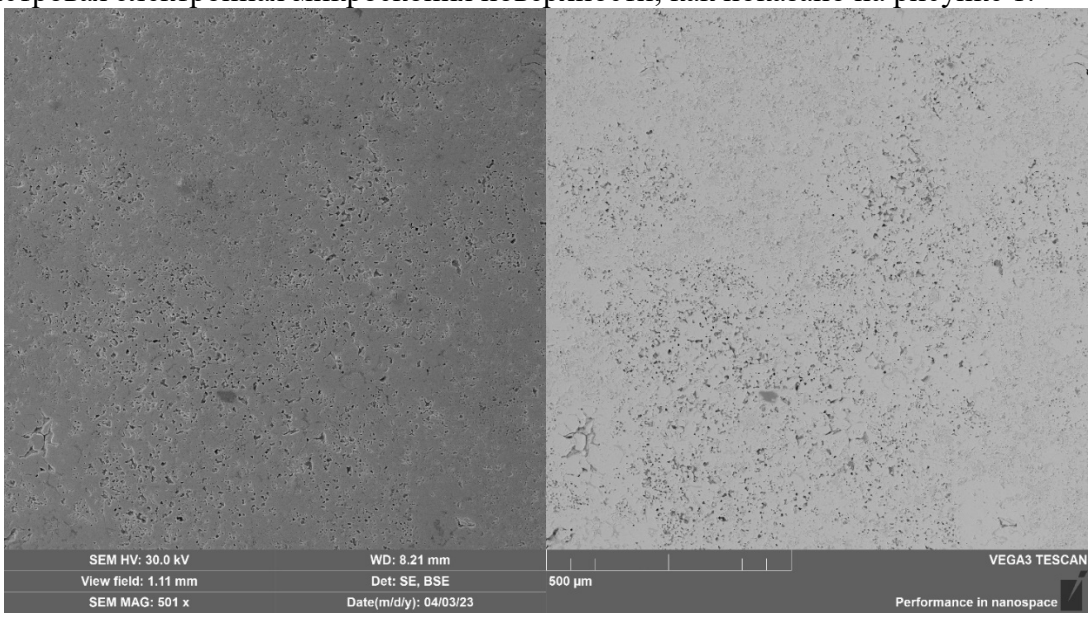


Рисунок 1. Микрофотография поверхности исследуемого образца, полученная с помощью растровой электронной микроскопии

Для исследуемого образца наблюдается пониженная пористость. Поры распределены равномерно по поверхности материала. С учетом проведения съемки в топографическом и композиционном режимах становиться возможным определения наличия двух фаз – матричной фазы карбонитрида циркония и включения диоксида циркония.

Для данного образца были выполнены ряд исследований на NanoIndenter G200. Кривые нагружения показаны на рисунке 2.

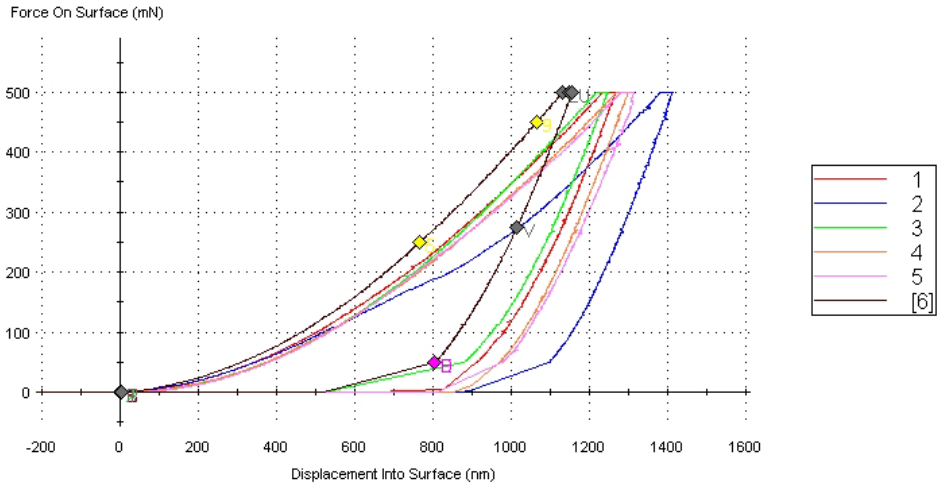


Рисунок 2. Кривые нагружения исследуемого образца, полученного методом горячего прессования

Данный состав также был консолидирован методом искрового плазменного спекания. Для данного состава наблюдается повышенная пористость по сравнению с горячепрессованным образцом, что связано с большей скоростью спекания при искровом плазменном спекании. Также был выполнен рентгенофазовый анализ, представленный на рисунке 3. Было подтверждено, что в роли матричной фазы выступает карбонитрид циркония, а включения представлены оксидной фазой – ZrO_2.

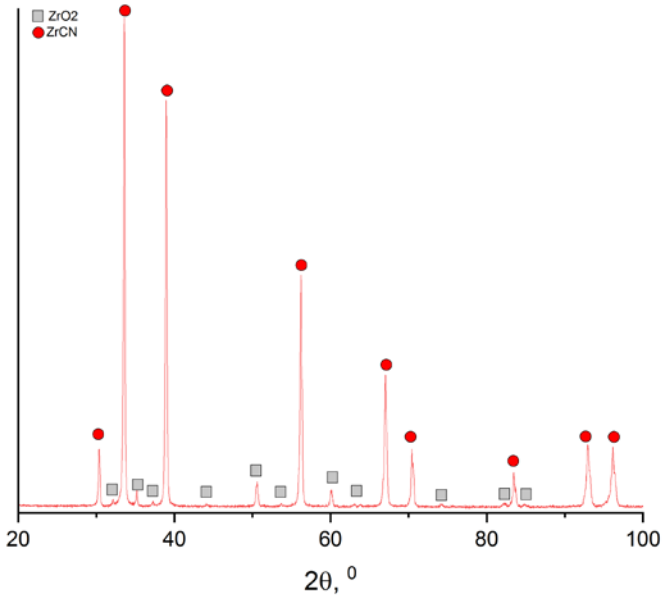


Рисунок 3. Дифрактограмма исследуемого образца

Также для образца, полученного методом искрового плазменного спекания было проведено исследование с помощью NanoIndenter G200, рисунок 4.

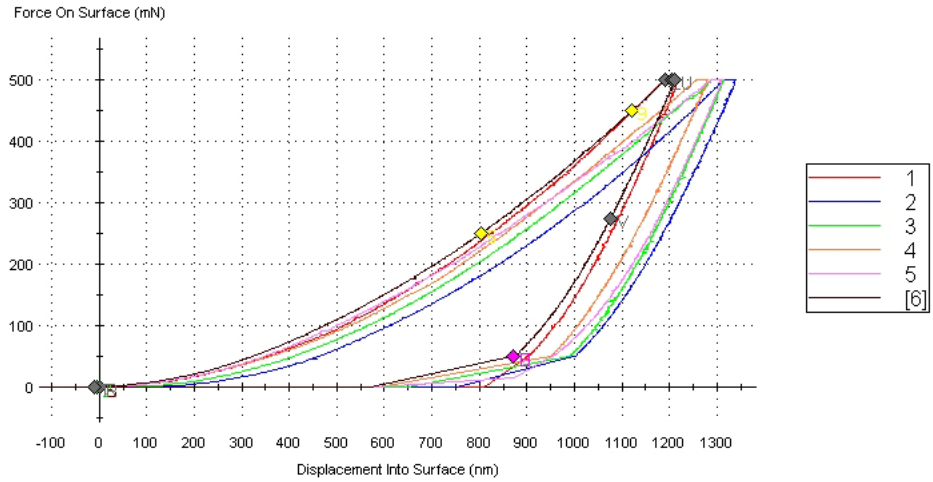


Рисунок 4. Кривые нагружения исследуемого образца, полученного методом искрового плазменного спекания

В результате анализа данных, полученных на NanoIndenter G200 было установлено, что механические свойства керамик, полученных методом горячего прессования выше по сравнению с образцами, консолидированными методом искрового плазменного спекания, что связано с меньшей пористостью горячепрессованных образцов, что в свою очередь основано на более длительном процессе спекания.

Список литературы

1. Кузьменко Е.Д., Матренин С.В., Сяо Я. Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе карбонитридов циркония // Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66. – № 3. – С. 90–95.

2. Suvorova V., Khadyrova I., Nepapushev A. et al. Fabrication and investigation of novel hafnium-zirconium carbonitride ultra-high temperature ceramics // Ceramics International. – 2023. – V. 49, № 14. – P. 23809–23816.

3. Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – V. 115. – № 5. – P. 294-307.

4. Suvorova V.S., Nepapushev A.A., Volodko S.S. et al. Oxidation behavior of novel ultra-high temperature hafnium-zirconium carbonitrides: Effect of nitrogen and metal ratios // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – № 1. – P. 1898–1907.

5. Матренин С. В., Мостовщиков А. В., Мировой, Ю. А. и др. Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – №. 2. – С. 184–192.

6. Adachi J., Kurosaki K., Uno M.et al. Porosity influence on the mechanical properties of polycrystalline zirconium nitride ceramics // Journal of nuclear materials. – 2006. – Т. 358. – № 3. – P. 106–110.

7. Кузьменко Е.Д., Матренин С.В., Насырбаев А.Р. Физико-механические свойства керамики на основе ZrN-ZrO_2, полученной методом искрового плазменного спекания // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 166–173.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОРРОЗИИ МЕДИЦИНСКИХ СПЛАВОВ

Х. ЛИ[1], П. ГОУ[1], Ч. ЧЖАН[1], А.С. ЛОГИНОВА[2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[2]Томский государственный педагогический университет
E-mail: haonan3@tpu.ru

В настоящее время медицинские магниевые сплавы широко используются при изготовлении костных имплантатов и сердечно-сосудистых стентов благодаря их биоразлагаемости [1]. Хотя биоразлагаемые медицинские сплавы могут снизить риск для пациентов за счет выведения из организма, важно отметить, что продолжительность присутствия сплава в организме напрямую влияет на эффективность лечения и возможные риски заражения. Поэтому, прежде чем медицинские биоразлагаемые сплавы будут использованы в организме человека, необходимо проводить исследования коррозионных процессов этих материалов. Использование традиционных жидких электролитов для этих целей, таких как, например, физиологический раствор или раствор Рингера, не позволяет точно моделировать среду человеческого тела. Это связано с тем, что кровь, мышцы, кости и другие ткани внутри человеческого тела образуют сложную систему с большим количеством межфазных границ. Электрохимические процессы, происходящие в этой системе, совершенно иные, чем в жидкой среде.

В этой связи нами предложено использовать полимерные гели на основе хитозана для этих целей. Хитозан представляет собой линейный полисахарид, экстрагированный из хитина, обладающий хорошей биосовместимостью и небиотоксичностью и имеющий широкий спектр биомедицинского применения. Например, в работах [2] и [3] рассмотрена возможность создания бионических искусственных мышц из хитозанового геля. В данной работе на основании коррозионных диаграмм и спектров импеданса оценена возможность использования геля на основе хитозана, глицерина и раствора Рингера [4] для оценки коррозии магниево-алюминиевого сплава.

В таблице 1 приведены данные о составе медицинского сплава, использованного в данном эксперименте.

Таблица 1 – Химический состав магниевого сплава AZ91

Mg	Al, %	Zn, %	Mn, %	Si, %	Cu, %
остальное	8,0-9,5	0,3-1,0	0,1-0,3	< 0,3	< 0,2

В работе использовали гель, который готовили из 0,4 г хитозана, 2 мл глицерина, 20 мл раствора Рингера.

Синтез гелевого электролита из хитозана можно представить как трехстадийный процесс: сначала порошок хитозана растворяли в растворе 2% CH_3COOH для получения 2 %-ого. Раствора. Затем проводили сушку раствора при 70 °C в течение 6 часов, тем самым удаляя уксусную кислоту. Наконец, к сухой пленке хитозана добавляли раствор Рингера и глицерин. После равномерного диспергирования компонентов сушку продолжали при 50°C до тех пор, пока масса геля не переставала изменяться, после чего получали пленки из хитозана с определенной степенью эластичности и жесткости.

Толщина гелевой пленки измерялась штангенциркулем, а содержание дисперсионной среды рассчитывалось по уравнению 1.

$$C_{жид} = \frac{(m_{гель} - m_{хт} - m_{гл})}{m_{гель}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{жид}$ – содержание жидких компонентов в гелевой пленке, $m_{гель}$ – масса гелевой пленки, $m_{хт}$ – масса порошка хитозана, $m_{гл}$ – масса глицерина.

Толщина гелевых пленок составила 0,4 мм, а $C_{жид} \approx 9$ %

Для сравнения поведения медицинского сплава в обычном электролите и в среде геля нами были получены потенциодинамические поляризационные кривые и спектры

электрохимического импеданса были измерены для магниевого сплава в растворе Рингера и хитозановом геле, содержащем этот же раствор. Для этого использовали потенциостат (CorrTest CS310, Китай). При проведении иэлектрохимических процессов в жидких электролитах в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды. При проведении электрохимических процессов в гелевых электролитах в качестве вспомогательных электродов используют графитовые электроды, а в качестве электродов сравнения никелевые. На рисунке 1 представлены коррозионные диаграммы в координатах Тафеля для четырех данных систем.

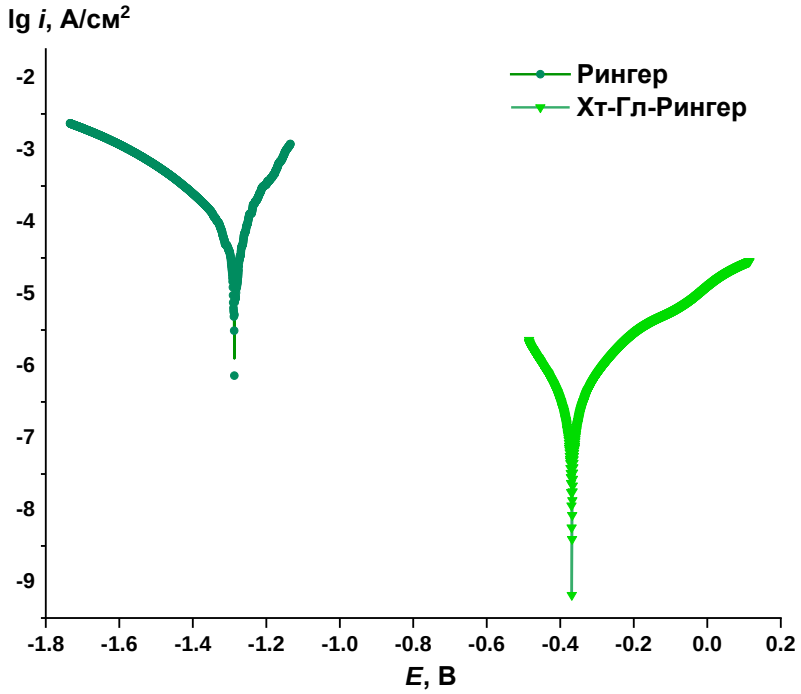


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые магниевого сплава в растворе и геле

При переходе от жидкости к гелю видно, что потенциалы коррозии сдвигаются в среднем на 1000 мВ в область положительных значений. Схожие закономерности наблюдаются при регистрации спектров импеданса (рисунок 2). Магниевый сплав имеет более высокое сопротивление переносу заряда при электрохимической реакции в реактиве Рингера, что проявляется на графиках Найквиста в виде полудуговых кривых с большим внутренним диаметром.

Результаты данной работы показывают, что медицинские магниевые сплавы имеют совершенно разные коррозионные характеристики в растворе Рингера и в геле хитозана, содержащем раствор Рингера. Коррозия сплавов в растворе Рингера преимущественно питтинговая, проходит с высокой скоростью. При контакте с гелем коррозия сплава становится равномерной, а скорость коррозии замедляется в 200 раз.

Огромная разница в оценках двумя методами анализа может привести к неправильным суждениям практикующих врачей в медицинской практике и выборе медицинских материалов, тем самым создавая риски, ставящие под угрозу здоровье пациентов.

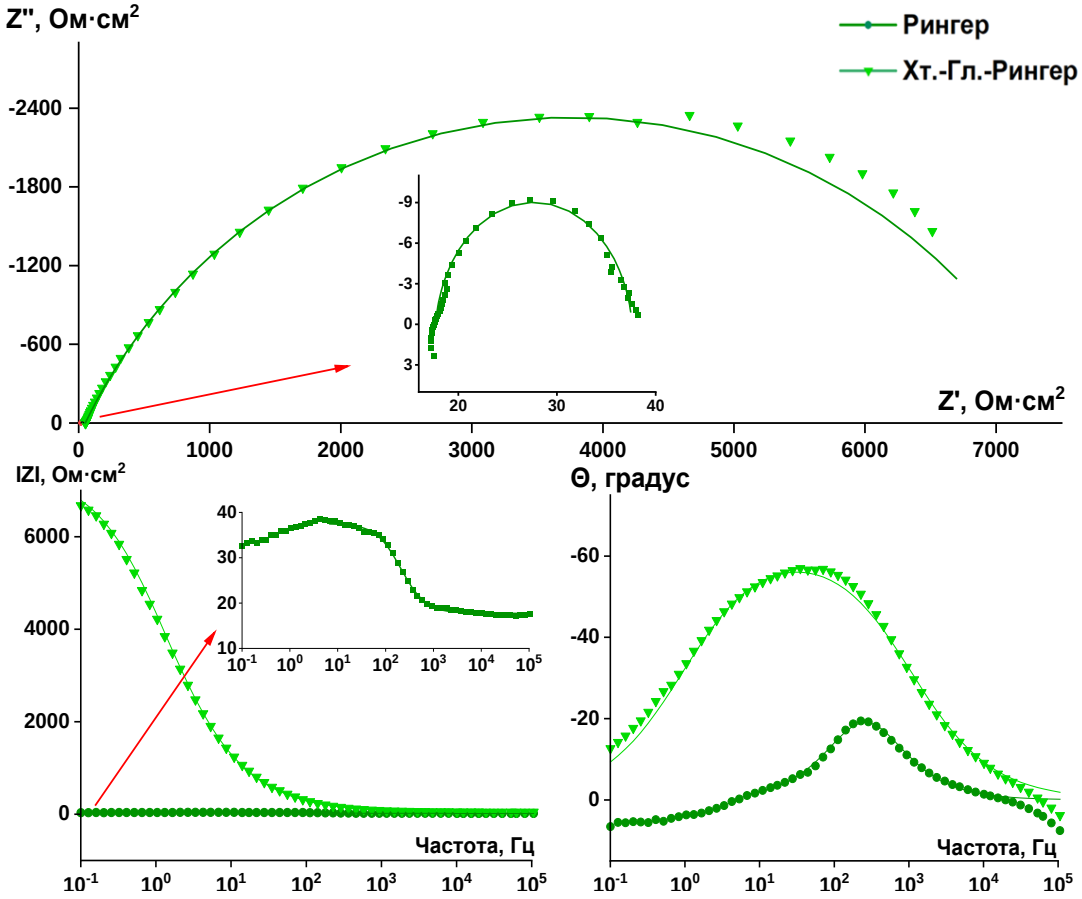


Рисунок 2. Диаграммы Найквиста (сверху) и Боде (снизу).

Затрудненные процессы диффузии на границе раздела металлов с полимерными гелями лежат в основе электрохимических процессов, проходящих в организме человека, и являются основной причиной существенных отличий от таковых в жидкостях. Предложенный в работе подход позволит более надежно проводить оценку коррозионной устойчивости медицинских сплавов и точнее устанавливать механизмы, проходящие на границе их раздела в организме человека.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Antoniac I, Miculescu M, Mănescu V. Magnesium-based alloys used in orthopedic surgery. // Materials – 2022. – Т. 15. – №. 3. – С. 1148.
2. Zhao G, Yang J, Wang Y, et al. Investigation into response characteristics of the chitosan gel artificial muscle // Smart Materials and Structures. – 2017. – Т. 27. – № 1.
3. Yang J, Yao J, Guan S. Enhanced electroresponsive and electrochemical properties of the biological gel artificial muscle prepared by sodium alginate and carboxylated chitosan // Sensors and Actuators B: Chemical – 2020. – Т. 322.
4. Гоу Пин, Ли Хуатин. Разработка полимерных гидрогелей на основе хитозана для тестирования медицинских сплавов / Сборник тезисов научных трудов XII Межд. конф. «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее». Томск. – 2024. – С. 35.

АНАЛИЗ МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

ЛИ ШУЦЗЯ, ЖАНЬ СЮЙТУН
Международный инженерный институт Шеньянского политехнического университета
и Томского политехнического университета
E-mail: azhi0226@mail.ru

Аннотация: С быстрым развитием науки и техники прогресс исследований наноматериалов в области новых материалов все больше привлекает всеобщее внимание профессиональных ученых и общественности. Исходя из этого, предлагается имитационный анализ наноматериалов на основе компьютерных технологий, в том числе создание моделей конечных элементов, численное моделирование уравнений молекулярной динамики под наноматериалами. Из результатов сравнения экспериментов видно, что с увеличением количества экспериментальных материалов точность также увеличивается, но моделирование наноматериалов на основе компьютерных технологий, разработанное в этой статье, имеет более значительные преимущества, чем традиционный дизайн, а точность результатов значительно выше, чем традиционный дизайн.

Ключевые слова: Компьютерные технологии; Наноматериалы; Имитационный анализ

1. Анализ моделирования наноматериалов на основе компьютерных технологий

Под наноматериалом понимается как минимум одно измерение в трехмерном пространстве в пределах диапазона наноструктур, и стоит отметить, что наноразмерность, о которой мы обычно говорим, относится к диапазону от 1 до 100 нм. Металлические наночастицы, смоделированные с помощью компьютерных технологий, обладают особыми свойствами, такими как малый размер, высокая поверхностная энергия и т.д., а их свойства, такие как реакционная способность и каталитический скрининг, относительно очевидны.

1.1. Создание моделей конечных элементов

Основные зерна в наноматериалах конкретно проявляются в нерегулярном порядке во всем кристалле материала, размер и форма зерна заданы единообразно, а для макрополикристаллов направление движения зерна выбирается случайным образом. Для нанополикристаллических металлических материалов они имеют одинаковое направление на макроуровне, поэтому в их моделирующем анализе можно в определенной степени игнорировать единство и ориентацию гранул и кристаллических границ, и считается, что компоненты гранул и кристаллических границ состоят из каждого однонаправленного материала. Работа по анализу моделирования в этой статье в основном является этапом предварительного исследования, а также предполагает, что зерна имеют единый размер и конкретную форму и имеют определенные периодические законы. Если твердый наноматериал представляет собой макроструктуру, образованную неограниченным накоплением таких ячеек в ограниченном пространстве по определенному закону действия. Построены три модели равновесного состояния границ кристаллов наноматериалов, в то время как зернистая часть считается линейно-эластичным материалом с одинаковой ориентацией. Анализ модели и взятие значения должны быть подобны модулю упругости обычных зерных. Многовилочная кристаллическая граница на самом деле представляет собой структуру, похожую на микропустоту, и его модельная структура имеет нулевое значение. В соответствии со структурными моделями и соответствующими параметрами вышеуказанных наноматериалов трехмерная сетка конечных элементов, необходимая для программного обеспечения feplp системы, автоматически генерируется с помощью источника конечных элементов. В стандартную ячейку входят в основном зернистая ячейка, пять граничных ячеек, шесть поровых ячеек.

1.2. Цифровое моделирование уравнений молекулярной динамики в нанометаллических материалах

В молекулярной материалологии алгоритм Verlet, включенный в концепцию Verlet, должен быть самым распространенным и самым ранним методом расчета происхождения. Формула:

$$n(t+\wp) = n(t) + \wp(t) + \frac{1}{2}\wp^2(t) \quad (1)$$

$$n(t-\wp) = n(t) - \wp(t) + \frac{1}{2}\wp^2(t) \quad (2)$$

Сложив два приведенных выше уравнения, получаем формулу:

$$n\,(t+\wp) = 2n\,(t) - n\,(t-\wp) + \wp 2\,(t) \quad (3)$$

где n – количество движений, t – момент движения наномолекулы, $\wp$ – конкретный момент, t – $\wp$ - текущий момент, t + $\wp$ - следующий момент. Основная идея заключается в том, чтобы разложить положения зерен нанометаллических материалов в ряд Taylor, используя конкретные положения и скорости в момент t, а также конкретные положения момента t и момента t – $\wp$ для вычисления точных положений в момент t + $\wp$.

Наиболее важные характерные технологии алгоритма Verlet позволяют выполнять отдельные процессы решения с помощью простых физических и математических вычислительных знаний, используя более удобные и менее технические зависимости от профессионалов. Но у него есть свои недостатки. В процессе расчета, чтобы получить максимальную точность результатов расчета, интегральный шаг обычно относительно мал, а объем расчета относительно велик, что очень легко вызвать ошибок. С другой стороны, в уравнении движения материала нет опции скорости, и для получения оптимальных параметров скорости и импульса текущего момента зависимость от данных о перемещении следующего момента будет относительно большой.

Самое важное заключается в том, что для данных о перемещениях в момент, когда они только начинаются, требуется только одно требование и что для данных о перемещениях в другие моменты по-прежнему требуется отдельный перечень условий, связанных с определенными диапазонами.

2. Методологический эксперимент и анализ эффекта

Чтобы более четко и конкретно увидеть практический эффект применения этого метода моделирования и анализа нанометаллических материалов, необходимо сравнить его с традиционным методом анализа моделирования нанометаллических материалов, а также сравнить точность его результатов.

2.1. Подготовка к эксперименту

Для обеспечения точности испытаний оба метода анализа моделирования нанометаллических материалов были помещены в одну и ту же среду для проведения испытаний на точность. Параметры испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры испытаний

Параметр	**Величина**
Предел текучести $\sigma_т$, ГПа	0,040
Относительная равномерная деформация $\varepsilon_р$, %	10,8
Относительная деформация после разрыва ε, %	17,4
Предел прочности $\sigma_в$, ГПа	0,453
Характеристики растяжения	Без площадки текучести

2.2. Анализ результатов экспериментов

В ходе испытаний одновременно в одних и тех же условиях с помощью двух различных методов анализа моделирования нанометаллических материалов анализируются изменения их точности. Сравнительная схема экспериментального эффекта показана на рисунке 1. Из результатов сравнения экспериментов видно, что с увеличением количества экспериментальных материалов точность также увеличивается, но моделирование нанометаллических материалов на основе компьютерных технологий, разработанное в этой статье, имеет более значительные преимущества, чем традиционный дизайн, а точность результатов значительно выше, чем традиционный дизайн.

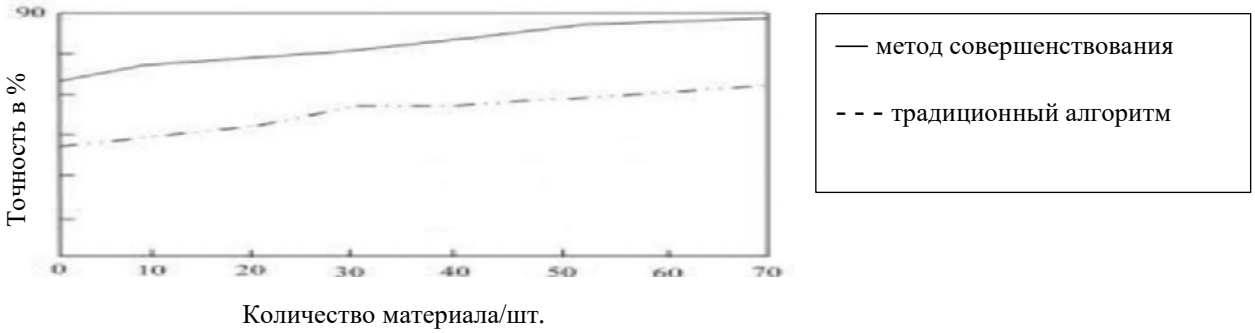


Рисунок 1. Сравнение результатов эксперимента

3. Заключение

В этой статье анализируется моделирование нанометаллических материалов на основе компьютерных технологий, опираясь на растущее развитие и зрелость компьютерных технологий, и реализуется дизайн этой статьи в соответствии с рядом экспериментальными характеристиками моделирования нанометаллических материалов. Эксперимент показал, что метод, разработанный в этой статье, обладает чрезвычайно высокой эффективностью.

МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ПОРОШКА $SrAl_2O_4$: Eu, Dy

С.Э. ЛУКИН, Т.А. БРУСЕНЦЕВА
Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН
E-mail: s.lukin@g.nsu.ru

1. Аннотация

Произведена регистрация зависимости интенсивности механолюминесцентного отклика от прикладываемой динамической нагрузки для образцов композиционного материала на основе эпоксидной смолы Crystal 85-5 и люминесцентного порошка MHG-4E. Эксперименты производились при испытании образцов композита на одноосное растяжение при фиксированной скорости деформации.

2. Введение

Явление механолюминесценции (МЛ) заключается в испускании света телом в его динамического нагружения. В связи с открытием на рубеже 20-го и 21-го века высокой интенсивности механолюминесцентного свечения в композиционном материале, содержащем порошок $SrAl_2O_4$: Eu (SAOE) [1], интерес к данному явлению и его возможным практическим применениям за последние 20 лет существенно возрос. К настоящему моменту синтезировано множество кристаллофосфоров, проявляющих упругую механолюминесценцию как в видимом, так и в инфракрасном диапазоне длин волн излучения [2]. При этом, однако, фундаментальный вопрос об установлении функциональной зависимости между силовым воздействием на МЛ элемент и интенсивностью его оптического отклика в настоящий момент остаётся разрешённым лишь частично. Существует модель описания механолюминесценции отдельного кристалла люминесцентного вещества, которая прогнозирует линейное возрастание интенсивности механолюминесценции с увеличением нагрузки при постоянной скорости нагружения [3]. Однако в действительности, зачастую исследуется композиционный материал, в котором силовое воздействие на отдельные частицы передаётся через матрицу. Из-за этого могут возникать искажения в поведении МЛ отклика композита от предсказаний модели, учитывающей поведение лишь каждой частицы в отдельности как нагруженного кристалла.

Целью данной работы является исследование зависимости интенсивности МЛ отклика образцов композита на основе эпоксидной смолы и люминесцентного порошка MHG-4E с различной концентрацией наполнителя на участке возрастающей нагрузки с одинаковой скорости деформации.

3. Материалы и методы

В данной работе рассмотрен композиционный материал, изготовленный на основе эпоксидной смолы Crystal 85-5 с добавлением люминесцентного микропорошка MHG-4E (размер частиц – 18–30 мкм) в качестве наполнителя.

Исследование элементного состава частиц порошка с помощью энергодисперсионного анализа на электронном растровом микроскопе Zeiss EVO MA 15 показало, что используемый наполнитель представляет собой алюминат стронция, легированный европием и диспрозием ($SrAl_2O_4$: Eu, Dy) (SAOED).

Перед приготовлением образцов порошок высушивался при температуре 250 °C в течение 3 часов для удаления влаги с поверхности частиц. Образцы композита изготавливались путём ультразвукового диспергирования наполнителя в отвердителе с последующим добавлением полученной смеси в эпоксидную смолу. Полученная конечная смесь отвердителя, наполнителя и смолы отливалась в силиконовую форму и помещалась в сушильный шкаф. Форма образцов соответствовала ГОСТ 11262-80 (тип 2). Массовые концентрации наполнителя в изготавливаемых образцах составляли 4 %, 6 % и 10 %

Испытание образцов на одноосное растяжение и регистрация кривых нагружения производилось с помощью испытательной установки Zwick Roell Allround Z005. В проводимых

экспериментах скорость деформации составляла 50 мм/мин. Верхний предел нагрузки составлял 20 МПа. Регистрация интенсивности механолюминесцентного отклика производилась с помощью фотодиода BPW21R, подключённого к усилительной схеме на основе операционных усилителей AD795 и OPA137. Выход усилителя подключался к осциллографу Hantek DSO6022BL. Синхронизация измерений по времени производилась при постобработке путём сдвига сигнала МЛ до совпадения его максимума с максимумом нагрузки. Гипотеза о совпадении максимумов нагрузки и интенсивности МЛ означает отсутствие запаздывания МЛ сигнала, что оправдано при высоких скоростях деформаций.

Перед испытаниями серия образцов помещалась в световой шкаф 6073 Byko-spectra pro, где облучались лампой D65, имитирующей солнечный спектр излучения у поверхности земли, в течение 30 минут. Далее образцы помещались в тёмную теплоизолированную камеру на 4 часа для затухания фотолюминесцентного свечения, после чего производилась серия из 3 последовательных испытаний для каждого образца. Интервал между испытаниями составлял 5 минут.

4. Результаты экспериментов

На рисунке 1 представлены полученные в ходе эксперимента графики зависимости интенсивности механолюминесцентного свечения от нагрузки для одного из образцов с массовой концентрацией наполнителя равной 4 %. Как следует из представленных графиков характер свечения в течение первого испытания существенно отличается от характера свечения в последующих испытаниях.

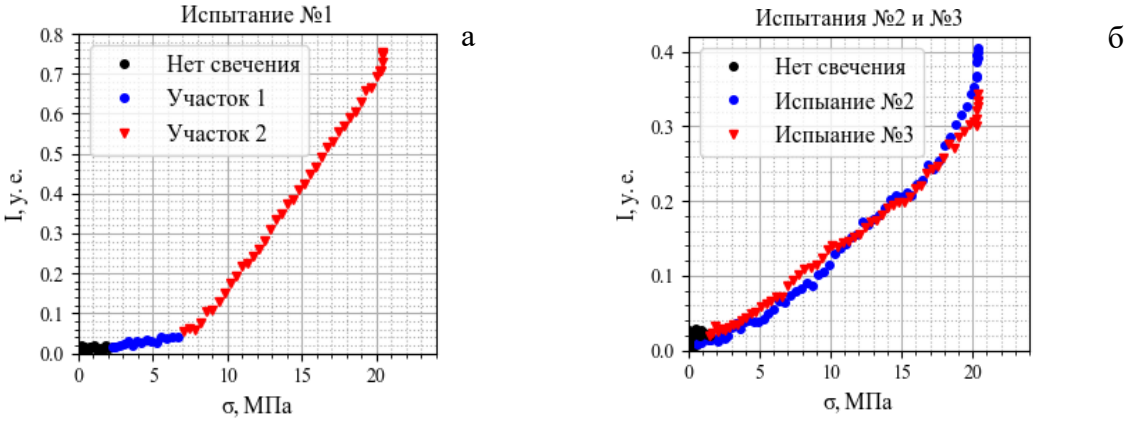


Рисунок1. Зависимость интенсивности МЛ свечения от прикладываемой нагрузки для образца с массовой концентрацией наполнителя 4 % в случае первого испытания (а) и последующих (б)

Как показано на рисунке 1, а, в зависимости интенсивности МЛ от нагрузки в течение первого испытания можно выделить несколько квазилинейных участков. В начале нагружения свечения не наблюдается до какого-то критического значения напряжения, которое для данного образца составило 2,3 МПа. Далее идёт квазилинейный участок 1, переходящий затем в квазилинейный участок 2. Величина наклона участка 2 почти в 10 раз превышает величину наклона участка 1.

Зависимости интенсивности МЛ от нагрузки, полученные в течение второго и третьего испытаний испытания качественно отличаются от зависимости, полученной в первом испытании (рисунок 1, б). Величина порогового напряжения снижается до значений порядка 1 МПа. Зависимость уже не удаётся разбить на последовательность квазилинейных участков, её следует характеризовать некой гладкой кривой. Данное изменение в характере свечения вероятно может быть связано с образованием внутренних дефектов в образце в течение первого испытания, однако для обоснования данного предположения требуются дополнительные экспериментальные факты.

Характер зависимостей, полученных для образцов с концентрациями наполнителя 6 % и 10 % аналогичен продемонстрированным результатам для образца с концентрацией 4 %.

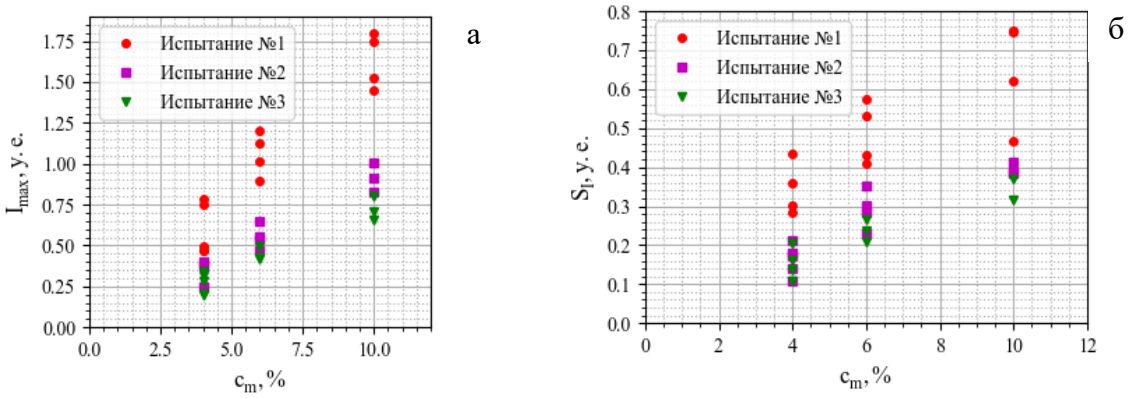


Рисунок 2. Зависимость величины пика интенсивности МЛ свечения (а) и высвеченной энергии (б) от массовой концентрации наполнителя в случае первого испытания

На рисунке 2, а представлена зависимость величины максимальной зарегистрированной интенсивности от массовой концентрации наполнителя. Видно, что значения пика интенсивность возрастает с увеличением массовой концентрации. При этом с увеличением номера испытания эта зависимость становится более пологой.

На рисунке 2, б представлена зависимость величины высвеченной энергии (определяется как интеграл от интенсивности по времени на участке возрастания) от массовой концентрации наполнителя. Видно, что значения пика интенсивность возрастает с увеличением массовой концентрации. Как и в случае с пиком интенсивности, с увеличением номера испытания эта зависимость становится более пологой, однако скорость уменьшения эффективного наклона оказывается меньше.

5. Заключение

В результате проведённых экспериментов был установлен факт качественного изменения зависимости интенсивности МЛ свечения от прикладываемой нагрузки при постоянной скорости деформации в случае последовательных испытаний одного образца. Для корректного разрешения вопроса о причинах данного качественного изменения следует провести ряд дополнительных исследований.

Также был установлен факт возрастания пиковой интенсивности и высвечиваемой энергии с увеличением массовой концентрации наполнителя. С увеличением номера испытаний данные зависимостей качественно не изменяются, однако становятся более пологими.

Список литературы

1. Xu C. N. et al. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence // Applied Physics Letters. – 1999. – Т. 74. – №. 17. – С. 2414-2416.

2. Zhuang Y., Xie R. J. Mechanoluminescence rebrightening the prospects of stress sensing: a review // Advanced Materials. – 2021. – Т. 33. – №. 50. – С. 2005925.

3. Chandra V. K., Chandra B. P. Dynamics of the mechanoluminescence induced by elastic deformation of persistent luminescent crystals // Journal of luminescence. – 2012. – Т. 132. – №. 3. – С. 858-869.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПОЗИТОВ Al_2O_3–$BaTIO_3$

И.А. МАРТЕМЬЯНОВА[1], *И.А. ФОТИН*[2], *А.С. БУЯКОВ*[1,2], *С.П. БУЯКОВА*[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Email: iag25@tpu.ru

Проблема замещения костных дефектов является актуальной задачей современной медицины. Поиск новых материалов, обладающих биологической, биомеханической и структурной совместимостью, является ключевым направлением в развитии остеопротезирования [1]. Материал для замещения кости должен быть биоинертным, не вызывать воспалительных реакций и отторжения, иметь механические свойства, близкие к костной ткани, и обладать пористой структурой.

Керамика из оксида алюминия (Al_2O_3) обладает рядом преимуществ: биологическая инертность, высокая прочность, нетоксичность. Однако ее хрупкость ограничивает ее применение в качестве материала для остеопротезирования [2]. Титанат бария ($BaTiO_3$) — это пьезоэлектрический материал. Переключение доменов под воздействием внешних механических напряжений способно привести к возникновению внутренних микронапряжений, в свою очередь, способных оказать влияние на распространяющуюся в хрупкой матрице трещину [3].

Целью исследования является исследование влияния $BaTiO_3$ на механические параметры керамического композита на основе Al_2O_3. Для проведения исследования было взято несколько составов смеси Al_2O_3 и $BaTiO_3$ с различным соотношением компонентов. Образцы были получены методом холодного одноосного прессования смесей керамических порошков, спеченных при температуре 1400 °C в воздушной печи.

Для керамики, которая имеет хрупкую природу, определение вязкости разрушения имеет ключевое значение для оценки ее прочности и долговечности. Существуют различные стандартные методы испытаний для определения вязкости разрушения керамики при комнатной температуре, которые используют различные принципы и методики. В данной работе исследована прочность при трехточечном изгибе, так же определена трещиностойкость методом трехточечного изгиба балки с v-образным надрезом, определена прочность при радиальном сжатии.

Рисунок 1 представляет собой микрофотографию разрушенного образца керамики, имеющего форму балки с v-образным надрезом. Это изображение дает информацию о микроструктуре материала и особенностях его разрушения. Проведя анализ микрофотографии в программе, было оценен средний размер зерна в керамике, который составляет 159,61 мкм. Так же на микрофотографии четко видны белые включения, расположенные в матрице керамического материала. Эти включения представляют собой частицы $BaTiO_3$.

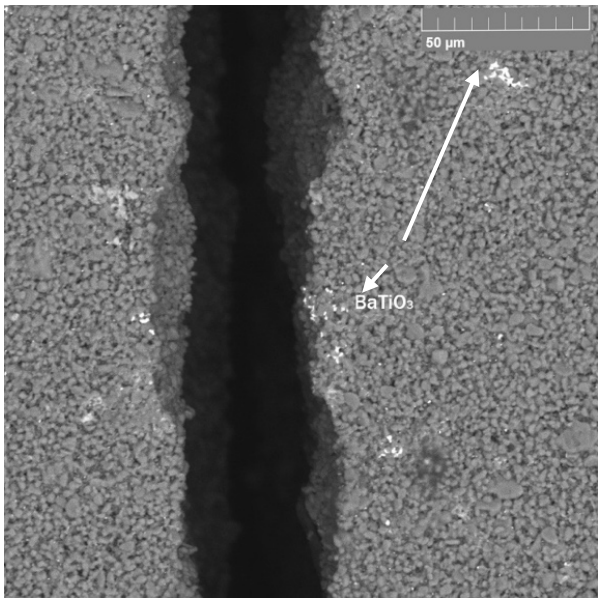


Рисунок 1. Микрофотография исследуемого композита после испытания на трехточечный изгиб

На рисунке 2 показана зависимость предела прочности при радиальном сжатии керамических образцов в форме цилиндров от концентрации титаната бария. Видно, что при росте концентрации $BaTiO_3$ до 3 % происходит рост прочности относительно корунда, потом рост снижается. Таким образом, установлено лучшее соотношение компонентов: композит с содержанием 97 % Al_2O_3 и 3 % $BaTiO_3$, он продемонстрировал наибольшую прочность на растяжение. По сравнению с исходным материалом, этот состав демонстрирует увеличенную прочность при растяжении в 3,6 раза.

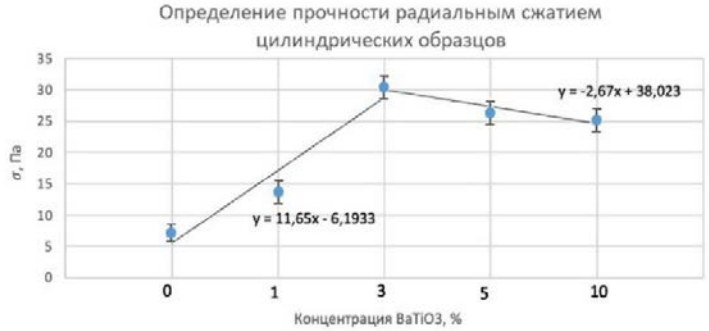


Рисунок 2. Зависимость прочности при радиальном сжатии исследуемых керамик от содержания $BaTiO_3$

На рисунке 3 представлена зависимость предела прочности керамического материала от концентрации титаната бария. График демонстрирует, что добавление титаната бария в композит, значительно увеличивает его прочность при трехточечном изгибе. Исследование показало, что существует оптимальная концентрация титаната бария, при которой предел прочности достигает максимального значения. В данном случае, оптимальным составом также оказался 97 % Al_2O_3 и 3 % $BaTiO_3$. Результаты исследования показали, что композит с таким составом в 4,8 раза прочнее, чем чистый оксид алюминия, спеченный в тех же условиях. Это говорит о том, что добавление титаната бария существенно повышает прочность керамики и делает ее более устойчивой к разрушению при механических нагрузках.

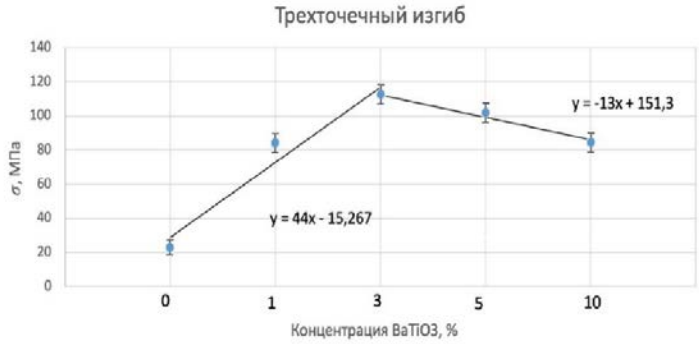


Рисунок 3. Зависимость прочности при трехточечном изгибе исследуемых керамик от содержания $BaTiO_3$

Рисунок 4 демонстрирует, что добавление титаната бария ($BaTiO_3$) к оксиду алюминия (Al_2O_3) повышает трещиностойкость керамических образцов. Исследование показало, что оптимальное содержание $BaTiO_3$ составляет 3 %, при котором трещиностойкость керамики увеличивается в 4,9 раза по сравнению с чистым оксидом алюминия, спеченным в тех же условиях. Дальнейшее увеличение концентрации $BaTiO_3$ приводит к снижению трещиностойкости.

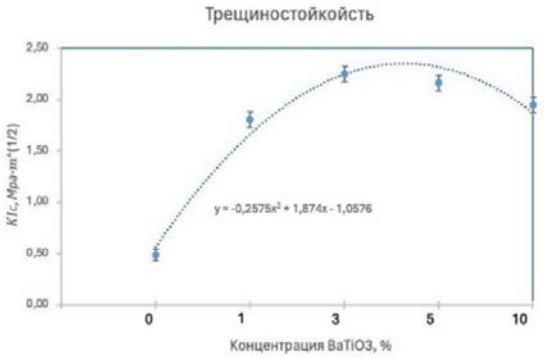


Рисунок 4. Зависимость трещиностойкости исследуемых керамик от содержания $BaTiO_3$

В результате проведенного исследования было установлено, что наилучшие механические характеристики демонстрирует композитный материал с составом 97 % Al_2O_3 и 3 % $BaTiO_3$. Именно эта пропорция компонентов позволила достичь максимальных значений по трем ключевым параметрам.

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

Список литературы

1. Кирпичев И.В., Маслов Л.Б., Коровин Д.И. Актуальные междисциплинарные проблемы применения современных пористых имплантатов для замещения костных дефектов // Современные проблемы науки и образования. – 2016. – Т. 1. – № 2.

2. Красницкий С.А., Шейнерман А.Г., Гуткин М.Ю. Высокотемпературное разрушение керамических материалов на основе Al2O3 // Актуальные проблемы прочности. Сборник тезисов LXVII Международной конференции. – Екатеринбург. – 2024. – С. 42–44.

3. Кириллов В.И., Марков А.О. Процесс и критерий разрушения пьезокерамических преобразователей // Гидроакустика. – 2015. – № 23. – С. 9–19.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТРАНОЙ ЯЧЕЙКИ КОМПОЗИТА ZRB_2-TAB_2 С ТЕМПЕРАТУРНЫМИ ОСТАТОЧНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ

И.П. МАРТЫШИНА, А.Ю. СМОЛИН
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: mira@ispms.ru

Высокотемпературные керамики уже применяются в современной авиакосмической промышленности и являются перспективными для использования в различных отраслях промышленности в связи с ужесточением требований эксплуатации новых конструкций. Для того чтобы обеспечить необходимые прочностные и теплофизические свойства, как правило, используются не чистые материалы, а композиты с определённой структурой. В частности, перспективными для высокотемпературных приложений показали себя двойные композиты на основе матрицы ZrB_2-SiC с гранулами TaB_2-SiC [1]. В данном случае карбид кремния служит в основном для понижения температуры спекания, а коэффициенты температурного расширения (КТР) боридов циркония и тантала отличаются на 20 % [2]. Поскольку обычной технологией получения изделий из таких материалов является спекание, то вследствие высокой температуры плавления перепад температур от условий изготовления до комнатных может превышать тысячу градусов. Эти факторы говорят о важности учёта остаточных температурных напряжений в изделиях из керамических композитов.

Целью данной работы являлось численное исследование механических свойств керамических композитов ZrB_2-TaB_2 с учётом температурных остаточных напряжений, возникающих при их спекании.

Численная модель элементарной ячейки гранулированного композита была построена на основе метода подвижных клеточных автоматов [3]. Метод предполагает, что материал состоит из определённого числа элементарных объектов конечного размера (автоматов), которые взаимодействуют друг с другом и могут вращаться и перемещаться в пространстве, тем самым моделируя реальные процессы деформации. Вращение и перемещение ансамбля частиц описывается уравнениями Ньютона-Эйлера [4, 5]:

$$\begin{cases} m_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_i} F_{ij}^{pair} + F_i^{\Omega} \\ J_i \frac{d\omega_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_i} M_{ij} \end{cases} \quad (1)$$

где R_i, ω_i, m_i и $\hat{J}_i$ радиус-вектор, скорость вращения, масса и момент инерции автомата i, F_{ij}^{pair} – парная сила механического взаимодействия автоматов i и j, F_i^{Ω} – объёмнозависящая сила, действующая на автомат i и обусловленная взаимодействием его соседей с другими автоматами. В последнем уравнении $M_{ij} = q_{ij}\left(n_{ij} \times F_{ij}^{pair}\right) + K_{ij}$, здесь q_{ij} расстояние от центра i-го автомата до точки его взаимодействия (контакта) с j-м автоматом, $n_{ij} = (R_j - R_i)/r_{ij}$ – единичный вектор ориентации пары i–j, r_{ij} – расстояние между центрами автоматов.

Пару подвижных клеточных автоматов можно рассматривать как виртуальный бистабильный автомат, имеющий два состояния: связанное и несвязанное. Переключение состояния пары имитирует элементарные акты разрушения или микросварки (залечивания трещин и пор), соответственно. Критерии для такого переключения зависят от соответствующих физических механизмов поведения материала. Переход пары автоматов в несвязанное состояние изменяет силу, действующую между автоматами, в частности, они не сопротивляются удалению друг от друга. В данной работе при моделировании разрушения используется критерий Друкера-Прагера, основанный на достижении в паре порогового значения комплексного параметра, рассчитанного по осреднённым компонентам тензора напряжений в точке контакта пары автоматов [4, 5] и характеризующегося прочностями на

сжатие и растяжение. Компоненты тензора напряжений в объёме автомата вычисляются путём усреднения сил, действующих между соседними автоматами [4].

Модель элементарной ячейки представляла собой куб из ZrB_2 с ребром 15,8 мкм со сферическим включением из TaB_2 радиусом 4,8 мкм. Начальная температура образца составляла 1600 К, напряжения и деформации отсутствовали. Далее этот образец равномерно остужался до температуры 300 К в течение 0,13 мкс. При этом на автоматы верхнего и нижнего слоёв действовала вязкая сила для искусственного демпфирования возникающих колебаний вследствие быстрого изменения термических напряжений. Значения КТР компонентов полагались постоянными и не зависели от температуры. Далее полученный композит с температурными остаточными напряжениями подвергался механическим испытаниям (одноосное сжатие, сдвиг, индентирование) с целью определения его упругих и прочностных свойств.

Результаты моделирования показывают, что в рамках линейной термоупругой модели компонентов и их идеального контакта после охлаждения моделируемого образца вокруг включения образуется зона концентрации сдвиговых напряжений толщиной порядка 0,5 мкм, где величина напряжений по Мизесу достигает значения 750 МПа (рисунок 1, а). Отметим, что эти значения превышают прочность ZrB_2 (с различными добавками) при изгибе и по порядку величины в три раза превышают экспериментально наблюдаемые термические остаточные напряжения в композитах на основе диборида циркония с включениями карбида кремния [2]. При этом необходимо понимать, что конкретные значения максимальных остаточных напряжений в объёмных композитах определяются формой и размером включений, что значительно усложняет задачу в отличие от слоистых композитов [6].

Вследствие того, что величина КТР включения превышает его значение для матрицы, то после охлаждения композита он в целом находится в состоянии растяжения. Поэтому при последующем одноосном сжатии образца напряжения в матрице вдоль направления нагружения и во включении достаточно долго оказываются ниже их значений в отсутствие остаточных напряжений (рисунок 1, б). При этом эффективная диаграмма сжатия охлаждённого образца лишь на начальном этапе нагружения незначительно отличается от диаграммы сжатия такого же образца без остаточных напряжений. Следовательно, упругие характеристики модельного композита с термическими остаточными напряжениями практически не отличаются от такого же композита с нулевыми начальными напряжениями. Такой результат объясняется линейно-упругой моделью и постоянным значением КТР во всём диапазоне исследований, и его можно рассматривать как подтверждение корректности численной модели.

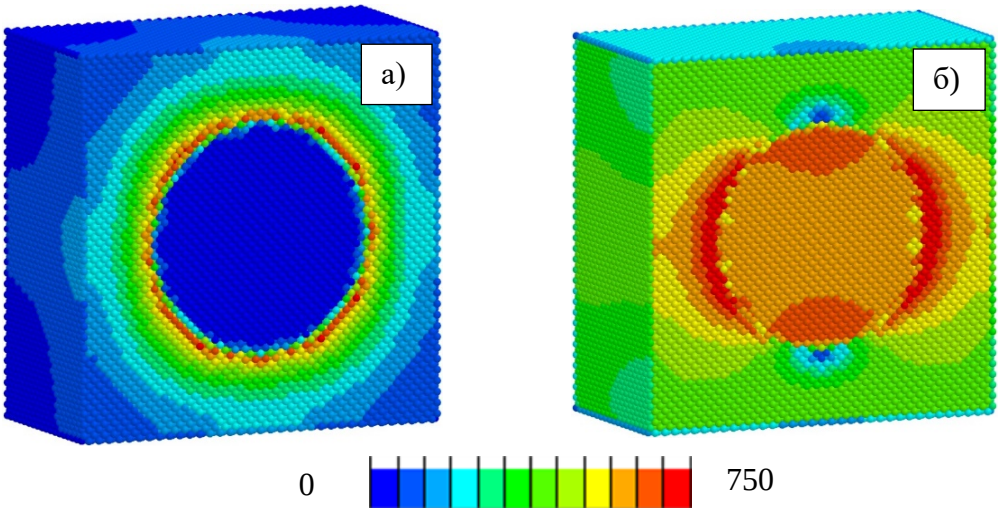


Рисунок 1. Распределение интенсивности напряжений (МПа) в модельном композите: а) после охлаждения с 1600 до 300 К; б) и последующего одноосного сжатия

Полученные результаты показали, что учёт температурных остаточных напряжений в высокотемпературных керамических композитах ZrB_2-TaB_2 является важным для понимания

механизмов их деформирования и разрушения. Моделирование на основе метода подвижных клеточных автоматов позволяет всесторонне исследовать эту проблему. Однако следует учитывать, что данные по КТР для диборида тантала в научной литературе имеют большой разброс [6], а результаты моделирования существенно зависят от его значения.

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

Список литературы

1. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of ZrB2–SiC–TaB2 based UHTC // Ceramics International. – 2023. – Т. 49, №. 9. – С. 13648–13656.
2. Golla B. R. et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics // Progress in Materials Science. – 2020. – Т. 111. – С. 100651.
3. Shilko E. V. et al. Overcoming the limitations of distinct element method for multiscale modeling of materials with multimodal internal structure // Computational materials science. – 2015. – Т. 102. – С. 267–285.
4. Smolin A. Y. et al. Understanding the mechanisms of friction stir welding based on computer simulation using particles // Defence Technology. – 2018. – Т. 14, №. 6. – С. 643–656.
5. Grigoriev A. S. et al. Analysis of the quasi-static and dynamic fracture of the silica refractory using the mesoscale discrete element modelling // Materials. – 2021. – Т. 14, №. 23. – С. 7376.
6. Зимина В. А., Смолин И. Ю. Анализ остаточных напряжений в многослойной высокотемпературной керамике // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2022. – Т. 65, № 3. – С. 146–153.
7. Keihn F. G., Keplin E. J. High-temperature thermal expansion of certain group IV and group V diborides // Journal of the American Ceramic Society. – 1967. – Т. 50, №. 2. – С. 81–84.

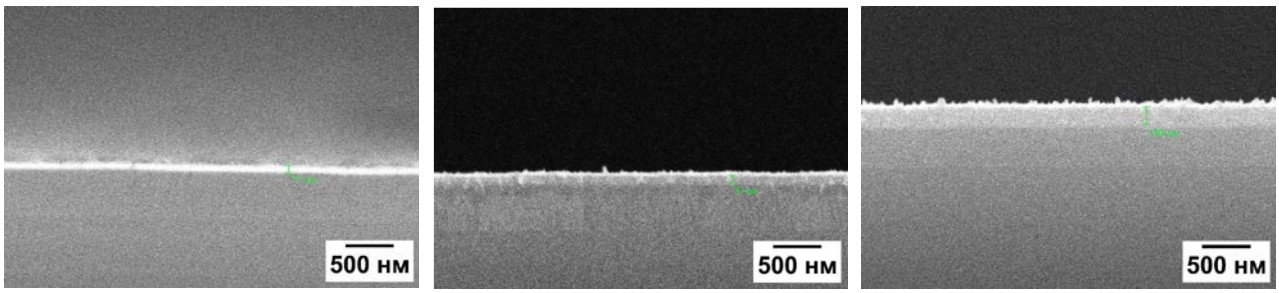
ФОРМИРОВАНИЯ ГКР-АКТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЁНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Г.А. МЕДЕНКОВ[1], *С.В. ДУБКОВ*[1], *Д.В. НОВИКОВ*[1]
[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
E-mail: george0106200@gmail.com

Локализованный плазмонный резонанс в последнее время привлекает большое внимание в силу того, что данное явление находит свое применение в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Благодаря ГКР-эффекту можно детектировать небольшие концентрации вещества, поэтому он применяется в многих областях таких как медицина [1], [2], экология [3], пищевая промышленность [4]. Локализованный плазмонный резонанс наблюдается у различных наночастиц металлов, например у Au и Ag. Однако существующие подложки на основе наночастиц Ag недолговечны. Спустя время характерные пики вещества ослабевают, так как Ag сульфидизируется. Одним из решений данной проблемы является создание ГКР подложек на основе сплавной пленки взаимно нерастворимых компонентов, например Mo-Ag.

В ходе эксперимента пленки Mo-Ag наносились на кремниевые подложки методом ионно-плазменного нанесения. Мишень состояла из Mo мишени (Ø 100 мм) и 6 Ag дисков (10 мм × 10 мм). Подложки предварительно очищали в кипящем растворе КАРО (1:1 H_2SO_4:H_2O) в течение 30 минут. Затем их помещали в смесь ПАР, предварительно нагретую до 80 °C, на 30 минут. После окончания процесса подложки промывали в деионизованной воде и сушили в парах изопропилового спирта. Остаточное давление поддерживалось на уровне 5×10^{-4} Па, расход газов Ar и N_2 составил 0,18 л/ч и 0,036 л/ч соответственно. В ходе процесса ионы рабочего газа бомбардировали мишень, в результате чего Mo и Ag распылялись одновременно. В данном эксперименте были получены пленки с различным временем осаждения: 5 минут, 10 минут и 20 минут. Полученные образцы отжигали в муфельной печи при температуре 400 °C в течение 10 минут.

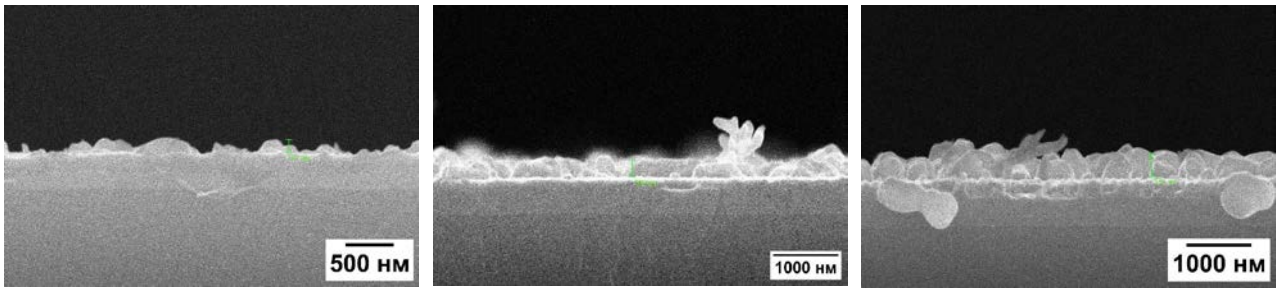
Морфология тонких пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе Helios Nanolab 650i. Как видно из рисунка 1 (а, б, в) на поверхности образцов почти отсутствуют частицы Ag. Толщина пленки, при увеличении времени напыления на 5 минут, выросла всего на 6 нм, тогда как при времени напыления 20 минут, толщина пленки выросла почти в 2 раза.



а б в

Рисунок 1. РЭМ изображения торца пленки с различным временем напыления: до отжига (а) 5 минут, (б) 10 минут, (в) 20 минут

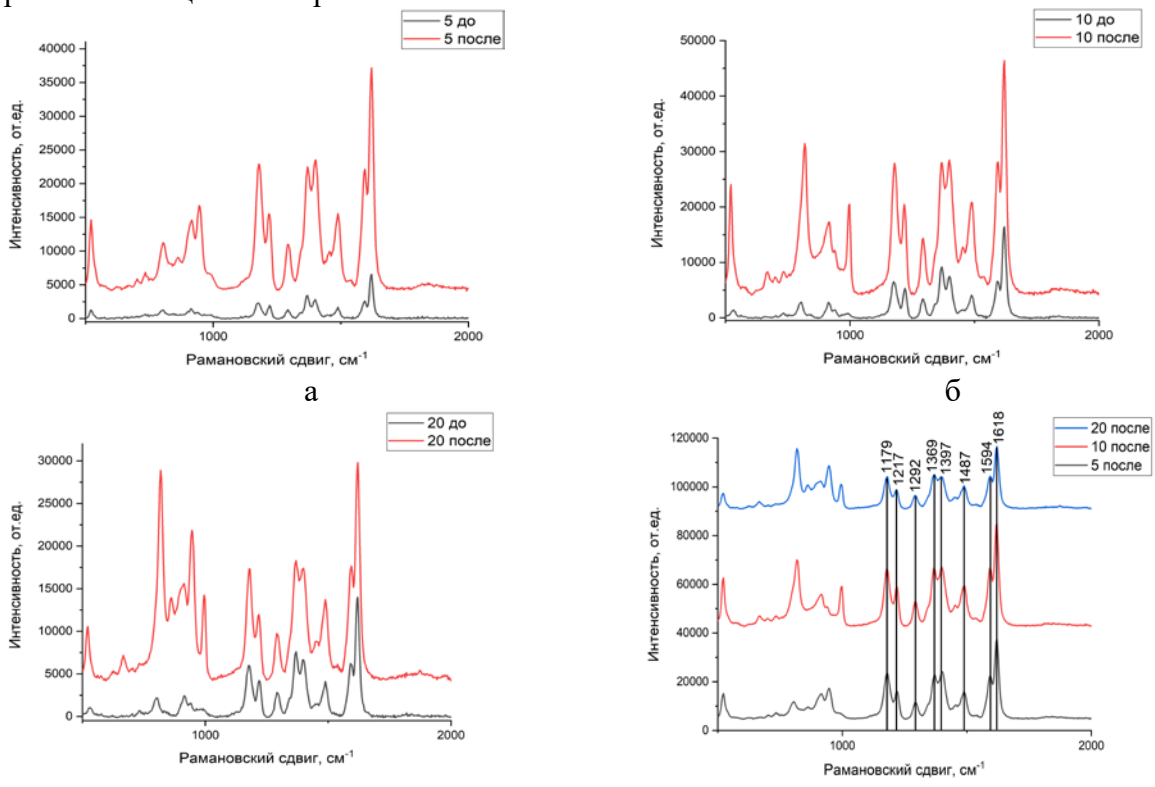
После проведения термической обработки рисунок 2 (а, б, в) на поверхности образца заметны частицы Ag, которые имеют несферическую форму. На рисунке 2 (а) массив частиц имеет низкую плотность, средний размер частиц составил порядка 200 нм. При увеличении времени напыления на 5 минут получилось, что массив частиц неравномерно распределён по поверхности, средний размер частиц составил порядка 500 нм. На рисунке 5 (в) видно, что массив частиц имеет высокую плотность, средний размер частиц составил 700 нм.



г д е

Рисунок 2. РЭМ изображения торца пленки с различным временем напыления: после отжига (г) 5 минут, (д) 10 минут, (е) 20 минут

Исследование образцов проводилось на высокоточном Рамановском микроскопе «Confotec MR200» («SOL Instruments», Белоруссия) при длине волны лазера 532 нм, мощности лазера 44 мкВт, диаметре лазерного пучка 1,5 мкм, времени сканирования 1 сек, объективе с приближением 40х. Матрица фотодетектора охлаждалась до -20 °С для устранения влияния тепловых шумов. Анализируемым веществом выступал раствор красителя малахитовый зелёный (MG), который наносился на образцы каплей объёмом 2 мкл с концентрацией 10 мкМ. После нанесения капли образец сушился в вытяжном шкафу, после чего проводилась регистрация спектров комбинационного рассеяния.



а б в г

Рисунок 3. Спектры MG на исходной (черный) и отожжённой (красный) пленке Mo-Ag, сформированной в течение (а) 5 минут, (б) 10 минут, (в) 20 минут, (г) сравнение спектров MG на отожжённой пленке Mo-Ag

Результаты измерения ГКР-активности образцов (рисунок 2 (а), (б), (в)) показали, что после проведения термической обработки интенсивность спектров возрастает. На рисунке 2 (г) представлено сравнение ГКР-активности полученных пиков после отжига. Сравнение проводилось относительно пика 1618, интенсивность для пленки с временем нанесения 5 минут составила 33000 относительных единиц, 42300 относительных единиц для 10 минут и 25600 относительных единиц для 20 минут. Можно сделать вывод, что наибольшее усиление интенсивности

показала пленка, сформированная в течение 10 минут. Также видно, что данная пленка имеет наиболее ярко выраженные пики. Свыше 10 минут напыления рост интенсивности падает, поэтому оптимальное временя формирование пленки 10 минут.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00610, https://rscf.ru/project/24-19-00610/

Список литературы

1. Yang, Y. Detection of stx2 from Shiga toxin-producing Escherichia coli (STEC) by a surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) sensor using recycled silicon chips / L.A. Wasiewska, C.M. Burgess, G. Duffy, P. Lovera, A.O.'Riordan // Sensors and Actuators: B. Chemical. – 2022. – Vol. 373. – P. 132618.
2. Liu Z. Simultaneously ultrasensitive and quantitative detection of influenza A virus, SARS-CoV-2, and respiratory syncytial virus via multichannel magnetic SERS-based lateral flow immunoassay / C. Wang, S. Zheng, X. Yang, H. Han, Y. Dai, R. Xiao // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2023. – Vol. 47. – P. 102624.
3. Kamal S., Yang T. C. K. Silver enriched silver phosphate microcubes as an efficient recyclable SERS substrate for the detection of heavy metal ions // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 605. – P. 173-181.
4. Zhang Y. Novel Ag-coated nanofibers prepared by electrospraying as a SERS platform for ultrasensitive and selective detection of nitrite in food / Z. Yang, Y. Zou, S. Farooq, Y. Li, H. Zhang // Food Chemistry. – 2023. – Vol. 412. – P. 135563.

О ДЕФОРМАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ КОМПАКТИРОВАННОГО ПОРОШКА ИЗ СКОРЛУПЫ КУРИНЫХ ЯИЦ, КАК РЕСТОРАТИВНОГО МАТРЕРИАЛА ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

П.Е. ПАНФИЛОВ [1], М.Е. МЕЖЕНОВ [1,2], Д.В. ЗАЙЦЕВ [1,2]
[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
[2]Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург
E-mail: makxsm3121@gmail.com

Реставративные материалы для стоматологии, предназначенные для замещения утраченных твердых тканей зубов, наряду с высокой биосовместимостью, должны демонстрировать поведение, близкое к деформационному поведению эмали и дентина зубов человека [1]. Проблема состоит в том, что эмаль — это минерал биологического генезиса на основе апатита кальция, а значит она является практически недеформируемым материалом, тогда как дентин представляет собой биоорганическую матрицу, упрочненную сеткой белковых волокон и мелкодисперсными кристаллитами гидроксиапатита кальция, из-за чего он ведет себя, как вязкоупругий материал. Скорлупа куриных яиц – биоминерал на основе карбоната кальция демонстрирует высокую биосовместимость с тканями живых организмов, что делает ее кандидатом в реставративные материалы для стоматологии [2]. Технология порошковой металлургии – компактирование порошков из скорлупы куриных яиц позволяет получать материалы с широким диапазоном механических свойств, которые могут удовлетворить требования к стоматологическим реставративным материалам. В настоящей работе изучаются механические свойства и деформационное поведение образцов, приготовленных из порошка куриной скорлупы с разными связующими. На основании полученных результатов сделано заключение о возможности использования компактированной куриной скорлупы в качестве реставративного материала для стоматологии.

Биологические материалы для исследований – куриные яйца категории С1 белого и коричневого цветов приобретали в одном из супермаркетов г. Екатеринбурга. Скорлупу после удаления биомассы измельчали в электрической мельнице до размера частиц в несколько сотен микрон. Опыты показали, что это был оптимальный размер, гарантирующий получение гомогенных образцов, чьи рабочие поверхности содержали минимальное количество дефектов. Компактирование проводили при помощи стальной пресс-формы диаметром 12 мм на гидравлическом прессе под давлением не выше 200 Барр при комнатной температуре. Масса навески порошка составляла 1,4 г, что позволяло получать прессованные образцы дискообразной формы диаметром 12 мм и высотой 6 мм (отношение диаметра к высоте 2:1). Компактирование проводили на порошках как из скорлупы белого, так и коричневого цвета либо без связующего, либо используя в качестве связующего следующие клеи: клей БФ-6, клей ПВА и силикатный клей для бумаги. На компактирование одного образца затрачивали: 0,035 г или 0,300 г клея БФ-60; 0,125 г клея ПВА; 0, 065 г силикатного клея. После прессования образцы выдерживали не менее 48 часов при комнатной температуре для полного отверждения клея. Перед испытаниями поверхности образцов документировали на оптическом микроскопе. На рисунке 1 показаны компактированные образцы в недеформированном состоянии.

Механические испытания по схемам одноосного сжатия и диаметрального сжатия – непрямого растяжения (бразильского теста) проводили при комнатной температуре в воздухе на разрывной машине Shimadzu™ Autograph AG-X 50кН (скорость перемещения траверсы 1 мм/мин). Для обработки экспериментальных данных использовали пакет программ Trapezium™, поставляемый с разрывной машиной. На испытание одного модельного материала затрачивали не менее 10 образцов. После испытаний рабочие поверхности образцов и возникшие в образцах трещины документировали при помощи оптических микроскопов.

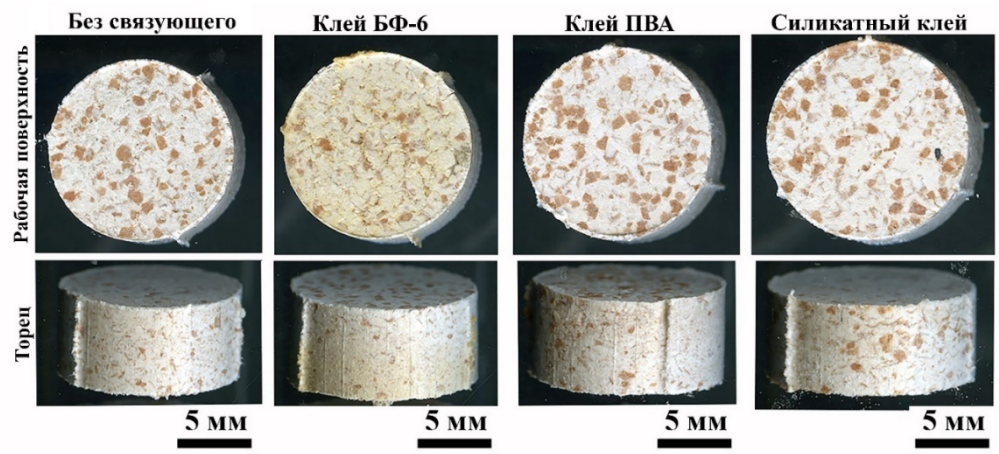
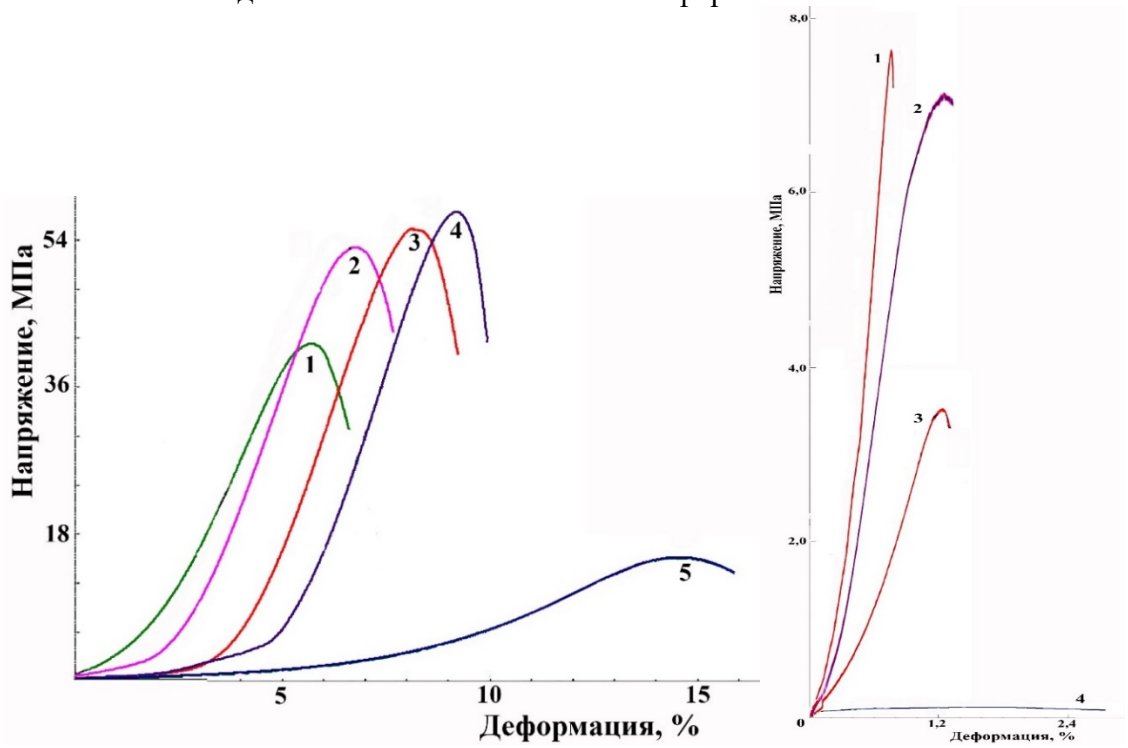


Рисунок 1. Образцы из компактированного порошка из куриной скорлупы для механических испытаний в форме таблетки



А Б

Рисунок 2. Деформационная кривая образцов из компактированного порошка куриной скорлупы: а) при одноосном сжатии; б) при диаметральном сжатии

На рисунке 2 а представлены типичные деформационные кривые компактированного порошка с разными связующими при одноосном сжатии. Во всех случаях ход деформационных кривых образцов с малым количеством связующего до перегиба можно аппроксимировать прямой линией, что соответствует поведению ковалентных неметаллических материалов, включая горные породы, под действием сжимающей нагрузки. Такое поведение можно было определить, как хрупкое, если бы не величина деформации до начала разрушения образца, которая всегда превосходила 5 % [3]. Кроме того, хрупким материалам не свойственно и то, что после достижения предела прочности образцы не распадаются на части, но способны выдерживать значительную деформацию вплоть до полного распада на части /диспергирования под нагрузкой. Каких-либо значимых различий в поведении при одноосном сжатии образцов, компактированных из белой и коричневой скорлупы куриных яиц, обнаружено не было. Увеличение концентрации полимерного клея БФ-6 в компактированных образцах с 0,035 г до

0,300 г приводило к смене характера деформационного поведения материала, которое становилось близким к поведению вязких наполненных полимеров. При этом деформация до разрушения возрастала в два раза, а предел прочности снижался в три-четыре раза.

На рисунке 2, б показаны типичные деформационные кривые модельных материалов при диаметральном сжатии. Ход кривых модельных материалов, с малым количеством связующего, можно аппроксимировать прямой линией. Это, с учетом величины предельной деформации, которая составляет величину порядка 1 %, позволяет считать их поведение при диаметральном сжатии хрупким.

Несмотря на хрупкий тип поведения, определенный по ходу деформационных кривых, рост трещин в модельных материалах был надежно подавлен, поскольку образцы не распадались на части при манипуляциях во время удаления их из разрывной машины и при установке их на микроскоп для документирования.

Анализ деформационного поведения при одноосном и диаметральном сжатии образцов, компактированных из порошка скорлупы куриных яиц с содержанием связующего не более 0,125 г на образец, показал, что оно подобно поведению горных пород и минералов различного генезиса, включая эмаль зубов человека. В случае преобладания в схеме нагружения растягивающих напряжений, как при диаметральном сжатии (бразильском тесте), деформация образцов модельных материалов оказывалась на уровне 1 %, что позволяет аттестовать их поведение, как хрупкое. При одноосном сжатии, когда деформация образцов до начала диспергирования была в разы больше, поведение модельных материалов отличалось от деформационного поведения таких хрупких материалов, как кремний или силикатное стекло, но оказывается близким к горным породам. При на порядок большей концентрации вязкого связующего, деформационное поведение компактированных образцов из порошка скорлупы куриных яиц становится подобным поведению вязкоупругих наполненных полимеров и дентина зубов человека. Учитывая, что клей БФ-6 используется в медицине для восстановления поврежденных кожных покровов, можно полагать, что данное связующее не снизит биосовместимость компактированного порошка с живым организмом.

Проведенные исследования показали, что в зависимости от концентрации и физико-механических свойств связующего, прочностные свойства компактированного порошка из скорлупы куриных яиц можно изменять в широких пределах, включая смену типа деформационного поведения от присущего горным породам и минералам разного генезиса, включая эмаль зубов человека, до поведения, близкого к наполненным полимерам и дентину зубов человека. Это дает основания рассматривать компактированный порошок из скорлупы куриных яиц в качестве перспективного реставративного материала для стоматологии.

Список литературы

1. Зайцев Д.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е. Природа прочности дентина и эмали зубов человека, Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2017. – 173 с.

2. Panfilov, P.; Zaytsev, D.; Mezhenov, M.; Grigoriev, S. Bending Deformation Behavior of Eggshell and Eggshell–Polymer Composites. J. Compos. Sci. – 2023 – V. 7 (8). – P. 336. https://doi.org/10.3390/jcs7080336.

3. Kachanov M., Sevostianov I., Micromechanics of Materials, with Applications, Solid Mechanics and Its Applications 249; Springer Nature: Berlin/Heidelberg, Germany. – 2018.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОРОШКОВ Fe И Ti

М.Ю. МИХНЯ[1], *Е.В. АБДУЛЬМЕНОВА*[2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: mym9@tpu.ru

Дисперсные системы за счёт высокой поверхностной энергии, полученные в результате механической активации, имеют большую значимость при создании высокоэффективных сплавов для обратимого хранения водорода [1].

Потенциальным кандидатом для хранения и транспортировки водорода может служить сплав на основе интерметаллического соединения TiFe. Данное соединение имеет высокую емкость хранения водорода (1,86 % масс.) по сравнению с выпускаемыми сплавами на рынке (1,4 % масс.), а мировые запасы железа и титана обильны и недороги [2, 3]. Интерметаллид TiFe получают разными способами, один из них высокотемпературное сплавление компонентов железа и титана в инертной атмосфере с последующим продолжительным гомогенизирующим отжигом при температуре 800–900 °C [3]. Измельчение в шаровой мельнице интерметаллида TiFe, полученного данным способом, значительно облегчает его взаимодействие с водородом [4].

Альтернативным способом получения высокоактивного дисперсного носителя водорода может являться механохимическое сплавление элементарных порошков Fe и Ti. Однако, существуют противоречивые данные, связанные с аморфизацией системы при получении интерметаллида TiFe из отдельных порошков. Также остаётся открытым вопрос, связанный с получением монофазного порошка TiFe, так как в результате синтеза часто остаются α-Fe, α-Ti, а также формируется интерметаллическое соединение Fe_2Ti, которое не способно поглощать водород [5, 6]. Таким образом, целью работы являлось исследование структуры и фазового состава интерметаллического соединения TiFe, полученного методом механохимического сплавления элементарных порошков Fe и Ti.

Механохимическое сплавление порошков железа (Fe) марки ПЖРВ 2 и титана (Ti) марки ПТОМ-1 состояло из двух этапов. Первый этап заключался в высокоинтенсивной механической обработке порошковых смесей Ti-Fe в планетарно шаровой мельнице «АГО-2» в течение 10, 60 и 300 секунд в атмосфере аргона (1820 об/мин). Соотношение порошков Fe:Ti составляло 1:1. На втором этапе была проведена гомогенизирующая термическая обработка порошковых смесей Ti-Fe при температурах 400 ºC, 600 ºC со скоростью нагрева 5 ºC/мин, длительность изотермической выдержки составляла 30 минут. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBH) исследовали средний размер частиц. На дифрактометре с CuKα излучении изучали фазовый состав порошков.

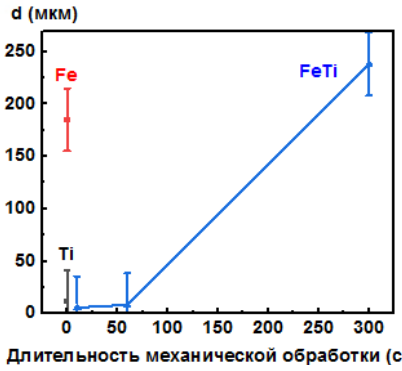


Рисунок 1. Средний размер частиц порошков Ti и Fe в исходном состоянии и порошковых смесей Ti-Fe в зависимости от длительности механической обработки

На рисунке 1 представлена зависимости среднего размера частиц от длительности механической обработки. Порошок Fe в исходном состоянии имел средний размер частиц 185,1 мкм (дисперсия по размеру составляла 152,7 мкм), средний размер частиц порошка Ti составил 11,2 мкм (дисперсия по размеру составляла 6,1 мкм). В результате механической обработки порошковой смеси Ti-Fe в течение 10 секунд средний размер частиц уменьшился до 5,7 мкм (дисперсия по размеру составляла 4,6 мкм) по сравнению со средним размером порошков Fe и Ti в исходном состоянии. При дальнейшем увеличение длительности

механической обработки до 60 и 300 секунд средний размер частиц увеличился и составил 8,4 и 238,4 мкм соответственно.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы порошков Fe, Ti в исходном состоянии и порошковых смесей Ti-Fe после механической обработки. Порошок Fe в исходном состоянии состоял из фазы α-Fe с объёмно-центрированной кубической структурой. Порошок Ti в исходном состоянии состоял из фазы α-Ti с гексагональной ячейкой. После механической обработки порошковые смеси Ti-Fe состояли из смеси фаз α-Ti и α-Fe. Параметры решёток оценивались по межплоскостным расстояниям в диапазоне углов от 10 до 120°, так параметр решётки a фазы α-Fe не зависел от длительности механической обработки и составлял $0{,}2867 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, в то время как отношение c/a фазы α-Ti уменьшилось от 1,5854 до 1,5479, параметр решётки c уменьшился от $0{,}4696 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм до $0{,}4667 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм. Увеличение длительности механической обработки порошковых смесей привело к уширению дифракционных отражений всех фаз, по-видимому, в результате накопления дефектов [7]. Из литературных данных [5] известно, что коэффициент диффузии Fe в Ti при 300 К составляет $6{,}8 \cdot 10^{-34}$ см^2/с, а Ti в Fe при 300 К $1{,}1 \cdot 10^{-41}$ см^2/с. Можно полагать, что Fe в процессе термической обработки диффундирует в кристаллическую решётку Ti, тем самым нарушая его симметрию, что видно из уменьшения соотношения c/a.

При угловом положении ~ 44,7° наблюдается расщепление дифракционного отражения фазы α-Fe (110). В соответствии с [7] данный факт может быть связан с формированием рентгеноаморфного состояния в результате высокоинтенсивной механической обработки. Величина отношения интегральной интенсивности $I_{Fe\,(110)}/I_{рентг.ам}$. при увеличении длительности механической обработки порошковых смесей с 10 до 60 секунд уменьшилась с 15 до 3. При 300 секундах механической обработки отношение $I_{Fe\,(110)}/I_{рентг.ам}$. возросло до 8, а угловое положение дифракционного отражения сместилось в левую сторону, что соответствует формированию фазы TiFe в рентгеноаморфном состоянии, что согласуется с [5].

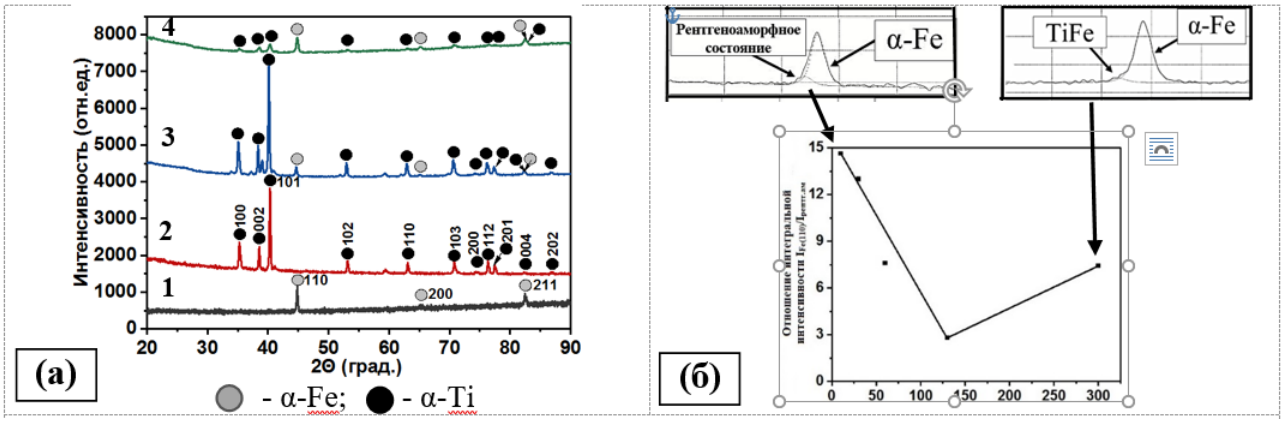


Рисунок 2. Рентгенограммы порошков Fe (1), Ti (2) в исходном состоянии, порошковой смеси Ti-Fe (3,4) (а) и зависимость отношения интегральной интенсивности $I_{Fe\,(110)}$ / $I_{рентг.ам}$ (б) от длительности механической обработки

На рисунке 3 представлены рентгенограммы порошковых смесей Ti-Fe после термической обработки при разной температуре, которые были подвергнуты предварительной механической обработке в течение 300 секунд. Для сопоставления результатов, также приведена рентгенограмма порошковой смеси Ti-Fe после механической обработки в течение 300 секунд. После термической обработки все порошковые смеси Ti-Fe, подвергнутые предварительной механической обработке, содержали дифракционные отражения фаз α-Ti и α-Fe. Полуширина всех дифракционных отражений фаз α-Ti и α-Fe при термической обработке уменьшается, по-

видимому, в результате снятия внутренних напряжение после высокоинтенсивной механической обработки. Например, полуширина дифракционного отражения фазы α-Fe (110) уменьшилась с 0,3475 до 0,2430°, а полуширина фазы α-Ti (101) уменьшилась с 0,4924 до 0,2164°. Кроме того, на рентгенограмме порошковой смеси Ti-Fe после термической обработки 600 °C присутствуют интенсивные дифракционные отражения, характерные интерметаллическому соединению FeTi с объемно-центрированной кубической решеткой. Поскольку эти же дифракционные отражения малой интенсивности, присутствовали в порошковой смеси Ti-Fe до термической обработки, то, по-видимому, интерметаллическое соединение FeTi формируется в малом количестве на стадии механической обработки.

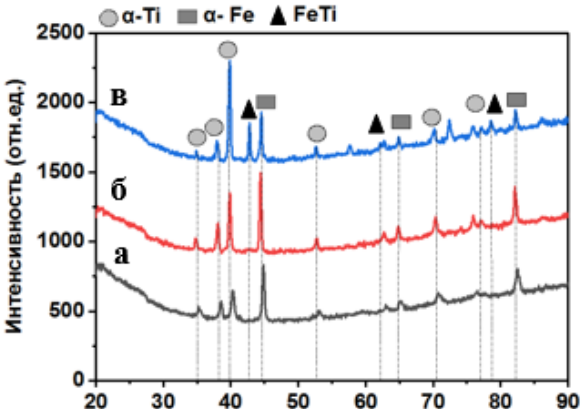


Рисунок 3. Рентгенограммы порошковой смеси Ti-Fe после механической обработки в 300с (а-в), после термической обработки 400 ºС (б), после термической обработки 600 ºС (в)

По-видимому, этот факт связан с локальным нагревом, где диффузия железа в титане ещё выше, чем при 300 К в [5], это и является движущей силой формирования фаза TiFe в рентгеноаморфном состоянии. Нагрева при 400 °C недостаточно для формирования большого количества интерметаллида FeTi, поскольку при данной температуре снимаются внутренние напряжения.

Примечательным является отсутствие на всех рентгенограммах дифракционных отражений фазы Fe_2Ti не способной сорбировать водород, которая может формироваться в результате похожей обработки как показано в работе [6].

Таким образом, показано, что механохимическое сплавление элементарных порошков Fe и Ti приводит к формированию фаза FeTi, без формирования фазы Fe_2Ti не способной сорбировать водород.

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

Список литературы

1. Delogu F., Cocco G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe–Ti and Cu–Ti amorphous alloys by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 352. – P. 92–98.
2. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // Journal of Alloys and Compounds. –1999. – Vol. 293-295. – P. 877–888.
3. Li C., Gao X., Liu B.J. Effects of Zr doping on activation capability and hydrogen storage performances of TiFe based alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48. – P. 2256–2270.
4. Morris S., Dodd S.B. The effect of novel processing on hydrogen uptake in FeTi and magnesium-based alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 458– 462.
5. Adelfar R., Mirzadeh H. Amorphization and mechano-crystallization of high-energy ball milled Fe-Ti alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 520. – P. 119466.
6. Прибытков Г., Барановский А.Б. Синтез интерметаллидов системы Ti–Fe из смесей элементарных порошков // Обработка металлов. – 2023. – Т. 25. – № 3. – С. 126–136.
7. Shan, X. Mechanism of increased performance and durability of Pd-treated metal hydriding alloys / X. Shan, J. H. Payer, W. D. Jennings // International Jour-nal of Hydrogen Energy. – 2009. – Т. 34. – № 1. – С.363-369.

ВЫБОР МЕХАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ

МЭН ШИЮЙ, ЦЗИНЬ ЧЖИ
Международный инженерный институт Шеньянского политехнического университета
и Томского политехнического университета
F-mail: azhi0226@163.com

Аннотация: В XXI веке, с ускорением индустриализации, машиностроительная промышленность Китая также процветала. Процесс производства машин включает в себя множество аспектов, и важность механического проектирования очевидна. Поэтому при проектировании механических конструкций следует в первую очередь уделять внимание выбору подходящего материала для обеспечения срока службы машин. В данной статье анализируется выбор механических материалов в процессе механического проектирования.

Ключевые слова: Механическая конструкция; Механические материалы; Металлические материалы; Неметаллические материалы

I. Классификация и характеристики распространенных машиностроительных материалов

1.1. Металлические материалы

1.1.1. Чугун, состоит из железа, кремния, углерода. Преимущество чугуна заключается в его хорошей текучести в жидкости, низкой температуре плавления, легкости резки и легкости литья. Он также обладает сильными демпфирующими и противосжатыми свойствами и широко используется в производстве механических деталей [1].

1.1.2. Сталь, представляет собой сплав металлов, содержащий множество химических компонентов. В зависимости от химического состава стальной конструкции можно разделить на легированную сталь и углеродистую сталь, а конструкционная сталь и инструментальная сталь также могут быть разделены в соответствии с назначением. Углеродистая сталь широко используется в машиностроении благодаря своим отличным характеристикам и низким ценам.

1.1.3. Медь, имеет лучшую пластичность, электрическую проводимость, теплопроводность и коррозионную стойкость, чем чугун и стальные сплавы, и может добавлять другие химические компоненты, такие как белая медь, цинк, свинец, олово, марганец и никель, состоящие из элемента никеля. Медь широко используется в различных механических устройствах благодаря своей хорошей коррозионной и износостойкости.

1.2. Неметаллические материалы

1.2.1. Пластик и резина являются наиболее часто используемыми механическими конструкциями, они характеризуются небольшим весом, сложностью формирования сложных деталей, отличной изоляцией и превосходной коррозионной стойкостью. Резина обладает хорошей эластичностью, может поглощать ударную силу и обычно используется на амортизаторах и упругих деталях.

1.2.2. Керамика, благодаря своей химической стабильности, стойкости к высоким температурам, коррозионной стойкости и другим характеристикам, широко используется в абразивных инструментах, ножевых инструментах, соплах бутылок с зажигательной смесью и т. д.

1.2.3. Композитные материалы, которые могут компенсировать недостатки материалов высокой плотности и керамических материалов, но стоимость композитных материалов относительно высока и применяются в основном в области оружия и космической техники.

II. Выбор механических материалов в процессе механического проектирования

2.1. Выбор легированной стали и углеродистой стали

В настоящее время углеродистая сталь является наиболее широко используемым

материалом в механическом проектировании. Несмотря на низкую стоимость и отличную технологию обработки, она обладает ограниченной вязкостью и прочностью. По сравнению с обычной сталью легированная сталь обладает более высокой вязкостью и прочностью, что может удовлетворить многие основные требования к механическому проектированию. В дополнение к повышению вязкости и прочности материала, он также может повысить прокаливаемость и износостойкость материала, что может не только предотвратить образование отходов, но и обеспечить качество деталей [2].

2.2. Выбор малорасходных материалов

Во-первых, при выборе материалов для механического оборудования следует свести к минимуму или избежать процесса термической обработки, который имеет решающее значение для улучшения срока службы и эксплуатационных характеристик материалов; Во-вторых, тепловые процессы также значительно улучшают воздействие на окружающую среду. При отборе и обработке материалов для механического оборудования можно использовать как холодную, так и горячую прокатку, чтобы максимизировать свойстваматериала. Кроме того, если термообработка является незаменимым звеном в производственном процессе, следует максимально выбрать материалы, необходимые для уменьшения процесса, уменьшить количество материалов, уменьшить энергопотребление и обеспечить устойчивое развитие отрасли.

2.3. Выбор безвредных материалов

В процессе механического производства используемые вещества часто содержат вредные вещества, которые оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому перед механическим проектированием необходимо проверить выбранные материалы и постараться избегать использования материалов, содержащих вредные вещества, чтобы избежать использования токсичных веществ по мере необходимости. Во время работы следует позаботиться о том, чтобы избегать прямого контакта с людьми, чтобы уменьшить ущерб организму.

2.4. Выбор материалов, которые могут быть переработаны

В механическом проектировании металл является основным материалом, но есть и некоторые металлы с очень низкой производительностью, и если этот редкий металл используется в механическом проектировании в больших количествах, то содержание этого металла значительно снижается, и нет подходящего материала для его замены. Поэтому при выборе материалов следует стараться использовать возобновляемые материалы, которые могут не только способствовать развитию предприятия, но и уменьшить загрязнение окружающей среды.

III. Ключевые факторы при выборе материалов в механическом проектировании

3.1. Понимание ценности и свойств использования материалов

Такие факторы, как качество, цена, стоимость машин, в значительной степени связаны с выбранным материалом. Поэтому перед механическим проектированием необходимо иметь четкое представление о свойствах и эксплуатационной ценности материала. Кроме того, использование материалов может оказать значительное влияние на механическую конструкцию. Если выбранный материал имеет низкую эксплуатационную ценность, это неизбежно приведет к значительному увеличению стоимости механического проектирования. Поэтому для эффективного снижения затрат на механическое проектирование необходимо выбрать материал с высокой эксплуатационной ценностью.

3.2. Строгий контроль качества обработки механических изделий

Для повышения эффективности производства механического оборудования необходимо дальнейшее совершенствование производственных процессов и усиление контроля и управления. В то же время необходимо усилить контроль за качеством производственного процесса

машин и оборудования для предотвращения эксплуатационных ошибок и других проблем в производстве.

3.3. Комплексный анализ эксплуатационной среды

При выборе материалов для повышения качества всего машиностроения необходимо учитывать условия эксплуатации механических материалов. В то же время отсутствие внимания к окружающей среде может оказать значительное негативное воздействие на работу инженеров-механиков. В кислотных условиях свойства металлов делают их легко растворяемыми. При таких условиях они должны быть выбраны и защищены. Если рабочая среда влажная, механические детали разрушаются.

3.4.Выбор экономичных материалов

Общий бюджетный контроль механических материалов осуществляется в соответствии с двумя принципами: во-первых, обеспечивать удовлетворение основных потребностей при проектировании машин; во-вторых, отдавать предпочтение более дешевым сырьевым материалам при условии обеспечения качества продукции. В частности, предпочтение должно отдаваться материалам, которые одновременно доступны по цене и пригодны для вторичной переработки. Таким образом, можно разумно контролировать стоимость механической конструкции, экономя при этом энергию, что позволит эффективно повысить экономическую эффективность всего проекта.

IV. Заключение

С непрерывным прогрессом социально-экономического развития разнообразие производственного оборудования становится все более и более диверсифицированным. В процессе проектирования и производства машин и оборудования машиностроительные предприятия должны всесторонне учитывать множество факторов. Выбор подходящих материалов может не только снизить производственные затраты, но и продлить срок службы машин и оборудования, создавая тем самым значительные экономические преимущества для предприятий механического проектирования и производства. Только разумный выбор и применение материалов для механического проектирования позволит внести больший вклад в развитие машиностроительной отрасли.

Список литературы

1. Пэй Чуньюй, Ван Чжэньчжоу. Выбор и применение механических материалов в процессе механического проектирования. / Оборудование и материалы для производства бумаги. – 2022. – Т. 51, № 10. – С.19-21.

2. Ши Сюэтин. Анализ выбора и применения механических материалов в процессе механического проектирования / Китайский металлургический бюллетень. – 2022. – № 10. – С. 80–82.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОРИДОВ МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ БЕЗВАКУУМНЫМ МЕТОДОМ

Ю.З. ВАСИЛЬЕВА, Ю.А. НЕКЛЯ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: yan26@tpu.ru

Физические свойства боридов молибдена имеют потенциал применения в различных отраслях промышленности. В частности, перспективными областями использования данных соединений являются изготовление режущих инструментов, конструкционных деталей и теплозащитных покрытий. Кроме этого, соединения системы «бор-молибден» востребованы в качестве носителя катализатора в реакции получения водорода [1]. Для боридов молибдена характерны следующие характеристики: высокая температура плавления, твердость, коррозионная стойкость, высокая теплопроводность и химическая стабильность [2].

На данный момент известно множество способов получения боридов молибдена: самораспространяющийся высокотемпературный синтез – СВС [3], гидротермальный синтез [4], механохимический метод [5], метод дуговой плавки [6]. Слабой стороной данных методов является необходимость создания инертной среды или вакуума. Это ведет к финансовым затратам, а также увеличению времени синтеза продукта. Одним из актуальных направлений развития в области получения сверхтвердых материалов является синтез в атмосферной плазме дугового разряда [7]. Основным преимуществом такого способа является реализация процесса синтеза в условиях атмосферного воздуха, а также сравнительно небольшое время синтеза. Ранее авторами были проведены исследования по получению борида молибдена в атмосферной плазме дугового разряда переменного тока [8]. Целью настоящей работы является исследование структуры боридов молибдена, полученных электродуговым безвакуумным методом с использованием источника постоянного тока, методом просвечивающей электронной микроскопии

В качестве исходного материала использовали порошки наноразмерного молибдена и рентгеноаморфного бора в атомном соотношении Mo/B=1/15, которые смешивались в шаровой вибрационной мельнице РМ100 в течение 15 мин при частоте 400 об/мин в форме из карбида вольфрама.

Исследования проводились на оригинальном электродуговом реакторе. К источнику постоянного тока подключались электроды: анод – графитовый стержень цилиндрической формы диаметром 8 мм и длиной 100 мм, катод – малый графитовый тигель внешним диаметром 20 мм и высотой 20 мм. Исходное сырье в количестве 0,5 г помещали в малый графитовый тигель и накрывали графитовой крышкой. С целью улучшения теплоизоляционных характеристик полученную конструкцию помещали в тигель большего размера (внешний диаметр 40 мм, высота 40 мм). Инициация дугового разряда происходила между графитовым стержнем и поверхностью крышки. В данной системе возможна реализация электродугового синтеза за счет интенсивного образования газов CO и CO_2, которые экранируют реакционный объем от кислорода воздуха. Режим синтеза, при котором поддержание дугового разряда составляло 40 с при силе тока разрядного контура порядка 200 А, обеспечивал необходимое количество энергии в системе.

Для исследования фазового состава образца проводили рентгеновскую дифрактометрию на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s. По полученным данным отмечается наличие следующих фаз: MoB_2 (№ 01-073-0704, PDF4+), Mo_2B_5 (№ 00-038-1460, PDF4+) и Mo_4B_{15} (№ 00-039-0441, PDF4+). Стоит отметить, что в ранних исследованиях по получению борида молибдена в электродуговой плазме переменного тока не удалось получить фазу Mo_4B_{15}. По данным рентгеновской дифрактометрии данная фаза схожа с фазой высшего борида молибдена MoB_{5-x}. Высшая фаза борида молибдена является малоизученной, однако по данной тематике в последние годы ведутся теоретические и экспериментальные исследования.

Отмечается, что фаза MoB_{5-x} обладает превосходными механическими свойствами, благодаря чему этот материал может быть использован в различных отраслях промышленности [9].

Исследование наноразмерной фракции синтезированного образца было выполнено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе марки JEOL JEM 2100 F. На рисунке 1 представлены результаты ПЭМ.

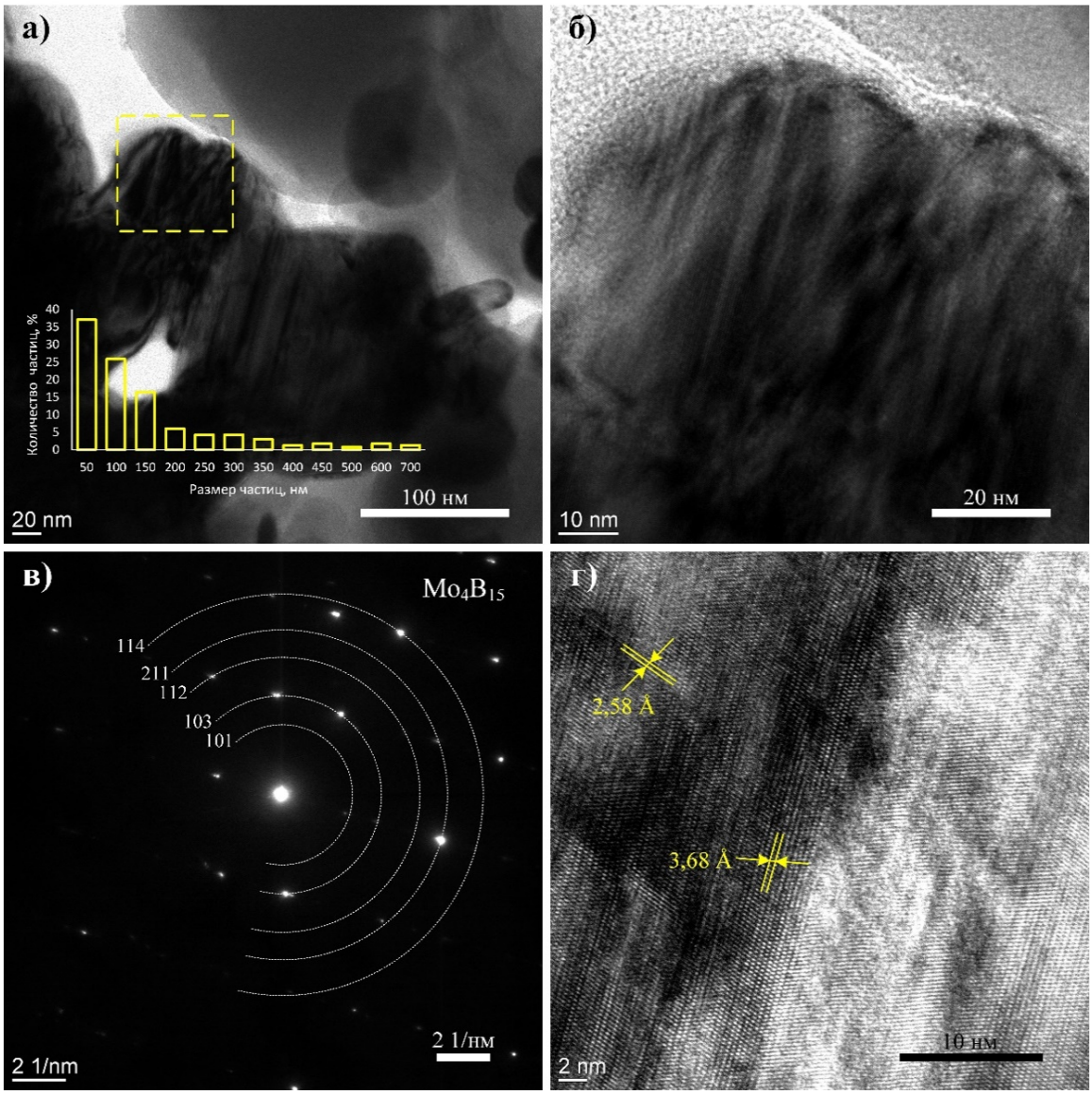


Рисунок 1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, синтезированного при атомном соотношении Mo/B=1/15, силе тока 200 А и длительности поддержания дугового разряда 40 с; а) светлопольное ПЭМ-изображение; б) снимок выделенной области; в) картина электронной дифракции; г) снимок в режиме высокого разрешения

Согласно светлопольному снимку, в образце идентифицируются округлые частицы. Распределение частиц по размерам варьируется от 50 до 700 нм с максимумом распределения 50 нм. Картина электронной дифракции с выделенной области на рисунке 1в, содержит набор точечных рефлексов, сравнение межплоскостных расстояний которых производилось с эталонными значениями. В таблице 1 представлено сравнение экспериментальных межплоскостных расстояний с эталонными. Межплоскостное расстояние, определенное по ПЭМ снимку в режиме прямого разрешения на рисунке 1 г, составляет d ~ 3.68 Å, d ~ 2.58 Å и соотносится с эталонными d_{101} ~ 3.67 Å, d_{110} ~ 2.60 Å для фазы Mo_4B_{15} (ICDD № 00-039-0441, PDF4+).

Таблица 1 – Сравнение экспериментальных межплоскостных расстояний с эталонными

d, Å	d_{hkl}, Å	Кристаллическая фаза (PDF карточка)
3,76	d_{101} = 3,67	Mo_4B_{15} (00-039-0441)
2,64	d_{110} = 2,60	Mo_4B_{15} (00-039-0441)
1,97	d_{112} = 2,01	Mo_4B_{15} (00-039-0441)
1,64	d_{211} = 1,64	Mo_4B_{15} (00-039-0441)
1,38	d_{114} = 1,35	Mo_4B_{15} (00-039-0441)

Таким образом, в работе представлены экспериментальные исследования наноразмерной фракции борида молибдена, полученного безвакуумным электродуговым методом с использованием дугового разряда постоянного тока.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01145, https://rscf.ru/project/23-79-01145/.

Список литературы

1. Wang Y., Zhang H., Jiao S., Chou K. C., Zhang G. H. A facile pathway to prepare molybdenum boride powder from molybdenum and boron carbide // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Vol. 103. – № 4. – P. 2399–2406.
2. Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing. Weimer A. W. (ed.). – Springer Science & Business Media, 2012.
3. Yeh C. L., Hsu W. S. Preparation of MoB and MoB–$MoSi_2$ composites by combustion synthesis in SHS mode // Journal of alloys and compounds. – 2007. – Vol. 440. – № 12. – P. 193–198.
4. Li Y., Fan Y., Chen Y. A novel route to nanosized molybdenum boride and carbide and/or metallic molybdenum by thermo-synthesis method from MoO_3, KBH_4, and CCl_4 // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – Vol. 170. – № 1. – P. 135–141.
5. Camurlu H. E. Preparation of single phase molybdenum boride // Journal of alloys and compounds. – 2011. – Vol. 509. – № 17. – P. 5431–5436.
6. Park H., Encinas A., Scheifers J. P., Zhang Y., Fokwa B. P. Boron-dependency of molybdenum boride electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Vol. 56. – № 20. – P. 5575–5578.
7. Vassilyeva Yu.Z., Pak A.Ya., Kononenko P.N., Yakich T.Yu., Mostovshchikov A.V., Shanenkov I.I. Vacuumless Arc Discharge Synthesis of Molybdenum Carbide-Based Powders at Various Discharge Currents // Inorganic Materials. Springer. – 2022. – Vol. 58. – P. 265–270.
8. Васильева Ю. З., Пак А. Я., Сперанский М. Ю., Лавренчук А. А., Некля Ю. А. Синтез микроразмерных порошков боридов молибдена под действием атмосферного дугового разряда переменного тока // Письма в журнал технической физики. – 2024. – Т. 50. – № 12. – С. 16–19.
9. Rybkovskiy D. V., Kvashnin A. G., Kvashnina Y. A., Oganov A. R. Structure, stability, and mechanical properties of boron-rich Mo–B phases: A computational study // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 7. – P. 2393–2401.

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ σ-ФАЗЫ НА ХАРАКТЕР ИЗЛОМА ХРУПКОЙ ВОДОРОДОИНДУЦИРУЕМОЙ ЗОНЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА КАНТОРА

А.С. НИФОНТОВ[1,2],
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: asn42@tpu.ru

Конструкционные металлические материалы, которые используются в различных отраслях промышленности: энергетике, авиации и транспорте, подвержены негативному влиянию водорода – водородному охрупчиванию (ВО) [1, 2]. Также ущерб от данного эффекта несут металлоконструкции, используемые в относительно новом секторе промышленности – водородной энергетики, тем самым замедляя развитие технологии. Самый важной проблемой этой отрасли является – нахождение путей создания инфраструктуры для безопасного хранения и транспортировки водорода. Поэтому поиск новых или модификация уже существующих материалов конструкционного и функционального назначения, которые будут использоваться при эксплуатации в водородосодержащих средах, является важной задачей для материаловедения. В качестве материалов для создания контейнеров и/или ответственных узлов конструкций в водородной энергетике используются наиболее устойчивые к ВО аустенитные нержавеющие стали (АНС) [3, 4]. При этом Джао Ю. с соавторами [5-6] показали, что разработанные в 2004 году высокоэнтропийные многокомпонентные сплавы (ВЭС) с ГЦК (ГЦК – гранецентрированная кубическая) кристаллической решеткой в ряде случаев демонстрируют большую устойчивость к ВО, чем АНС. В частности, наиболее популярный среди ВЭСов сплав Кантора (CoCrFeMnNi) помимо устойчивости к ВО обладает высокими коррозионными свойствами, превосходной пластичностью при комнатной и криогенных температурах [7, 8].

Известно, что микроструктура является одним из ключевых параметров, который оказывает влияние на склонность материала к ВО. Одним из используемых методов повышения устойчивости к индуцированному водородом хрупкому разрушению в традиционных сплавах является измельчение зёренной структуры, он основан на формировании высокой плотности границ зерен – ловушек для водорода [3, 4, 6, 8-11]. Однако нужно принимать во внимание, что такими ловушками могут выступать не только границы зерен, но и межфазные границы, формирующиеся в процессе старения сплавов. Такой подход, основанный на выделении дисперсных фаз для формирования в аустенитной структуре дополнительных границ раздела «частица/матрица», еще не изучен в полной мере для многокомпонентных систем, хотя в ряде случаев дисперсионное твердение способствовало увеличению устойчивости сталей к водородной хрупкости [8-11]. Сплав Кантора при изотермических отжигах в диапазоне температур от 727 K до 1273 K и времени обработки от 1 часа до 50 склонен к формированию зернограничной σ-фазы [12]. Характер взаимодействия водорода с частицами может быть различным [2,3], но для сплава Кантора этот вопрос ранее не был изучен.

В качестве материала для исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Кантора (ВЭС) с ГЦК кристаллической решёткой. Химический состав исследуемого сплава: 19,8Fe-19,5Mn-18,6Cr-21,0Ni-21,1Co (масс. %). Материал (заготовки весом 2 кг) выплавляли в вакуумной индукционной печи, расплавленный металл разливали в среде аргона в плоскую изложницу. Далее была проведена термомеханическая обработка (ТМО), общая для всех образцов данного сплава: отжиг при температуре 1473 K в течение 2 часов с последующей закалкой в воду, прокатка с обжатием до 80 %. После прокатки для получения различной микроструктуры были проведены следующие обработки: 1 – отжиг при T = 1473 K в течение 2 часов с последующей закалкой в воду для формирования крупного аустенитного зерна (далее по тексту такие образцы обозначены как ВЭС), 2 – для выделения вторичных фаз после отжига на крупное зерно по режиму 1 образцы подвергали старению при температуре 1173 K в

течение 1 часа для формирования зернограничной σ-фазы (σ-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 с использованием плоских образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 12.0×2.7×1.5 (мм) на электромеханической установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария). Деформацию осуществляли при комнатной температуре (T = 297 K) и начальной скорости деформации $\varepsilon = 5\times10^{-4}$ с$^{-1}$.

Средний размер зерна для обоих типов образцов одинаков (d = 215±77 мкм), то есть отжиг при температуре 1173К не сопровождается ростом зерна. Анализ микроструктуры подтвердил формирование частиц σ-фазы в образцах σ-ВЭС: на металлографических изображениях наблюдали повышенную травимость границ зерен. ПЭМ-анализ микроструктуры напрямую подтвердил формирование зернограничных фаз в этих образцах, на снимках отчетливо видны выделившиеся на межзеренных границах частицы интерметаллидной σ-фазы, что согласуется с данными работы [12]. Данные частицы имеют пластинчатую форму с размерами пластин 150±25 нм в ширину и 740±170 нм в длину, в теле зерен частиц обнаружено не было. Результаты энергодисперсионного (ЭДС) анализа σ-фазы в σ-ВЭС образцах свидетельствуют о том, что частицы обогащены по хрому. В результате старения происходит полное смачивание границ зерен интерметаллидной σ-фазы, то есть в результате старения каждая граница зерна трансформируется в две межфазные границы границы «аустенит/σ-фаза».

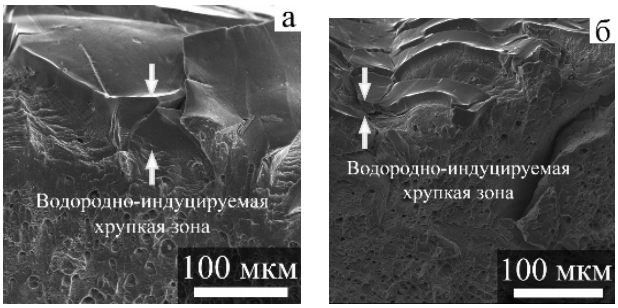


Рисунок 1. РЭМ-изображения поверхностей разрушения наводороженных образцов после растяжения: а) ВЭС; б) σ-ВЭС; Режим деформирования: T=297 K, $\varepsilon = 5\times10^{-4}$ с$^{-1}$

На рисунке 1 а, б приведены РЭМ-изображения поверхностей разрушения ВЭС и σ-ВЭС образцов после наводороживания и испытаний на одноосное растяжение. Центральная часть всех образцов разрушается аналогично образцам без насыщения водородом – транскристаллитно вязко с образованием ямочного излома на поверхностях разрушения, но в σ-ВЭС образцах также формируются вторичные интеркристаллитные трещины. Независимо от структурно-фазового состояния сплава поверхностный насыщенный водородом слой разрушается хрупко. Выделение частиц σ-фазы по границам зерен значительно влияет на микромеханизм разрушения хрупкого наводороженного слоя (увеличивает долю транскристаллитного излома) и толщину водородно-индуцируемой хрупкой зоны в образцах ВЭС: L = 70±21 мкм для ВЭС образцов значительно больше, чем для образцов σ-ВЭС (L = 28±7 мкм)

В σ-ВЭС образцах также формируются вторичные интеркристаллитные трещины. В образцах σ-ВЭС с частицами σ-фазы по границам зерен, хрупкий наводороженный слой разрушается как транскристаллитно, так и интеркристаллитно, однако в отличие от образцов ВЭС

интеркристаллитные фасетки не гладкие, а покрыты ямками небольшой глубины, что указывает на распространение трещин в хрупкой зоне по межфазным границам «σ-фаза/матрица». Важно отметить появление элементов интеркристаллитного излома в центральной части образцов σ-ВЭС, которые очевидно соответствуют росту вторичных трещин вдоль межфазных границ. Такие вторичные трещины не формировались в образцах σ-ВЭС, деформированных без насыщения водородом (разрушаются транскристаллитно вязко с образованием многочисленных ямок излома на поверхностях разрушения), то есть их появление напрямую связано с диффузией водорода в образце в процессе пластической деформации То есть в отличие от наводороженных образцов ВЭС, в которых в хрупкой зоне разрушение происходит премущественно вдоль границ зерен и влияние водорода не отмечено в центральной части образцов, в σ-ВЭС образцах водородно-индуцируемые эффекты охрупчивания распространяются на всю толщину образца, а поверхностная хрупкая зона разрушается по смешанному типу: интеркристаллитно хрупко с образованием ямок на поверхностях разрушения и транскристаллитно хрупко по механизму квазискола.

В работе установлено влияние электролитического наводороживания на механизм разрушения многокомпонентного сплава Кантора CoCrFeMnNi с разной микроструктурой. Показано, что формирование частиц зернограничной σ-фазы, и как следствие создание дополнительных границ раздела «частица/матрица», способствует повышению устойчивости сплава Кантора к водородному охрупчиванию с точки зрения макромеханического поведения.

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

Список литературы

1. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.

2. Шрейдер А.В. Водород в металлах / А.В. Шрейдер. – М.: Знание, 1979. – 64 с.

3. Bhadeshia H.K. D. H. / ISIJ International. – 2016. – V. 56, No. 1. – P. 24–36. – DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430

4. Nagumo M. / Singapore: Springer. – 2023. – 311 p. – DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-99-0992-6

5. Zhao Y., Lee D.-H, Seok M.-Y., et al. // Scripta Mater. – 2017. – V. 135. – P. 54-58. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.03.029

6. Zhao Y., Park J.-M., Lee D.-H., et al. // Scripta Mater. – 2019. – V. 168. – P. 76–80. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.04.025

7. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 375. –377. – P. 213–218. – DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257

8. Miracle D.B., Senkov O.N. // Acta Materialia. – 2017. – V. 122. – P. 448–511. – DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081

9. Li X., Ma X., Zhang J. et al. // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) – 2020. – V. 33, – P. 759–773. – DOI: 10.1007/s40195-020-01039-7

10. Li X., Yin J., Zhang J. et al. // Journal of Materials Science & Technology – 2022 – V. 122. – P. 20-32. – DOI: 10.1016/j.jmst.2022.01.008.

11. Astafurova, E.G., Melnikov. et al. // Phys. Mesomech. – 2019 – V. 22 – No. 4 – P. 313–326. – DOI: 10.1134/S1029959919040076

12. Kovalev, D.Y., Rogachev, A.S., Kochetov, N.A. et al. // Физика Металлов и Металловедение. – 2022 – V. 123, – P. 1232-1241. – DOI: 10.31857/S0015323022600794

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГКР-АКТИВНЫХ СЕНСОРОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ

Д.В. НОВИКОВ[1], Е.А. ЛЕБЕДЕВ[1], А.И. НОВОСЕЛЬЦЕВ[1], Р.М. РЯЗАНОВ[2], Т.С. ГРИШИН[3], С.В. ДУБКОВ[1]
[1]Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
[2]НПК «Технологический центр»
[3]Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук
E-mail: tororo@bk.ru

С ростом таких областей как медицина, сельское хозяйство, химическая и пищевая промышленность, сенсоры гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР-сенсоры) становятся всё более перспективным инструментом. Возможность проведения быстрого и высокочувствительного анализа как простых, так и сложных смесей на наличие нежелательных примесей выгодно выделяет данные сенсоры на фоне прочих методов. Основной проблемой данных сенсоров является постепенное окисление наноструктур, выступающим главным функциональным элементом, атмосферой или адсорбция летучих веществ развитой поверхностью, что приводит к снижению чувствительности устройства и искажению получаемых данных. На сегодняшний день существует несколько путей решения данной проблемы, в частности покрытие функциональных наноструктур тонкой плёнкой диэлектрика для предотвращения контакта с атмосферой, либо жидкостная очистка с помощью слабых растворов кислот или органических растворителей.

Одним из перспективных путей решения данной проблемы является самоочищение сенсора за счёт саморазогрева, одновременно с которым на поверхности устройства формируется массив наночастиц. Данный эффект может быть получен при использовании высокоэнергетических материалов, таких как термиты, представляющих собой порошковую смесь, либо чередование тонких плёнок окисляющего и восстанавливающего компонентов. До активации материал для наночастиц распределён внутри тонкой плёнки либо в свободном виде, либо в виде окисляющего компонента, что предотвращает его преждевременную деградацию под воздействием атмосферы. При активации в результате экзотермической реакции между компонентами, материал для наночастиц плавится и выделяется на поверхность, формируя функциональный массив наночастиц и удаляя адсорбированные загрязнения.

В данной работе исследовались термитные ГКР-подложки на основе плёнки на основе бислоёв Al/CuO_x (рисунок 1). Формирование структур производилось поочерёдным магнетронным распылением мишеней CuO_x и Al в атмосфере аргона. В качестве образцов были изготовлены ГКР-подложки с количеством бислоёв 20, 30 и 40.

После изготовления производился запуск экзотермической реакции восстановления слоёв CuO_x за счёт окисления Al посредством электрического импульса от пьезоэлемента, что проводило к формированию различных нано- и микроструктур на поверхности ГКР-подложек. Исследование морфологии активированных образцов с помощью растровой электронной микроскопией позволило установить, что на поверхности образцов с 20 и 30 бислоями формируется сеть из наночастиц и микрочастиц Cu разнообразных форм со средними диаметрами 400 нм и 2 мкм, соответственно (рисунок 2а и 2б). При этом на поверхности образца с 40 бислоями преимущественно сформировались микрочастицы Cu от 1,5 до 7 мкм и сферические кластеры, состоящие из частиц Cu и матрицы Al2O3, достигающие свыше 15 мкм в диаметре.

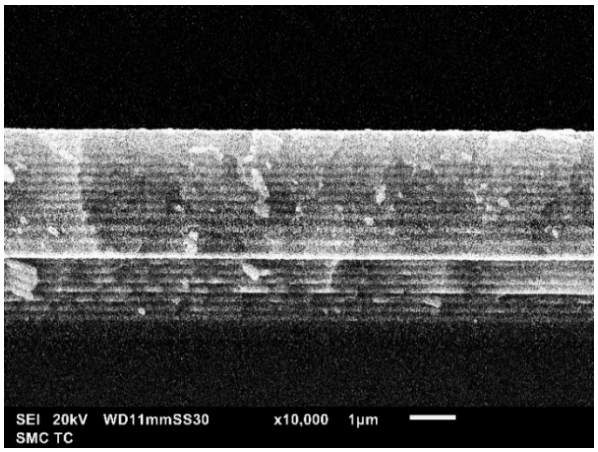


Рисунок 1. РЭМ-изображение скола образца с 20 бислоями

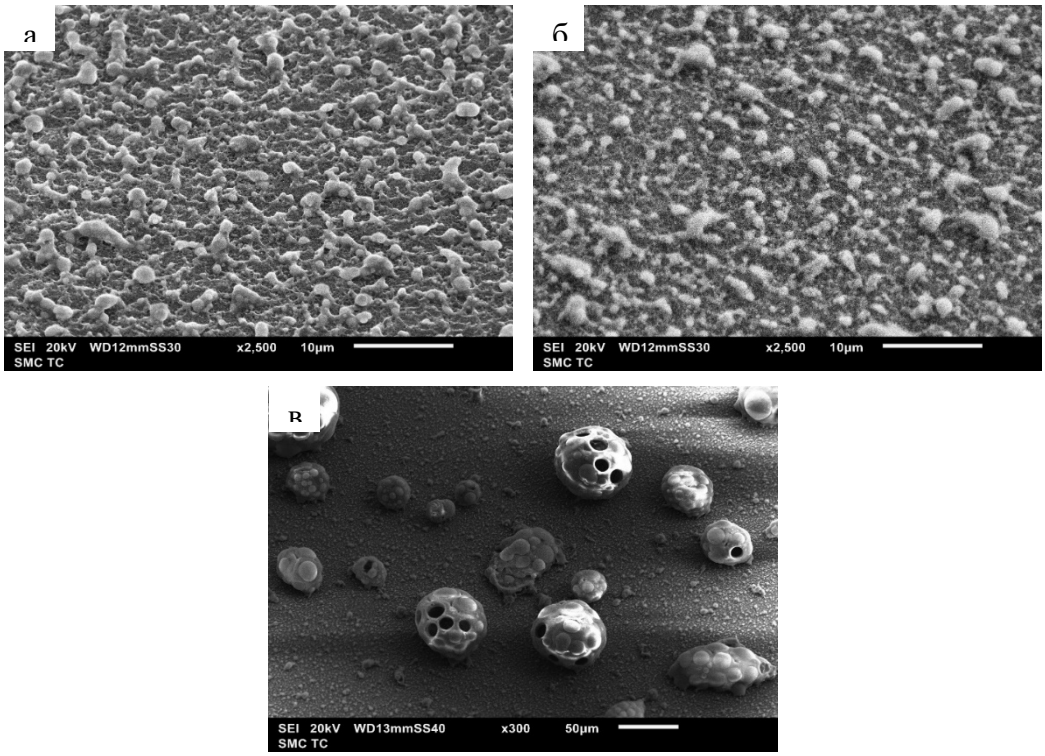


Рисунок 2. РЭМ-изображения поверхности активированных образцов с 20 (а), 30 (б), и 40 (в) бислоями Al/CuO_x

Оценка ГКР-активности структур проводилась с помощью конфокального микроскопа Confotec MR200, при использовании лазера длиной волны 633 нм мощностью 30 мкВт при диаметре лазерного пучка 2 мкм. Сперва были получены собственные спектры комбинационного рассеяния (КР) активированных ГКР-подложек без использования аналитического вещества. Результаты исследования (рисунок 3) демонстрируют снижение интенсивности собственных спектров ГКР-подложек при увеличении количества бислоёв. Стоит отметить что получить КР-спектр с крупных сферических кластеров активированной ГКР-подложки с 40 бислоями не удалось ввиду того, что крупные частицы меди в их составе работали как отражающие поверхности, перенаправляя луч от объектива микроскопа. Таким образом образец с 20 бислоями был определён как наиболее пригодный для дальнейших исследований.

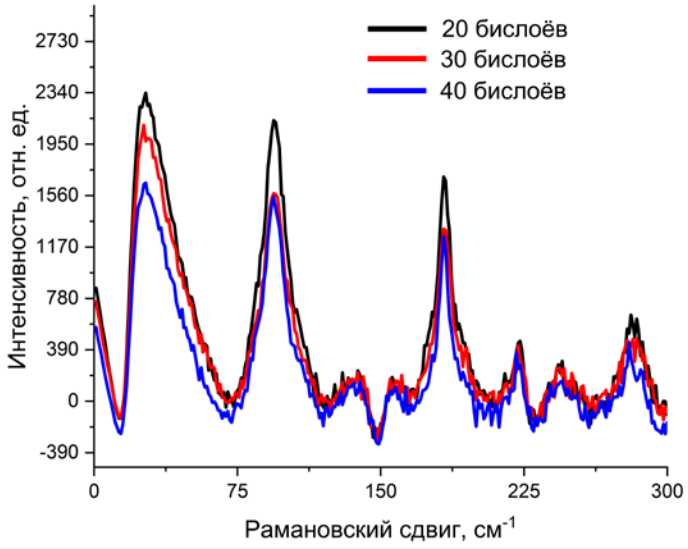


Рисунок 3. Собственные КР-спектры ГКР-подложек с разным количеством бислоёв

Для оценки ГКР-активности образца с 20 бислоями был применён раствор малахитового зелёного (MG) концентрацией 10 мкМ, наносимый на ГКР-подложку каплей 3 мкл. В качестве образца сравнения раствор так же наносился на кремниевую подложку. Как можно видеть из рисунка 4, спектр MG, полученный с ГКР-подложки, демонстрирует 13 характерных пиков высокой интенсивности, против 10 пиков низкой интенсивности, полученных с кремниевой подложки. Рассчитанный коэффициент усиления ГКР-подложки с 20 бислоями составил порядка 10^5.

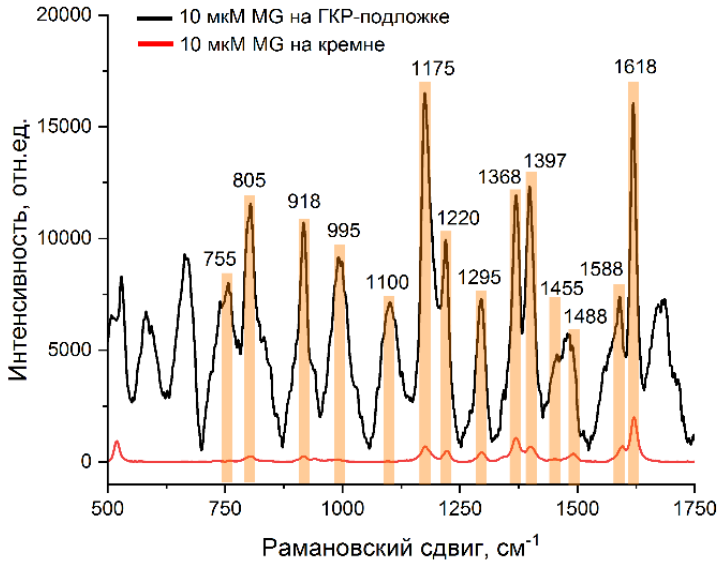


Рисунок 4. Спектры малахитового зелёного полученные с активированной ГКР-подложки с 20 бислоями и кремниевой подложки

Исследования производились в научно-исследовательской лаборатории «Фотонная сенсорика и плазмонные материалы» в Национальном исследовательском университете «МИЭТ» в рамках государственного задания FSMR-2024-0012 Доп.Соглашение № 075-03-2024-061/3 от 15.04.2024г.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ НА УСАДКУ КЕРАМИКИ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ

В.Д. ПАЙГИН, Ф. ХУАН, Д.Е. ДЕУЛИНА, И.Н. ШЕВЧЕНКО, Ц. ЛЮ
Томский политехнический университет
E-mail: vdpaygin@tpu.ru

Материалы с повышенными физико-механическими и оптико-люминесцентным свойствами становятся все более востребованными в современной технике. Роль новых материалов с заданным набором свойств возрастает, а их разработка как никогда актуальна. Среди большого разнообразия функциональных и конструкционных керамических материалов особое место занимает оптически прозрачная керамика. Она сочетает в себе высокие физико-механические свойства и способность пропускать электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн. Применяется такая керамика в оптическом приборостроении, авиационное и автомобильной промышленности, лазерной технике и не только [1, 2].

Перспективным материалом для изготовления оптически прозрачной керамики является алюмомагниевая шпинель ($MgAl_2O_4$, АМШ). Она обладает исключительной механической прочностью, износостойкостью на истирание, эрозионной и химической стойкостью, устойчивостью к аэродинамическому удару, термической стабильностью до температуры 1250 °С, хорошим пропусканием света в диапазоне от ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра электромагнитного излучения [3].

Свойства изделий из оптически прозрачной керамики сильно зависят от гранулометрического состава, морфологии, фазового состава и чистоты исходных порошковых материалов, поэтому вопросам синтеза порошковых материалов оптического качества следует уделять особое внимание [4].

В настоящей работе исследовано влияние продолжительности синтеза нанопорошка алюмомагниевой шпинели на процесс электроимпульсного плазменного спекания.

Оптически прозрачную керамику на основе алюмомагниевой шпинели изготавливали методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) при температуре 1300 °С 30 минут под давлением 100 МПа из лабораторного нанопорошка. Нанопорошок $MgAl_2O_4$ был синтезирован в Санкт-Петербургском государственном университете модифицированным методом Печини при температуре 1000 °С и продолжительности от 1 до 4 часов.

Метод Печини является разновидностью золь-гель синтеза, в котором прекурсор, полученный из соли металлов, многоосновной кислоты и многоатомного спирта, а именно в результате реакции этерификации между цитратным комплексом металлов и этиленгликолем, прокаливается при температурах от 800 °С и выше [5].

Модификация метода Печини заключается в дополнительном этапе термообработки в инертной соли, который позволяет синтезировать слабо агломерированные порошки [6].

В результате спекания были получены образцы цилиндрической формы диаметром ~10 мм и толщиной ~ 2,0 мм. Плотность образцов определяли геометрическим методом. Относительная плотность образцов находилась в диапазоне от 99,2 до 99,7 %. Изменение линейных размеров образцов в процессе ЭИПС регистрировали встроенными свойствами технологической установки SPS-515S (Syntex Inc., Япония).

На рисунке 1 представлена зависимость усадки образцов АМШ керамики в процессе ЭИПС от продолжительности синтеза.

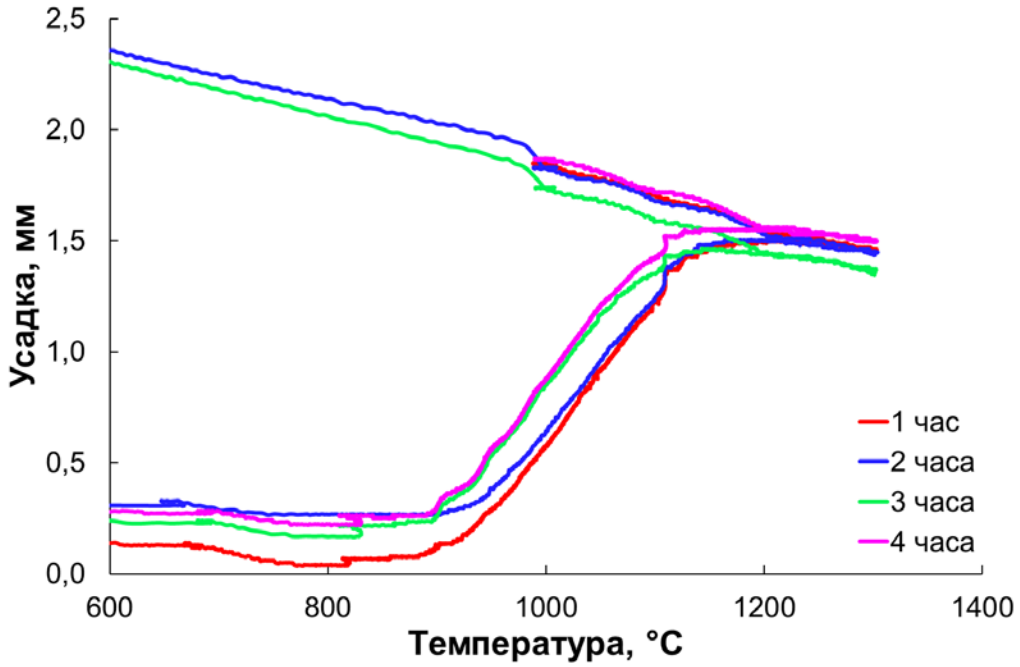


Рисунок 1 – Зависимость усадки образцов АМШ-керамики от продолжительности синтеза исходного нанопорошка

Термическая усадка под давлением статической подпрессовки 100 МП, начинается в диапазоне температур около 850 °С, где изменение линейных размеров образца, обусловленное термическим расширением материала, начинается компенсироваться процессами консолидации. После температуры 900 °С процессы спекания преобладают над процессами термического расширения вплоть до температуры 1100 °С и сопровождаются понижением пористости, ростом и консолидацией зёрен. В диапазоне температур от 1100 до 1300 °С интенсивность усадки значительно уменьшается. По достижению температуры изотермической выдержки (1300 °С) усадка практически прекращается, что свидетельствует о приближение плотности материала к его теоретическому значению.

Значительных изменений в интервале температур интенсивной усадки для исследуемых порошков нет, однако необходимо отметить, что температура окончания усадки для образца изготовленного из нанопорошка, синтезированного в течение 4 часов, составляется 1130 °С. Для остальных образцов эта температура близка к 1300 °С.

В таблице 1 представлены интервалы температур интенсивной усадки, а также значения относительной плотности исследуемых образцов.

Таблица 1 – Интервал температур интенсивной усадки и относительная плотность исследуемых образцов АМШ керамики

Продолжительность синтеза нанопорошка, ч	Интервал температур интенсивной усадки, °С	Относительная плотность, %
1	907-1100	99,7±0,5
2	900-1100	99,2±0,5
3	895-1100	99,6±0,5
4	895-1100	99,2±0,5

В результате настоящей работы методом электроимпульсного плазменного спекания были изготовлены образцы керамики на основе алюмомагниевой шпинели из лабораторного нанопорошка, синтезированного модифицированным методом Печини. Изучено влияние продолжительности синтеза на усадку АМШ керамики при электроимпульсном плазменном спекании. Относительная плотность полученной керамики достигает 99,7 %.

Показано, что усадка керамики, изготовленной из порошка, синтезированного при температуре 1000 °С в течение 4 часов, практически прекращается при температуре 1130 °С, что, предположительно, позволит снизить температуру электроимпульсного плазменного спекания исследованного нанопорошка АМШ на 100-170 °С.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета при поддержке проекта Госзадание «Наука» 075-03-2023-105.

Список литературы

1. Качаев А.А. и др. Оптически прозрачная керамика (обзор) // Стекло и керамика. – 2016. – № 4. – С. 3–10.
2. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Получение порошка алюмомагнезиальной шпинели методом совместного осаждения // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 1. – С. 75–76.
3. Шарыпин В.В., Евстропьев С.К. Повышение оптической прозрачности керамики $MgAl_2O_4$ при применении двухстадийного одноосного прессования // Оптический журнал. – 2016. – Т. 83. – № 3. – С. 60–65.
4. Гаранин С. Г. и др. Лазерная керамика. 1. Методы получения // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77. – № 9. – С. 52–68.
5. Pechini M.P. Method of preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and coating method using the same to form a capacitor // US Patent 3,330,697. – July 11. – 1967.
6. Толстикова Д.В. и др. Синтез и исследование нанокристаллических порошков для оптической керамики из алюмомагниевой шпинели // Оптический журнал. – 2014. – Т. 81. – № 12. – С. 69–73.

ВОВЛЕЧЕНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИЗ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ В ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

П.В. ПОВАЛЯЕВ[1,2], *Е.В. ФРАНЦИНА*[1,2], *В.В. ЕГОРОВА*[2], *П.Н. ИВЛЕВ*[1]
[1]Томский политехнический университет
[2]Сургутский государственный университет
E-mail: pvp13@tpu.ru

В последнее время активно развивается добыча высоковязкой нефти и природных битумов, что связано с истощением запасов легкой нефти. Высоковязкая нефть содержит в себе до 16-20 мас. % смол и асфальтенов. Асфальтены (высокомолекулярные соединения), наряду со смолами, составляют значительную часть тяжелой нефти, нефтяных и отходов. Наиболее распространённым методом утилизации данных отходов является метод захоронения асфальтенов на специализированных полигонах, что требует выделения дополнительных земельных участков и повышает вероятность нанесения вреда окружающей среде. Существуют и другие методы утилизации данного типа отходов, такие как сжигание, ультразвуковое облучение, пиролиз и др [1].

Предыдущие исследования авторов данной работы были посвящены разработке технологии переработки асфальтенов с использованием электродугового разряда постоянного тока в атмосфере воздуха. По результатам данного исследования была продемонстрирована возможность переработки асфальтенов при использовании дугового разряда, в результате чего были получены следующие продукты: углеродный материал (УМ) с различной морфологией (углеродные нанолуковицы и нанотрубки) и синтез-газ [2]. Использование синтез-газа возможно при производстве электрической и тепловой энергии, в свою очередь углеродный материал может использоваться для получения новых соединений, например карбидов. Известно множество работ с применением твердых остатков нефти или нефтяного кокса для получения карбидов титана, кремния, бора и др. [3,4].

В настоящей работе представлены результаты исследования по использованию углеродного материала из асфальтенов для получения порошка на основе карбида кремния. Получение карбида кремния реализовано при использовании безвакуумного электродугового реактора постоянного тока с вертикальным расположением электродов. Ранее авторами данного исследования была продемонстрирована возможность получения карбида хрома Cr_3C_2 при использовании УМ из асфальтенов.

Для газификации использовались асфальтены полученные методом сольвентной деасфальтизации, газификация осуществлялась при использовании горизонтального электродугового реактора постоянного тока. Режимы работы реактора для переработки данного сырья также определены ранее в исследовании [2]. В качестве источника кремния использовался промышленный кремний (чистота 99,9 %), а также золошлаковые отходы (ЗШО) из угля.

Полученный в результате газификации асфальтенов углеродный материал смешивался с промышленным кремнием в атомном соотношении Si:C = 1:1, при смешивании УМ с золошлаковыми отходами содержание углеродного материала повышалось в два раза, что вызвано повышенным содержанием оксидов в составе порошка. Смешивание исходных смесей осуществлялось на вибрационной мельнице Retsch MM 500 nano в течение 30 минут и частоте работы мельницы 20 Гц. Для гомогенизации смесь порошков помещалась в стальной помольный стакан, куда также помещались стальные помольные тела (шары).

Далее смесь порошков подвергалась нагреву при использовании безвакуумного электродугового реактора постоянного тока, на рисунке 1 представлена схема данного реактора.

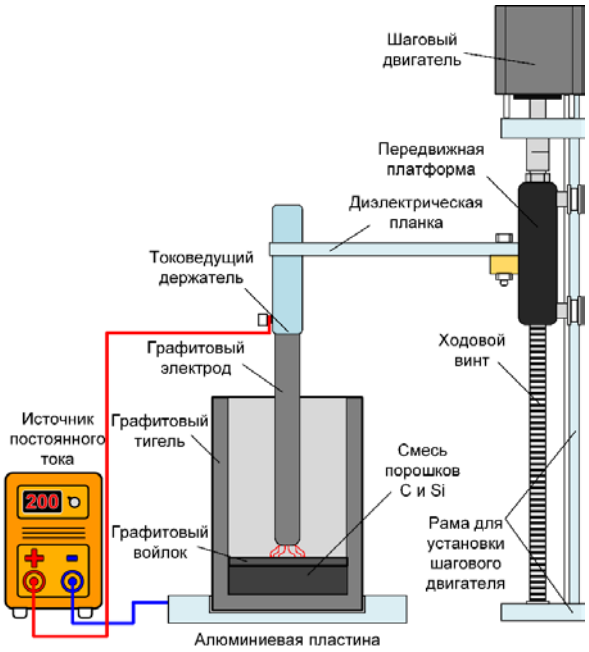


Рисунок 1. Схема устройства реакционной зоны безвакуумного электродугового реактора

Предварительно подготовленная смесь порошков помещалась в полость графитового тигля и закрывалась защитным экраном из графитового войлока, установка защитного экрана обусловлена необходимостью в предотвращении попадания частиц графита, образующихся в результате разрушения графитового электрода, в продукт синтеза. Также установка графитового экрана предотвращает вылет смеси из реакционной зоны что связано с интенсивным горением дугового разряда. После загрузки смеси и подготовки графитового тигля к проведению эксперимента, осуществлялся запуск источника постоянного тока (ИПТ) и посредством шагового двигателя графитовый электрод перемещался до контакта с графитовым экраном. После кратковременного контакта графитового войлока и графитового электрода в системе возникает короткое замыкание, при медленном отведении электрода от экрана происходит инициирование дугового разряда. Поддержание горения дугового разряда происходит путем регулирования разрядного промежутка между электродом и войлоком. По завершении дуговой стадии электрод перемещается в начальное положение. Обработка смеси порошков кремния и углерода осуществлялась при силе тока, установленной на ИПТ, 200 А и времени дуговой стадии 60 с.

После полного остывания тигля до комнатной температуры порошок извлекался из тигля и отжигался в муфельной печи (ЭКПС – 10) для удаления примесей углерода. Время отжига составляло ~ 1 час при температуре 950 °С, затем полученный продукт исследовался методами рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре (Shimadzu XRD 7000 s).

По результатам экспериментов получены три образца, которые исследовались методом рентгеновской дифрактометрии (рисунок 2): а) смесь порошка промышленного кремния и УМ полученного из асфальтенов без отжига, б) смесь порошка промышленного кремния и УМ полученного из асфальтенов после отжига, в) смесь золошлаковых отходов из угля и УМ полученного из асфальтенов после отжига. В полученных продуктах идентифицируются высокоинтенсивные фазы кубического карбида кремния SiC (JCPDS № 29-1129). В образцах (а) и (б) также идентифицированы следы исходного кремния Si (JCPDS № 27-1402), что может быть вызвано дефицитом углеродного материала в исходной смеси или малой площадью поверхности УМ (9,5 $м^2/г$), что может снижать реакционную способность шихты.

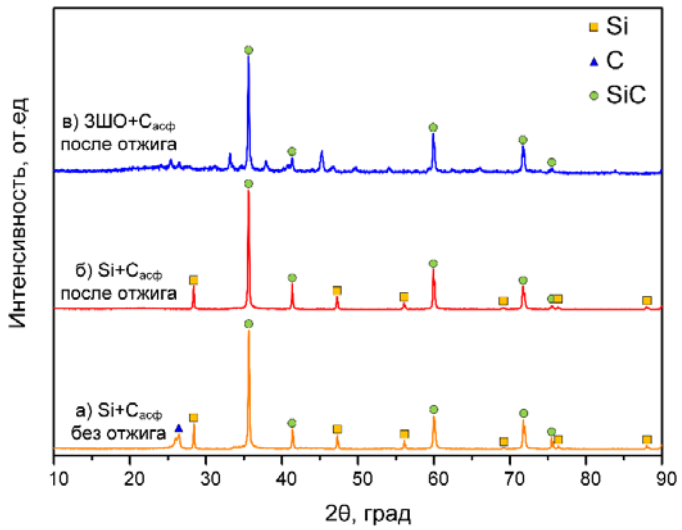


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков на основе карбида кремния

Также в образце (а) идентифицирован максимум графита, что может свидетельствовать как о наличии исходного углеродного материала в составе продукта, так и внесении частиц графита в образец при разрушении графитового электрода. После отжига образца (а) в муфельной печи удалось снизить концентрацию углерода в составе продукта до минимального значения (в пределах точности обнаружения углерода методом рентгеновской дифрактометрии), о чем свидетельствует картина рентгеновской дифракции образца (б).

Помимо максимумов карбида кремния в образце из ЗШО (образец в), в составе данного образца также идентифицируется множество малоинтенсивных максимумов, присутствие таких максимумов может быть вызвано наличием примесей оксидов металлов в составе золошлаковых отходов и углеродного материала. Определение элементного состава в образце (в) осуществлялось при использовании энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе (Vega 3 Tescan). Согласно данным энергодисперсионного анализа в составе продукта обнаружены спектры следующих элементов: Al, Fe, Ca, Ti, Zn, O и др элементов в меньшем количестве.

В результате проведенного исследования продемонстрирована возможность вовлечения вторичного углеродного сырья из асфальтенов и золошлаковых отходов из угля в процесс получения карбида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в Сургутском государственном университете и Томском политехническом университете.

Список литературы

1. Murungi P.I., Sulaimon A.A. Petroleum sludge treatment and disposal techniques: a review // Environmental Science and Pollution Research. Springer. – 2022. – Vol. 29, № 27. – P. 40358–40372.
2. Petrova Y.Y., Frantsina E. V., Grin'ko A.A., Pak A.Y., Arkachenkova V. V., Povalyaev P. V. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // Materials Today Communications. Elsevier. – 2022. – Vol. 33. – P. 104669.
3. Narciso-Romero F.J., Rodríguez-Reinoso F., Díez M.A. Influence of the carbon material on the synthesis of silicon carbide // Carbon. Elsevier. – 1999. –Vol. 37, № 11. – P. 1771–1778.
4. Alizadeh A., Taheri-Nassaj E., Ehsani N. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method // Journal of the European Ceramic Society. Elsevier. – 2004. – Vol. 24, № 10–11. – P. 3227–3234.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ Ni-SnO_2 ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

А.А.ПОДУРЕЦ, И.В.АГАПОВ, Н.П.БОБРЫШЕВА, М.Г.ОСМОЛОВСКИЙ, М.А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ, О.М.ОСМОЛОВСКАЯ
Институт Химии СПбГУ
E-mail: anastasiia.podurets@gmail.com

С развитием промышленности, увеличением потребления и повышением стандартов жизни возникает острая необходимость в полной, быстрой и экономически доступной очистке сточных вод [1,2]. Среди наиболее опасных загрязнителей выделяются циклические органические соединения (ЦОС), включая красители, широко применяемые в текстильной и бумажной промышленности. Эти вещества попадают в сточные воды, вызывая серьёзные экологические и медицинские проблемы. Современные методы очистки воды не способны эффективно справляться с увеличивающимся количеством современных ЦОС, что обуславливает необходимость разработки новых, более действенных технологий [3,4]. В настоящее время фотокатализ рассматривается как один из наиболее перспективных методов разложения ЦОС, благодаря своей доступности, высокой эффективности и экологической безопасности. Фотокатализ не только способствует удалению и снижению токсичности ЦОС, но также способен разлагать неорганические загрязнители [5–7].

Необходимость снижения эксплуатационных затрат на очистку сточных вод и уменьшения энергопотребления водоочистных установок усиливает интерес к высокоэффективным фотокатализаторам, работающим под воздействием видимого света. В условиях возросшего спроса на такие катализаторы, широкозонные полупроводники на основе SnO_2 (с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ) показали высокую эффективность в различных фотокаталитических системах. Как отмечено в литературе, допирование кристаллической структуры SnO_2 (типа рутила) 3d-металлами оказалось успешным подходом для повышения фотокаталитической активности в видимом диапазоне света [8–10].

С практической точки зрения важно, чтобы фотокатализатор не только эффективно разрушал загрязнители, но и проявлял антибактериальные свойства под воздействием видимого света, даже в присутствии различных примесей. Таким образом, требуется материал, способный генерировать супероксидные радикалы $\cdot O_2^-$, которые играют ключевую роль в разрушении бактериальных клеток. В этой связи, основываясь на наших предыдущих исследованиях [9], мы предлагаем в качестве объекта изучения наночастицы SnO_2, допированные ионами Ni^{2+} (сферические наночастицы диаметром менее 5 нм, полученные методом осаждения при pH = 3, с содержанием допанта 11 мол. % Ni^{2+}), которые обладают оптимальными параметрами и высокой фотокаталитической активностью. Учитывая, что активность фотокатализатора повышается с увеличением кислородных вакансий и уменьшением дефектов в структуре, необходимо разработать метод синтеза, позволяющий как регулировать соотношение осей, так и минимизировать дефекты в структуре материала [11–15].

Также для дополнительного увеличения фотокаталитической активности целесообразно целенаправленно регулировать состав поверхности наночастиц, что способствует образованию активированного комплекса загрязнитель-поверхность и облегчает процесс фотокаталитической деградации. Это можно достичь путем изменения формы наночастиц с помощью активно исследуемого в настоящее время для SnO_2 механизма ориентированного присоединения (ОП) [16–19].

Цель работы заключается в (1) разработке энергоэффективных фотокатализаторов на основе Ni-SnO_2 для очистки воды путем исследования взаимосвязи между условиями синтеза, химическим составом, структурными параметрами и фотокаталитическими свойствами, с использованием химических и расчетных методов для управления активностью материала, а

также (2) исследование влияния условий синтеза на протекание процесса ОП, а также на морфологические и структурные параметры наночастиц Ni-SnO_2.

Мы разработали методику синтеза наночастиц Ni-SnO_2 с использованием метода осаждения и последующей гидротермальной обработки (ГТО) предварительно полученной суспензии с концентрацией допанта 11 мол.%. Полученные образцы были полностью охарактеризованы с использованием различных физико-химических методов. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) подтвердили наличие только пиков рутила SnO_2 (ICDD 00-041-1445), изменения параметров решетки указывали на успешность допирования. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и измерения удельной поверхности по методу БЭТ показали, что ГТО способствует формированию наностержней, размеры которых зависят от условий получения суспензии. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) подтвердили неизменное валентное состояние олова и ионов допантов. Оценка структурных дефектов и кислородных вакансий проведена с помощью КР-спектроскопии, РФЭС и квантово-химических расчетов. Ширина запрещенной зоны определялась по спектрам поглощения в УФ и видимом диапазонах.

Положение атомов допантов в кристаллической решетке, влияющее на энергетический спектр, а также зонные структуры с плотностью состояний были определены с помощью квантово-химических расчетов. Выявлено наличие низкоинтенсивного энергетического уровня в запрещенной зоне, который может способствовать фотокаталитической активности при облучении видимым светом.

Изучен процесс ориентированного присоединения (ОП), и установлено, что положение допанта и состав реакционной среды влияют на взаимодействие граней частиц. Регулирование этих параметров позволяет реализовать процесс ОП через различные механизмы, а изменение концентрации допанта дает возможность контролировать количество дефектов, включая кислородные вакансии.

Фотокаталитические свойства материалов исследованы по разработанному протоколу, на примере таких красителей, как метиленовый синий, родамин 6G и метиловый фиолетовый. Было установлено, что 90% разложения загрязнителя достигается за 60 минут под энергосберегающей лампой, причем скорость деградации зависит от взаимодействия молекул красителя с поверхностью наночастиц. Благодаря высокой активности в смесях красителей и перспективам антибактериальной очистки, эти наночастицы могут стать основой для экологичных многофункциональных фотокатализаторов.

Благодарности

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. Kurt A. et al. Treatment of Antibiotics in Wastewater Using Advanced Oxidation Processes (AOPs) // Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. InTech, 2017. – P. 176–211.
2. Strokal M. et al. Urbanization: an increasing source of multiple pollutants to rivers in the 21st century // npj Urban Sustainability. Springer Science and Business Media LLC, 2021. – Vol. 1, № 1.
3. Meireles G. et al. Red disperse dyes (DR 60, DR 73 and DR 78) at environmentally realistic concentrations impact biochemical profile of early life stages of zebrafish (Danio rerio) // Chem Biol Interact. Elsevier Ireland Ltd, 2018. – Vol. 292. – P. 94–100.
4. Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Ramesh S.T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review // Environmental Science and Pollution Research. 2013. – Vol. 20. – P. 2099–2132.

5. Lam S.M. et al. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review // New pub: Balaban. Routledge, 2012. –Vol. 41, № 1–3. – P. 131–169.
6. Gaya U.I., Abdullah A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2008. – Vol. 9. – P. 1–12.
7. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment // Environ Chem Lett. 2019. –Vol. 17. –P. 145–155.
8. Podurets A. et al. The Strategy for Organic Dye and Antibiotic Photocatalytic Removal for Water Remediation in an Example of Co-SnO2 nanoparticles // J Hazard Mater. Elsevier B.V., 2022. – Vol. 436. –P. 129035.
9. Podurets A. et al. Experimental and computational study of Ni-doped SnO2 as a photocatalyst and antibacterial agent for water remediation: The way for a rational design // J Alloys Compd. Elsevier, 2022. –Vol. 926. – P. 166950.
10. Podurets A.A. et al. Vis-driven Cu-SnO2 nanoparticles for water remediation – Enhancing of photocatalytic efficiency and other defect-related properties // Mater Chem Phys. Elsevier B.V., 2022. – Vol. 290. – P. 126589.
11. Kolokolov D. et al. Synthesis and characterization of La-doped SnO2 nanoparticles with different shape: A comprehensive study on morphology, structure, and photocatalytic efficiency for eco-friendly wastewater treatment // Ceram Int. Elsevier Ltd, 2024. – Vol. 50. – P. 29686–29702.
12. Skripkin E. et al. Ultrasmall SnO2 Nanoparticles: Influence of O-Vacancies on the Photocatalytic Degradation of Dyes // ACS Appl Nano Mater. American Chemical Society, 2023. – Vol. 7. – P. 6093–6108.
13. Skripkin E. et al. Fast and ecofriendly triple sulfonamides mixture utilization using UV irradiation and spherical SnO2 nanoparticles with controllable parameters and antibacterial activity // Chemosphere. Pergamon, 2024. – Vol. 349. – P. 140981.
14. Kolokolov D. et al. Defect related photocatalytic and photoluminescent characteristics of Gd-doped SnO2 nanoparticles with different shapes // Journal of Physics and Chemistry of Solids. Pergamon, 2024. –Vol. 185. – P. 111750.
15. Kolokolov D. et al. Multifunctional Tb-doped SnO2 based photocatalytic agent for water remediation: Study of defect-related properties // Ceram Int. Elsevier Ltd, 2023. – Vol. 49. – P. 34901–34919.
16. Kolokolov D.S. et al. SnO2 nanoparticles with different aspect ratio and structural parameters: fabrication, photocatalytic efficiency dependences and fast organic dyes degradation // Appl Surf Sci. Elsevier B.V., 2022. – Vol. 599. – P. 153943.
17. Xue X. et al. Crystal growth by oriented attachment: Kinetic models and control factors // CrystEngComm. 2014. – Vol. 16, № 8. –P. 1419–1429.
18. Penn R.L., Banfield J.F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals.
19. Fichthorn K.A. Atomic-scale aspects of oriented attachment // Chem Eng Sci. Elsevier, 2015. – Vol. 121. – P. 10–15.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРАХ ДАВЛЕНИЯ

М.Ю. ПРУДНИКОВА[1,2], *Д.Д. БУТМАНОВ*[1], *С.А. САВЧУК*[1,2,3]
[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
[2]ООО «Функциональные Композиты»
[3]ООО «Стартап-студия МИЭТ»
E-mail: prudnikovamaria81@gmail.com

В настоящее время идет активное развитие гибких сенсоров давления, которые имеют широкий спектр применений и используются во многих сферах жизни. Особое внимание уделяется разработке гибких сенсоров давления резистивного типа, так как они наиболее перспективны благодаря своим свойствам, таким как высокая чувствительность, низкое значение энергопотребления, стабильность результатов работы, быстрое время отклика и т.д. Гибкие сенсоры давления резистивного типа с объемной проводимостью на основе полимерных материалов применяются во многих сферах жизни: мониторинге здоровья, носимых электронных устройств, в качестве кожи для роботов и многое другое [1].

Многие исследователи нацелены на создание высокоэффективного, чувствительного и общедоступного материала для сенсоров, отличающегося простой конструкцией и масштабируемостью производства. Одним из простых и недорогих подходов является создание проводящих композитов на основе гибких полимеров с углеродными наполнителями [2]. В большинстве случаев используются такие углеродные наполнители, как нанотрубки углерода и графен, которые являются дорогостоящими и не позволяют сделать общедоступным гибкий сенсор давления на их основе, поэтому актуальным будет использовать такой проводящий наполнитель, как пиролитический графит, который имеет низкую стоимость и подходящие электрофизические свойства.

Композитные материалы с объемной проводимостью были получены путём полимеризации силикона с проводящим наполнителем. В качестве полимера использовался литьевой силикон различной жесткостью: 10, 20, 40 по Шору А (Силиконовый компаунд BEST MOLD, Россия). В соответствие с инструкцией силиконовый композит подготавливался следующим образом: силикон и катализатор полимеризации добавлялись в соотношении 100А:2В (А-силикон, В-катализатор), время «жизни» (время, в течение которого необходимо произвести все манипуляции с силиконовым компонентом) данного силикона 25 минут. В качестве проводящего наполнителя использовался порошок пиролитического графита (Тилегь 74, частицы менее 0.01 мм).

Для достижения наибольшего изменения сопротивления при механической нагрузке полученных образцов была определена оптимальная концентрации пиролитического графита при добавлении в силикон, данные представлены на рисунке 1, так же были проведены исследования влияния геометрических параметров на величину отклика. Изменение сопротивления было исследовано двухзондовым методом с попеременной нагрузкой весом различной массы.

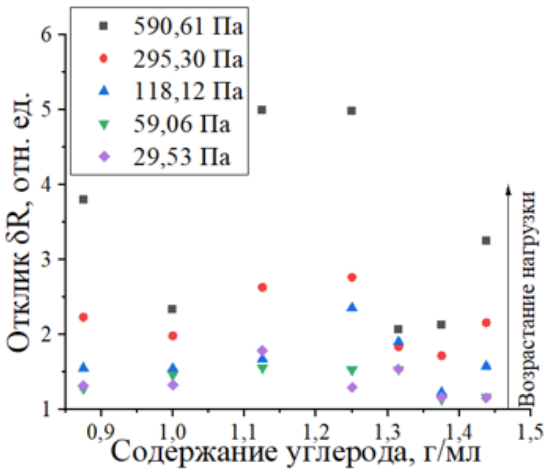


Рисунок 1. Зависимость отклика от количества пиролитического графита для образцов толщиной 1,3 мм

В ходе экспериментов было установлено, что целесообразно использовать образцы с толщиной 1,3 мм и оптимальная концентрация пиролитического графита, находящийся в диапазоне от 1,0 до 1,25 г/мл.

Для подтверждения фазового состава используемых наполнителей были проведены исследования методом Рамановской спектроскопии. В связи с тем, что в Рамановский микроскоп Confotec MR200 невозможно использовать для исследования порошков, были подготовлены образцы согласно следующей методике. На слой наливного силикона твердостью 20 по Шору А наносился равномерный слой материала (пиролитический графит, нанотрубки углерода), после происходила полимеризация силикона и фиксация порошка в верхней области образца. Измерение проводимость с использованием зеленого лазера на длине волны 532 нм и диаметром пучка в 1.5 мкм, мощностью 44 мВт.

Используя установленные оптимальные геометрические параметры образцов и концентрации пиролитического углерода, были проведены дополнительные исследования влияния твердости по Шору А наливного силикона в диапазоне от 10 до 40, данные представлены на рисунке 2.

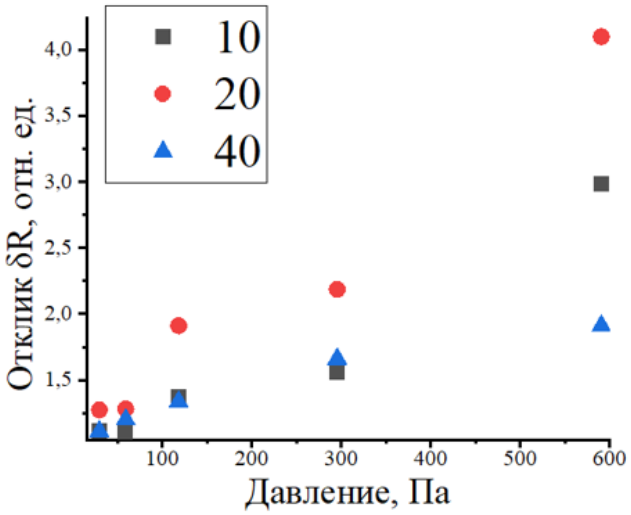


Рисунок 2. Зависимость отклика от жесткости силикона с одинаковым количеством углерода для образцов толщиной 1,3 мм

Исходя из рисунка 2, можно заметить, что отклик изменения сопротивления для образца, полученного на основе силикона с твердостью 20 по Шору А, был наибольшим. Из чего можно сделать вывод, что оптимальной твердостью силикона для получения полимерных композитов с объемной проводимостью для сенсоров давления является силикон с твердостью 20 по Шору А.

Были проведены эксперименты по определению равномерности распределения механически вмешиваемого проводящего наполнителя. Равномерность распределения проводящего наполнителя оценивали по распределению электрического сопротивления путем картирования образца зондовым методом. Измерение значений электрического сопротивления проводилось в 9-ти равноудаленных точках на образце, данные представлены на рисунке 3.

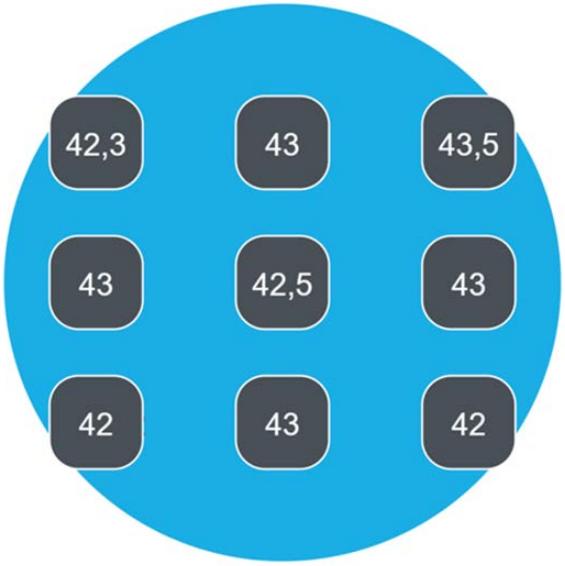


Рисунок 3. Значения электрического сопротивления в различных точках на образце, кОм

Исходя из полученных данных, представленных на рисунке 3, можно сделать вывод, что используемый метод механического перемешивания компонентов является оптимальным и углеродный наполнитель распределен равномерно по всему объему образца.

В последующем были проведены эксперименты с целью по увеличению отклика исследуемых образцов полимерных композитов при добавлении дополнительных проводящих наполнителей, таких как порошок меди (частицы размером 70-90 мкм), порошок нержавеющей стали (частицы размером 80-90 мкм), углеродные многостенные нанотрубки и нанопорошок $BaTiO_3$ (тетрагональная фаза). Было установлено, что величина отклика образцов уменьшается с концентрацией добавочного наполнителя.

С использованием полученных результатов был изготовлен прототип гибкого датчика давления резистивного типа на основе проводящего композита с объемной проводимостью, который показал воспроизводимые результаты отклика на механическое усилие разной массы.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023-2025 гг. соглашение FSMR-2023-0003.

Список литературы

1. Xu F. et al. Recent developments for flexible pressure sensors: A review //Micromachines. – 2018. – Т. 9. – №. 11. – С. 580.

2. He Y. et al. A novel method for fabricating wearable, piezoresistive, and pressure sensors based on modified-graphite/polyurethane composite films //Materials. – 2017. – Т. 10. – №. 7. – С. 684.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ц.ПЭН[1], *В.О. АЛЕКСЕНКО*[2], *С.В. ПАНИН*[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: czyi2@tpu.ru

Полиэфиримид (ПЭИ) – это высокотемпературный специализированный инженерный термопласт, устойчивый к разрушению и пригодный для вторичной переработки, поэтому он используется в качестве матрицы для современных композитов. В качестве армирующих наполнителей используется дисперсные волокна, ткани и нетканые материалы. Нетканые материалы (маты) имеют хаотическую схему армирования, легко поддаются обработке и могут использоваться в компрессионном формовании композитов для получения экономически эффективных крупногабаритных изделий. Кроме того, нетканые материалы хорошо впитывают смолы. Они менее затратны и обладают большей устойчивостью к расслоению, чем армированные тканью ламинаты [1,2].

Целью работы являлось установление закономерностей формирования структуры и свойств углекомпозитов на основе полиэфиримида, полученных методом сухого смешения, а также пропитки нетканых углеродных матов раствором термопластического полимера

В качестве основы в исследовании использовались порошки ПЭИ компании Solver PEI ROOH (PRC). В качестве армирующих волокон использовались рубленные углеродные волокна (РУВ) (ООО «ЗУКМ», Челябинск) длиной 2 мм и 12 мм, а также нетканые маты (KOPTECH, Китай) из углеродных волокон мокрой выкродки длиной 6 мм и 10 мм. Композиты изготавливались путем пропитки полиэфиримида (ПЭИ), растворенным в N-метилпирролидоне (C5H9NO). Прочностные характеристики композитов оценивали на трехточечный изгиб образцов в форме балки в соответствии со стандартом ГОСТ Р 56810-2015. Испытания проведены на электромеханическом приборе «Instron 5582» (Instron, США). Скорость перемещения подвижного захвата составляла 1 мм/мин. По окончании испытаний структура поперечного сечения композита была проанализирована с помощью оптического микроскопа Neophot 2 (Carl Zeiss, Jena, Германия).

В таблице 1 приведены сводные значения механических характеристики исследованных образцов. На рисунке 1 показан вид сбоку образца с трещиной после завершения испытания на изгиб.

Таблица 1 – Механические характеристики для композитов на основе ПЭИ

Состав	Модуль упругости при изгибе E, ГПа	Прочность при изгибе σ, МПа
Порошок ПЭИ / УВ 50 мкм	8±0,7	148±16
Порошок ПЭИ / УВ 200 мкм	17,5±1,3	263±3
Порошок ПЭИ / УВ 2 мм	16,8±1,4	331±30
Порошок ПЭИ / УВ 6 мм	20,5±0,5	338±11
Порошок ПЭИ / УВ 12 мм	19±1,2	444±27
Пленка ПЭИ / УВ мат 6 мм	18±1,1	231±2
Пленка ПЭИ / УВ мат 10 мм	16,2±2	215±5
Пленка ПЭИ / УВ ткань	26±6	561±20
Раствор ПЭИ / УВ мат 6 мм	18±0,9	330±4

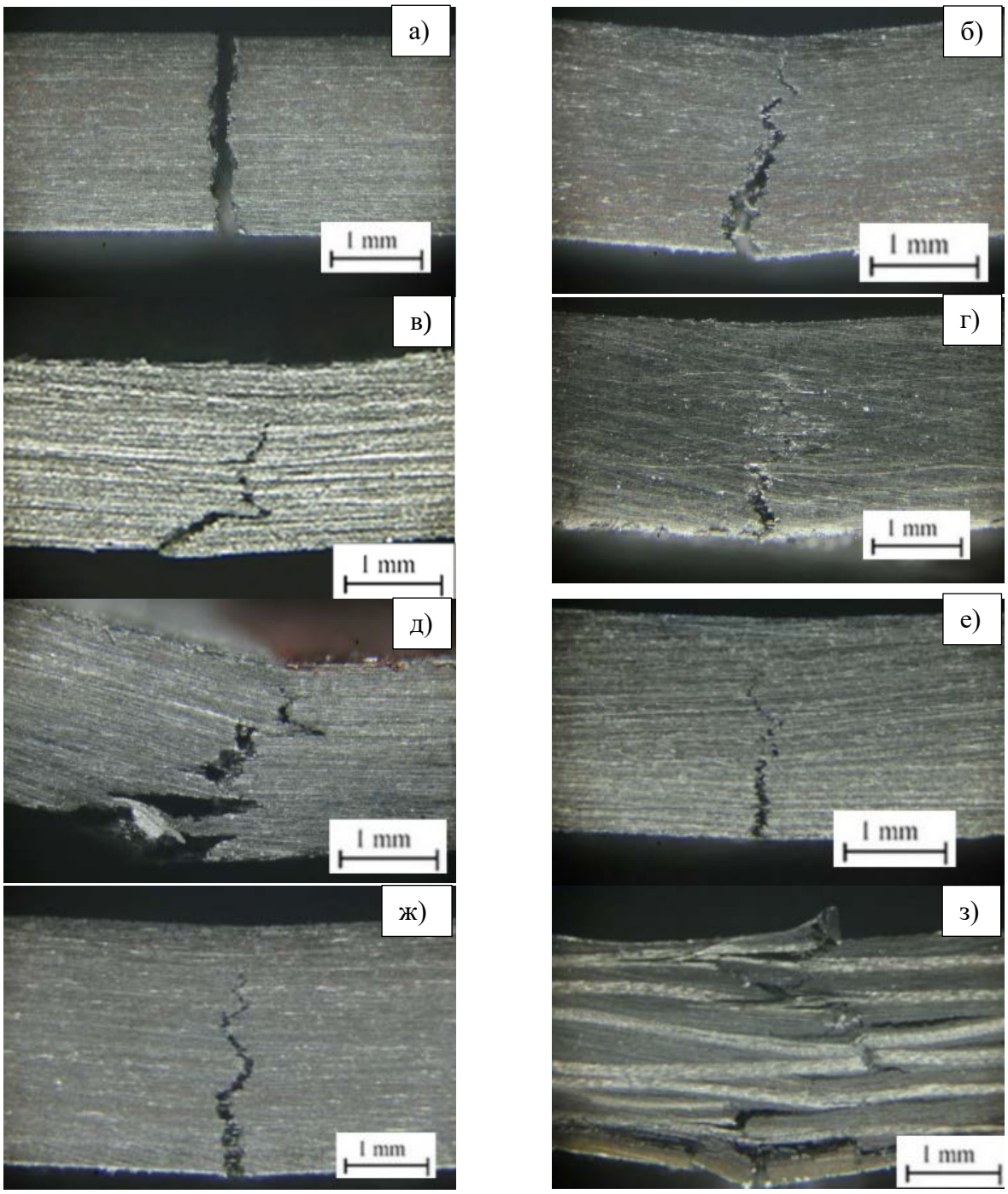


Рисунок 1. Фотографии разрушенных образцов:
а) порошок ПЭИ / УВ 50 мкм; б) порошок ПЭИ / УВ 200 мкм; в) порошок ПЭИ / УВ 2 мм; г) порошок ПЭИ / УВ 6 мм; д) порошок ПЭИ / УВ 12 мм; е) пленка ПЭИ / УВ мат 6 мм; ж) пленка ПЭИ / УВ мат 10 мм; з) пленка ПЭИ / УВ ткань;

На фотографии разрушенных образцов (рисунок 1, д) видно, что в композите «ПЭИ+40 вес. % РУВ 12 мм» магистральная трещина претерпела множество горизонтальных изменений. При этом композит обладает максимальными прочностными свойствами σf=444 МПа. На рисунке 1 е, ж, л трещины располагаются почти вертикально, связано с тем, что композитный материал из нетканого мата имеет большую степень усадки, поэтому углеродное волокно располагается практически горизонтально.

На рисунке 2 представлена микроструктура исследуемых композитов. Видно, что в композите «Пленка ПЭИ / УВ мат 6 мм» (рисунок 2, в) углеродное волокно располагается практически горизонтально. В двух других (рисунок 2, а, б) имеются нетрансверсальные волокна, образующие каркасоподобную структуру.

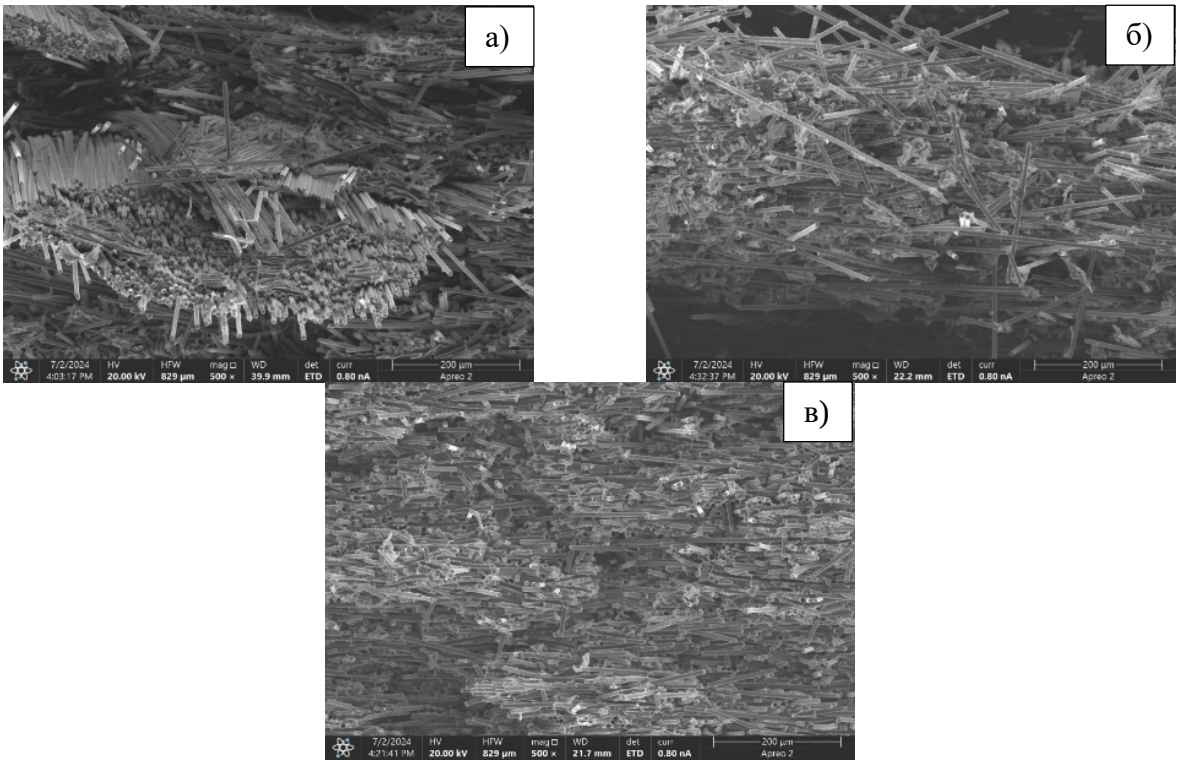


Рисунок 2. Микраструктуры образцов:
а) Порошок ПЭИ / УВ 6 мм; б) Раствор ПЭИ / УВ мат 6 мм; в) Пленка ПЭИ / УВ мат 6 мм

В результате выполнения работы было выявлено, что модуль упругости и прочность на изгиб зависят от метода изготовления и длины волокон. Показано, что среди трех композитов с составом «ПЭИ + 40 масс. % УВ 6 мм», сухая смесь порошка ПЭИ + УВ 6 мм имела самый высокий модуль упругости 20,5 ГПа и самую высокую прочность на изгиб 338 МПа.

Композит с неткаными матами и пропитанный растворенным полимеров обладает большей прочность по сравнению с композитом из полимерных пленок. Исследования показали, что композиты с межслойными структурами обладают более высокой прочностью на изгиб по сравнению с другими.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Prakash D.T. Specialty Thermoplastics. Preparations, Processing, Properties, Performance. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2023. – 250 p.

2. Eloi F., Jean I., Ahmad R. L., Mohamed M. S., Damien S.T. Measurement device for tear defects during preforming of non-woven fabrics made of recycled carbon fibres // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2024. – Vol. 177. – P. 107961.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДОМ НАНОСФЕРЫ $ZnFe_2O_4$ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА

К.И. РАШИТОВА, Ф.С. ВОЛКОВ, О.В. ГЛУМОВ, О.М. ОСМОЛОВСКАЯ, С.Н. ЕЛИСЕЕВА
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: rashitovaki@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы, являющиеся перезаряжаемыми источниками тока, используются для хранения энергии в устройствах мобильной электроники и технике автомобильной, морской и аэрокосмической отраслей. Для повышения эффективности их работы, необходимо улучшать производительность электродных материалов, за счёт увеличения производительности, стабильности и безопасности.

Одним из важнейших компонентов аккумуляторов, определяющих их общую производительность, является анод. Среди перспективных анодных материалов, ярко выделяются оксиды переходных металлов из-за высокой теоретической ёмкости, контролируемых свойств и низкой стоимости [1]. В частности, феррит цинка ($ZnFe_2O_4$) выступает в качестве перспективного кандидата в данной области, так как он обладает высокой теоретической ёмкостью (1000 мАч/г), высокой термической стабильностью и отсутствием токсичных элементов в составе. Однако, несмотря на большое количество преимуществ, анодные материалы на основе феррита цинка обладают такими недостатками как низкая электропроводность и кулоновская эффективность [2], а также быстрое снижение удельной ёмкости и значительные изменения в объёме во время циклирования [3].

Для улучшения электрохимических характеристик анодных материалов разрабатывают методы, которые позволяют сокращать путь электронов и улучшать диффузионный транспорт. Уменьшение частиц до наноразмеров уменьшает длину пути транспорта ионов и электронов, а также улучшает диффузию, благодаря большей площади поверхности электрод-электролит. Однако, этот подход часто приводит к снижению кулоновской эффективности из-за образования твердоэлектролитного слоя [4, 5]. Поэтому для решения этих проблем часто прибегают к созданию нанокомпозитов с аморфным углеродом, которые компенсируют низкую электронную проводимость оксидов переходных металлов, обеспечивая более эффективную передачу электронов в электродном материале.

Наночастицы с углеродной оболочкой чаще всего получают путём добавления органических соединений, таких как глюкоза [6, 7], сахароза [8, 9] или аскорбиновая кислота [10, 11], к уже синтезированным частицам с последующим отжигом. Описанный подход состоит из нескольких этапов, таких так синтез исходного анодного материала, его отделение, промывка и сушка, добавление органического прекурсора углеродной оболочки, прокаливание и отделение конечного композита. Все описанные этапы и используемые в ходе них реагенты приводят к высокой стоимости получаемых материалов, что делает их промышленное применение невыгодным.

Таким образом, в данной работе, в дополнение к общепринятому подходу создания углеродной оболочки с добавлением глюкозы и последующим отжигом, мы исследовали новый метод. Этот подход основан на нашем предположении, что образец, полученный в ходе сольвотермального синтеза, имеет на поверхности слой хемосорбированных олигомеров этиленгликоля (растворитель, используемый в синтезе). Эти олигомеры могут образовывать углеродную оболочку в процессе прокаливания.

На первом этапе работы, были получены частицы феррита цинка сольвотермальным синтезом с осаждением солей Zn (II) и Fe (III) с помощью CH_3COONa в этиленгликоле. Полученный образец ZFO_0 далее либо:

1) сразу прокаливали при 500°C в течение 2 часов (образец ZFO);

2) на его поверхность сначала сорбировали различное количество глюкозы (10, 20 и 40 %), затем образцы промывали, высушивали и прокаливали при аналогичных условиях, получая образцы ZFO@10C, ZFO@20C и ZFO@40C.

По дифрактограммам, полученным с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции, все образцы представляют собой фазу $ZnFe_2O_4$ (PDF #01-077-0011) без примесей. Рассчитанные параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов полученных образцов

Образец	a, Å	d_{XRD}, нм
ZFO_0	8.432 (2)	18.9 (2)
ZFO	8.4187 (17)	19.8 (2)
ZFO@10C	8.4155 (18)	15.7 (11)
ZFO@20C	8.4203 (17)	16.3 (11)
ZFO@40C	8.413 (2)	16.7 (13)

Параметры решетки для всех прокаленных образцов ожидаемо уменьшаются, что свидетельствует об увеличении плотности упаковки кристаллической решётки. Для образца ZFO размеры кристаллитов несколько увеличиваются по сравнению с ZFO_0, в отличии от остальных образцов, что свидетельствует о том, что присутствие глюкозы на поверхности частиц частично препятствует их срастанию и дальнейшей перекристаллизации.

Методом ИК-спектроскопии было показано наличие хемосорбированного этиленгликоля на поверхности исходного образца ZFO_0. Для остальных образцов с углеродной оболочкой наблюдаются пики, соответствующие продуктам окисления этиленгликоля/глюкозы, соответствующие процессам карбонизации.

Согласно данным CHN-анализа, образец ZFO_0 содержит углерод и водород одновременно, что также свидетельствует о наличии хемосорбированных молекул этиленгликоля. Для всех прокаленных образцов наличие водорода не наблюдается, а содержание углерода уменьшается до 0.5-0.7%, что свидетельствует об образовании углеродной оболочки.

Для дальнейших исследований и расширенной характеризации нами были выбраны 3 образца – ZFO_0 (без оболочки), ZFO (с оболочкой, полученной прокаливанием без глюкозы) и ZFO@20C (с оболочкой, полученной прокаливанием после добавления глюкозы). Микрофотографии СЭМ демонстрируют, что все образцы представляют собой сферические частицы со средним размером около 140 нм. Эти частицы состоят из наносфер размером менее 20 нм.

Методом XPS было доказано наличие Zn, Fe, C и O в изучаемых образцах. На спектрах C1s образцов ZFO_0, ZFO и ZFO@20C наблюдается два пика при 289 и 285 эВ, которые соответствуют C=O и C=C. Для образца ZFO_0 также присутствует пики, отвечающие C-O и хемосорбированному кислороду, что также подтверждает наличие этиленгликоля на поверхности феррита цинка. Также для всех образцов были рассчитаны количества кислородных вакансий, полученные значения для ZFO_0, ZFO и ZFO@20C равны соответственно 581, 201 и 711.

С помощью Рамановской спектроскопии показано наличие высокоаморфного углеродного слоя на поверхности образцов ZFO и ZFO@20C. В ходе изучения проводимости образцов установлено, что образование углеродной оболочки приводит к существенному увеличению проводимости материала, как минимум в 100 раз.

Таким образом, нами был разработан новый «одностадийный» метод формирования углеродной оболочки без дополнительной стадии отжига частиц феррита цинка с глюкозой. Далее мы изучили электрохимические свойства полученных образцов.

Установлено, что количество кислородных вакансий оказывает влияние на ёмкость в первых циклах заряда-разряда. Кроме того, показано, что наилучшие электрохимические показатели достигаются у образцов с углеродной оболочкой. Следует отметить, что частицы, синтезированные по новой простой методике без добавления глюкозы, по электрохимическим

характеристикам не уступают образцу, полученному стандартным методом. Отжиг адсорбированных продуктов сольвотермального синтеза оказывает благоприятное влияние на электрохимические свойства образца ZFO, приводя к увеличению удельной емкости до 587 мАч·г$^{-1}$ по сравнению с 485 мАч·г$^{-1}$ для ZFO_0.

Список литературы

1. Fang S., Bresser D., Passerini S. Transition Metal Oxide Anodes for Electrochemical Energy Storage in Lithium- and Sodium-Ion Batteries // Adv. Energy Mater. 2020. –T. 10, № 1.
2. Zhu J., Ding Y., Ma Z., Tang W., Chen X., Lu Y. Recent Progress on Nanostructured Transition Metal Oxides As Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // J. Electron. Mater. 2022. – T. 51, № 7. –C. 3391–3417.
3. Bhatt M.D., Lee J.Y. High capacity conversion anodes in Li-ion batteries: A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. –T. 44, № 21. – C. 10852–10905.
4. Mahmood N., Tang T., Hou Y. Nanostructured Anode Materials for Lithium Ion Batteries: Progress, Challenge and Perspective // Adv. Energy Mater. 2016. T. 6, № 17.
5. Roy P., Srivastava S.K. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. –T. 3, № 6. – C. 2454–2484.
6. Wu B., Song H., Zhang Q., Hu X. Controllable synthesis and friction reduction of $ZnFe_2O_4$@C microspheres with diverse core-shell architectures // Tribol. Int. 2021. – T. 153. – C. 106614.
7. Hu X., Wu G., Wu F., Wu J., Zhou T., Xu J., Cheng J. P. Carbon coated Sn/SnO_2 nanoparticles filmed on multilayer graphene for high-performance sodium ion batteries // Inorganica Chim. Acta. 2024. –T. 564. – C. 121970.
8. Kumar R., Sahoo P.K., Soam A. Synthesis of sucrose derived carbon coated iron oxide (SDCC-Fe_2O_3) composite // Mater. Today Proc. 2022. – 67. – C. 1043–1045.
9. Bresser D., Paillard E., Kloepsch R., Krueger S., Fiedler M., Schmitz R., Baither D., Winter M., Passerini S. Carbon Coated $ZnFe_2O_4$ Nanoparticles for Advanced Lithium-Ion Anodes // Adv. Energy Mater. 2013. –T. 3, № 4. – C. 513–523.
10. Hung T., Cheng W., Chang W., Yang C., Shen C., Kuo Y. Ascorbic Acid-Assisted Synthesis of Mesoporous Sodium Vanadium Phosphate Nanoparticles with Highly sp^2 -Coordinated Carbon Coatings as Efficient Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // Chem. – A Eur. J. 2016. –T. 22, № 30. – C. 10620–10626.
11. Li Y., Liu S., Lu X., Zhao H., Cui J., Zhang Y., He W. Hydrothermal synthesis of carbon-coated mixed crystalline phase TiO_2 nanoparticle carbon microsphere composites as high performance anode materials for Li-ion batteries // Diam. Relat. Mater. 2023. –T. 136. – C. 109913.

Благодарности

Работа поддержана грантом РНФ 23-23-00245. Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» и «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ХИТОЗАН В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЯБЛОЧНОГО ВИНА

К.И. РАШИТОВА[1], *О.В. ПАВЛОВА*[2], *М.М. ТРУСОВА*[2], *О.М. ОСМОЛОВСКАЯ*[1]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Гродненский государственный университет имени Янки Купалы
E-mail: rashitovaki@gmail.com

Повышение качества жизни приводит к возрастанию требований к вкусовым и визуальным качествам алкогольных напитков. Яблочное вино, которое сейчас является одним из самых популярных напитков в мире после виноградного вина, не является исключением. В составе многих напитков, включая и яблочное вино, присутствуют полифенолы и белки, которые могут взаимодействовать между собой и приводить к образованию взвеси в процессе хранения [1]. Это ухудшает внешний вид напитка и снижает его коммерческую привлекательность для потребителей.

Для предотвращения образования взвеси в напитках широко используют подход, заключающийся в снижении концентрации белков и/или полифенолов [2]. Для реализации этого подхода в настоящее время применяют сорбцию нестабильных белков, вызывающих помутнение, с помощью природного неорганического сорбента бентонита. Несмотря на его широкое применение в пищевой промышленности, у него есть и недостатки, например, эффективная очистка проходит только при больших дозах адсорбента и его получают из вулканических пород, что является не экологически чистым происхождением материалов.

Разработка новых эффективных, биосовместимых и экологически чистых сорбентов, которые могут удалять как белки, так и полифенолы, является перспективным подходом к предотвращению помутнения вин, в том числе и яблочных. Для повышения сорбционной активности целесообразно использовать наноматериалы с высокой удельной площадью поверхности и высокой поверхностной энергией, что обеспечивает эффективное взаимодействие адсорбент-адсорбат [3]. Однако, для наночастиц остро стоит проблема, заключающаяся в их высокой склонности к агрегации и трудностях с удалением из водных сред после использования.

Оптимальным подходом для решения упомянутых трудностей становится разработка композитных материалов, в которых наночастицы встроены в полимерную матрицу [4]. Подобные композиты позволяют совмещать высокую сорбционную ёмкость наночастиц с их облегчённым выделением из водных систем [5]. Полимерная материал в данном случае играет роль матрицы, обеспечивая механическую устойчивость, а также желательно, чтобы он обеспечивал и дополнительную сорбцию. Подобный подход уже показал свою эффективность в области очистки сточных вод [6], но пока ещё не применялся для обработки яблочных вин.

Хитозан является перспективным материалом для применения в качестве полимерной матрицы, так как он является нетоксичным, биоразлагаемым, экологичным и недорогим биополимером. Данный материал способен взаимодействовать как с белками, так и с полифенолами, а кроме того, согласно регламентам ЕС, его разрешено использовать для обработки вин [7]. Несмотря на перечисленные преимущества, применение хитозана для борьбы с помутнением вин всё ещё остаётся недостаточно изученным вопросом.

Модификация матрицы хитозана с помощью неорганических частиц может обеспечить высокую адсорбционную способность к белкам и полифенолам, вызывающим образование взвеси. Среди множества кандидатов мы выделили три перспективных неорганических материала, которые легко синтезировать и утилизировать.

Гидроксиапатит (Ca_{10} $(PO_4)_6$ $(OH)_2$) является биосовместимым неорганическим материалом, обладающим высокой адсорбционной способностью к белкам [8] и полифенолам [9]. Его биосовместимость и биоразлагемость делают его применение особенно подходящим для пищевой промышленности. Магнетит (Fe_3O_4) также проявляет высокую сорбционную активность к полифенолам и белкам, а кроме того, его магнитные свойства позволяют легко и

быстро выделять материал на его основе с помощью магнита. Слоистые двойные гидроксиды ($[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}\ (OH)_2]^{x+}\cdot\ (A^n)_{x/n}\cdot m\ H_2O$) в последние годы привлекают внимание многих исследователей, благодаря свой способности удалять различные органические соединения из растворов путём сорбции в межслоевом пространстве.

Таким образом, на первом этапе работы было получено три композита с наночастицами магнетита, гидроксиапатита и слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Синтез композитов проводился в водных растворах со значением реакции среды pH 10 для поддержания одинакового заряда поверхности хитозана для всех получаемых образцов. Как известно из литературных данных [10], значение точки нулевого заряда (ТНЗ) хитозана равно 6.8, что приводит к образованию отрицательно заряженной поверхности при $pH>pH_{ТНЗ}$ за счет депротонирования гидроксильных и аминогрупп.

Далее полученные композиты и исходный хитозан были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, EDX и БЭТ. На дифрактограммах для образца с магнетитом наблюдаются все рефлексы, соответствующие фазе Fe_3O_4. Это указывает на образование кристалличного продукта, при этом уменьшение интенсивности первого пика хитозана и уширение второго пика свидетельствует об уменьшении кристалличности хитозана в композите.

Для композитов с гидроксиапатитом и СДГ образования кристалличных продуктов не наблюдается. Для обоих образцов наблюдаются два пика, отвечающие хитозану, но они неравномерно сдвинуты в область больших углов, что свидетельствует об образовании аморфных неорганических структур в матрице.

Микрофотографии СЭМ демонстрируют, что модификация хитозана наночастицами приводит к изменению структуры поверхности матрицы и образованию отчетливых шероховатостей. Методом EDX показано, что по мере увеличения степени кристалличности неорганических наночастиц наблюдается большее осаждение исходных ионов металлов.

Для всех образцов были исследованы изотермы адсорбции-десорбции, и показано, что все изотермы имеют схожий тип кривой, соответствующий мезопористым сорбентам. Уширение петли гистерезиса для композита с хорошо кристаллизованными наночастицами Fe_3O_4 свидетельствует об увеличении объёма пор.

В связи с тем, что композит с магнетитом демонстрирует наличие высоко кристалличного продукта на поверхности матрицы, его морфология дополнительно была изучена методом ПЭМ с EDX-картированием и SAED. Показано, что на поверхности чешуек хитозана наблюдаются частицы размером около 5 нм. Картина SAED сочетает в себе размытые круги аморфного хитозана и яркие пятна кристаллического Fe_3O_4. EDX-карты атомов Fe подтверждают равномерное распределение наночастиц магнетита на чешуйках хитозана.

Дальнейшие исследования по перспективному использования хитозана как стабилизатора при коллоидных помутнениях напитков были проведены совместно с коллегами из ГрГУ имени Я. Купалы (Республика Беларусь).

Сорбционная активность образцов изучалась согласно техническим условиям ГОСТ 4453-74 по метиловому оранжевому. Для выяснения оптимальных условий и планирования эксперимента был использован двухфакторный математический анализ, варьируемые параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Уровни варьирования экспериментальных параметров

Фактор	Уровень		
	Нижний (-)	Средний (0)	Верхний (+)
Температура, °С	25	35	45
Время сорбции, мин	60	120	180

По результатам проведённых экспериментов было показано, что оптимальными условиями для сорбции с помощью полученных композитов является температура 25 °С и время сорбции 180 минут. При этом наблюдается рост сорбционных активностей модифицированных неорганическими наночастицами композитов по сравнению с исходным хитозаном: на 47 % для магнетита, 21 % для гидроксиапатита и 43 % для СДГ. Дополнительно были

проанализированы диаграммы Парето, с помощью которых выявили степень влияния каждого фактора на сорбционную активность изучаемых материалов.

Выявленные оптимальные параметры для проведения сорбционного эксперимента были использованы при очистке реального образца от белков и полифенолов. В качестве образца для исследования выступал виноматериал яблочный натуральный столовый, полученный на соковом участке ОАО «Дятловский ликеро-водочный завод “Алгонь”» г.п. Козловщина, Дятловский район, Гродненская область, Республика Беларусь.

Показано, что сорбция полифенолов по сравнению с исходным хитозаном растёт для образца с наночастицами Fe_3O_4 и уменьшается для двух остальных композитов. Эффективность удаления белков также растёт только для композита с магнетитом, а для остальных материалов практически не отличима от хитозана.

Таким образом, был разработан ряд композитов для эффективной очистки яблочного вина от белков и полифенолов, необходимой для стабилизации при коллоидных помутнениях.

Список литературы

1. Siebert K.J., Carrasco A., Lynn P.Y. Formation of Protein−Polyphenol Haze in Beverages // J. Agric. Food Chem. 1996. – Т. 44, № 8. – С. 1997–2005.
2. Gassara F., Antzak C., Ajila C.M., Sarma S.J., Brar S.K., Verma M. Chitin and chitosan as natural flocculants for beer clarification // J. Food Eng. 2015. –Т. 166. – С. 80–85.
3. Azzouz A., Kailasa S.K., Lee S.S., J. Rascón A., Ballesteros E., Zhang M., Kim K-H. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples // TrAC Trends Anal. Chem. 2018. – Т. 108. – С. 347–369.
4. Nasir A.M., Goh P.S., Abdullah M.S., Ng B.C., Ismail A.F. Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges // Chemosphere. 2019. – Т. 232. – С. 96–112.
5. Millán-Santiago J., Casado-Carmona F.A., Lucena R., Cárdenas S. Polymeric nanocomposites as sorbents in environmental water analysis, a close view to the synthesis and potential applications // Curr. Opin. Environ. Sci. Heal. 2022. – Т. 25. – С. 100320.
6. Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review // J. Hazard. Mater. 2012. –Т. 211–212. – С. 317–331.
7. (EU) E.U. Commission regulation (EU) 53/2011 of 21 January 2011 // Off. J. Eur. Union. 2011. – С. L19-1.
8. Onuma E., Ito H., Sasaki M., Kanzawa N., Kito K., Aizawa M. Proteomics of serum proteins adsorbed onto hydroxyapatite single-crystal particles with an anisotropic structure // Materialia. 2023. – Т. 32. – С. 101926.
9. Aneem T.H., Saha S.K., Jahan R.A., Wong S.Y., Li X., Arafat M.T. Effects of organic modifiers and temperature on the synthesis of biomimetic carbonated hydroxyapatite // Ceram. Int. 2019. – Т. 45, № 18. С. 24717–24726.
10. Mir M., Wilson L.D. Flax fiber-chitosan biocomposites with tailored structure and switchable physicochemical properties // Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2023. –Т. 6. – С. 100397.

Благодарности

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии» и «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники»

ФУНКЦИОНАЛЬНО АКТИВНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ПРОТЕЗ СОСУДА МАЛОГО ДИАМЕТРА: РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕКЛИНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НА МОДЕЛИ ПРИМАТА

Е.А. СЕНОКОСОВА, Е.О. КРИВКИНА, А.В. МИРОНОВ, Е.С. САРДИН, В.Г. МАТВЕЕВА, М.Ю. ХАНОВА, Е.А. ТОРГУНАКОВА, Р.А. МУХАМАДИЯРОВ, Л.В. АНТОНОВА
Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний
E-mail: sergeewa.ew@yandex.ru

Эффективный протез для реконструкции кровеносных сосудов малого диаметра (D < 6 мм) отсутствует. Коммерческие полимерные и биологические сосудистые протезы, применяемые в хирургическом лечении сосудов D > 6 мм и шунтов для диализа, в экспериментах на протезировании сосудов диаметром менее 6 мм подвергались стремительному тромбообразованию наряду со многими другими осложнениями [1]. Методами тканевой сосудистой инженерия можно создать материалы с биомиметическими свойствами для новых тканезаменяющих изделий, в том числе для протезов кровеносных сосудов. Данные протезы должны обладать высокой гемо- и биосовместимостью, удовлетворительными физико-механическими характеристиками и деградацией; пористой структурой стенки; проангиогенной функциональной активностью и устойчивостью к аневризмообразованию [2].

Нами была разработана технология создания универсального бесклеточного сосудистого протеза диаметром 4 мм и менее. Каркас протеза из биодеградируемого поликапролактона (PCL) и термопластичного полиуретана (PU) – обеспечение длительной устойчивости к аневризмообразованию в условиях ремоделирования сосудистой стенки протеза. Инкорпорирование в полимерный волокно каркаса комплекса проангиогенных факторов (GFmix: сосудистого эндотелиального фактора роста (VEGF), основного фактора роста фибробластов (bFGF) и хемоаттрактантной молекулы (SDF-1a)) – вектор ремоделирования. Гидрогелевое лекарственного покрытие на внутренней поверхности протеза, содержащее антиагрегант илопрост (Ilo) и антикоагулянт нефракционированный гепарин (Hep) – атромбогенный эффект.

Цель исследования – провести преклинические испытания протезов сосудов малого диаметра на модели приматов с оценкой проходимости и ремоделирования.

Материалы и методы

Протезы PCL/PU/GFmix/$^{Ilo/Hep}$ изготавливали методом эмульсионного электроспиннинга из поликапролактона, полиуретана и комплекса вводимых одномоментно проангиогенных ростовых факторов VEGF, bFGF и хемоаттрактантной молекулой SDF-1α. В роли растворителя выступил хлороформ. Параметры электроспиннинга: напряжение 22 kV, скорость вращения коллектора 200 об/мин, скорость подачи раствора 0,5 мл/час, время очистки иглы 30 с, расстояние от иглы до намоточного коллектора – 15 см. Диаметр намоточного коллектора составил 3,0 и 3,5 мм.

После высыхания на поверхности трубчатых каркасов PCL/PU/GFmix формировали гидрогелиевое покрытие из 10 % водного раствора поливинилпирролидона. Далее к поверхности протезов методом комплексообразования присоединяли илопрост (Ilo) и гепарин (Hep).

Преклинические испытания разработанных протезов сосудов на модели приматов одобрены Локальным этическим комитетом НИИ КПССЗ г. Кемерово (выписка из протокола № 5 Заседания ЛЭК НИИ КПССЗ г. Кемерово от 10.04.2023г.).

Сосудистые протезы PCL/PU/GFmix/Ilo/Hep диаметром 3,0–3,5 мм длиной 3,0–4,5 см были имплантированы в бедренные артерии взрослых самцов павианов-гамадрилов по схеме 1 животное – 1 протез. Всего имплантировано 6 протезов.

Послеоперационное ультразвуковое исследование (УЗИ) проходимости имплантированных сосудистых протезов выполняли с помощью ультразвуковой диагностической медицинской системы Vivid E95 (GE Vingmed Ultrasound AS, Норвегия) спустя 5 суток, 1, 3 и 6 месяцев после имплантации.

Эксплантированных образцы подвергли гистологическому и иммунофлуоресцентному исследованиям.

Статистическую обработку результатов выполняли в программе GraphPad Prism 8 (GraphPad Software, США). Характер распределения данных в выборках оценивали по критериям Колмогорова-Смирнова и Шапиро-Уилка. Количественные данные представлены в виде медианы и квартильного размаха (Me (Q1; Q3)).

Результаты

Изготовленный протез сосуда PCL/PU/GFmix/$^{Ilo/Hep}$ – гибкая, упругая и плотная трубка, рисунок 1. Протез не скользил в перчатках. Стенка изделия без излишних усилий поддавалась сечению ножницами и корректировке необходимой формы для последующего создания анастомозов.

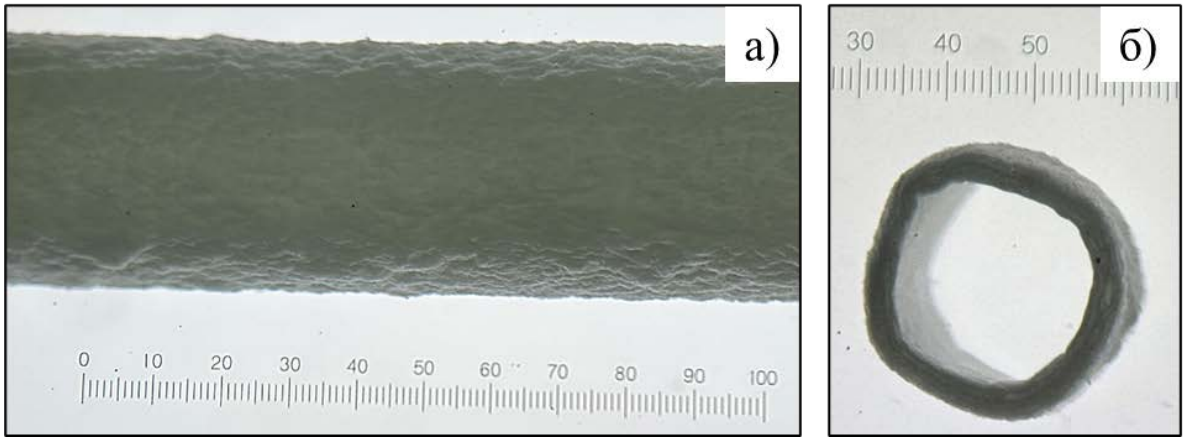


Рисунок 1. Сосудистый протез PCL/PU/GFmix/$^{Ilo/Hep}$:
а – стереомикроскопия внешней поверхности протеза при увеличении х 8;
б – стереомикроскопия поперечного среза протеза при увеличении х 10

При имплантации сосудистого протеза PCL/PU/GFmix/$^{Ilo/Hep}$ отмечено, что его стенка податлива и легко прокалывалась иглой нити Prolene 8.0 без деформации и расслоения изделия. В зонах анастомозов стенки протеза плотно прилегали к стенкам протезируемой артерии. После имплантации протеза и запуска кровотока гемостаз занимал до 1 минуты. Визуально зафиксировано, что протез способен к растяжению, вызванному пульсовой волной тока крови. Имплантация протеза в бедренную артерию павиана представлены на рисунке 2.

По результатам УЗИ через 5 суток выявлена 100 % проходимость после имплантации протезов. Спустя 1 месяц проходимость снизилась до 83,3 % и сохранилась спустя 6 месяцев имплантации. На протяжении всего наблюдения признаков образования аневризм и стенозов не выявлено.

На основании результатов гистологического исследования выявлено, что спустя 6 месяцев имплантации в бедренную артерию павианов полимерные каркасы протезов подверглись незначительной биодеградации, выступив основой для формирования новообразованной трехслойной сосудистой ткани толщиной 1130,3 мкм. Сформированы неоинтима толщиной 192,9 (138,4; 258,1) мкм и неоадвентиция толщиной 233,2 (188,1; 510,4) мкм.

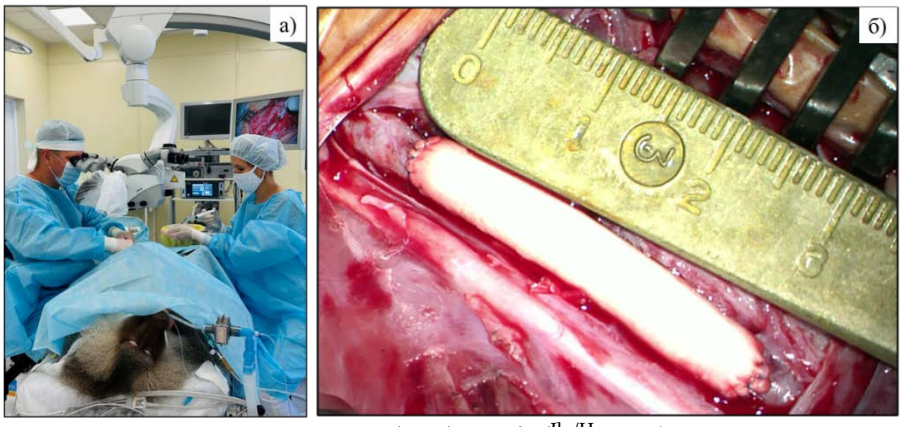


Рисунок 2. Имплантация протезов PCL/PU/GFmix/$^{Ило/Нер}$ в бедренную артерию павиана:
а – операция с применением микрохирургической стойки;
б – имплантированный протез после пуска кровотока

В структуре полимерного каркаса протеза обнаружены единичные продольные тяжи коллагеновых волокон, скудное количество макрофагов, фибробластоподобных клеток и клеток инородного тела. Эластин отсутствовал. Неоадвентиция сформирована коллагеновыми тяжами, разными по плотности упаковки, содержала в своем составе фибробластоподобные и гигантские многоядерные клетки, vasa vasorum. Признаки воспаления и кальцификации стенки проходимых протезов отсутствовали. Полимерный каркас тромбированного протеза был также практически полностью сохранен спустя 6 месяцев после имплантации, без отложения кальция и воспалительной инфильтрации.

Результаты иммунофлуоресцентного окрашивания образцов. Спустя 6 месяцев имплантации протезов бедренную артерию павианов на неоинтиме проходимых протезов сформировался монослой зрелых эндотелиальных клеток $CD31^{+}$, синтезирующий vWF. Толща неоинтимы проходимых протезов содержала vimentin в умеренном количестве и a-actin. Ожидаемо такими характеристиками не обладал тромбированный протез. Коллаген IV типа в качестве базальной мембраны на поверхности неоинтимы присутствовал во всех проходимых протезах, также его наличие зафиксировано в неоадвентиции. Коллаген I экспрессировался на участках разной интенсивности в неоинтиме и неоадвентиции.

Заключение. Спустя 6 месяцев имплантации протезов сосудов с проангиогенными факторами, атромбогенным лекарственным покрытием и усиленным антианевризматическим каркасом в бедренные артерии павианов констатировано формирование элементов новообразованной сосудистой ткани в зоне локации протезов без признаков сопутствующего воспаления, кальцификации и аневризмообразования.

Источник финансирования. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации №075-15-2022-1202 от 30 сентября 2022, заключённого в целях реализации Распоряжения Правительства Российской Федерации от 11 мая 2022 года №1144-р.

Список литературы

1. Lee K.S., Kayumov M., Emechebe G.A., et al. A Comparative Study of an Anti-Thrombotic Small-Diameter Vascular Graft with Commercially Available e-PTFE Graft in a Porcine Carotid Model // Tissue Eng Regen Med. – 2022. – №19 (3). – С. 537–551.
2. Toong DWY, Toh HW, Ng JCK, et al. Bioresorbable Polymeric Scaffold in Cardiovascular Applications // Int J Mol Sci – 2020. – № 21 (10). – С. 3444.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА КЕРАМИКА-ПОЛИМЕР ZRO_2-PLA ПРИ СЖАТИИ

[1]Е.И. СЕНЬКИНА, [2]Ф.С. ДРОЗДОВ, [1,2]А.С. БУЯКОВ, [1]А.С. ЛОЖКОМОЕВ, [1,2]С.П. БУЯКОВА
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: elena.senkina.1995@mail.ru

Введение. В настоящее время в качестве остеопротеза все чаще стали использоваться композитные материалы. За основу берется биоинертный материал с устойчивыми механическими характеристиками, а в качестве модифицирующего компонента выбирают биодеградируемый материал, как правило, это различные полимеры [1]. Дополнительную модификацию полимером зачастую используют для загрузки лекарственных средств в имплант и для дальнейшего его пролангированного выхода [2]. Однако, механизм влияния полимера на механические параметры изучен недостаточно подробно.

Керамика, как биоинертный материал с высокими прочностными характеристиками часто используется в изготовлении протезов суставов и ортопедических конструкций. Однако, деформационное поведение диоксида циркония не позволяет расширить его применение в травматологическом остеопротезировании. Так как костная ткань состоит из органических и неорганических элементов с разным модулем упругости, возникают трудности в изготовлении материала с характерным для костной ткани поведением при деформации.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния модификации высокопористой циркониевой керамики полимолочной кислотой на деформационное поведение при сжатии.

Материалы и методы. Для проведения исследования были получены образцы цилиндрической формы с высотой 6,5 мм и диаметром 9,6 мм на основе порошка Y-TZP (Tosoh, Япония). Поровая структура была сформирована частицами канифоли оскольчатой формы с размером частиц в диапазоне от 140 до 315 мкм. Одноосное холодное прессование осуществлялось в стальной пресс-форме при давлении 130 МПа. Удаление порообразующих частиц осуществлялось путем замачивания образцов в этиловом спирте и последующем отжиге компактов в воздушной печи при температуре 1100 $^{\circ}$C и спекании - при температуре 1600 $^{\circ}$C. Пористость керамики после спекания составила 69,8 %. Исследование микроструктуры поверхности керамики осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия).

Механические параметры керамик были оценены путем осевого сжатия. Испытания проводились согласно стандартным методам ASTM: C 39 с помощью универсальной испытательной машины GP (Devotrans, Турция) при постоянной скорости деформации 0.001 мм/мин.

Для модификации образцы высокопористой керамики погружали в 5 масс.% раствор PLA в хлороформе, использовали 3 (режим 1) и 5 погружений (режим 2), чередуя с сушкой на воздухе, при первом погружении емкости с раствором ставили в УЗ-ванну на 30 минут.

Результаты. На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения полученных керамических матриксов. Видно, что пористость связная и представлена макропорами, сохранившими морфологию порообразующих частиц (рисунок 1, а), и микропорами, образованными межчастичными пустотами (рисунок 1, б). Межпоровые перегородки имеют развитую структуру и характеризуются наличием множества сквозных отверстий. Такая морфология обусловлена нерегулярной геометрией порообразующих частиц, полученных путем дробления и механической активации более крупных.

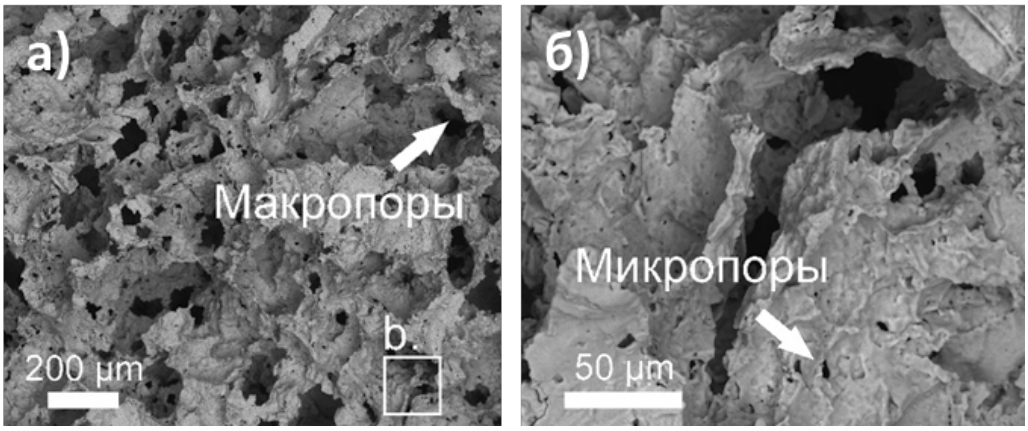


Рисунок 1. Микроструктура пористой керамики: а) макропоры и б) микропоры

На рисунке 2 представлена микроструктура пористой керамики после модификации. Было зафиксировано наличие полимера на максимальном удалении от внешней поверхности. Вместе с тем, можно заметить, что относительно крупные поры содержат лишь частицы осажденного из раствора полимера на внутрипоровой поверхности, однако микропоры, с величиной менее 100 мкм, и микропоровые каналы, соединяющие макропоры, часто демонстрируют высокую степень заполнения PLA. Это может быть обусловлено недостаточной смачиваемостью раствором полимера тетрагонального ZrO_2, которым представлен керамический матрикс, медленным испарением растворителя из раствора полимера из пористого каркаса, и относительно высокой текучестью раствора вследствие низкой концентрации PLA [3, 4]. Совокупность данных факторов могла привести к тому, что раствор PLA относительно свободно мог проходить через макропоры, однако закупоривал микропоры и микропоровые каналы.

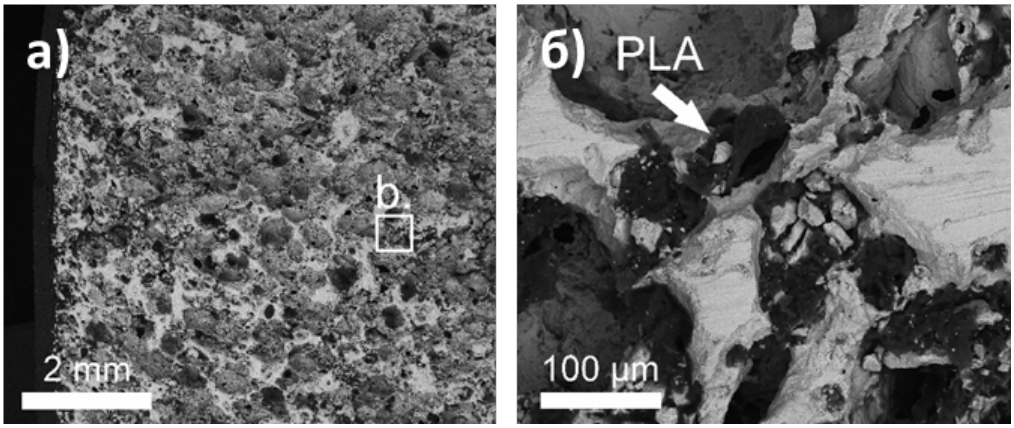


Рисунок 2. Микроструктура модифицированной пористой керамики после пяти погружений в раствор с полимером

На рисунке 3 представлены деформационные кривые исследуемых керамик при осевом сжатии. На зависимости напряжений от деформации ZrO_2 без модификации PLA видны локальные минимумы, характерные для разрушения пористых керамик: происходит формирование множества микротрещин, образующих сегментированную структуру. На деформационных кривых пористых керамик, модифицированных полимером, локальные минимумы, свидетельствующие об образовании микротрещин и формировании сегментированной структуры, имеют более сглаженный характер. Это может говорить о том, что полимер играет роль твердой смазки в процессе деформации, снижая трение между осколками и отдельными сегментами, и обеспечивая больший предел прочности и величину относительной деформации, по сравнению с немодифицированной керамикой.

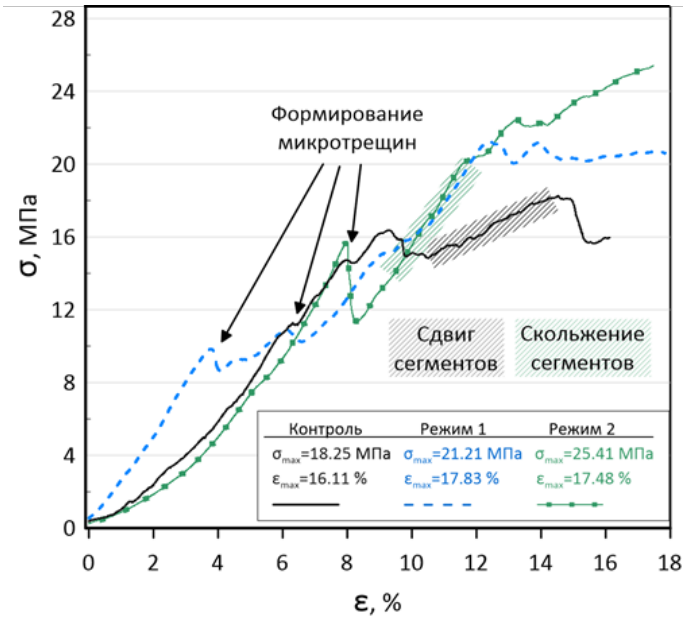


Рисунок 3. Деформационные кривые исследуемых материалов при осевом сжатии

Заключение. Анализируя характер разрушения при сжатии исследуемых керамик было установлено, что керамические матриксы проявляют хрупкое деформационное поведение, с характерными для пористых керамик особенностями. Разрушение пористого матрикса происходит при образовании множества микротрещин, в отличие от керамик с высокой относительной плотностью, для которых характерно разрушение при образовании магистральной трещины.

Увеличение механических свойств пористой ZrO_2 керамики за счёт модификации биоинертными полимерами открывает возможность для их использования в качестве нагруженных синтетических костных заменителей без помощи инвазивных фиксирующих устройств.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009 и FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Peroglio M., Gremillard L., Chevalier J., Chazeau L., Gauthier C., Hamaide, T. Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – No. 7. – P. 2679–2685.
2. Komarova E.G., Senkina E.I., Lozhkomoev A.S., Kazantseva E.A., Prosolov K.A., Kazantsev S.O., Akimova E.B., Tolkacheva T.V., Khimich M., Sharkeev, Y. P. Controlled anticancer 5-Fluorouracil release from functionalized 5-FU/PLGA/CaP coating on titanium implants: Characterization, in vitro drug delivery and cytotoxicity // Materials Today Communications. – 2024. – P. 109332.
3. Nunes C., Pel L., Kunecký J., Slížková Z. The influence of the pore structure on the moisture transport in lime plaster brick systems as studied by NMR // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 142. – P. 395–409.
4. Nasir M., Li Z., Mahardika M.A., Wang W., She Y., Wang K., Patmonoaji A., Matsushita S., Suekane T. Pore-scale investigation of wettability effects on drying process of three-dimesional porous medium // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2023. – Vol. 140. – P. 106527.

ГРАФЕН ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Е110

Д.В. СОРОКИН[1,2], *Д.В. СМОВЖ*[1,2], *В.Н. КУДИЯРОВ*[3]
[1]Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
[2]Новосибирский государственный университет
[3]Томский политехнический университет
E-mail: d.sorokin@g.nsu.ru

В последние годы наблюдается рост использования альтернативных видов топлива с целью снижения углеродного следа. Например, использование водорода может способствовать декарбонизации промышленных секторов с высоким уровнем выброса углерода. Однако, для реализации водородного топлива необходимо решить ряд проблем, одной из которых является водородное охрупчивание металлов. Это приводит к снижению вязкости разрушения, усталостной прочности и уменьшению пластичности металлического материала и последующему его разрушению, что наряду с высокой вероятностью воспламенения водорода при смешивании с небольшим количеством воздуха, накладывает ограничения на создание водородной энергетической инфраструктуры [1]. Данная работа посвящена изучению барьерных свойств графенового покрытия от проникновения водорода в циркониевый сплав Е110.

Синтез графена в работе проводился методом химического осаждения из газовой фазы на медной подложке-катализаторе. Экспериментальная установка для синтеза детально описана в работе [2]. В качестве подложки для синтеза графена использовалась медная фольга М00b толщиной 50 мкм (Cu-OFE, чистота 99,996 %). Фольга очищалась в ультразвуковой ванне по следующей методике: промывка в ацетоне в течение 30 мин; промывание в дистиллированной воде в течение 15 мин; промывка в изопропиловом спирте в течение 30 мин; Промывка в дистиллированной воде в течение 15 мин. После очистки поверхности медную фольгу сушили в потоке Ar. После отчистки медь помещалась в газовую камеру. Затем, в течение 30 минут, чтобы удалить поверхностный оксидный слой и уменьшить шероховатость меди, в камере проходил отжиг в водороде (100 ст. $см^3$/мин) при 1070 °C. Синтез проводился в смеси Ar (90 ст. $см^3$) + H_2 (20 ст. $см^3$) + CH_4 (0,2 ст. $см^3$), время синтеза составляло 10 минут, температура – 1070 °C. После синтеза образец охлаждали со скоростью 50 °C/мин.

Далее, графеновые покрытия наносились на пластины из циркониевого сплава Е110 размерами 10×10×0,5 $мм^3$. Для переноса графена медь, на которой происходил синтез, стравливалась в растворе персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ с концентрацией 0,044 г/моль в течении 24 часов. После этого графеновую пленку промывали водой, последовательно несколько раз откачивая и наполняя раствор дистиллированной водой. Заключительный этап переноса графена на подложку состоял в нанесении плавающего на поверхности воды графена на циркониевую пластину с последующей сушкой образца в протоке аргона. Общая схема переноса графена на цирконий представлена на рисунке 1.

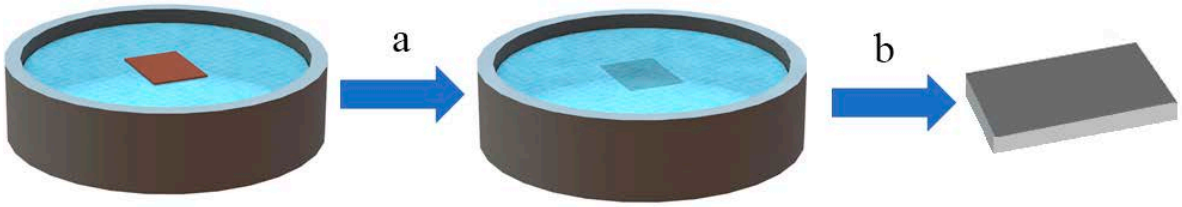


Рисунок 1. Схема переноса графена:
a – травление медной подложки и промывка графеновой пленки дистиллированной водой;
b – нанесение графена на верхнюю поверхность циркониевой пластины

Водородостойкость изготовленных образцов исследовали с помощью автоматизированной машины GRAM50 (ТПУ, Томск, Россия). Образцы помещали в вакуумную камеру, которая нагнеталась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ Па для исключения загазованности. Затем камеру

нагревали до температуры 350, 450, 550 °C и в нагретую камеру подавался водород. Давление водорода поддерживалось на уровне 2 атм. Концентрация абсорбционного водорода рассчитывалась автоматически с помощью волюметрического метода, реализованного в программном обеспечении GRAM. Абсолютную концентрацию водорода в образцах дополнительно измеряли путем плавления образцов в атмосфере инертного газа с использованием RHEN602 анализатора водорода LECO.

На рисунке 2 показаны кривые поглощения водорода и графики Аррениуса для циркониевого сплава E110 до (красная линия) и после (чёрная линия) нанесения графеновых пленок. Энергии активации процесса поглощения водорода были рассчитаны по графикам Аррениуса и представлены на рисунке 2d. Кривые поглощения водорода для образцов без покрытия и с графеновым покрытием демонстрируют различное поведение в зависимости от процесса гидрирования и температуры. Обнаружено, что поглощение водорода ниже в случае образцов из сплава E110, покрытых графеном, по сравнению с образцами без покрытия, что указывает на барьерные свойства покрытия против проникновения водорода. При температуре 350 °C кривая для сплава без покрытия имеет почти линейную зависимость, в то время как поглощение водорода сплавом с графеновым покрытием незначительно. При более высоких температурах (450 и 550 °C) сплав без покрытия быстро поглощает водород и достигает насыщения при концентрации около 2 мас. %.

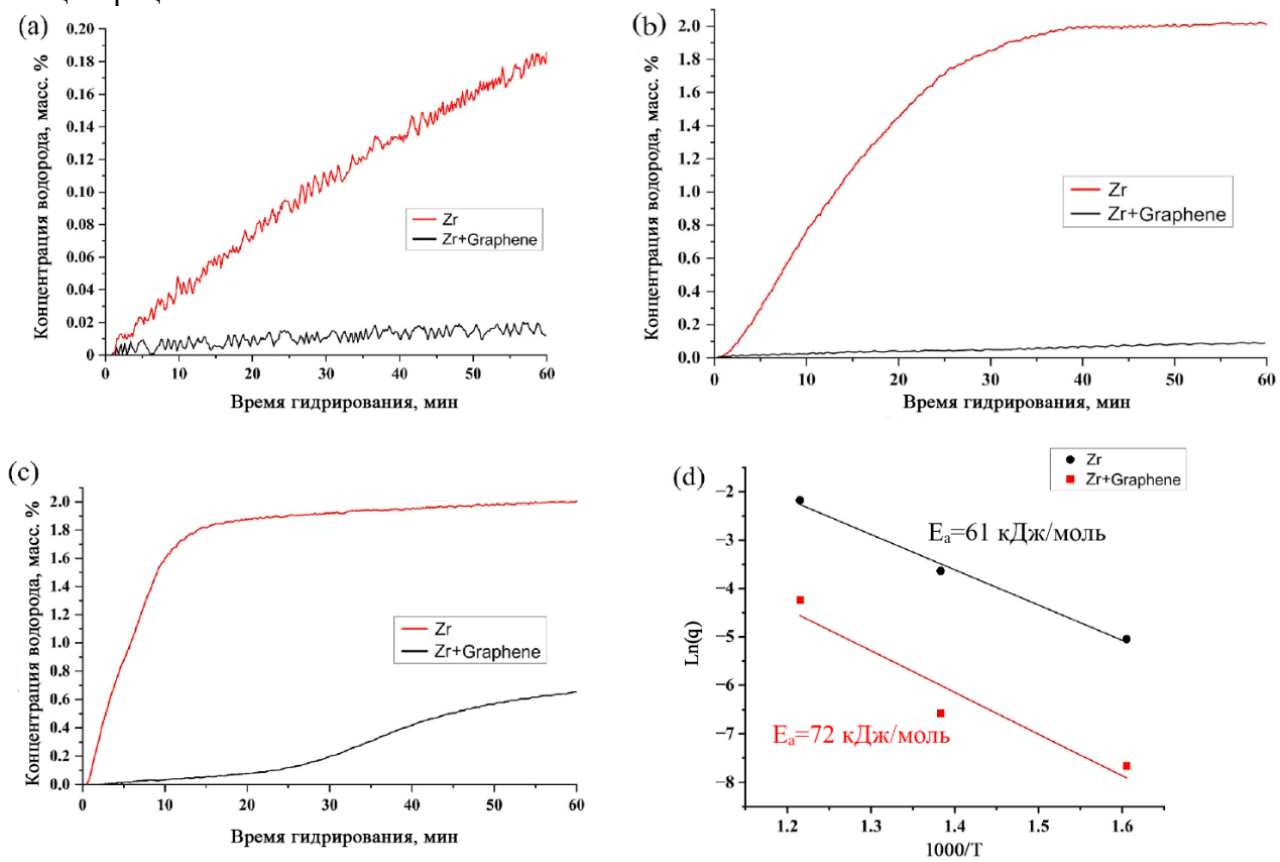


Рисунок 2. Кривые поглощения водорода для образцов из циркониевого сплава E110 при температурах: (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C (красная линия - без покрытия, чёрная линия – с графеновым покрытием); (d) рассчитанные энергии активации поглощения водорода

Также следует отметить, что на кривых поглощения есть определенный излом, вероятно, связанный с уменьшением поглощения водорода при росте гидридного слоя, так как наличие поверхностных дефектов в поликристаллической графеновой пленке создает пути для диффузии водорода в циркониевый сплав. Согласно фазовой диаграмме Zr–H, на начальном этапе

водород диффундирует через фазу α-Zr. При достижении предела растворимости в α фазе образуются гидридная фаза δ-ZrH (при 350 и 450 °C) и фаза β-Zr (при 550 °C). Следует отметить, что водород обладает высокой диффузионной подвижностью и пределом растворимости в фазе β-Zr [3, 4]. Образование гидридной фазы при 550 °C происходит при достижении концентрации около 0,7 мас. %. Хорошо известно, что диффузия водорода через фазу δ-ZrH происходит гораздо медленнее, чем в фазе β-Zr [5]. Таким образом, образование и рост гидридного слоя может замедлять поглощение водорода при 350 °C, в то время как изменение поглощения водорода при 0,7–0,8 мас. % (550 °C) обусловлено β→δ фазовым переходом. Для сравнительного анализа энергии активации поглощения водорода были построены графики Аррениуса (рисунок 2d). Рассчитанные значения также подтвердили защитные свойства графенового покрытия: энергия активации поглощения водорода выше для образцов с графеновым покрытием (72 кДж/моль) по сравнению с образцами без покрытия (61 кДж/моль). Полученные результаты указывает на то, что графеновые пленки обладают более низкой водородопроницаемостью и, следовательно, значительно снижает проникновение водорода в циркониевый сплав Е110.

Таким образом, поглощение водорода циркониевым сплавом 110 может быть значительно снижено путем нанесения графенового покрытия. Для сплошного графенового слоя, полученного методом химического осаждения из газовой фазы, скорость поглощения водорода была снижена в 14, 16 и 8 раз при температуре 350, 450, 550 °C соответственно. В отличии от керамических покрытий, графеновое покрытие более устойчиво при высоких температурах [6]. Например, покрытия из оксида алюминия теряют стабильность при температуре 350 °C и становятся менее термостойкими, а также такие пленки необходимо наносить более толстыми слоями, что влияет на физические свойства подложки [7]. В результате, использование графеновых покрытий способно стать одним из способов решения проблемы водородного охрупчивания металлов.

Список литературы

1. Chen Y.S. et al. Hydrogen trapping and embrittlement in metals–A review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024.
2. Andryushchenko V. et al. Graphene-polymer composite conductivity in air and water // Applied Surface Science. – 2021. – Т. 567. – С. 150843.
3. Barrow A.T.W., Korinek A., Daymond M.R. Evaluating zirconium–zirconium hydride interfacial strains by nano-beam electron diffraction // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Т. 432. – №. 1-3. – С. 366-370.
4. Khatamian D., Ling V.C. Hydrogen solubility limits in α-and β-zirconium // Journal of alloys and compounds. – 1997. – Т. 253. – С. 162-166.
5. Motta A.T., Chen L.Q. Hydride formation in zirconium alloys // Jom. – 2012. – Т. 64. – С. 1403-1408.
6. Baney R.H., Tulenko J.S., Butt D. An Innovative Ceramic Corrosion Protection System for Zircaloy Cladding // University of Florida (US): Gainesville, FL, USA. – 2003.
7. Xue J. et al. In-depth understanding in the effect of hydrogen on microstructural evolution, mechanical properties and fracture micro-mechanisms of advanced high-strength steels welded joints // Corrosion Science. – 2024. – Т. 233. – С. 112112.

БИОАКТИВНЫЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ВЧМР В СМЕСИ РАБОЧИХ ГАЗОВ

А.В. СОСНИНА[1], *С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ*[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: avs210@tpu.ru

Для повышения биоактивных свойств металлических костных имплантатов на их поверхность, как правило, наносят кальций-фосфатные (КФ) покрытия [1]. Посредством введения различных добавок можно улучшить свойства таких покрытий. Одним из способов повышения биоактивности покрытий является введение в их состав азотсодержащих соединений [2]. Ранее в работе [3] мы показали возможность формирования методом магнетронного напыления N, O-содержащих кальций-фосфатных покрытий. Целью данной работы является исследование физико-химических свойств N, O-содержащих кальций-фосфатных покрытий.

Формирование кальций-фосфатных покрытий осуществлялось на установке магнетронного напыления «Катод 1М» с рабочей частотой 13,56 МГц посредством распыления твердотельной мишени из гидроксиапатита (ГА). В качестве рабочего газа при осаждении покрытий использовали смесь газов аргона и азота ($N_2$100%; $N_2$75%/Ar25%; $N_2$50%/Ar50%; $N_2$25%/Ar75%; а также Ar100% как контрольную группу).

Толщину КФ покрытий исследовали с помощью спектрального эллипсометра «Эллипс-1891-САГ» (Новосибирск, Россия). Смачиваемость поверхности образцов с КФ покрытиями изучали методом «сидячей капли» на установке Easy Drop DSA 20 (Krüss; Германия) с последующим расчетом свободной энергии поверхности. Элементный состав покрытий определяли методом рентгеновской фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) на спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Фазовый состав покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu, Япония) с использованием излучения CuKα. Scratch-тест исследуемых образцов проводили с помощью наноиндентора (Micro Materials Ltd., Великобритания). Перед нанесением царапин, поверхность образцов сканировали с целью определения их шероховатости. Исследования целостности покрытий проводили с помощью анализа РЭМ-изображений, полученных с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI Company, США).

Установлено, что группа образцов Ar100% характеризуется наиболее толстыми покрытиями, наиболее тонкие покрытия характерны для группы $N_2$100% (рисунок 1, а). Остальные исследованные группы образцов обладают промежуточными значениями толщины, величина которой варьируется в пределах (310–330) нм. На основании измерений средней (R_a) и среднеквадратичной (R_q) шероховатости поверхности образцов выявлено, что группы $N_2$100 % и $N_2$75%/Ar25% обладают приблизительно одинаковыми значениями шероховатости как по параметру Ra, так и по параметру R_q, которые превышают соответствующие значения у остальных групп образцов (рисунок 1, б). Оставшиеся исследованные группы образцов характеризуются примерно одинаковыми значениями шероховатости как по параметру R_a так и по параметру R_q.

Анализ контактного угла смачивания поверхности исследованных образцов показал, что гидрофильной поверхностью обладают покрытия, сформированные в среде чистого аргона (рисунок 1, в). Наиболее гидрофобными являются покрытия групп $N_2$75%/Ar25%, $N_2$50%/Ar50%. Из рисунка 1, г следует, что покрытия групп Ar100%, $N_2$25%/Ar75% и $N_2$100% обладают наибольшей свободной энергией поверхности (СЭП). Наименьшими показателями данной величины характеризуются группы $N_2$75%/Ar25% и $N_2$50%/Ar50%. При этом стоит отметить, что у всех исследованных покрытий в СЭП преобладает полярная компонента.

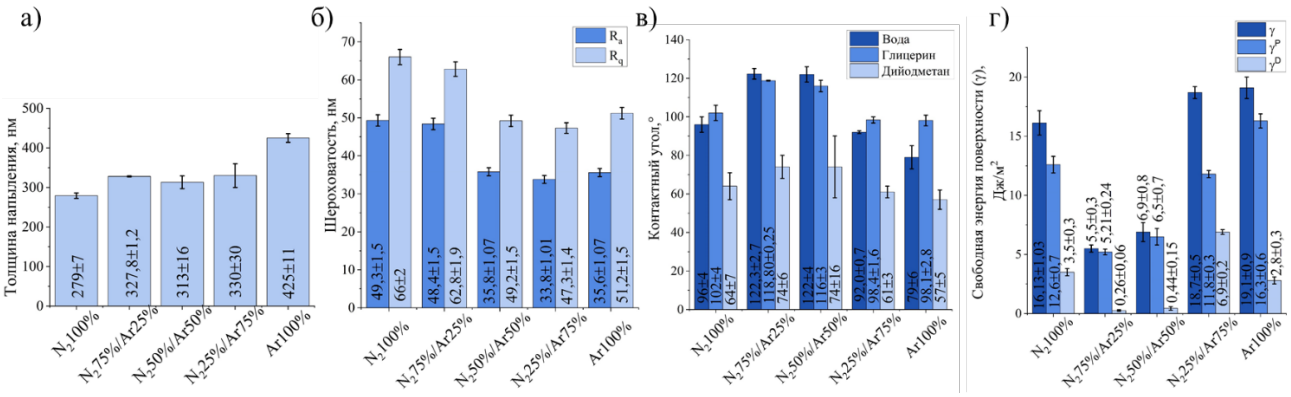


Рисунок 1. Толщина, шероховатость и смачиваемость КФ покрытий:
а – толщина исследованных покрытий, б – средняя (R_a) и среднеквадратичная (R_q) шероховатости поверхности образцов, в – контактный угол смачивания поверхности образцов водой, глицерином и дийодметаном,
г – величина свободной энергии поверхности образцов

Исследование образцов методом РФЭС выявили, что покрытия состоят из следующих элементов: кислород (O), фосфор (P), кальций (Ca), азот (N) и углерод (C) (таблица 1). Присутствие углерода обусловлено его адсорбцией из окружающей среды после извлечения образцов из вакуумной камеры. Соотношение Ca/P для всех исследованных групп варьируется в пределах (1,12–1,65) ат. %.

Таблица 1 – Элементный состав покрытий, определенный с помощью РФЭС (в ат. %)

Образцы	O	C	Ca	P	N	Ca/P
$N_2$100%	30,28	42,16	11,13	9,98	6,44	1,12
$N_2$75%/Ar25%	41,39	28,92	14,41	11,49	3,80	1,25
$N_2$50%/Ar50%	34,01	42,29	11,52	9,85	2,33	1,17
$N_2$25%/Ar75%	35,12	44,30	1,81	7,17	1,61	1,65
Ar100%	46,50	24,86	14,37	12,86	1,40	1,12

На дифрактограммах всех исследованных покрытий наблюдаются рефлексы Ti подложки и несколько слабовыраженных рефлексов от кристаллической фазы ГА (рисунок 2, а).

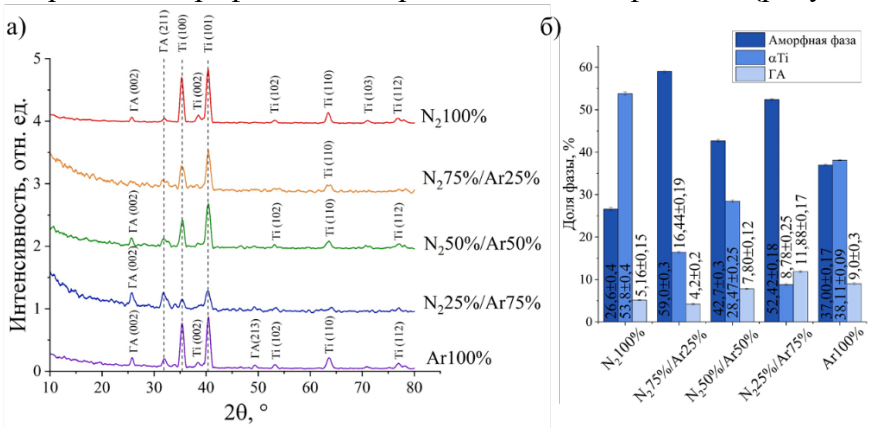


Рисунок 2. Фазовый состав КФ покрытий:
а – дифрактограммы исследованных покрытий, б – относительные доли фаз в покрытиях

Анализ относительной доли присутствующих фаз выявил, что наибольшее количество аморфной фазы присутствует у групп покрытий $N_2$75%/Ar25% (59,0±0,3) % и $N_2$25%/Ar75% (52,42±0,18) % (рисунок 2, б). При этом фаза гидроксиапатита преобладает у групп покрытий,

сформированных в средах с процентным содержанием газов $N_2$25%/Ar75% и Ar100% – (11,88±0,17) % и (9,0±0,3) %, соответственно.

Анализ РЭМ-изображений, представленных на рисунке 3, свидетельствует о когезионном (межслойном) разрушении покрытий, сформированных в среде $N_2$100%, посредством образования полукруглых трещин, формирующихся за индентором в направлении царапания. Подобные полукруглые трещины наблюдались также на покрытиях $N_2$25%/Ar75% и $N_2$50%/Ar50%. Никакого видимого разрушения покрытий, сформированных в $N_2$75%/Ar25%, в виде сколов и трещин не было отмечено. Стоит отметить, что скалывание покрытия группы Ar100% происходит посредством как адгезионного (от границы подложки), так и когезионного разрушения. Отслоившийся в процессе царапания материал «размазывается» внутри царапины индентором при его дальнейшем движении.

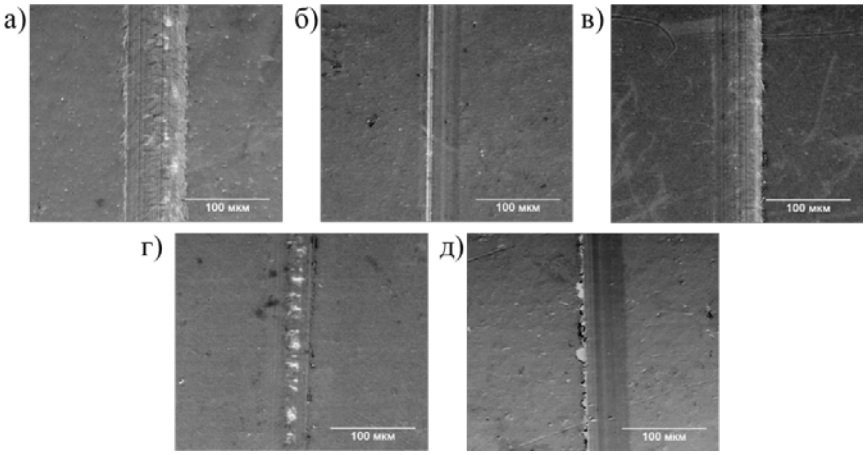


Рисунок 3 – РЭМ-изображения царапин на поверхности КФ покрытий:
а – группа $N_2$100%; б – группа $N_2$75%/Ar25%; в – группа $N_2$50%/Ar50%;
г – группа $N_2$25%/Ar75%; д – группа Ar100%

Выводы

В работе показано, что состав рабочего газа оказывает влияние на физико-химические свойства кальций-фосфатных N, O-содержащих покрытий, сформированных методом реактивного магнетронного распыления ГА мишени. Для выбора наиболее оптимальных КФ покрытий с целью их дальнейшего использования в медицинской практике планируется провести исследования их биологических свойств *in vitro* и *in vivo*.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект «Наука» FSWW-2023-0007.

Список литературы

1. Beig B., Liaqat U., Niazi M.F.K., Douna I., Zahoor M., Niazi M.B.K. Current Challenges and Innovative Developments in Hydroxyapatite-Based Coatings on Metallic Materials for Bone Implantation: A Review. Text: electronic // Coatings. – 2020. – № 10. – P. 1249. – DOI: 10.3390/COATINGS10121249;
2. Dziedzic A., Bochnowski W., Adamiak S. Structure and antibacterial properties of Ag and N doped titanium dioxide coatings containing Ti2.85O4N phase, prepared by magnetron sputtering and annealing. Text: electronic // Surface and Coatings Technology. – 2020. – № 393. – P. 1–10. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020. 125844.;
3. Fedotkin A.Y., Maryin P.V., Miklashevich L.A., Tverdokhlebov S.I. Fabrication of NO-containing calcium phosphate coatings via direct introduction of argon-nitrogen-mixtures applied in reactive RF-magnetron sputtering. Text: electronic // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – № 1954. – P. 1–4. – DOI: 10.1088/1742-6596/1954/1/012007.

MAX-ФАЗА Ti3SiC2 КАК ВОЗМОЖНЫЙ МАТЕРИАЛ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛ НА АТОМНЫХ ЛЕДОКОЛАХ И В АРКТИЧЕСКОМ СУДОСТРОЕНИИ

А.В. СПОДИНА, А.А. СВИНУХОВА
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: avs363@tpu.ru

Введение

В настоящее время в России происходит постепенное осваивание ранее нетронутых природных территорий. В том числе происходит освоение Арктики как хозяйственного региона с особыми климатическими условиями. В последние годы принят ряд государственных решений, направленных на восстановление и развитие Северного морского пути, расширение территорий арктического шельфа. В связи с этим растет потребность в новых видах сложной морской техники, обеспечивающей эффективное и экологически безопасное освоение морских арктических месторождений. Эксплуатация имеющихся ледоколов показала, что совместное воздействие льда и морской воды приводит к коррозионно-эрозионному разрушению наружного слоя обшивки, возникает шероховатость, язвенные образования с острыми кромкам. Это требует разработки высоконадежных хладостойких материалов нового поколения для создания мощного ледокольного флота, морской и инженерной техники арктического назначения. Решением может стать применение тугоплавких материалов в изготовлении обшивок морских судов [1, 2].

Исходя из этого, мной было решено предложить использование порошка карбосилицида титана, полученного с помощью безвакуумного электродугового метода, как напыление на наружный слой обшивки судов и как возможный материал защитного покрытия оболочек ТВЭЛ на атомных ледоколах.

Методы и материалы

В данной работе реализованы безвакуумный электродуговой синтез (60 с, 200 А) и искровое плазменное спекание (SPS) MAX-фазы Ti3SiC2. Проведены исследования методом рентгеновской дифрактометрии. В качестве исходного сырья были использованы порошок металлического титана («Редкий металл», Россия, не более 10 мкм, чистота 99.9 %), кремний («Heepani Tools Store», Китай, чистота 99.9 %), карбид кремния (синтезированный), карбид титана («Редкий металл», Россия, не более 10 мкм, чистота 99.9 %) и углерод, полученный пиролизом из органических отходов (скорлупа кедрового ореха).

Эксперимент

Исследования были проведены на лабораторном стенде Томского политехнического университета. Стенд представляет из себя безвакуумный плазменный электродуговой реактор, предназначенный для синтеза карбидов, боридов, силицидов металлов и неметаллов, а также для переработки сложно утилизируемых отходов. В данной работе реактор применялся для синтеза карбида кремния.

Изначально были совершены попытки синтеза порошковой MAX-фазы электродуговым методом, использовав соотношения исходных реагентов согласно литературным данным [3]. Результаты рентгеновской дифрактометрии представлены ниже:

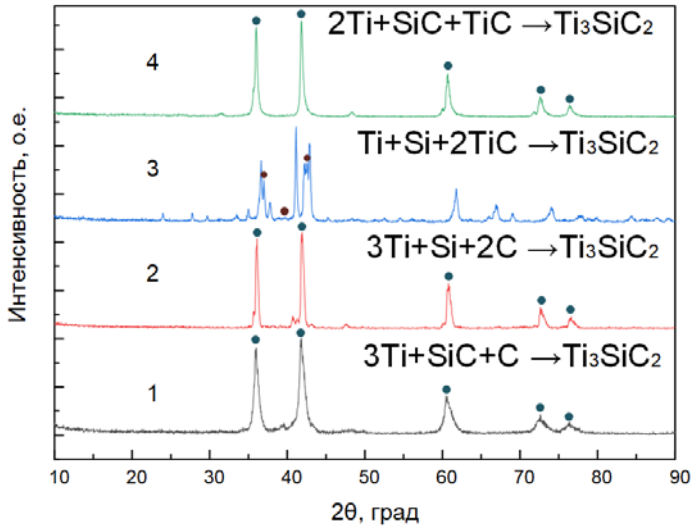


Рисунок 1. Результаты рентгеновской дифрактометрии порошков Ti_3SiC_2, полученных электродуговым синтезом

На рисунке 1 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии порошка Ti_3SiC_2. На графике видно, что в образцах 1), 2) и 4) MAX-фаза не обнаружена, а в образце 3) она составляет 25 % от общего количества. Во всех образцах значительную долю вещества составляет карбид титана. Такие результаты обуславливаются тем, что на электродуговом реакторе широкий градиент температуры, при котором невозможно контролировать выход фазы Ti_3SiC_2.

Можно сделать вывод, что синтез MAX-фазы безвакуумным электродуговым методом не является рентабельным.

Было решено реализовать синтез MAX-фазы методом искрового плазменного спекания, без предварительного синтеза на электродуговом реакторе. Для этого было выбрано лучшее соотношение исходных реагентов - (3).

Было получено 3 керамических образца, состоящих из карбида титана, силицида титана и MAX-фазы – Ti_3SiC_2. На рисунке 2 представлены результаты рентгеновской диффрактометрии керамических образцов. По представленной зависимости видно, что при снижении температуры спекания выход MAX-фазы увеличивается.

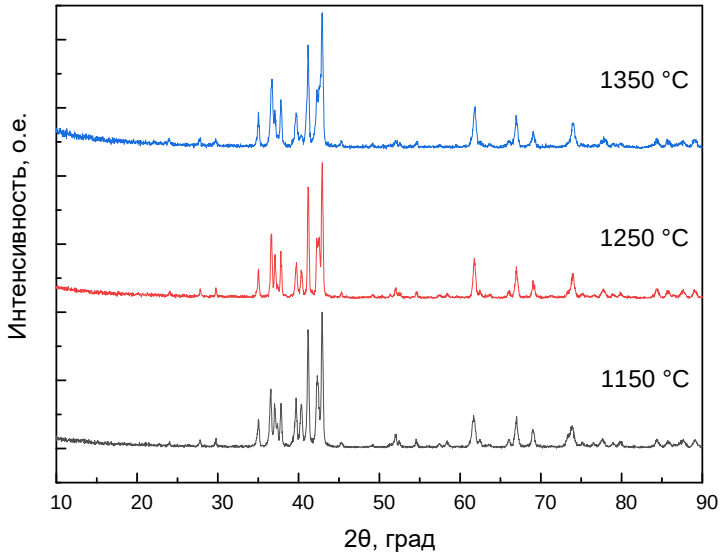


Рисунок 2. Результаты рентгеновской диффрактометрии керамических образцов Ti_3SiC_2

Результаты

Применение карбида кремния, полученного безвакуумным электродуговым методом, для получения MAX-фазы Ti3SiC2 является экономичным, так как обычно для получения порошка карбида кремния используются методики, которым необходимы вакуумное оборудование и инертные газы для исключения окисления материала, а в используемой методике оно не требуется. Конструкция реактора позволяет отказаться от вакуумного оборудования, так как в процессе синтеза происходит резкая генерация газов CO и CO_2, облако из которых запирает горловину тигля, предотвращая попадание кислорода воздуха в реакционную зону.

В ходе первичной апробации порошка карбосилицида титана в спекании керамики были получены следующие результаты:

1. Применение карбида кремния, полученного безвакуумным электродуговым методом, является более экономичным по сравнению со стандартными методами получения карбида кремния.
2. Керамика из карбосилицида титана превосходит свои аналоги по прочности. Она обладает малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °C и выше.
3. Наличие макс-фазы в керамике карбида титана положительно влияет на свойства керамики для использования в атомной промышленности и кораблестроении в арктических условиях.
4. Количество MAX-фазы полученной керамики методом искрового плазменного мпекания превосходит количество MAX-фазы, полученного в порошке на предыдущем этапе работы (электродуговой метод получения MAX-фазы).

Выводы

В данной работе представлена возможность синтеза керамики, в состав которой входит MAX-фаза Ti_3SiC_2. При литературном анализе было отмечено, что изучением и получением такого материала как карбосилицид титана на данный момент занимается не так много ученых. Это связано с тем, что этот материал является достаточно новым. Так, в дальнейшем, если удастся выйти на подходящий режим синтеза и необходимое соотношение исходного сырья, мы сможем занять определенную нишу в производстве данного материала.

Список литературы

1. Хлусова Е.И., Сыч О.В. Стали для Арктики // Журнал «Neftegaz.RU». – 2020. – № 5.

2. Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе MAX-ФАЗ // Вестник ПНИПУ. – 2015. – Т. 17. – № 4. – С. 124.

3. Перевислов С.Н., Синтез, структура и свойства MAX-фаз Ti3SiC2, полученных горячим прессованием // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 8. – С. 987–993.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОНИТЕЙ TiO_2 И ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКТОРА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 В ПАРАХ H_2O

А.М. ТАРАСОВ[1], *К.И. ПАК*[1], *Е.С. ЖУРИНА*[2], *Е.Н. ШАБАЕВА*[2].
[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
[2]Ульяновский государственный университет
E-mail: bloggger4@gmail.com

TiO_2 является полупроводниковым материалом, который широко используется в фотокатализе. Его выгодно отличают химическая стабильность, супергидрофильность, долговечность, низкая стоимость, отсутствие токсичности для человека и прозрачность в видимом диапазоне спектра. TiO_2 находит своё применение в самоочищающихся поверхностях [1], он используется для очистки воды и воздуха [2]. Помимо способности окислять ряд веществ на своей поверхности, TiO_2, благодаря фотокаталитическим свойствам, способен восстанавливать CO_2 до ряда углеводородов [2].

Одной из наиболее интересных структур для применения в фотокатализе являются нанонити, которые сочетают в себе преимущества нуль- и двумерных объектов. По сравнению с нульмерными объектами нанонити обладают высоким аспектным отношением, что повышает эффективность поглощения падающего излучения одним кристаллом. Кроме того, большая длина и высокая кристалличность уменьшают вероятность рекомбинации носителей заряда, а геометрия способствует бездиффузионному переносу носителей заряда вдоль осевого направления кристалла.

Нанонити TiO_2 были получены методом гидротермального синтеза. В нержавеющий автоклав с тефлоновым контейнером объёмом 100 мл помещали 50 мл 10 М водного раствора NaOH. Затем в готовый раствор добавляли 2 г порошкового коммерческого TiO_2 P25 (Evonik) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут. После перемешивания автоклав нагревали в муфельной печи до 250 °C и выдерживали в течение 9 часов. Автоклав остывал до комнатной температуры внутри муфельной печи. Полученные нитевидные кристаллы промывали в водном 0,1 М растворе HCl при температуре 60 °C. Затем нанонити многократно промывали в деионизованной воде с применением вакуумной фильтрации до нейтрального pH. Сушка нанонитей проводилась на воздухе при температуре 100 °C.

Температурная постобработка образцов проводилась путём отжига на воздухе при температуре 350, 500, 700 и 900 °C (TiO_2 NW-350, TiO_2 NW-500, TiO_2 NW-700 и TiO_2 NW-900, соответственно). Отжиг проводился в течение 4 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku Corporation, Токио, Япония) с источником излучения Cu Kα (λ = 1,5418 Å). Интервал угла Брэгга 2θ составил 10° – 60°. Как видно на рисунке 1, изначально получаемые нанонити представляют собой титанат водорода и анатаз. После отжига при 350 °C, титанат водорода не наблюдается. Присутствующие пики можно идентифицировать как TiO_2-B, анатаз и рутил. С повышением температуры отжига увеличивается интенсивность пиков. При 900 °C пики TiO_2-B не наблюдаются. Присутствуют только фазы анатз и рутил.

Дополнительно фазовый состав исследовался при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на микроскопе Confotec MR200 (SOL instruments, Беларусь). Для измерения применялся лазер длиной волны 532 нм и мощностью 440 мкВт. Съёмка производилась в режиме картирования в области 10х10 мкм, количество точек съёмки 25, шаг между точками 2 мкм, время съёмки в каждой точке 1 секунда. Спектры КРС представлены на рисунке 2. Наблюдаемые фазы соответствуют результатам рентгенофазового анализа. Обращает внимание резкий рост интенсивности пиков образца TiO_2 NW-900, что может говорит о высокой кристалличности нанонитей.

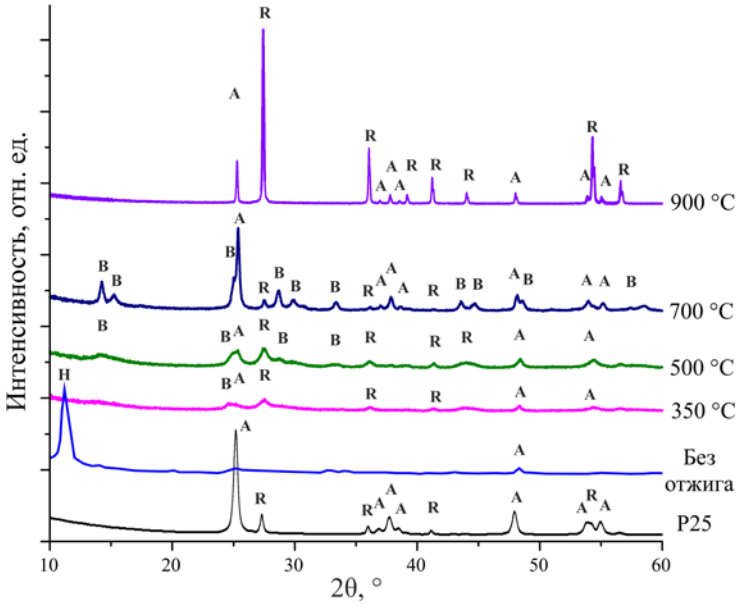


Рисунок 1. Рентгеновские дифракционные картины образцов нанонитей TiO_2.
Обозначение фаз: H – титанат водорода, A – анатаз, R – рутил и B – бронза (TiO_2-B)

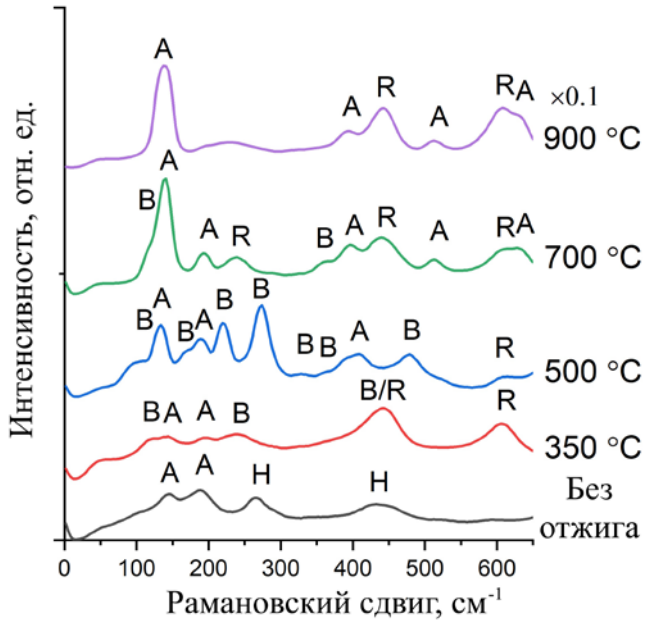


Рисунок 2. Спектры КРС нанонитей образцов нанонитей TiO_2.
Обозначение фаз: H – титанат водорода, A – анатаз, R – рутил и B – бронза (TiO_2-B)

Исследование фотокататилитческой активности образцов проводилось в термостабилизированном проточном реакторе объёмом 25 $см^2$ с кварцевым окном и двумя газовыми вводами. Облучение образцов проводилось при помощи двух ксеноновых ламп мощностью 35 Вт. Измерения проводились при температурах 40, 70, 100, 120 °C. Поступающая реакционная газовая смесь состояла из 40 об. % CO_2 и 60 об. % H_2O и подавалась со скоростью потока газа 3 мл/мин. В качестве газа носителя использовался гелий. Количество воды, поступающей в реактор, оценивалось при помощи датчика влажности газа ДВ2ТСМ-В. Изменение влажности осуществлялось путём пропускания потока CO_2 через барботер. Регулятор расхода газа контролировал поток CO_2. Газовый хроматограф Кристалл 5000 анализировал продукты фотокаталитической реакции. Хроматограф оснащён капиллярной колонкой Agilent HP PLOT Q и плазменно-ионизационным детектором. Продукты реакции определялись по времени выхода.

Концентрация продукта оценивалась по площади пика. Перед исследованием образца реактор нагревался до 60 °C и продувался в течение часа. После установки образца в реактор выход продуктов фиксировался в темноте 3 раза подряд. Полученные базовые значения вычитались при дальнейшем подсчете выхода продуктов.

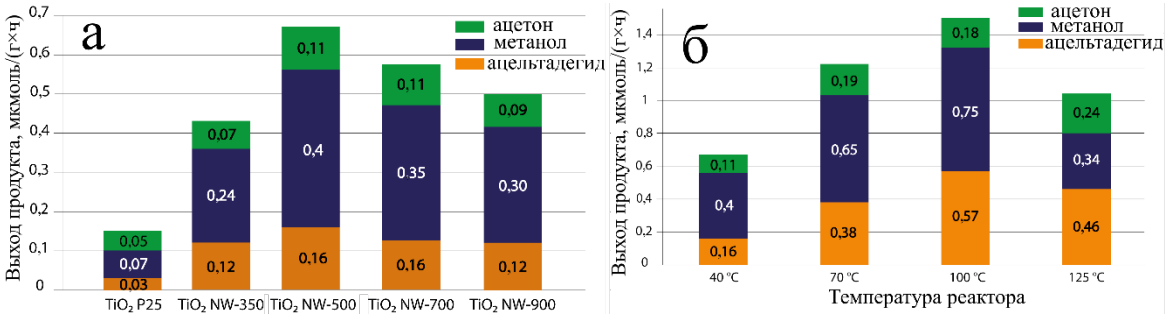


Рисунок 3. Фотокаталитическая активность нанонитей TiO_2 при различной температуре постобработки (а) и образца отоженного при 500 °C при различной температуре реактора (б)

На рисунке 3 (а) представлены результаты фотокаталитического восстановления CO_2 на нанонитях отожжённых при различной температуре. Было выявлено, что основными продуктами фотовосстановления CO_2 на поверхности TiO_2 NWs и TiO_2 P25 являются метанол, ацетон и ацетальдегид. Во всех случаях преобладающим продуктом реакции является метанол. Обращает внимание больший выход продуктов фотовосстановления CO_2 на нанонитях, чем на коммерческом TiO_2 P25. С увеличением температуры обработки выход продуктов сначала повышался, достигая наибольшего значения 0,67 мкмоль/ (г·ч) для образца TiO_2 NW-500, а затем, при повышении температуры до 900 °C (TiO_2 NW-900), он снижался до 0,5 мкмоль/ (г·ч). Наилучший выход продемонстрировал образец TiO_2 NW-500, что может быть результатом комбинации морфологии, удельной поверхности и фазы.

На рисунке 3 (б) видно, что с увеличением температуры реактора до 100 °C увеличивается выход продуктов, а при дальнейшем увеличении температуры активность снижается. Общий выход продуктов реакции увеличился в 2,5 раза при увеличении температуры с 40 °C до 100 °C. Данную тенденцию изменения фотокаталитической активности с изменением температуры можно связать со сдвигом динамического равновесия между адсорбцией и десорбцией молекул CO_2 и продуктов реакции. Таким образом, для синтезированных и термически обработанных при 500 °C TiO_2 NW наиболее высокая каталитическая активность наблюдается при температуре реактора 100 °C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00654, https://rscf.ru/project/22-19-00654/.

Список литературы

1. Kumar A., Saxena V.K., Thangavel R. et al. A dual effect of surface roughness and photocatalysis of crystalline TiO_2-thin film for self-cleaning application on a photovoltaic covering glass // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – Vol. 289. – P. 126427.

2. Ahmed R.M., Hasan I. A review on properties and applications of TiO_2 and associated nanocomposite materials // Materials Today: Proceedings. – 2023. – Vol. 81. – P. 1073–1078.

ЭФФЕКТ УВЕЛИЧЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

М.М. МИХАЙЛОВ[1], *Д.С. ФЕДОСОВ*[1,*], *А.Н. ЛАПИН*[1], *В.А. ГОРОНЧКО*[1], *С.А. ЮРЬЕВ*[1]
[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
[*]E-mail: phedosov99@gmail.com

Повышение радиационной стойкости материалов является актуальной задачей в различных областях науки и техники. Различные виды излучений могут вызывать появление дефектов в исследуемых структурах, что приводит к ухудшению их свойств и рабочих характеристик.

Для увеличения радиационной стойкости материалов применяют различные методы, одним из наиболее эффективных является модифицирование наночастицами оксидных соединений [1]. Наночастицы, осажденные на поверхности микропорошков, являются центрами релаксации радиационных дефектов, образованных в результате облучения. Наночастицы диоксида кремния обладают уникальными свойствами, такими как большая удельная поверхность и высокая химическая активность, что делает их перспективными для использования в качестве модифицирующей добавки для повышения радиационной стойкости [2-4].

Целью настоящей работы является исследование радиационной стойкости оптических свойств различных соединений до и после модифицирования наночастицами диоксида кремния. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s является рабочей характеристикой материалов, используемых в условиях действия излучений и показывает, какую долю энергии солнечного спектра поглощает данный материал. Изменение коэффициента a_s после облучения характеризует его радиационную стойкость.

Для выполнения исследований использовали порошки микронных размеров ZnO (Hurricane Magnets & Materials Engineering, Китай), TiO_2 модификации рутил (Kronos International Inc., Германия), $CaCO_3$ (ООО «Унихим», Россия), $CaSiO_3$ марки ВП-03 (ООО «МИНЕРАЛ», Россия) и нанопорошок диоксида кремния ($nSiO_2$) производства ООО «Плазмотерм» (Россия) со средним размером частиц 10-12 нм и удельной поверхностью 180–220 м^2/г. Твердотельное модифицирование проводили при оптимальной температуре от 650 °С до 800 °С в течение 2 ч. Облучение образцов осуществляли в установке имитаторе условий космического пространства «Спектр» электронами (E = 30 кэВ, $\Phi = 2\cdot10^{16}$см$^{-2}$, T = 300 К) в вакууме $2\cdot10^{-6}$ торр. Спектры диффузного отражения (ρ_λ) порошков регистрировали до и после облучения непосредственно на месте облучения (in situ) [5]. Радиационную стойкость исследуемых образцов оценивали по изменению интегрального коэффициента поглощения (Δa_s), который рассчитывали по спектрам ρ_λ в соответствии с международным стандартом [6].

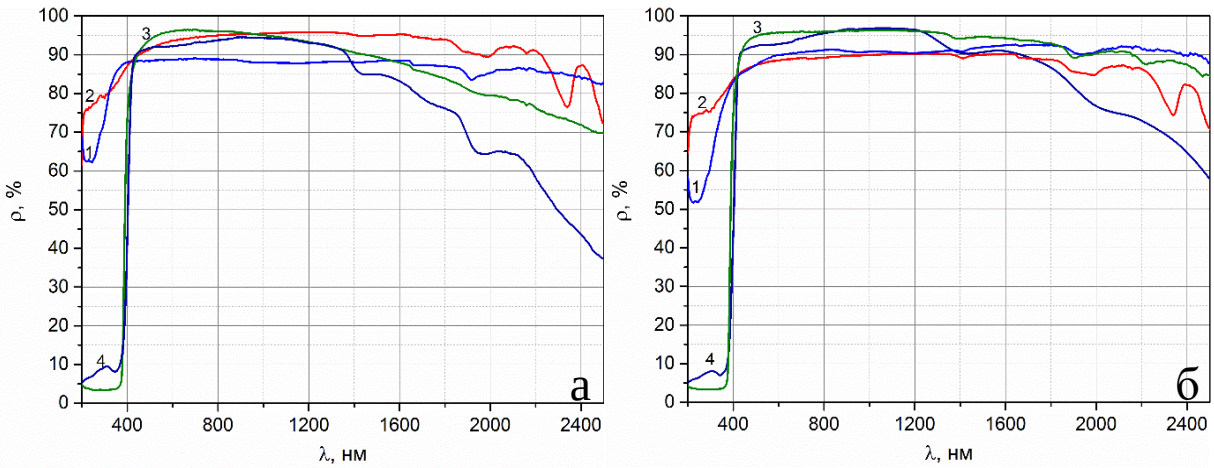


Рисунок 1. Спектры диффузного отражения до (а) и после (б) и модифицрованния нанопорошком SiO_2 (б) порошков $CaSiO_3$ (1); $CeCO_3$ (1); ZnO (3); TiO_2 (4)

Отражение порошка $CaCO_3$ до модифицирования наночастицами SiO_2 (рисунок 1 (1а)) в диапазоне от 200 до 600 нм плавно увеличивается от 78 до 95 %. Такое значение сохраняется в области до 1850 нм. Край основного поглощения $CaCO_3$ находится в области длин волн менее 200 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны данного пигмента более 6,2 эВ. В области длин волн от 1900 до 2500 нм отражение уменьшается до 75 %. При модифицировании 1 масс.% нанопорошка SiO_2 (рисунок 1 (1б)) коэффициент отражения снижается во всем диапазоне длин волн на величину 6-8 % в зависимости от длины волны. Наибольшие изменения коэффициента отражения при модифицировании происходят в диапазоне длин волн от 600 до 1600 нм.

Отражение порошка $CaSiO_3$ до модифицирования наночастицами SiO_2 (рисунок 1 (2а)) превышает 88 % в широкой области спектра от 200 до 1600 нм. Край основного поглощения исходного порошка $mCaSiO_3$ (при аппроксимации в коротковолновую область до значения $\rho = 0$) находится в области $\lambda < 200$ нм. Поэтому его точное определение затруднительно из-за ограниченных возможностей современных спектрофотометров. В более длинноволновой области отражение не значительно уменьшается и при $\lambda = 2500$ нм составляет 82 %. При модифицировании 0,5 масс.% нанопорошка SiO_2 (рисунок 1 (2б)) коэффициент отражения при длине волны 230 нм уменьшается от 65% до 50%. В диапазоне от 400 до 600 нм изменения отражения практически не происходят, увеличение отражательной способности происходит в диапазоне 630–2500 нм относительно немодифицированного порошка $CaSiO_3$.

Отражение порошка ZnO до модифицирования наночастицами SiO_2 (рисунок 1 (3а)) превышает 90 % в широкой области спектра от 445 до 1450 нм. В более коротковолновой области регистрируется край поглощения (370 нм), он соответствует значению ширины запрещенной зоны $E_g = 3,35$ эВ. В ближней ИК области (1450–2500 нм) коэффициент отражения линейно уменьшается с ростом длины волны, наименьшее значение регистрируется при 2500 нм и составляет 69,6 %. При модифицировании 3 масс. % нанопорошка SiO_2 (рисунок 1 (3б)) основные изменения отражательной способности происходят в ближней ИК-области спектра, в диапазоне от 1200 до 2500 нм коэффициент отражения увеличивается от 2 до 25 % в зависимости от исследуемой длины волны.

Отражение порошка TiO_2 до модифицирования наночастицами SiO_2 (рисунок 1 (4а)) превышает 90% в диапазоне длин волн от 440 до 1365 нм. Край поглощения регистрируется при 385 нм, что соответствует значению ширины запрещенной зоны $E_g = 3,22$ эВ. В области 1365–2500 нм коэффициент отражения уменьшается практически линейно с ростом длины волны, наименьшее значение регистрируется при 2500 нм и составляет 35,5%, что значительно меньше по сравнению с микропорошком ZnO. При модифицировании 3 масс. % нанопорошка SiO_2 (рисунок 1 (4б)) основные изменения отражательной способности происходят в ближней ИК-области спектра, в диапазоне от 1200 до 2500 нм коэффициент отражения увеличивается от 2 до 15 % в зависимости от исследуемой длины волны

Значения оптимальной концентрации наночастиц $nSiO_2$ для модифицирования микропорошков, величин Δa_s и коэффициента эффективности модифицирования ($K_{эфф}$) для исследуемых микропорошков представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения изменений интегрального коэффициента поглощения различных соединений исходных и модифицированных наночастицами $nSiO_2$ при их оптимальной концентрации после облучения ускоренными электронами флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$

Соединение	ZnO	TiO_2	$CaSiO_3$	$CaCO_3$
$C_{опт}$, масс. %	3	3	0,5	1
Δa_s исх.	0,033	0,143	0,053	0,032
Δa_s модиф.	0,017	0,026	0,013	0,008
$K_{эфф}$	1,94	5,50	4,08	4,00

Из таблицы 1 следует, что модифицирование всех исследуемых микропорошков наночастицами SiO_2 приводит к существенному уменьшению значений Δa_s. Наибольшие изменения коэффициента поглощения a_s при облучении происходят в порошке TiO_2. При флюенсе электронов $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$см$^{-2}$ значение Δa_s составляет 0,143 для исходного микропорошка диоксида титана и 0,026 после модифицирования наночастицами SiO_2. Коэффициент эффективности модифицирования $K_{эфф}$, определяемый отношением значения Δa_s для немодифицированного микропорошка к значению Δa_s после модифицирования, составляет 1,94; 4; 4,08 и 5,5 для порошков ZnO, $CaCO_3$, CaSiO, TiO_2 соответственно. Оптимальное содержание наночастиц диоксида кремния ($C_{опт}$) в зависимости от типа микропорошка изменяется от 0,5 до 3 масс. %.

Таким образом, выполненные исследования показали, что модифицирование наночастицами SiO_2 различных порошков микронных размеров приводит к значительному изменению оптических свойств и увеличению их радиационной стойкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание), № FEWM-2023–0012.

Список литературы

1. Study on packing characteristics of powders with surface modification by nanoparticles / Du H., Lu H., Guo X., Liu H // Powder Technology. – 2024. – Т. 433. – P. 119190.
2. Application of silicon-based hybrid nanoparticles in catalysis / Rajput J. K // Silicon-Based Hybrid Nanoparticles. – Elsevier, 2022. – P. 199-246.
3. Optical properties and radiation stability of TiO2 powders modified by Al2O3, ZrO2, SiO2, TiO2, ZnO, and MgO nanoparticles/ M.M. Mikhailov, V.A. Vlasov, S.A. Yuryev, V.V. Neshchimenko, V.V. Shcherbina // Dyes and Pigments. – 2015. – Т. 123. – P. 72-77.
4. Radiation stability of optical properties of Wollastonite powder with SiO2 nanoparticle addition / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin, V.A. Goronchko // Optical Materials. – 2022. – Т. 129. – P. 112478.
5. Apparatus for study of diffuse-reflection and luminescence spectra of solids in vacuum / Kositsyn L.G. Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretskii, M.I // Instruments and Experimental Techniques. – 1985. – Т. 28. – №. 6. – P 929–932.
6. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. – 2005.

ГИБКИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Д.А. ФРОЛОВА, Д.А. ПИДОТОВА, А.В. БАДЬИН, Г.Е. КУЛЕШОВ
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: frolova_d.a@mail.ru

На сегодняшний день технология 3D-печати методом послойного наплавления (FDM) активно развивается, особенно в области создания композиционных материалов на основе сегнетоэлектриков, что открывает новые возможности для применения [1, 2] в гибкой электронике, инфракрасных датчиках и конденсаторах для хранения энергии, в сенсорах физических полей [3, 4]. В некоторых случаях важно, чтобы готовые изделия обладали свойствами обратимой деформации [5–7]. Это можно достичь с помощью эластомеров, которые характеризуются высокими упругими свойствами и вязкостью [8]. В данной работе представлены результаты разработки экспериментальных образцов композиционных эластомеров, совместимых с FDM 3D-принтерами, а также их электромагнитные характеристики.

В ходе работы были изготовлены и исследованы образцы на основе термопластичного полимера TPU (производитель «Bestfilament», Россия) с добавлением 20 масс. %, 30 масс. %, 50 масс. % порошка сегнетоэлектрика $BaTiO_3$. Далее путем горячего смешивания производилась подготовка сырья из гибкой матрицы и наполнителя. Для получения тонких нитей (филаментов) из композиционной смеси осуществлялась горячая экструзия через фильеру с круглым отверстием диаметром 1,6 мм. Полученный филамент помещался в FDM 3D принтер для изготовления экспериментальных образцов для проведений электрофизических измерений. Для проведения электрофизических измерений на импульсном спектрометре Teravil T-spec 1000 (рисунок 1) были изготовлены образцы в форме дисков диаметром 48 мм и толщиной от 0,5 до 4 мм.

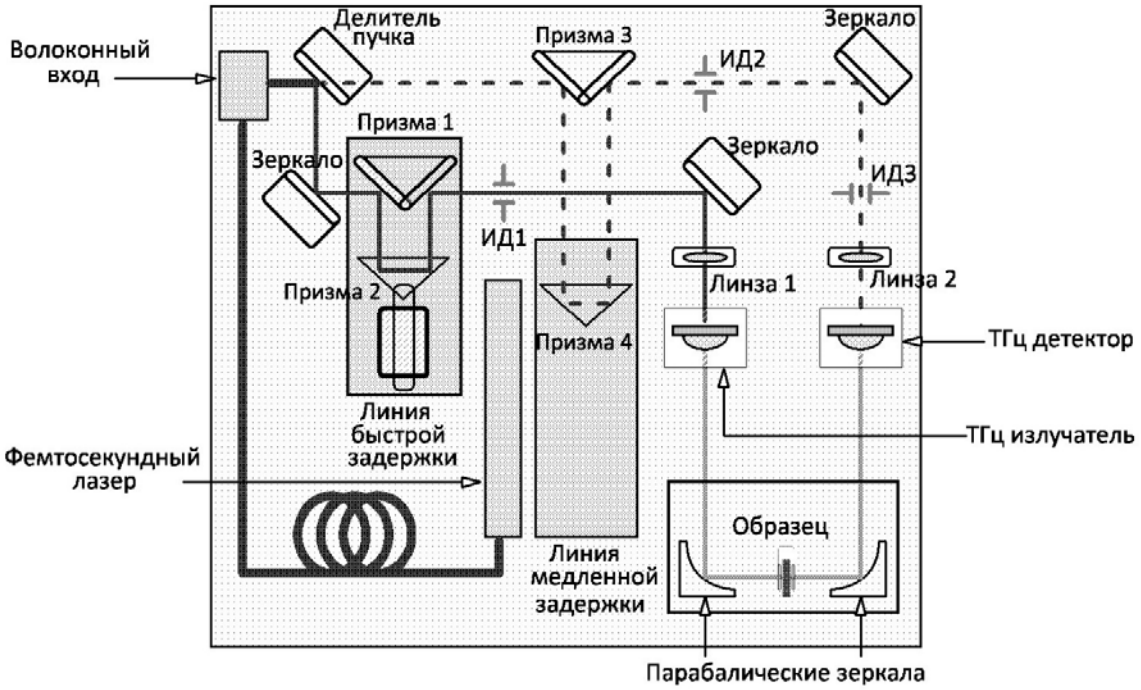


Рисунок 1. Оптическая схема спектрометра Teravil T-spec 1000

Оптическая схема установки спектрометра (рисунок 1) состоит из фотопроводящей антенны, освещаемой ультракороткими лазерными импульсами, используемой для генерации и регистрации терагерцового излучения (ТГц) излучения. Лазер накачки генерирует импульсы на

длине волны 1050 ± 40 нм, с длительностью 10–150 фс, с частотой следования порядка 30–100 МГц и выходной мощностью не более 100 мВт. Луч накачки, попадая на диафрагменный делитель пучка, разделяется на два пучка. Зеркала используются для направления луча на излучатель через линию задержки (уголкового отражателя). После линии задержки луч накачки направляется на ТГц излучатель с помощью зеркала. Линза фокусирует луч накачки в зазор на фотопроводящей антенне. Сигнал с выхода детектора пропорционален силе мгновенного электрического поля ТГц импульса, образующегося во время ультракороткого импульса накачки. Преобразование Фурье, взятое от волнового фронта, дает спектральное содержание ТГц излучения (коэффициента прохождения, поглощения, отражения).

Из полученных секторов прохождения и отражения были рассчитаны значения комплексной диэлектрической проницаемости (ε' и ε") композитов (рисунок 2).

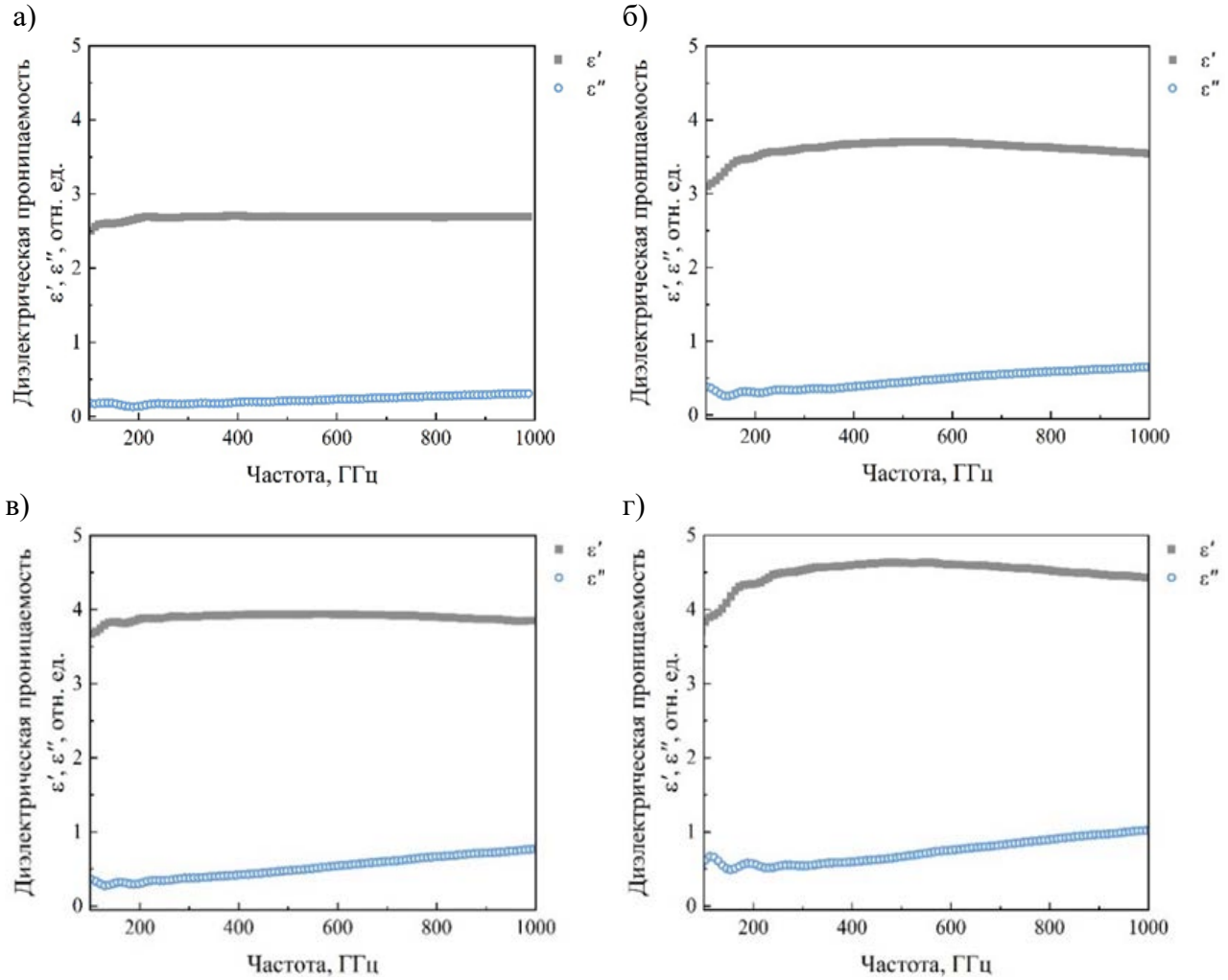


Рисунок 2. Диэлектрическая проницаемость напечатанных на 3D принтере образцов из композитов на основе TPU с различным содержанием $BaTiO_3$:
а) TPU; б) TPU+20 масс. % $BaTiO_3$; в) TPU+30 масс. % $BaTiO_3$; г) TPU+50 масс. % $BaTiO_3$

Вариация концентрации $BaTiO_3$ в диапазоне 20–50 масс. % приводит к изменению ε' эластомера в пределах 3,26–4,67 отн. ед. и ε" в пределах 0,2–0,31 отн. ед. в интервале частот 9–18 ГГц.

В диапазоне частот 3 – 9 ГГц наблюдается уменьшение ε' (с 5,23 до 4,67 для 50 масс. % $BaTiO_3$ и с 3,64 до 3,26 для 20 масс. %) и ε" (с 0,60 до 0,31 для 50 масс. % $BaTiO_3$ и с 0,32 до 0,20 для 20 масс. %).

Проведены измерения пористости полученных композитов на микроскопе Levenhuk. Добавление порошка сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ приводит к уменьшению среднего значения пористости, таблица 1.

Таблица 1 – Пористость исследованных нитей гибких полимерных композитов

Материал	ΔP, %	Среднеквадратичное отклонение, %
TPU + 20 масс.% $BaTiO_3$	6,6	9,99
TPU + 30 масс.% $BaTiO_3$	4,5	10,97
TPU + 50 масс.% $BaTiO_3$	3,1	5,57

Получены усредненные механические свойства композиционных эластомеров на основе TPU с добавлением $BaTiO_3$. При добавлении 20 масс. % $BaTiO_3$: модуль упругости E = 21,2 МПа, предел прочности $\sigma_в$ 5,7 МПа, удлинение до разрыва $\varepsilon_р$ = 281 %. При добавлении 30 масс. % $BaTiO_3$ модуль упругости E = 19,8 МПа, предел прочности σв = 12 МПа, удлинение до разрыва $\varepsilon_р$ = 424 %; при добавлении 50 масс. % $BaTiO_3$ модуль упругости E = 27,8 МПа, предел прочности $\sigma_в$ = 4,4 МПа, удлинение до разрыва $\varepsilon_р$ = 111 %. Получение гибкие композиты совместимы с 3D принтером и перспективны в качестве в радиоэлектронной промышленности.

Благодарность

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

Список литературы

1. Мякин С.В. и др. Электрические свойства полимерных композитов на основе титаната бария, модифицированного графеном // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2019. – № 49 (75). – С. 65–68.

2. Moskalenko V.D. et al. Sub-THz absorbers based on BaTiO3/Epoxy composites // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1989. – № 1. – С. 012034.

3. Jayakrishnan A.R. et al. Inorganic ferroelectric thin films and their composites for flexible electronic and energy device applications: current progress and perspectives // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – Т. 11. – № 3. – С. 827–858.

4. Yan M. et al. Porous ferroelectric materials for energy technologies: current status and future perspectives //Energy & Environmental Science. – 2021. – Т. 14. – № 12. – С. 6158–6190.

5. Михайлова А.К., Корчагина М.В. Эластомеры, их применение и переработка // Сборник научных статей 6-й Международной молодежной научной конференции Будущее науки. – 2018. – Т. 4. – С. 58–60.

6. Qiguang H., Zhijian W., Yang W. et al. Electrospun liquid crystal elastomer microfiber actuator // Science robotics. – 2021. – Vol 6, is. 57.

7. Портер А.М., Исаев Р.Е. Увеличение ресурса двигателей, испытывающих ударные и фрикционные нагрузки, за счет применения эластомеров // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации № 127. – 2008. – С. 129–132.

8. Осовская И.И., Савина Е.В., Левич В.Е. Эластомеры: учебное пособие – ВШТЭС-ПбГУТД. СПб. – 2016. – 126 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА БОРА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Ф. ХУАН, Д.Е. ДЕУЛИНА, И. Н. ШЕВЧЕНКО, В.Д. ПАЙГИН
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: fuli1@tpu.ru

Керамика из алюмомагниевой шпинели ($MgAl_2O_4$, АМШ) является перспективным оптическим материалом. Она обладает уникальным комплексом свойств: высокими механическими и оптическими характеристиками, низким удельным весом, высокой термической и химической стойкостью [1–4].

Перспективной технологией создания прозрачной керамики является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). АМШ керамика, изготовленная методом ЭИПС, обладает малым размером зерна и, следовательно, повышенными механическими характеристиками [5–7]. Однако изготовление прозрачной керамики с высоким пропусканием методом ЭИПС, сопряжено с рядом проблем, в числе которых актуальной является проблема потемнения керамики в процессе высокотемпературной консолидации [8, 9].

Возможным решением указанной проблемы является использование спекающих добавок на основе фторидных или оксидных соединений [10–12]. К последним относится оксид бора (B_2O_3) [13].

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации оксида бора на процесс электроимпульсного плазменного спекания керамики из алюмомагниевой шпинели.

В качестве исходных материалов использовали коммерческий нанопорошок $MgAl_2O_4$ S30CR (Baikowski Malakoff Inc. США) и B_2O_3 (Hawk Co. Ltd, Китай). Для изготовления керамики готовили порошковые смеси состава $MgAl_2O_4$ – x мас. % B_2O_3, где x = 0, 0,01, 0,1, 0,5, 1,0. Электроимпульсное плазменное спекание проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония) в вакууме при температуре 1300 °C в течение 20 минут под давлением 100 МПа. В результате спекания были получены образцы цилиндрической формы диаметром 14 мм и толщиной ~ 2,0 мм. Плотность образцов определяли геометрическим методом.

На рисунок 1 представлена кривая изменения линейных размеров образцов на основе АМШ в процессе ЭИПС до температуры 1300 °C. Зависимость относительной усадки порошка АМШ без добавок условно разделить на три стадии: стадия I - незначительное уплотнение при температурах 600–960 °C; Стадия II - интенсивная усадка в области температур 960–1220 °C; Стадия III - относительно медленная усадка при температурах выше 1220 °C. В диапазоне температур 600–960 °C происходит изменение линейных размеров образца, которое обусловлено термическим расширением. В диапазоне температур 960–1220 °C процессы спекания преобладают над процессами термического расширения, происходит понижение пористости, рост и консолидация зёрен. В диапазоне температур 1110–1220 °C отмечается понижение интенсивности усадки, вероятно, обусловленное уменьшением скорости нагрева. По достижению температуры изотермической выдержки (1300 °C), относительная усадка практически не изменяется, что может свидетельствовать о приближение плотности образца к теоретической.

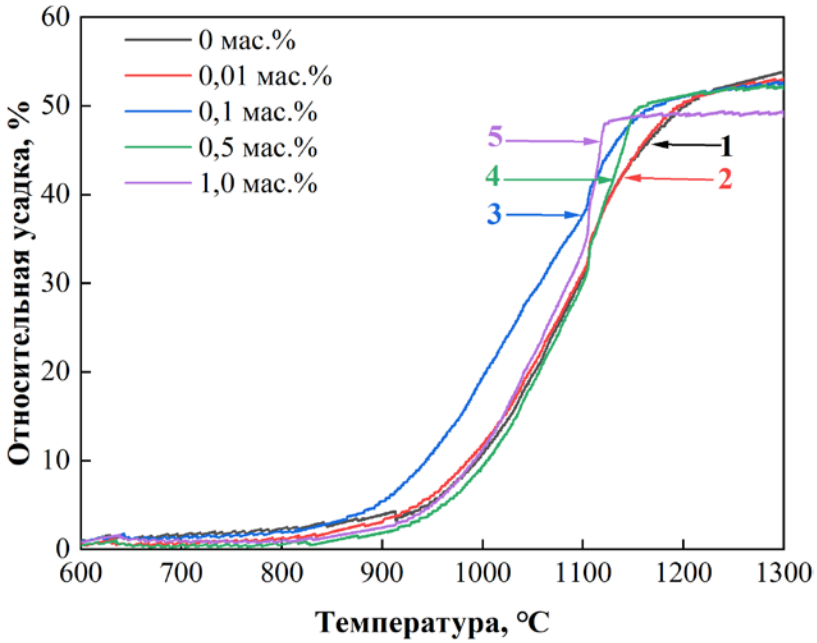


Рисунок 1. Динамика относительной усадки образцов при электроимпульсном плазменном спекании до температуры 1300 °C : (1) АМШ; (2) АМШ+0,01 мас.% B_2O_3; (3) АМШ+0,1 мас.% B_2O_3; (4) АМШ+0,5 мас.% B_2O_3; (5) АМШ+1,0 мас.% B_2O_3

Введение 0,01 мас. % B_2O_3 не оказывает заметного влияния на процесс спекания АМШ керамики. При добавлении спекающей добавки B_2O_3 в количестве от 0,1 до 1,0 мас. % наблюдается смещение интервала интенсивной усадки в область меньших температур, а скорость относительной усадки повышается, о чем свидетельствует изменение угла наклона представленных на рисунке зависимостей в диапазоне температур от 900 до 1150 °C. Так, в присутствие 1,0 мас. % B_2O_3 интервал температур интенсивной усадки смещается в область 930-1120 °C.

Максимальная величина относительной усадки для АМШ без добавок составляет 53 %. При добавлении B_2O_3 в количестве от 0,01 до 1,0 мас.% максимальные значения относительной усадки изменяются в диапазоне от 49 до 53 %. Наименьшую величину относительной усадки демонстрирует образец, содержащий 1,0 мас.% B_2O_3.

Относительная плотность АМШ керамики без добавок составила 97,1 % от теоретической величины (3,58 г/см^3 [4]). При введении B_2O_3 в количестве от 0,01 до 1 мас. % наблюдается повышение относительной плотности от 97,2 до 98,6 %. Наибольшую относительную плотность демонстрирует образец, содержащий 0,01 мас. % B_2O_3. Таким образом, влияние оксида бора на относительную плотность керамики не является линейным.

В результате настоящей работы были изготовлены образцы керамики на основе алюмомагниевой шпинели с добавками оксида бора. Изучено влияние оксида бора в количестве от 0,01 до 1 мас. % на процесс электроимпульсного плазменного спекания АМШ керамики.

Установлено, что введение спекающей добавки оксида бора в количестве 0,01-1,0 мас. % приводит к смещению интервала интенсивной усадки в сторону меньших температур и способует повышению скорости усадки.

Показано, что введение в АМШ керамику оксида бора в количестве 0,01 мас. % приводит к увеличению относительной плотности на 1,5 %.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета при частичной поддержке проекта Госзадание «Наука» 075-03-2023-105 (Подготовка порошковых смесей состава $MgAl_2O_4 – B_2O_3$).

Список литературы

1. Ganesh I. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications // International Materials Reviews. – 2013. – V. 58 (2). – P. 63–112.
2. Reimanis I., Kleebe H. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel ($MgAl_2O_4$) // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92 (7). – P. 1472–1480.
3. Shi Z. et al. A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$): sintering techniques, material properties and machinability // Materials & design. – 2020. – V. 193. – 108858.
4. Rubat du Merac M. et al. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – V. 96 (11). – P. 3341–3365.
5. Khasanov O. et al. Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel depending on SPS conditions // Physica status solidi c. – 2013. –V. 10 (6). – P. 918–920.
6. Sokol M. et al. Nano-structured $MgAl_2O_4$ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS) // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. 37 (2). – P. 755–762.
7. Morita K. et al. Fabrication of high-strength transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering conditions // Journal of Materials Research. – 2009. – V. 24 (9). – P. 2863–2872.
8. Morita K. et al. Assessment of carbon contamination in $MgAl_2O_4$ spinel during spark-plasma-sintering (SPS) processing // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2015. – V. 123. – P. 983–988.
9. Morita K. et al. Distribution of carbon contamination in $MgAl_2O_4$ spinel occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: I–effect of heating rate and post-annealing // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38 (6). – P. 2588–2595.
10. Rozenburg, Keith, et al. Sintering kinetics of a $MgAl_2O_4$ spinel doped with LiF // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91 (2). – P. 444–450.
11. Talimian A, et al. Densification of magnesium aluminate spinel using manganese and cobalt fluoride as sintering aids // Materials. – 2019, – V. 13 (1). – P.102.
12. Pouchlý V, Talimian A, Kaštyl J, et al. Transparent LiOH-doped magnesium aluminate spinel produced by spark plasma sintering: Effects of heating rate and dopant concentration // Journal of the European Ceramic Society. – 2023, – V. 43 (8). – P. 3544–3552.
13. Koji Tsukuma. Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2006. – V. 114 (1334). – P. 802–806.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА (ПЭС) АРМИРОВАНИННЫХ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

[1]ЧАНЦЗЮНЬ ХЭ., [2]Д.Г. БУСЛОВИЧ., [2]Л.А. КОРНИЕНКО.,[1,2]С.В. ПАНИН
[1]Томский политехнический университет, Томск
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
E-mail: syhk9912@163.com

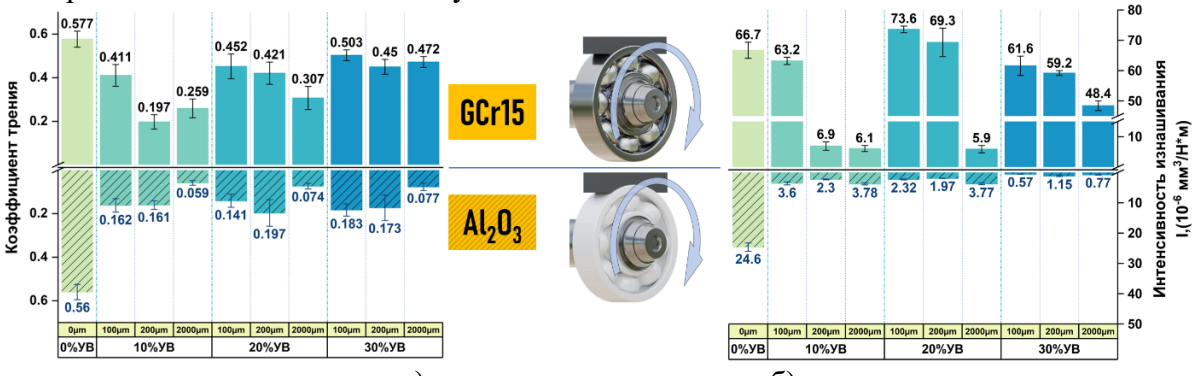
Полиэфирсульфон (ПЭС) представляет собой аморфный инженерный термопласт. Температура термодеформации и стеклования ПЭС достигает 200 и 225 °C соответственно, что обеспечивает его исключительную термостойкость при температуре эксплуатации до 180 °C [1]. Благодаря этим замечательным свойствам, ПЭС очень перспективен в таких областях, как, медицина, микроэлектроника, автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность и т.д. [2]. Однако относительно низкие прочность, модуль упругости и износостойкость ограничивают его широкое применение. Для улучшения механических и трибологических характеристик ПЭС были предложены различные подходы, включая смешивание с другими полимерами, включение нанонаполнителей и волокнистых тканей и т.д [3].

В данной работе были исследованы трибологические свойства двухкомпонентных композитов на основе ПЭС, наполненных углеродными волокнами трех различных длин (100 мкм, 200 мкм, 2 мм), а также трехкомпонентных композитов на основе ПЭС/20УВ$_{2мм}$ (вес.%), дополнительно наполненных различными твердосмазочными включениями (графит, MoS_2) либо наночастицами (SiO_2, SiC) при скорости скольжения (0,3 м/с) и нагрузки 60Н).

В настоящей работе использован порошок ПЭС и размером частиц 10 мкм, молотые углеродные волокна (l =100мкм, 200мкм), рубленные углеродные волокна (l = 2 мм), Оксид графена (⌀ = 10–100нм), MoS2 наночастицы (⌀≈20нм), галлуазит нанотрубки (a = 3.14Å, b = 8.9Å, c=7.21 Å), SiO2 наночастицы (⌀ = 25-30нм), SiC наночастицы (⌀ = 25–30нм).

Трибологические свойства композитов были испытаны на машине трения СМТ-1 по схеме «вал-колодка». Скорость скольжения составляла 0,3 м/с, нагрузка на образец - 60Н. Образцы обрабатываются в прямоугольные формы размером 10 х 6,35 х 16 мм. Диаметр контртела составлял 35мм. Контртела изготовлены из подшипниковой стали ШХ15 и керамики Al_2O_3. Морфология поверхности образцов после испытаний на трение анализируется с помощью контактного профилометра Alpha-Step IQ. Структура исследована с помощью растрового электронного микроскопа.

На рисунке 1 приведены зависимости, иллюстрирующие влияние длины углеродных волокон на трибологические свойства двухкомпонентных композитов ПЭС-УВ.



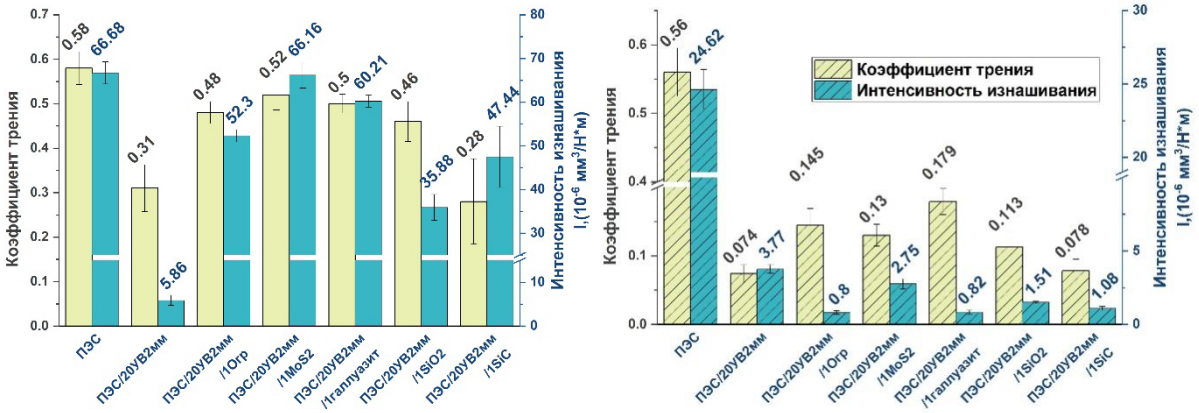
а) б)

Рисунок 1. Трибологические свойства композитов на основе ПЭС, наполненных углеродными волокнами различной длины и массовой доли:
а) коэффициент трения б) интенсивность износа

Показано, что введение рубленных УВ длиной 2мм значительно повысило износостойкость композитов. Введение 10 % $УВ_{2мм}$ снизило коэффициент трения ПЭС на 56 % до 0,259 (рисунок 1, а). При этом интенсивность изнашивания снизилась в 11 раз до $6{,}1 \cdot 10^{-6}$ $мм^3/Н \cdot м$ (рисунок 1, б).

Интенсивность изнашивания композитов, содержащих 10 % $УВ_{200мкм}$ и 20 % $УВ_{2мм}$ была минимальной, это связано с образованием трибослоя на дорожке трения. Введение до 30 % $УВ_{2мм}$ повысил коэффициент трения и интенсивность изнашивания композитов, до 0,472 и $48{,}4*10^{-6}$ $мм^3/Н \cdot м$, что было близко к показателям ненаполненного ПЭС.

В работе проведено исследование роли введения ряда твердосмазочных наполнителей на сопротивление изнашиванию композитов на основе ПЭС/20$УВ_{2мм}$. Массовая доля наночастиц составляла 1 %.



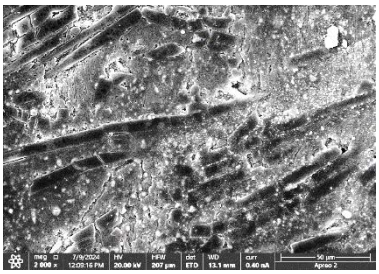
а) б)

Рисунок 2. Влияние твердосмазочных наполнителей на трибологические свойства композитов ПЭС/20$УВ_{2мм}$
а) контртело - ШХ15 б) контртело - Al_2O_3

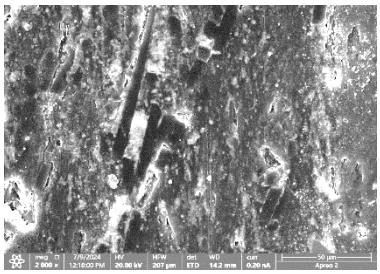
Видно, что введение всех пяти наночастиц приводит к значительному увеличению интенсивности изнашивания, когда в качестве контртела используется металл. Это связано с тем, что в условиях низкой нагрузки наночастицы неэффективно удаляют оксиды с металлического контртела, а агломерация наночастиц, выделяющихся на границе трения, вызывает абразивный износ. Трибослой также трудно сформировать на поверхности композита в активной химической среде, что приводит к увеличению интенсивности изнашивания. При использовании керамики в качестве контртела, благодаря стабильным химическим свойствам, не происходит химической реакции между керамическим контртелом и матрицей. В то же время нанонаполнители как дисперсные упрочняющие частицы укрепляют композиционный материал ПЭС/20$УВ_{2мм}$, упрочняют трибослой, и снижают интенсивность изнашивания.

Видно, что введение наночастиц снижает интенсивность износа композита ПЭС/20$УВ_{2мм}$. Снижение значений CoF до 0,1~0,2 указывает на формирование трибослоя, а одновременное введение наночастиц еще больше снизило интенсивность износа в 1,4–4,7 раза. Композиты с нанотрубками галлуазита, наночастицами SiO_2 и SiC показали наилучшие трибологические характеристики.

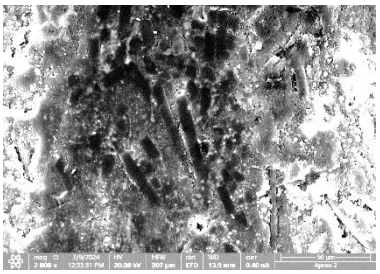
На поверхности ПЭС/20$УВ_{2мм}$/1Огр и ПЭС/20$УВ_{2мм}$ /1галлуазит было обнаружено большое количество разрушенных $УВ_{2мм}$ и фрагментов, прикрепленных к дорожке износа и обеспечивших формирование стабильных трибослоев (рисунок 3, а и б). Согласно рисунку 3, в, матрица также была разрушена и повреждена локально. На дорожке трения ПЭС /20$УВ_{2мм}$/1 SiO_2 и ПЭС/20$УВ_{2мм}$/1SiC были обнаружены целые УВ (рисунок 3, г и д, соответственно). Это позволяет предположить, что они могут быть частью сформировавшегося трибослоя.



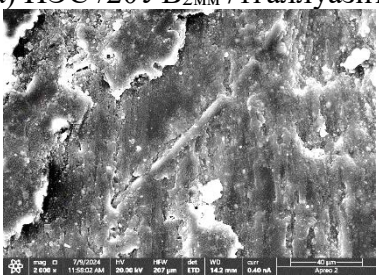
а) ПЭС /20УВ$_{2мм}$ /1галлуазит



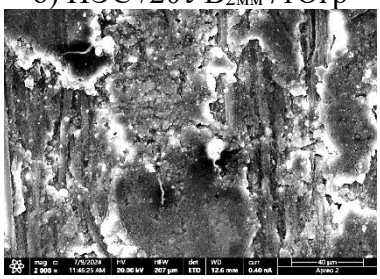
б) ПЭС /20УВ$_{2мм}$ /1Огр



в) ПЭС /20УВ$_{2мм}$ /1MoS_2



г) ПЭС /20УВ$_{2мм}$ /1SiO_2



д) ПЭС /20УВ$_{2мм}$ /1SiC

Рисунок 3. РЭМ-микрофотографии поверхностей дорожек износа на ПМС (Контртело - Al_2O_3)
(а) ПЭС /20 УВ$_{2мм}$ /1галлуазит, (б) ПЭС /20 УВ$_{2мм}$ /1Огр, (в) ПЭС /20 УВ$_{2мм}$ /1 MoS_2, (г) ПЭС /20 УВ$_{2мм}$ /1SiO_2, (д) ПЭС /20 УВ$_{2мм}$ /1SiC

Заключение

Показано, что введение рубленных УВ длиной 2 мм значительно повысило износостойкость композитов. Коэффициент трения образца ПЭС/30 вес. %УВ$_{2мм}$ снизился до 0,077, что по сравнению с ненаполненным ПЭС на 7 раз меньше; интенсивность изнашивания снизилась в 32 раза, с 24,62 до 0,77.

В случае использования металла в качестве контртела, введение наночастиц не приводит к снижению интенсивности изнашивания композита, что связано с химической реакцией между металлическим контртелом и композитом. При использовании керамики в качестве контртела, дополнительное введение 1 вес. % наночастиц галлуазита, SiO_2 и SiC, в качестве дисперсных упрочнителей, развитию процесса формирования трибослоя (путем перемешивания материала матрицы и волокон в процессе трения), а одновременное добавление наночастиц еще больше снизило интенсивность износа в 1,4-4,7 раза.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Fei Li, Yu Liu, Cheng-Bing Qu. Enhanced mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by graphene oxide coating // Polymer – 2015. – Vol. 59. – P. 155–165.
2. Scamporrino, E., Mineo, P., Scamporrino, A. Polyethersulfone-epoxy terminated materials as thermosetting resins for microelectronic devices. // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. – 2009. – Vol. 47. – P. 5682-5689.
3. Sen-Sen Du, Fei Li, Hong-Mei Xiao. Tensile and flexural properties of graphene oxide coated-short glass fiber reinforced polyethersulfone composites // Composites Part B: Engineering – 2016. – Vol. 99. – P. 407-415.

НАНОЧАСТИЦЫ ZNO/AG ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В.Р.ЧЖОУ, О.В,БАКИНА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: chzhou.vr@ispms.ru

В последние годы нехватка водных ресурсов стала одной из мировых проблем, требующих срочного решения. Загрязнение воды в связи с активным ростом населения и увеличением объемов промышленного производства значительно сократило количество источников воды надлежащего качества [1, 2]. Некоторые заболевания человека, включая онкологию или нарушения эндокринной системы, связаны с загрязнением фармацевтическими соединениями [3], которые не поддаются биологическому разложению и могут вызывать генетические мутации [4]. Актуальным в настоящее время является применение мембранных технологий для удаления опасных загрязнителей и доочистки сточных вод [5]. Внедрение в мембранную структуру наночастиц фотокатализатора позволит совместить две технологии водоочистки, обеспечив таким образом более эффективную систему, позволяющую задерживать загрязнения и преобразовывать их до безвредных продуктов разложения [6]. Фотокатализ может применяться при низкой биоразлагаемости, сложности и высокой концентрации загрязняющих веществ [7]. В качестве фотокатализаторов для минерализации органических соединений широко используются традиционные полупроводники на основе оксидов металлов, среди которых наноразмерный оксид цинка (ZnO) привлекает все больше внимания благодаря прямой и широкой запрещенной зоне с энергией более 3 эВ, термической и химической стабильности и низкой стоимости [8, 9]. Кроме того, ZnO является известным антибактериальным агентом и представляет собой безопасный и нетоксичный материал [10]. Однако, энергии фотона зачастую недостаточно для образования электроно-дырочных пар в фотокатализаторе, что зачастую приводит к малой эффективности полупроводника. Для преодоления данных ограничений полупроводники совмещают с благородными металлами, для формирования гетероперехода. Серебро, являясь известным антибактериальным агентом, может эффективно использоваться как для расширения области применения фотокатализатора в видимую область спектра, так и для усиления антибактериальных свойств наночастиц [11].

В представленной работе были получены фотокаталитические мембраны на основе полипропилена путем его модификации наночастицами ZnO/Ag, которые были синтезированы электрическим взрывом проволочек в кислородосодержащей атмосфере. Наночастицы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100 (JEOL, Япония)) и рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр XRD-6000 (Shimadzu, Япония) на CuK_{α}-излучении). Фотокаталитическая активность полученных наночастиц исследовалась в реакции разложения модельного красителя метиловый оранжевый и при разложении гормонального препарата «Дексаметазон». Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фотокаталитическая активность наночастиц ZnO/Ag

Загрязнитель	Наночастицы	k min^{-1}	D, %	Время облучения, мин
Метиловый оранжевый	ZnO/Ag	0,2004	99,5	30
	ZnO	0,0038	20,1	60
Дексаметазон	ZnO/Ag	0,0200	69,4	60

При добавлении серебра наблюдалось значительное повышение активности наночастиц при разложении красителя, эффективность деколоризации составила 100 %.

С использованием исследованных наночастиц были получены мембраны на основе полипропилена, СЭМ изображения представлены на рисунке 1.

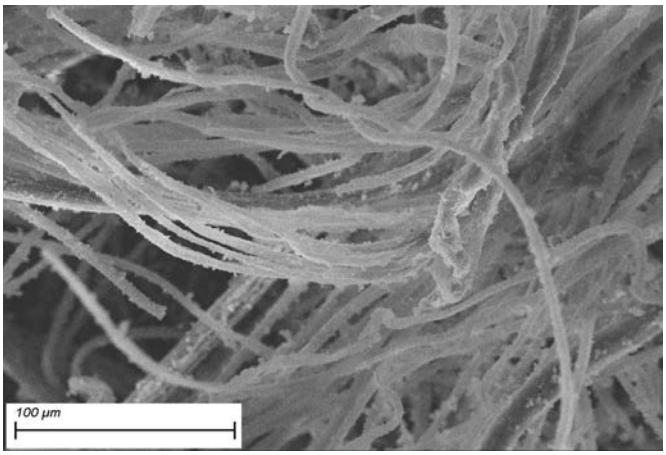


Рисунок 1. СЭМ изображение мембраны полипропилен/ZnO/Ag

Предварительно полипропилен подвергался низкотемпературной плазменной обработке (плазменная установка с обработкой DRE-плазмой «Артемида» (Россия)) в течение 5 минут для лучшего закрепления наночастиц на поверхности материала. После этого, полученный материал пропитывался 5 % суспензией наночастиц, предварительно обработанной в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. Образцы высушивались на воздухе до полного высыхания.

Полученные мембраны были проверены в реакции разложения модельного красителя метиленового синего и при разложении гормонального препарата «Дексаметазон». Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Фотокаталитическая активность полученной мембраны

Загрязнитель	k min^{-1}	D, %	Время облучения, мин
Метиленовый синий	0,1541	97,7	30
Дексаметазон	0,0,126	77,9	120

Также было изучена возможность повторного использования материала в пяти циклах фоторазложения. Результаты представлены на рисунке 2.

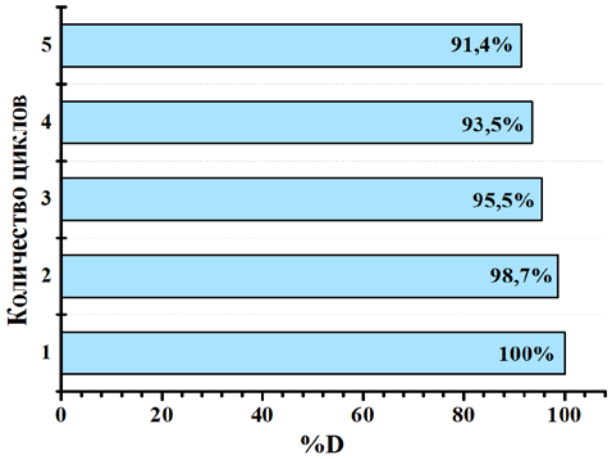


Рисунок 2. Исследование возможности применения материала в 5 циклах фоторазложения метиленового синего

После 5 циклов применения материала его эффективность снижалась незначительно. Также, для полученного материала была исследована его антибактериальная активность в отношении бактериальной культуры *S.aureus* ATCC 6538-P. Наблюдалось полное подавление роста бактериальной культуры при использовании модифицированной мембраны.

Таким образом, полученные фотокаталитические мембраны на основе полипропилена с добавлением наночастиц ZnO/Ag показали значительную эффективность при разложении как красителя, так и лекарственного препарата, а также были эффективны против бактериальных

загрязнителей и в нескольких циклах фоторазложения. Исследованные мембраны могут стать потенциальными материалами для очистки водных источников от загрязнителей различной природы.

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

Список литературы

1. Feng T. et al. Metal–organic framework based photocatalytic membrane for organic wastewater treatment: Preparation, optimization, and applications // Separation and Purification Technology. – 2024. – С. 129540.
2. Wang Y. et al. High performance Zn–Al LDH modified forward osmosis membrane with antibacterial, anti-membrane fouling, and photocatalytic degradation ability // Journal of Membrane Science. – 2024. – Т. 705. – С. 122899.
3. Lotfi S. et al. Photocatalytic degradation of steroid hormone micropollutants by TiO2-coated polyethersulfone membranes in a continuous flow-through process // Nature Nanotechnology. – 2022. – Т. 17. – №. 4. – С. 417-423.
4. Asgari G. et al. Kinetic studies of dexamethasone degradation in aqueous solution via a photocatalytic UV/H_2O_2/MgO process // Scientific Reports. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 21360
5. Li R. et al. Novel visible-light activated photocatalytic ultrafiltration membrane for simultaneous separation and degradation of emerging contaminants // Journal of Hazardous Materials. – 2024. – Т. 478. – С. 135634.
6. Vembuli T., Thiripuranthagan S., Kumaravel S. Enhanced removal of hazardous organic contaminants with advanced visible light-active F-doped TiO2/rGO/PVDF photocatalytic membranes // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Т. 1005. – С. 175997.
7. Habibollahi Z. et al. ZnO-based ternary nanocomposite for decolorization of methylene blue by photocatalytic dynamic membrane // Materials Today Chemistry. – 2022. – Т. 23. – С. 100748.
8. Dontsova T. A., Nahirniak S. V., Astrelin I. M. Metaloxide nanomaterials and nanocomposites of ecological purpose //Journal of Nanomaterials. – 2019. – Т. 2019. – №. 1. – С. 5942194.
9. Wenten I. G. et al. Preparation of antifouling polypropylene/ZnO composite hollow fiber membrane by dip-coating method for peat water treatment //Journal of Water Process Engineering. – 2020. – Т. 34. – С. 101158.
10. Li B. et al. Heterogeneous Ag@ ZnO nanorods decorated on polyacrylonitrile fiber membrane for enhancing the photocatalytic and antibacterial properties // Colloid and Interface Science Communications. – 2021. – Т. 45. – С. 100543.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРО-ФОРМИРУЕМОГО ГКР-АКТИВНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ Ag-Nb

Ю.В. ЧУМАЧЕНКО[1], *Д.В. НОВИКОВ*[1], *С.В. ДУБКОВ*[1], *В.Д. ГРОМОВ*[1], *Л.С. ВОЛКОВА*[1,2], *С.А. ГАВРИЛОВ*[1]
[1]Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»,
[2]Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,
E-mail: julia.chumachenko@mail.ru

В настоящее время использование подложек, основанных на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, является привлекательным инструментом для диагностики различных заболеваний анализа микротоксинов в пище и загрязнений в воде. Данные подложки с наночастицами серебра отличаются большой чувствительностью, однако при длительном контакте их поверхности с открытой атмосферой происходит процесс окисления частиц [1] и адсорбции летучих веществ поверхностью сенсора, что ухудшает характеристики устройства.

Создание таких ГКР-подложек, которые способны храниться длительное время без изменения своих свойств, является актуальной задачей на данный момент. Реализация идеи устойчивой до активации, а также стабильной после активации подложки позволит использовать ГКР-подложки вне лабораторных условий.

Главной целью работы являлась проверка формирования массива наночастиц на поверхности уже изученной тонкой плёнки Ag-Nb [2] за счёт электрического тока. Ранее проведённое исследование активации данного сплава микроволновым излучением показало, что тонкая плёнка из него обладает высокой устойчивостью к воздействию атмосферы, а также возможностью проведения процесса активации непосредственно перед исследованием. В данной работе тонкая пленка Ag-Nb, полученная магнетронным методом, тестировалась в гальваностатическом режиме в диапазоне значений тока от 160 мА до 440 мА. В ходе активации исследовались взаимосвязи температуры структуры и ее ВАХ. Морфология поверхности образцов изучалась на растровом электронном микроскопе Helios G4 CX. Обработка РЭМ-изображений поверхности тонких плёнок Ag-Nb происходила с использованием программных обеспечений ImageJ и Excel. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) образцов производилась на высокоточном конфокальном 3D сканирующем Рамановском (КР) микроскопе Confotec MR200. Анализируемыми веществами выступали растворы малахитового зеленого оксалата MG, а также родамина R6G различных концентраций.

Процесс формирования наночастиц был проведен при помощи воздействия на тонкую пленку Ag-Nb-N-O электрическим током. Сравнительный анализ режимов активации тонкой пленки показал, что гальваностатический режим наиболее прогнозируемый нежели потенциостатический, поэтому дальнейшие исследования были проведены в этом режиме. Кроме того, при активации подложки в гальваностатическом режиме наиболее наглядно виден скачок по напряжению и дальнейший выход на постоянную температуру, что свидетельствует об активации тонкой пленки.

Обработка РЭМ-изображений поверхности активированных тонких плёнок Ag-Nb (рисунок 1) позволила установить параметры массивов наночастиц (рисунок 2). Анализ полученных данных позволяет утверждать, что при воздействии током величиной 280 мА достигаются наилучшие параметры массива: расстояние между частицами составило 130 нм, средний размер частиц – 155 нм, а также площадь поверхности, покрытая частицами серебра, составляет 29 %, благодаря которым впоследствии достигается наилучшее усиление рамановского сигнала (рисунок 3).

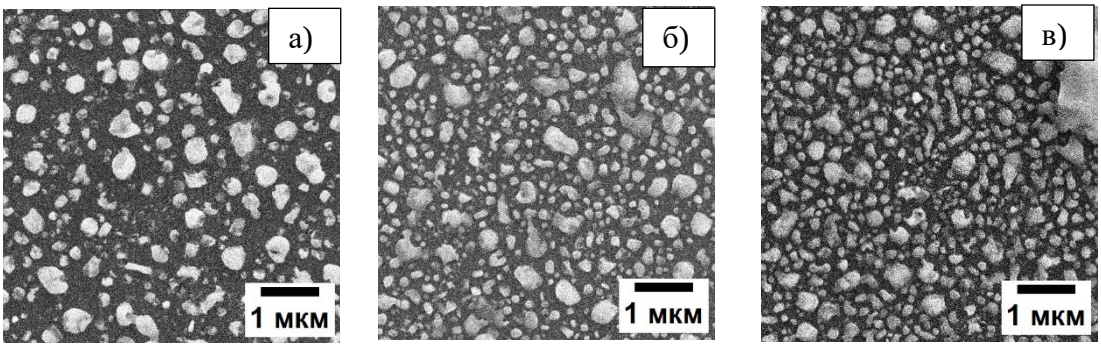


Рисунок 1. РЭМ-изображения НЧ Ag при токе активации величинами 160 мА (а), 280 мА (б) и 440 мА (в)

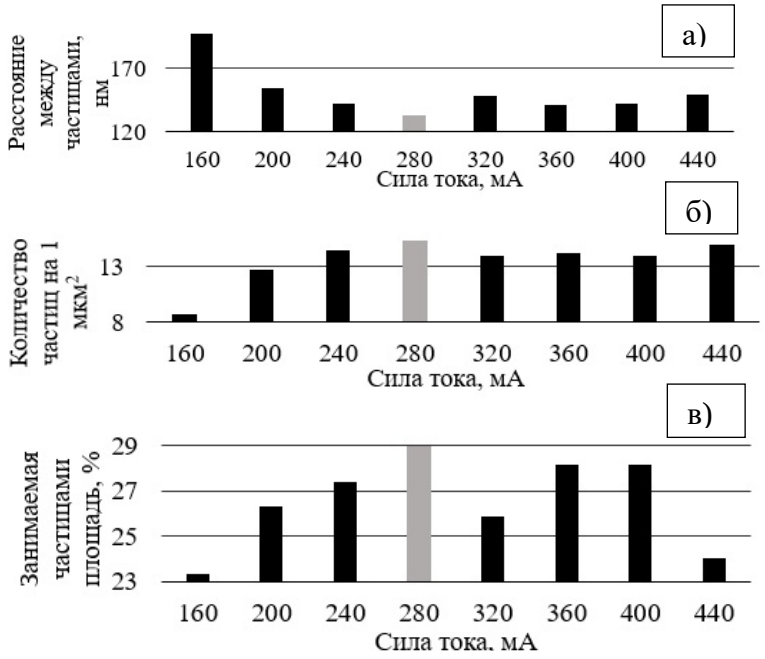


Рисунок 2. Графики параметров массивов наночастиц в зависимости от величины силы тока: гистограмма распределения расстояния между частицами от величины силы тока (а); гистограмма распределения количества частиц на 1 мкм^2 от величины силы тока (б); гистограмма распределения занимаемой частицами площади от величины силы тока (в)

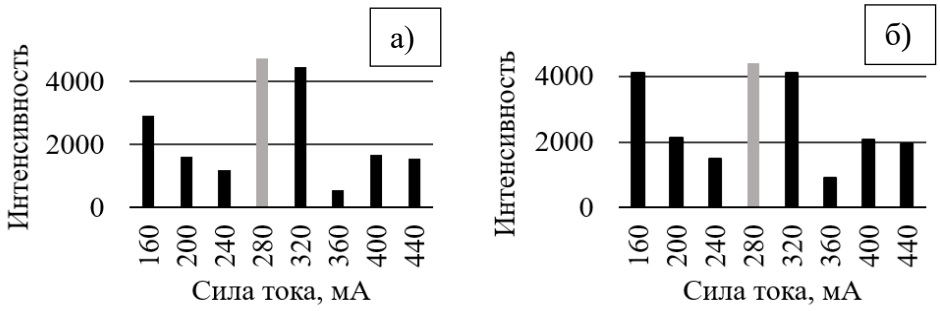


Рисунок 3. Графики зависимости величины интенсивности для пиков MG 1171 см$^{-1}$ (а) и 1617 см$^{-}$ (б) рамановского спектра для образцов, активированных при разном электрическом токе

Также необходимым параметром для реализации электроактивации является время воздействия электрического тока на подложку. Оно было засечено с момента, когда температура

подложки выходила на свой максимум и не менялась с течением времени. Для тока величиной 280 мА предельной температурой является 280 °С, достигаемая за 40 сек.

Для исследования зависимости величины интенсивности рамановского сигнала от времени воздействия электрического тока подложка была выдержана на максимальной температуре в течение 30 сек, 1 мин, 2 мин. При воздействии током величиной 280 мА в течение 30 сек и 1 мин интенсивности рамановского сигнала практически не отличаются по величине, дающих максимальную интенсивность пиков спектра MG. Далее, при увеличении времени воздействия, интенсивность сигнала уменьшается. Можно предположить, что такое уменьшение связано с изменением параметров массива наночастиц, обусловленного продолжительным влиянием тока.

Исследование растворов R6G малой концентрации на активированной подложке показало (рисунок 4), что пределом детектирования вещества является 10 нМ, при котором фиксируется все 8 характерных пика R6G. Коэффициент усиления подложки составляет $2{,}2\times10^6$.

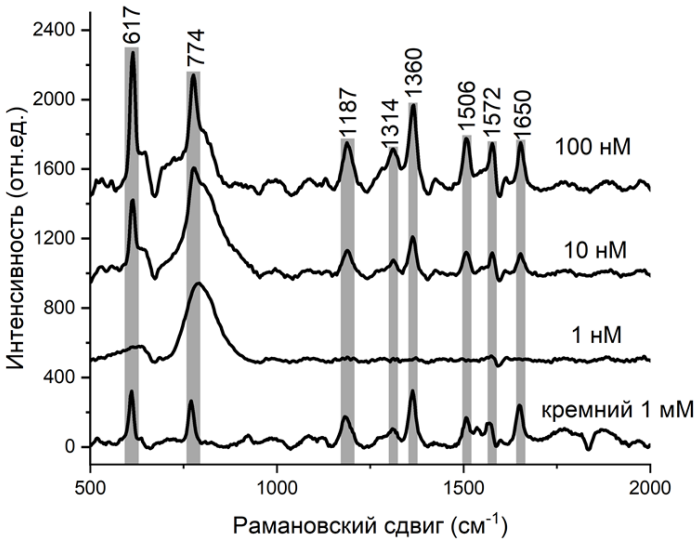


Рисунок 4. ГКР-спектры активированной тонкой пленки, а также КРС-спектр кремниевой подложки с нанесенным R6G разной концентрации с приведением к базовой линии

В ходе данной работы было установлено, что для активации структуры Ag-Nb при помощи электрического тока оптимальная величина тока составила 280 мА. В этом случае был сформирован массив наночастиц с наилучшими характеристиками, а также при нанесении аналитического вещества в минимальной концентрации на ГКР-спектре отчетливо видны характерные пики аналита. Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что данный метод активации током может оказаться перспективным для активации ГКР-подложек Ag-Nb.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-19-00610.

Список литературы

1. Thota C., Modigunta J.K.R., Reddeppa M. et al. Light stimulated room temperature H_2S gas sensing ability of Cl-doped carbon quantum dots supported Ag // Carbon. – 2022. – Vol. 196. – P. 337–346.

2. Dubkov, S. V., Novikov D.V., Bandarenka H.V. Express formation and characterization of SERS-active substrate from a non-degradable Ag-Nb-N-O // Applied Surface Science. – 2024. – Vol. 645. – № article 158682.

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-Mg-O В СРЕДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

И.И. ШАНЕНКОВ[1,2], А. НАСЫРБАЕВ[2], Ю.Л. ШАНЕНКОВА[2], Д.С. НИКИТИН[2]
[1]Тюменский государственный университет
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: i.i.shanenkov@utmn.ru

Конструкционные материалы занимают важнейшее место в промышленности, и от их совершенствования зависит технологическое развитие различных отраслей человеческой деятельности. К наиболее распространенным металлическим конструкционным материалам относится алюминий, а также соединения и сплавы на его основе [1], которые применяются повсеместно, включая электроэнергетику, аэрокосмическую промышленность, строительство, тяжелое машиностроение и т. д. [2–4]. Помимо чистых металлов и сплавов, интерес вызывают и оксиды на их основе, особенно дисперсные порошки, которые также находят широкое применение в самых разных областях, от медицины и фотокатализа до твердой и сверхтвердой керамики с улучшенными физико-механическими свойствами [5, 6].

Основными способами получения оксидов указанных металлов являются химические процессы, предполагающие применение внешнего теплового воздействия в присутствии окислителя, которым в основном является кислород, как атмосферный, так и технический [7]. Тем не менее, реакция окисления потенциально может быть реализована при использовании углекислого газа CO_2, разложение которого приводит к образованию молекул CO и O_2. Таким образом, CO_2 можно рассматривать как дешевый и мягкий окислитель для производства продуктов с добавленной стоимостью в виде оксидов металлов. Однако проблема его применения заключается в необходимости разрыва связей молекулы CO_2, что требует большого количества энергии [8] и является главным ограничивающим фактором.

Известно, что плазменные методы могут быть использованы для конверсии CO_2 во вторичные газовые и жидкие продукты [9, 10]. Однако они не предполагают синтеза различных материалов в кристаллическом виде, что представляется гипотетически возможным и практически значимым для получения широкого спектра оксидов металлов с использованием CO_2 в качестве газообразного прекурсора. В данной работе продемонстрирована возможность получение мелкодисперсных порошков системы Al-Mg-O в высокоэнергетической плазме электроэрозионного дугового разряда, протекающего в среде CO_2, который играет роль газообразного прекурсора и источника кислорода. Максимальная степень конверсии CO_2 достигала практически ~15 %. Кроме того, продемонстрирована возможность использования синтезированных ультратонких материалов в качестве сырья для получения функциональных объемных материалов.

Синтез и получение дисперсных материалов системы Al-Mg-O осуществлялся при распылении импульсной высокоскоростной струи эрозионной плазмы в пространство камеры-реактора, заполненное углекислым газом при стандартных условиях. Схематическое изображение процесса и системы представлены на рисунке 1.

Генерация эрозионной плазмы коаксиальным магнитоплазменным ускорителем – уникальным устройством для создания сильноточных (>10^5 А) дуговых разрядов и их ускорения до скоростей ~1 км/с. Электропитание осуществлялось от емкостного накопителя энергии в многоимпульсном режиме (4 шт., время задержки между импульсами – 1 мс). Наработка металлических компонентов (Al, Mg) осуществлялась путем электроэрозии с внутренних стенок электрода-ствола при взаимодействии с разогретой плазменной струей, ускоряющейся в коаксиальной системе. Поскольку был выбран сплав АМг5М с содержанием Mg до 5 %, то генерируемая плазменная струя на выходе из ускорителя представляет собой поток ионизированного алюминия и магния, которые вступают в плазмохимическую реакцию при распылении в среде углекислого газа. Высокая температура плазмы (> 10^4 К) создает условия для ослабления

энергии связи молекул CO_2 и высвобождения O_2, который и окисляет распыляемые металлические компоненты. В результате образуются дисперсные порошки, которые собираются после естественного осаждения в камере-реакторе.

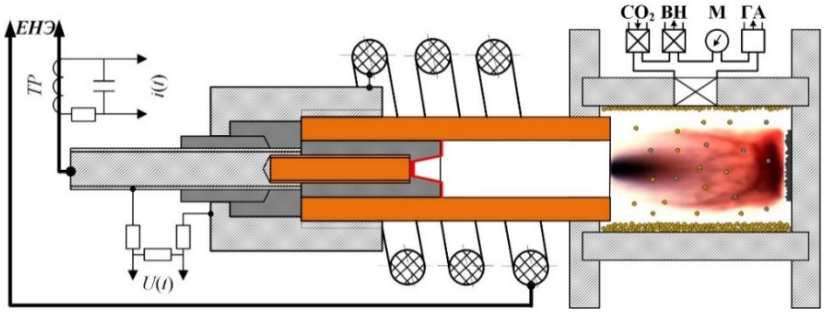


Рисунок 1. Принципиальная схема плазмодинамического синтеза в системе Al-Mg-O

Для оценки эффективности преобразования CO_2 рабочая камера снабжается газовым анализатором (Тест-1, БОНЭР). На основе разницы сравнения содержания CO_2 и CO до и после эксперимента делаются выводы о количестве степени конверсии. Фазовый состав и строение частиц исследуются методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000S) и просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM12).

В результате многоимпульсного плазменного воздействия формируется продукт, дифрактограмма которого представлена на рисунке 2а. Состав представлен 3 основными фазами: чистого алюминия (Al), гамма-фазы оксида алюминия (γ-Al2O3) и магниевой шпинелью (δ-$MgAl_{26}O_{40}$), причем сумма последних двух составляет более 90 % по массе, что подтверждает предложенный механизм окисления. Результаты оценки степени конверсии CO_2 также показали изменение концентрации данного газа на 15 %, сопровождающееся соответствующим ростом выхода CO. Имеющиеся данные подтверждают возможность формирования оксидных фаз в рассматриваемой системе при распылении эрозионной плазмы в среду углекислого газа.

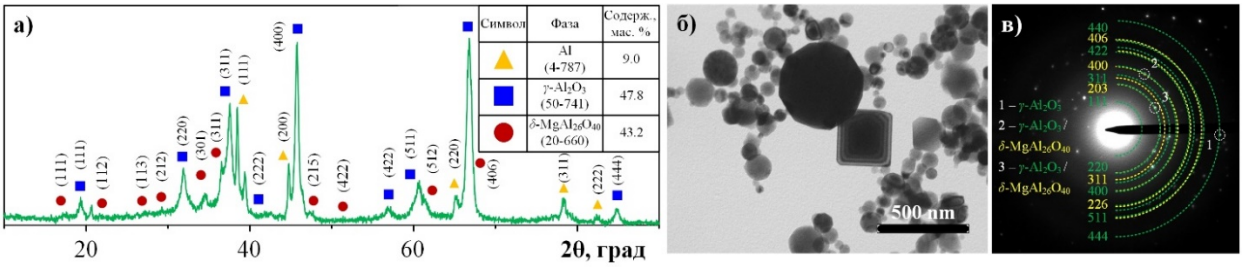


Рисунок 2. Результаты рентгеновской дифрактометрии (а), светлопольный ТЕМ-снимок характерного скопления частиц (б), соответствующая картина электронной дифракции (в)

Формируемые дисперсные материалы в основном представлены монокристаллическими ультрадисперсными частицами размерами до 1 мкм (рисунок 2, б). Расшифровка картины электронной дифракции с выделенной области (рисунок 2, в) также подтверждает результаты XRD анализа и свидетельствует о преимущественном формировании оксида алюминия и магниевой шпинели. С использованием данного порошка методом искрового плазменного спекания получен объемный образец при следующих параметрах прессования: давление P = 40 МПа; температура T_{SPS} = 1450 °C; скорость нагрева $\Delta T/\Delta t$ = 100 °C/мин; время изотермической выдержки t_{exp} = 10 мин. Конечная плотность полученного объемного образца составила 94,47 %.

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3а, а сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM 3000) на рисунках 3б и 3в. Судя по набору рентгеновских максимумов, продукт состоит в основном из фазы оксида алюминия (корунд α-Al_2O_3) и магниевой шпинели $MgAl_2O_4$. Наблюдаемые фазовые превращения могут обусловлены высокой температурой нагрева и наличием свободного кислорода вследствие неидеальности

вакуумной системы и наличия графитовой бумаги, которая может адсорбировать атмосферный кислород на поверхности. Общий анализ микроструктуры указывает на плотную зернистую структуру с минимальным количеством пор. Увеличенное изображение микроструктуры объемного материала демонстрирует его ключевую особенность – значительное уплотнение из-за бимодального распределения частиц. Крупные (до нескольких единиц микрон) спекаются друг с другом не только непосредственно, но и через многочисленные частицы наноразмерной фракции (менее 500 нм), что приводит к практически полному заполнению пор в границах зерен.

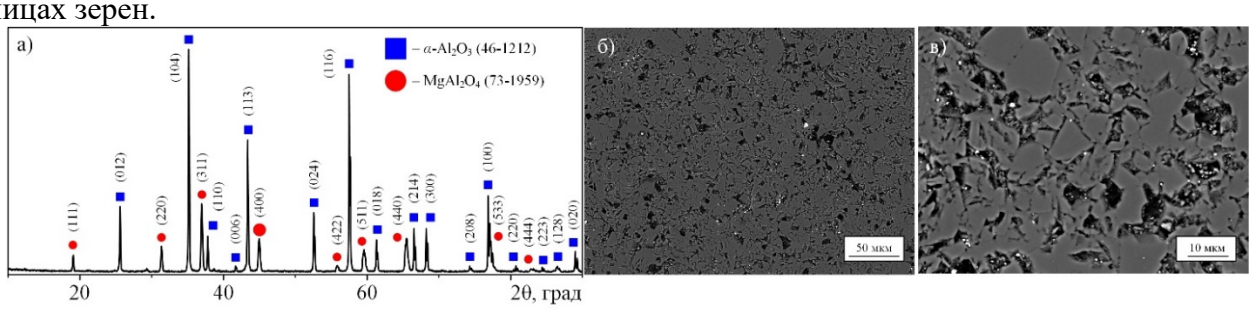


Рисунок 3. Результаты рентгеновской дифрактометрии (а) и сканирующей электронной микроскопии при различных увеличениях (б, в)

Особенности микроструктуры определяют высокие физико-механические свойства. Так, измеренная микротвердость по Виккерсу (микротвердомер KB 30S) составила 21,83 ГПа. Это позволяет сделать вывод о том, что процессы спекания и уплотнения исходного дисперсного материала, полученного в системе с углекислым газом, позволяют рассматривать такой подход, как один из вариантов получения функциональных изделий.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 24-79-10113, https://rscf.ru/project/24-79-10113/.

Список литературы

1. Zhao Z., To S., Wang J. et al. A review of micro/nanostructure effects on the machining of metallic materials // Materials & Design. – 2022. – Т. 224. – С. 111315.
2. Brough D., Jouhara H. The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery // International Journal of Thermofluids. – 2020. – Т. 1. – С. 100007.
3. Shen W., Hu A., Liu S. et al. Al-Mn alloys for electrical applications: a review // Journal of Alloys and Metallurgical Systems. – 2023. – Т. 2. – С. 100008.
4. Nguyen H.D., Pramanik A., Basak A.K. et al. A critical review on additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy: Microstructure and mechanical properties // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Т. 18. – С. 4641–4661.
5. Said S., Mikhail S., Riad M. Recent progress in preparations and applications of meso-porous alumina // Materials Science for Energy Technologies. – 2019. – Т. 2. – №. 2. – С. 288-297.
6. Akinribide O.J., Mekgwe G.N., Akinwamide S.O. et al. A review on optical properties and application of transparent ceramics // Journal of materials research and technology. – 2022. – Т. 21. – С. 712–738.
7. Zhong G., Xu S. et al. Synthesis of metal oxide nanoparticles by rapid, high-temperature 3D microwave heating // Advanced Functional Materials. – 2019. – Т. 29. – №. 48. – С. 1904282.
8. Ashford B., Tu X. Non-thermal plasma technology for the conversion of CO_2 // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2017. – Т. 3. – С. 45-49.
9. Wang L. et al. Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO_2 // ACS Catalysis. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 90–100.
10. Liu S., Winter L. R., Chen J. G. Review of plasma-assisted catalysis for selective generation of oxygenates from CO_2 and CH_4 // ACS Catalysis. – 2020. – Т. 10. – №. 4. – С. 2855–2871.

РАЗРАБОТКА АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКОЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

И.Н. ШЕВЧЕНКО[1], *Г.В. ЛЯМИНА*[1], *А.Э. ИЛЕЛА*[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: ins16@tpu.ru

Использование полимерных покрытий является одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии металлических изделий. Ограничениями долгосрочной эксплуатации таких покрытий является неудовлетворительная адгезия к поверхности металла, неизбежно возникающие микропоры и трещины [1]. Добавление наполнителей нанометрового масштаба, чаще всего наночастиц (НЧ) металлов и их соединений, в полимерную матрицу позволяет эффективно решать вышеуказанные проблемы и существенно улучшить барьерные свойства [2–4]. В качестве матрицы чаще всего используют акрилатсодержащие и эпоксидные полимеры, а в качестве нанодисперсных добавок – оксиды цинка, кремния и циркония [3, 5].

Цель работы – получение и оценка эффективности покрытия на основе сополимера ариламида и метакриловой кислоты с добавкой НЧ ZnO.

В качестве металлической подложки была использована углеродистая инструментальная сталь У8А, поверхность которой шлифовали наждачной бумагой (Р320 для гравиметрических, Р600 для потенциодинамических испытаний) и обезжиривали этанолом.

Синтез растворов полимеров проводили из акриламида (Ч) и метакриловой кислоты (Ч) в дистиллированной воде, общая масса мономеров составляла 5 масс.%. В качестве инициатора полимеризации использовали $(NH_4)_2S_2O_8$ – 1 масс.% от массы мономеров. Синтез полимеров проводили в УЗ-ванне в течение 45 мин при 70 ºС, затем растворы выдерживали в термошкафу при 70 ºС в течении 3 ч. Полученные растворы сополимеров метакриловой кислоты и акриламида (ПМАК-ПАА) наносили на поверхность стальных образцов методом погружения с последующей сушкой в термошкафу при 40 ºС в течение 15 мин.

Наночастицы оксида цинка добавляли в полимерное покрытие тремя способами. В первом случае на этапе синтеза в раствор мономеров добавляли 0,05–0,3 масс.%. раствора 0,5М $Zn(NO_3)_2$. Во втором случае в раствор помимо нитрата цинка добавляли раствор 0,5 М NaOH в эквимолярном отношении к нитрату цинка. Третий способ включал предварительный синтез наночастиц ZnO на установке распылительной сушки Nanospray Drying B-90 из суспензий гидроксида цинка по методике, описанной в [6]. Получаемые частицы добавляли в раствор синтезированного полимера.

Эффективность антикоррозионных свойств покрытий методом гравиметрии проводили в смеси концентрированных азотной и соляной кислот HNO_3:HCl:H_2O = 2:3:5 об.% через равные промежутки времени (2 мин) в течение 10 мин.

Потенциодинамические кривые были получены на потенциостате CorrTest CS310 с трехэлектродной ячейкой со скоростью развертки 10 мВ/с; регистрацию кривых проводили в диапазоне ± 0.3 В относительно равновесного потенциала. В качестве электролита использовали 0.1 М раствор HCl. Рабочий электрод представлял собой пластину стали со средней площадью 0.3 $см^2$, в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды.

На рисунке 1 представлены результаты потенциодинамических испытаний стали У8А с покрытиями, имеющими различное соотношение мономеров. В работе использовали максимальное содержание МАК не более 50 %, так как при увеличении ее содержания по отношению к акриламиду наблюдается фазовое расслоение.

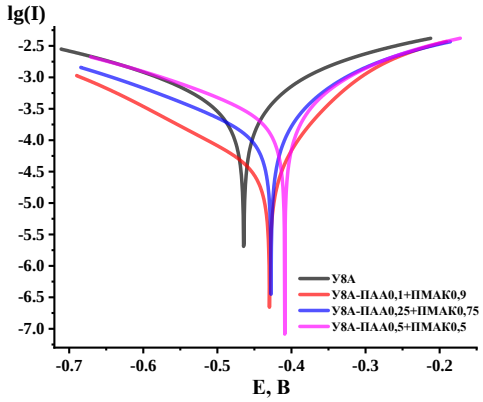


Рисунок 1. Потенциодинамические поляризационный кривые стали У8А

По результатам потенциодинамических испытаний было зафиксировано максимальное снижение тока коррозии в 4,5 раза для образца с покрытием ПМАК-ПАА = 1:9 масс. %, при этом эффективность защиты увеличивается до 78 % (таблица 1). Таким образом, данное соотношение компонентов антикоррозионного покрытия было выбрано как наиболее эффективное.

Таблица 1 – Значения потенциалов и токов коррозии стали У8А с покрытиями на основе ПМАК-ПАА в 0.1 М HCl

Покрытие		$E_{корр}$, мВ	$I_{корр}$, мкА	η, %
ПМАК, %	ПАА, %			
-	-	-463,5	642,3	
10	90	-431,8	142,3	77,9
25	75	-430,9	380,6	40,7
50	50	-411,0	625,5	2,6

Далее были проведены ускоренные гравиметрические испытания выбранного состава сополимеров с добавками НЧ оксида цинка, полученного различными способами (рисунок 2). Было обнаружено, что увеличение концентрации $Zn(NO_3)_2$ свыше 0,15 масс.% с NaOH приводило к фазовому расслоению и не позволяет использовать данный состав. Для состава без NaOH подобная тенденция наблюдалась при концентрации $Zn(NO_3)_2$ свыше 0,3 масс.%. Использование всех составов с добавкой ZnO в разных видах приводило к увеличению барьерных свойств покрытия. Стоит отметить, что как при индивидуальном использовании $Zn(NO_3)_2$ так и при добавке NaOH, наибольшую эффективность продемонстрировали составы, содержащие 0,15 масс.% ZnO. Отношение разницы масс для образцов с покрытием, включающим ZnO и без него, составили 23,9 и 24,4 %, соответственно

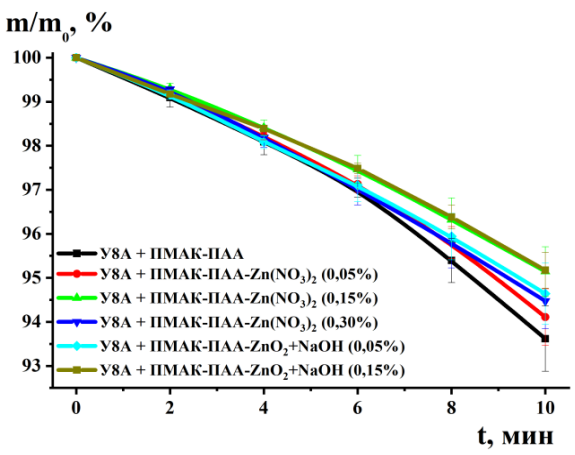


Рисунок 2. Кривые потери массы стали У8А

Тестирование данных составов в среде 0,1 М HCl методом потенциодинамических испытаний продемонстрировало обратную тенденцию (таблица 2).

Таблица 2 – Значения потенциалов и токов коррозии образцов стали У8А с покрытиями на основе ПМАК-ПАА с показанием их эффективности в 0.1 М HCl

Образец	$E_{корр}$, мВ	$I_{корр}$, мкА	η, %
У8А	-431,7	296,0	
У8А-ПМАК-ПАА-Zn $(NO_3)_2$ (0,05 %)	-411,8	300,7	-1,6
У8А-ПМАК-ПАА-Zn $(NO_3)_2$ (0,15 %)	-405,9	474,2	-60,2
У8А-ПМАК-ПАА-Zn $(NO_3)_2$ (0,3 %)	-398,4	522,9	-76,7
У8А-ПМАК-ПАА-Zn $(NO_3)_2$ + NaOH (0,05 %)	-419,4	310,4	-4,9
У8А-ПМАК-ПАА-Zn $(NO_3)_2$ + NaOH (0,15 %)	-407,4	619,3	-109,3

У всех покрытий с добавкой ZnO было зарегистрировано увеличение токов коррозии. Так же стоит отметить, что при увеличении массового процента добавки увеличивается проводимость покрытия, которая сказывается на снижении антикоррозионных свойств. Возможно, это связано с электрохимическим восстановлением цинка и его последующих диспропорционированием, что повышает общее значение тока коррозии. Помимо этого, ионы цинка могут образовывать комплексные соединения с функциональными граппами полимера, что приводит к образованию локальных сшивок в матрице и увеличению порового пространства.

Далее была проведена оценка эффективности составов сополимера ПМАК-ПАА с добавкой наночастиц ZnO, введенного после полимеризации (рисунок 3, таблица 3). Было обнаружено, что концентрации НЧ свыше 0,3 масс. % не позволяют получить состав с равномерной дисперсией. Таким образом, данные составы не тестировали. Видно, что такой подход позволяет увеличить защитные свойства покрытия при всех исследуемых составов. Максимальная эффективность достигается при содержании оксида цинка 0,15 масс.%.

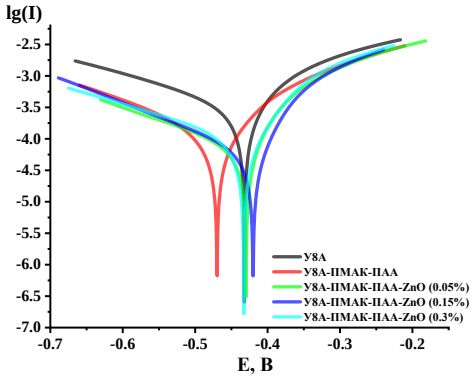


Рисунок 3. Потенциодинамические поляризационный кривые стали У8А

Таблица 3 – Значения потенциалов и токов коррозии стали У8А с покрытиями на основе ПМАК-ПАА=10:90, масс% и НЧ ZnO в 0.1 М HCl

Образец	$E_{корр}$, мВ	$I_{корр}$, мкА	η, %
У8А	-435,5	567,8	
У8А-ПМАК-ПАА	-468,6	234,5	58,7
У8А-ПМАК-ПАА-ZnO (0,05 %)	-433,2	166,4	70,7
У8А-ПМАК-ПАА-ZnO (0,15 %)	-422,6	142,5	74,9
У8А-ПМАК-ПАА-ZnO (0,3 %)	-434,6	218,1	61,6

Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ

Список литературы

1. He S., Gao Y., Wu C., Chen Z., Cen H. A self-healing and anticorrosion epoxy coating based on the novel polymer filler containing a side-linked grafting 2-mercaptobenzothiazole // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 26. – P. 1107–1121.
2. Li X., Shi H., Hong R., Peng Y., Liu Z., Xiao B., Yang S., Xu C., Yang Z., Hu Y. Phytic acid-doped polypyrrole/graphene oxide nanofillers for the preparation of self-healing anticorrosion coatings with the synergistic physical barrier, passivation and chelating effect // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 701. – 134908.
3. Lasri M., Fawzi M., Bimoussa A., Idouhli R., Khadiri M.E., Ibrahimi B.E., Itto M.Y.A., Abouelfida A. Doped STR@mSiO$_2$-GO nanocomposite coatings for enhanced anticorrosion protection of copper // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Vol. 167. – 112653.
4. Shi X., Nguyen T.A., Suo Z., Liu Y., Avci R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 204, I. 3. – P. 237–245.
5. Лямина Г.В., Шевченко И.Н., Данилова Т.В. Разработка ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка для сталей в кислых средах // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 71, № 7. – С. 20–28.
6. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33, № 2. – С. 119–124.

МОРФОЛОГИЯ И ЦИТОСОВМЕСТИМОСТЬ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.А. ШИШЕЛОВА[1], *Г.А. БАЙГОНАКОВА*[1], *А.С. ГАРИН*[1],
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: arina.sh9906@gmail.com

В настоящее время методы модификации поверхности пористых материалов путем насыщения ее биологически активными соединениями, включая макромолекулярные соединения [1], становятся все более актуальными. Эти методы позволяют контролировать высвобождение антибиотиков, лекарственных препаратов, биологически активных веществ и клеток [2] и представляет собой нетривиальную задачу. Имплантаты, высвобождающие лекарство, могут обеспечить устойчивое, дистанционно контролируемое, программируемое и локализованное высвобождение лекарств в нужном месте, что делает терапию более эффективной с минимальными побочными эффектами для пациентов. Это те возможности, которые не могут быть достигнуты при обычном системном введении лекарств [3]. Для такой модификации поверхности пористых материалов подходящими исходными реагентами являются макромолекулярные системы на основе бамбусурила – макроциклических соединений, состоящих из диметилгликолурильных звеньев, соединенных через мостики вдоль экватора макроцикла. Цель работы состояла в выявления наилучшего метода осаждении молекул бамбас[6]урила (BU[6]) на пористые сплавы никелида титана.

Процесс синтеза бамбус[6]урила включает получение 4,5-дигидроксиимидазолидинона-2 (DGI), получение 2,4-N-диметилгликолурила (DMGU), синтез бамбус[6]урила. Синтез проводили в круглодонной колбе, снабжённой обратным холодильником, термометром и магнитной мешалкой. В стакан загружали 30 г 2,4-N-диметилгликолурила, 30 мл концентрированной соляной кислоты и 45 мл 40 % раствора формальдегида. Полученную смесь перемешивали в течении 24 часов. После прекращения перемешивания смесь выливали в 400 мл воды и перемешивали 2 часа. Суспензию отфильтровывали, осадок сушили на воздухе, получали 5,2 г (16 %) бамбус[6]урила.

В результате серии работ по выбору сплава с однородной пористой структурой, цитосовместимостью и механическими свойствами, близкими к губчатой костной ткани для осаждения поверхности макроциклическими соединениями на основе Bu[6] выбраны пористые образцы TiNi, полученные в открытом реакторе с добавками 5 и 10 ат.% инерта и пористостью 59 и 65 % соответственно.

Для осаждения макроциклических соединений на основе бамбусурила использовались следующие методы: метод погружения (окунания) в раствор без внешнего воздействия, ультразвуковой, вакуумный и микроволновой методы. При реализации всех методов использовался дисперсный раствор Bu[6] в воде с концентрацией 1 мг на 1 мл дистиллированной воды. После проведения эксперимента раствор Bu[6] сливался и выпаривался. Остаточную массу измеряли гравиметрически. Средняя масса нанесенного Bu[6] составила 9,5 мг.

Исследования макроструктуры осажденных макроциклических соединений на основе бамбусурила Bu[6] на поверхности пористых TiNi сплавов проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Во время съёмки на растровом электронном микроскопе поддерживался режим низкого вакуума из-за наличия на поверхности плохо проводящих соединений и органических объектов. Исследование проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для оценки плотности осажденных макроциклов использовали конфокальный лазерный сканирующий микроскоп (КЛСМ) LSM-750 (Carl Zeiss Microscopy, Германия).

Микроволновой метод, который заключался в погружении образцов в микроволновой реактор, оказался наименее эффективным и более энергозатратным. При микроволновом излучении не наблюдалось изменение морфологии поверхности и конгломератов молекул Bu[6] в

сравнении с другими физико-химическими методами. При получении 3D изображения с помощью конфокальной лазерной микроскопии визуализирован низкий сигнал, исходящий от органического покрытия по всей поверхности образца, структур похожих на тетраэдр не наблюдалось, что говорит об очень тонком слое или его отсутствии.

На поверхности остальных пористых TiNi образцов, содержащих осажденные молекулы Bu[6] после модификации поверхности методами окунания, вакуумным и ультразвуковым, зафиксирована высокая плотность молекулярных соединений шестиугольной формы или близкой к ней, рисунок 1, а. Их размер варьируется от 2 мкм до 20 мкм.

При сравнении методов нанесение отмечено, что метод окунания обеспечивает наиболее равномерное распределение молекул Bu[6] на поверхности образцов. На образцах с молекулами Bu[6], нанесенными с применением ультразвука, прослеживается склонность к образованию скоплений Bu[6] в виде агломератов на поверхности. Наибольшая плотность молекул Bu[6] характерна для образцов, где применялся вакуумный метод, рисунок 1, б.

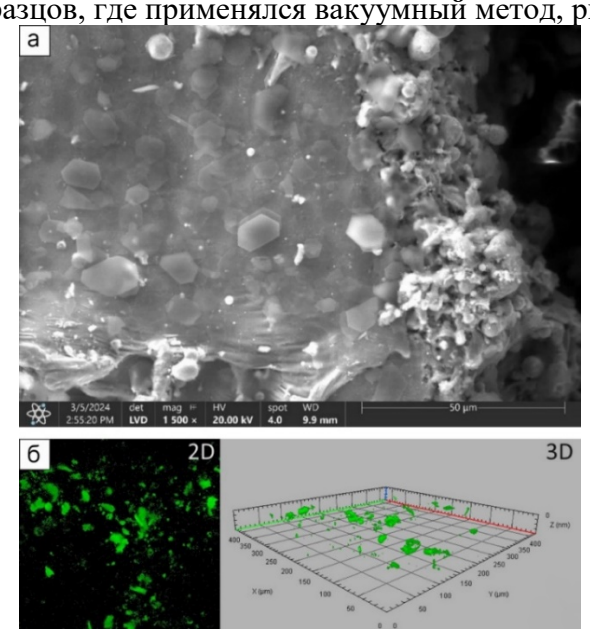


Рисунок 1. Морфология и плотность осажденных Bu[6] на пористом TiNi сплаве:
а) РЭМ-изображение образца TiNi (5 % инерт, 59 % пористость) с Bu[6], осажденными окунанием; б) КЛСМ-изображение образца TiNi (10 % инерт, 65 % пористость) с Bu[6], осажденными с применением вакуума

Для визуализации пролиферации клеточных культур и исследования цитосовместимости использовалась линия 3T3 клетки фибробластов мыши. Клетки культивировали в модифицированной (DMEM), с 10 % фетальной бычьей сыворотки (FBS), антибиотиками (100 ед. / Мл пенициллина и 100 мг / мл стрептомицина), 2 мМ L-глютамина при 37 ° C и 5 % CO2 совместно с образцами в течение 48 ч. Затем окрашивали клетки для теста live/dead флуоресцентными красителями пропидиум иодидом и в качестве контрастного красителя акридиновым оранжевым. Йодистый пропидий проникает в поврежденные клетки и окрашивает красным ядро и хромосомы. Зеленым цветом с небольшим вкраплением оранжево-желтого окрашиваются живые клетки. Желтый излучают одноцепочечные аминокислоты, которые всегда присутствуют в ядрах нормально функционирующих клеток Флуоресцентный сигнал детектировали с помощью конфокального лазерного микроскопа ZEISS LSM 780 NLO, Carl Zeiss Group (Германия) в диапазонах длин волн FITC и RODAMIN, увеличение X20.

Первая серия исследования цитосовместимости проводилась на пористых образцах TiNi, полученных в открытом реакторе с добавками 5 ат.% инерта и пористостью 59 % и дальнейшим осаждением Bu[6]. Наиболее высокую цитосовместимость показали образцы с осажденными Bu[6] в вакууме, рисунок 2.

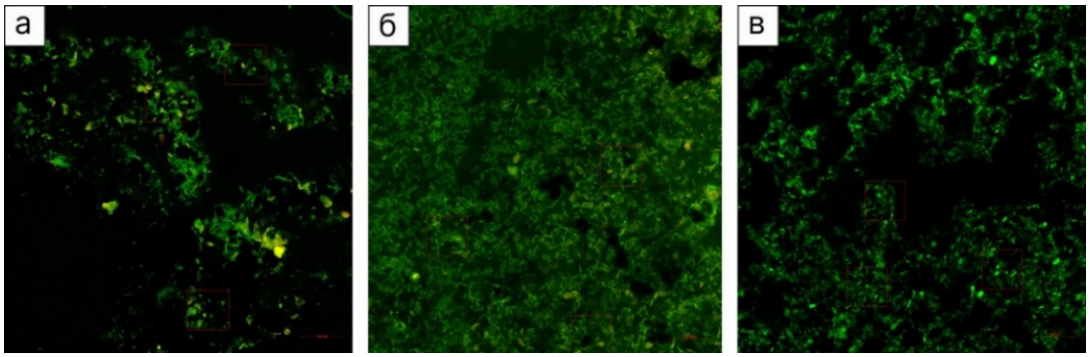


Рисунок 2. КЛСМ-изображение пролиферации линии клеток фибробластов мыши 3Т3 на образцах TiNi (5 % инерт, 59 % пористость) с осажденными Bu[6]: а) методом окунания; б) с применением вакуума; б) с применением ультразвука

Вторая серия исследования цитосовместимости проводилась на пористых образцах TiNi, полученных в открытом реакторе с добавками 10 ат.% инерта и пористостью 65 % и дальнейшим осаждением Bu[6]. Среди образцов этой серии наиболее цитосовместимыми оказались образцы с Bu[6], полученные ультразвуковым и вакуумным методами, тогда как в случае метода окунания образцы обладают цитосовместимостью на уровне контрольного образца (без Bu[6]).

Исследование цитотоксичности методом МТТ-теста пористых образцов никелида титана с использованием культуры клеток 3Т3, что уровень токсичности всех образцов с Bu[6], осажденными разными методами, составляет в пределах 32 %, что является низким показателем. Также все пористые образцы никелида титана независимо от метода осаждения макроциклических соединений Bu[6] показали величину гемолиза эритроцитов не более 1,2 %, что согласуется со стандартами, выработанными в стандартах ГОСТ и ISO для биосовместимых материалов, контактирующими с кровеносной системой.

По результатам in vitro исследований можно отметить, что наиболее цитосовместимыми и наименее цитотоксичными являются образцы TiNi (5 % инерт, 59 % пористость) с Bu[6] осажденными методом вакуума и образцы TiNi (10 % инерт, 65 % пористость) с Bu[6] осажденными методами ультразвука и вакуума. Данные образцы выбраны для дальнейшего исследования высвобождения инкапсулированных лекарств из макромолекулярного соединения Bu[6].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда по гранту №22-72-10037, https://rscf.ru/project/22-72-10037/

Список литературы

1. Marchenko E., Luchsheva V., Baigonakova G., Bakibaev A., Vorozhtsov A. Functionalization of the Surface of Porous Nickel–Titanium Alloy with Macrocyclic Compounds // Materials. – 2022. – V. 16, № 1. – P. 66.

2. Kolesnichenko I.V., Eric V. Practical applications of supramolecular chemistry // Chemical Society Reviews. –2017. – V. 46. – P. 2385–2390.

3. Zhumabayeva G., Turebayeva P., Ukhov A., Fedorishin D., Gubankov A., Luchsheva V., Kurzina I., Bakibaev A., Ryskaliyeva R., Abdullina G., Bolysbekova S., Yerkassov R., Development of novel composite biocompatible materials by surface modification of porous inorganic compounds using bambus [6]uril // Materials. – 2023. – V.16, № 23. – P. 7257.

СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА НА ТРЕХФАЗНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ УСТАНОВКЕ

Ж.С. БОЛАТОВА[1], П.В. ПОВАЛЯЕВ[1], Ю.А. НЕКЛЯ[1], Т.С. ШЛЯХОВ[1], Д.А. КОРЫТОВ[1]
[1]Томский политехнический университет
E-mail: zsb3@tpu.ru

Карбиды переходных металлов характеризуются рядом уникальных свойств, включая высокую электропроводность, широкий диапазон pH, а также тугоплавкость и другие [1-3]. Среди них карбиды молибдена обладают схожей с платиной электронной структурой, что даёт возможность использовать их в качестве катализаторов в каталитических реакциях, таких как углекислотная конверсия метана [4], получение аммиака [5], электрохимическая реакция выделения водорода [6].

В настоящее время существуют разные методы синтеза карбида молибдена. Для синтеза необходимо учитывать свойства получаемого продукта, технологичность, селективность, а также экономичность и эргономичность используемого метода.

Одним из распространённых методов синтеза карбидов молибдена является механосинтез. Синтез производится путем смешивания порошков молибдена и углерода [7]. Существуют и другие методы синтеза карбида молибдена, среди которых карботермическое восстановление водородом, сонохимический синтез и химическое осаждение из паровой фазы [8]. Также используются высокотемпературные методы синтеза, прямая реакция оксида молибдена с элементным углеродом в присутствии водорода при температуре 2000 °C. Однако большинство из вышеперечисленных методов требуют дорогостоящих оборудовании и прекурсоров, вакуумного оборудования, многостадийность процесса синтеза, что ограничивает их широкое практическое применение [8-12].

Кроме вышеописанных методов синтеза, в настоящее время широко используется безвакуумный электродуговой метод. Синтез происходит в открытой атмосфере. Преимуществом данного метода является достижение высоких температур, экономичность процесса за счет отказа от инертных газов и вакуумного оборудования, получение ультрадисперсных порошков, которые могут использоваться в разных областях, а также малостадийность процесса синтеза.

Ранее безвакуумным методом на трёхфазной электродуговой установке синтезировался карбид вольфрама [13]. В данной работе синтез карбида молибдена проводился на модифицированной трехфазной электродуговой установке.

Основным конструктивным отличием установки в данной работе является изменение электропитания трехфазного дугового реактора путем замены источников постоянного тока (ИПТ). Ранее в качестве ИПТ использовались аппараты инверторного типа Deko DKWM220A (8,8 кВт) [9], однако данные источники постоянного тока не обеспечивали заявленного регулирования значения силы тока в заданном диапазоне – от 10 до 220 А. Источники постоянного тока Deko были заменены на сварочные инверторы марки Elitech АИС 220Д (6,9 кВт) с меньшим потреблением энергии и, соответственно, повышенной энергоэффективностью. Данные источники постоянного тока обладают повышенной продолжительностью включения при максимальном токе – 80 %, у источников Deko DKWM220A это значение составляет 60 %. Также сварочные аппараты марки Elitech оснащаются информативным дисплеем, что повышает точность регулирования значения силы тока. Кроме того, алюминиевая пластина для установки графитовых тиглей заменена на пластину из нержавеющей стали, что позволяет повысить продолжительность дуговой стадии без разрушения токоведущих частей системы.

В качестве исходных материалов смешивали порошок молибдена и углерода из кедра с избытком в 40 % в планетарной шаровой мельнице PM100. Избыток аморфного углерода на 40 %, в данном случае, позволяет избежать образования областей с дефицитом углерода в исходной смеси в процессе нагрева. Затем подготовленную смесь загружали в графитовый

тигель и подвергали воздействию дугового разряда при силе тока 200 А и продолжительности синтеза 120 с.

Фазовый состав полученного материала определяли методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000 s, λ = 1,54060 Å.

На рисунке 1 показаны картины типичной рентгеновской дифракции образцов карбида молибдена, полученных безвакуумным электродуговым методом. В данной серии использовали углерод из кедра, который являлся источником углерода для исходной смеси. Эксперименты были направлены на исследование оценки повторяемости синтеза карбида молибдена безвакуумным электродуговым методом. Согласно картинам рентгеновской дифракции, отмечается наличие главных дифракционных максимумов, соотносящихся с фазой Mo_2C. Также присутствуют рефлексы, принадлежащие молибдену. Параметры решетки карбида молибдена, определенные методом Ритвельда, составляют a – 4,7683, b – 5,9857, c – 5,2638 и молибдена a - 3,1509.

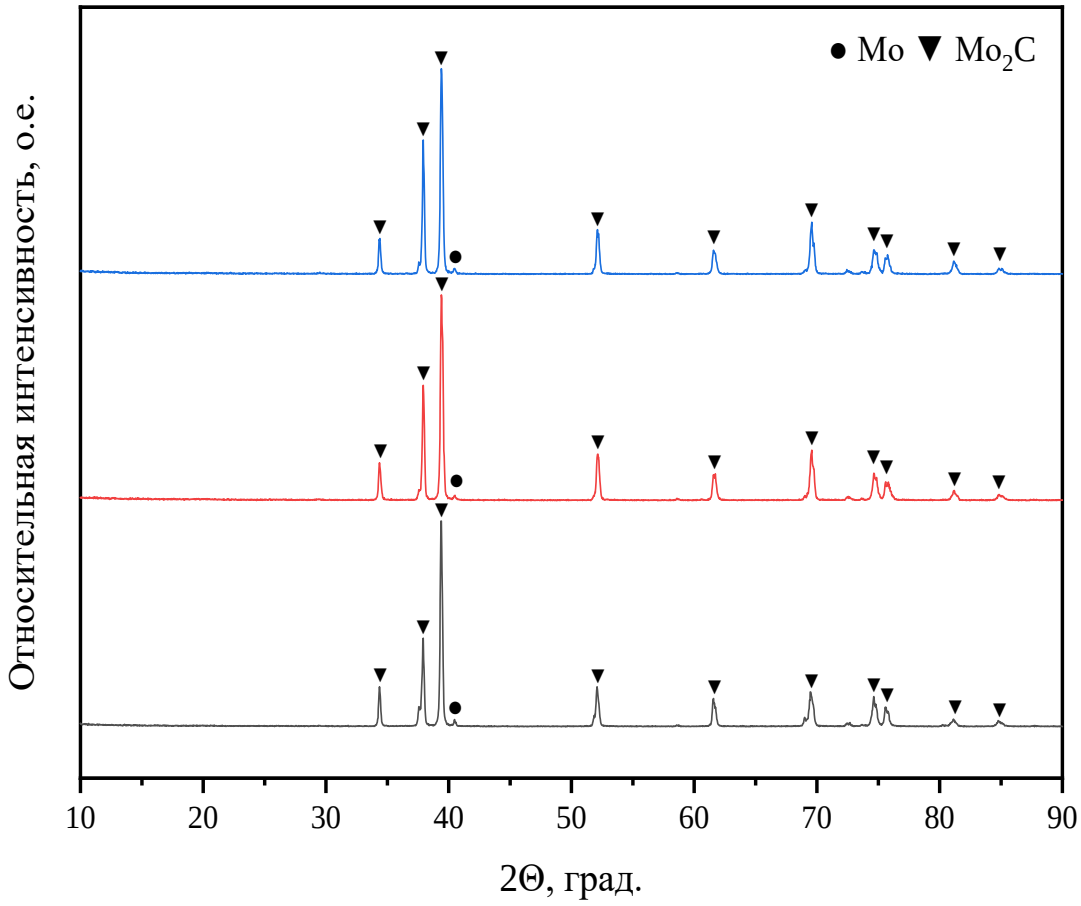


Рисунок 1. Картина рентгеновской дифракции образца, полученного при плазменной обработке смеси молибдена с углеродом (40 % избытка) при длительности поддержания дугового разряда 120 с на дуговом реакторе постоянного тока (сила тока 200 А)

По совокупности представленных выше данных можно сделать вывод, что при замене источников постоянного тока трехфазной электродуговой установки с меньшим потреблением энергии возможен синтез карбида молибдена.

Исследование выполнено за счет гранта № FSWW-2022-0018, реализуемого в рамках проекта создания новых молодежных лабораторий под руководством молодых перспективных исследователей.

Список литературы

1. Chen Z., Gong W., Cong S., et al. Eutectoid-structured WC/W2C heterostructures: A new platform for long-term alkaline hydrogen evolution reaction at low overpotentials // Nano Energy. – 2020. – Vol. 68. – Article 104335.
2. Jin H., Guo C., Liu X. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis // Chem. Rev. –2018. – Vol. 118. – P. 6337–6408.
3. Fan H., Yu H., Zhang Y. Fe-Doped Ni3C Nanodots in N-Doped Carbon Nanosheets for Efficient Hydrogen-Evolution and Oxygen-Evolution Electrocatalysis //Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – Vol. 56. – P. 12566–12570.
4. Schaidle J.A., Thompson L.T. Fischer–Tropsch synthesis over early transition metal carbides and nitrides: CO activation and chain growth // J. Catal. – 2015. – Vol. 329. – P. 325–334
5. Wan Y., Zheng M., Lv R. Rational design of Mo2C nanosheets anchored on hierarchically porous carbon for boosting electrocatalytic N2 reduction to NH3 // Mater. Today Energy. – 2023. – Vol. 32. – Article 101240.
6. Lu X.F., Yu L., Zhang J. Ultrafine dual-phased carbide nanocrystals confined in porous nitrogen-doped carbon dodecahedrons for efficient hydrogen evolution reaction // Adv. Mater. – 2019. – Vol. 31. – Article 1900699.
7. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog Mater Sci.– 2001. – Vol. 46. – P. 1–184.
8. Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В. Карбиды Молибдена: Синтез и применение в катализе // Химия твердого топлива. – 2020. – Т.6. – С. 15-22.
9. Hyeon T., Fang M., Suslick K.S. Nanostructured molybdenum carbide: sonochemical synthesis and catalytic properties // J Am Chem Soc. – 1996. – Vol. 118. – P. 5492-5493.
10. Patel M., Subrahmanyam J. Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide (Mo2C) by solution route // Mater Res Bull. – 2008. – Vol. 43. – P. 2036–2041.
11. Lu J., Jansson U. Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of nanocrystallinity // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 396. – P. 53–61.
12. Malysheva V.V., Gabb A.I. High-temperature electrometallurgical synthesis of tungsten and molybdenum carbides // Tsvetn Met (Moscow). – 2011. – Vol. 52. – P. 49–52.
13. Поваляев П.В., Пак А.Я., Кокорина А.И., Власов А.В., Болатова Ж.С. Исследование режимов работы трехфазного электродугового реактора постоянного тока для синтеза карбида вольфрама // Вестник Башкирского университета. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 278–286.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ ZrB_2-SiC-TaB_2 ПРИ АБРАЗИВНОМ ИЗНАШИВАНИИ

В.В. ШМАКОВ[1,2], *А.С. БУЯКОВ*[1,2], *С.П. БУЯКОВА*[1,2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: vvshmakov@ispms.ru

Многие исследования керамики системы ZrB_2-SiC свидетельствуют о перспективе таких композитов в трибологических применениях. Авторами [1] показано, что в условиях высокоскоростного трения на поверхности композитов ZrB_2-SiC образуется трансферный слой боросиликатного стекла, который позволяет снизить коэффициент трения до 0,16. В то же время исследованиям стойкости к абразивному изнашиванию керамических композитов посвящено небольшое количество работ, хотя в некоторых функциональных применениях именно стойкость к абразивному воздействию может являться более наглядной характеристикой материала.

Однако в исследовании, приведенном выше, характеристике поверхности износа уделяется крайне мало внимания, поскольку целью работы являлось изучение стойкости к абразивному изнашиванию керамических композитов, а количественная оценка шероховатости не может описать состояние поверхности материала в целом. Одним из методов интегрального описания поверхности является фрактальный анализ, который позволяет количественно оценить структуру поверхности с помощью стационарной нецелочисленной размерности, называемой фрактальной [2].

В работе [3] авторами проведено исследование морфологии поверхности эрозионного износа с помощью фрактального анализа. Показано, что описание поверхности износа при визуальном осмотре коррелируют с измеренными фрактальными значениями. Таким образом, фрактальное значение поверхности износа представляет собой количественный параметр, который может использоваться для описания механизма износа.

Целью настоящего исследования является изучение поверхности керамических композиционных материалов со структурой «композит в композите» и гомогенным распределением компонентов, подвергнутых абразивному изнашиванию, методом фрактального анализа.

В настоящей работе исследованы керамические композиционные материалы со структурой «композит в композите». Матрица была представлена системой 80 об % ZrB_2 - 20 об. % SiC, а включения 80 об. % TaB_2 - 20 об. % SiC. Исходные порошки подвергали высокоэнергетической активации в планетарной мельнице в среде аргона. Композиционные гранулы были получены методом распылительной сушки с последующим спеканием для удаления органического связующего. После чего композиционные включения смешивали с матричным порошком и спекали под давлением. Соотношение композиционных гранул варьировалось от 10 до 50 об. %. Двойные композиты обозначали аббревиатурой ДК с указанием объемного содержания включений. В качестве контрольного образца использовали композит с гомогенным распределением компонентов, который обозначали аббревиатурой ГК.

После проведения испытания на абразивное изнашивание, согласно ASTM G65-04, определяли шероховатость поверхности износа с помощью лазерного профилометра, который также использовали для оценки фрактальной размерности композитов. В результате исследования получали таблицу размером 100×100 ячеек, в которой каждое значение от 0 до 255 соответствовало пикселю на снимке, где 0 – наиболее высокая область относительно детектора отраженного излучения профилометра, а 255 – наиболее удаленная. После чего построена зависимость шероховатости от длины линии вертикального профиля сечения «n» в двойных логарифмических координатах. Линейная аппроксимация полученных значений позволяет определить фрактальную размерность D.

В работе [4] было показано, что шероховатость керамики со структурой «композит в композите» повышается с увеличением объемного содержания включений. Однако, несмотря на большую глубину локальных следов износа на поверхности ДК композитов, по сравнению с ГК, композит ДК10 обладал большей стойкостью к абразивному изнашиванию. В то же время, исследование фрактальной размерности керамики, после абразивного изнашивания, показывает, что для ДК10 включений характерен минимум, рисунок 1.

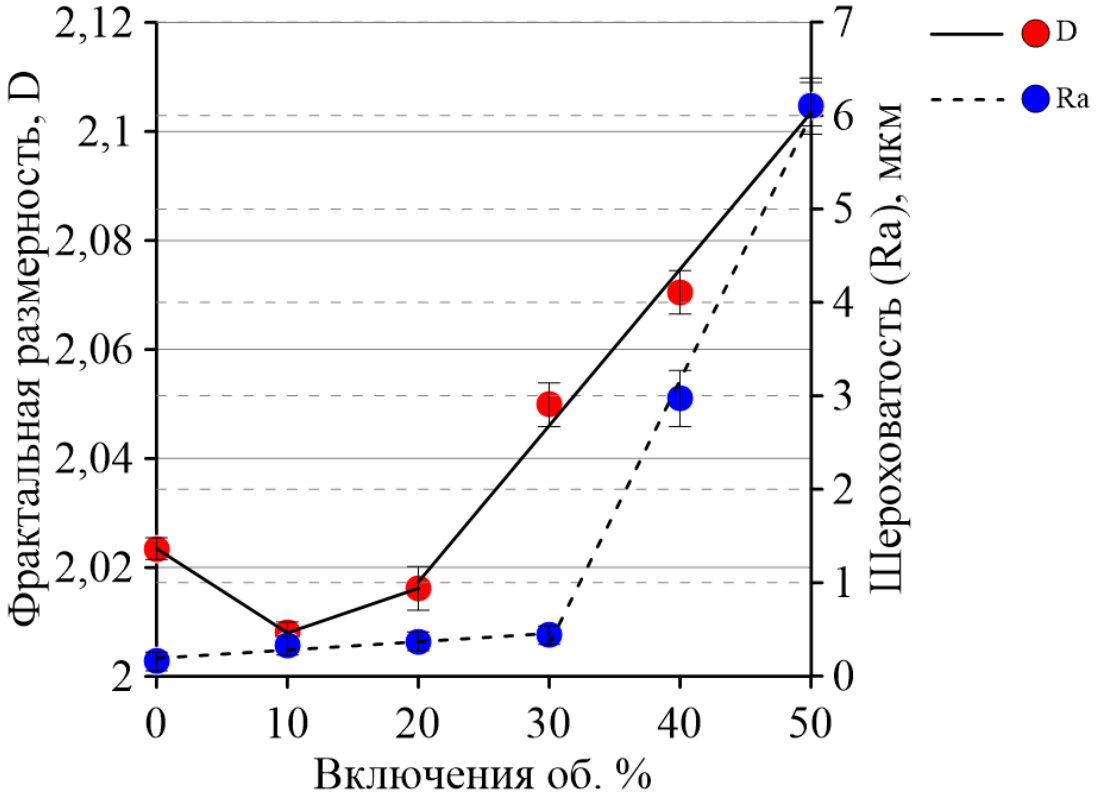


Рисунок 1. График зависимости шероховатости и фрактальной размерности изношенной поверхности от количества композитных включений

Абразивное изнашивание ГК, который обладает большей потерей объема по сравнению с ДК10, характеризуется образованием следа износа малой глубины с достаточно низкой шероховатостью поверхности, а фрактальная размерность изменяется медленно, относительно композитов ДК, рисунок 2, а. Фрактальная размерность ДК, во время абразивного изнашивания, изменяется по другому механизму. Изначально более высокая фрактальная размерность композитов ДК, обусловленная остаточной пористостью в композиционных включениях и большей изначальной шероховатостью после полировки, снижается до некоторого критического значения потери объема. Для двойных композитов с содержанием 20–50 об. % включений увеличения фрактальной размерности характерно на последнем участке проведения испытания, рисунок 2, б.

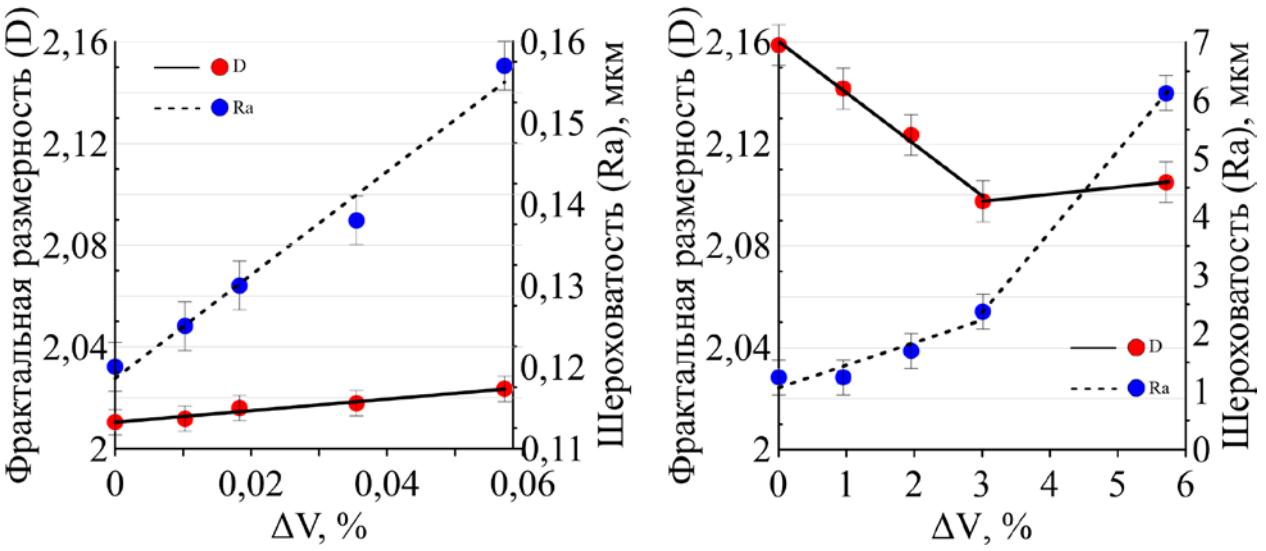


Рисунок 2. Графики зависимости шероховатости и фрактальной размерности изношенной поверхности от потери объема: а – ГК; б – ДК

Ранее проведенные исследования [4] показали, что абразивное изнашивание композитов ГК происходит с образованием и ростом подповерхностных трещин, в то время как структура «композит в композите», обладающая большей трещиностойкостью, обеспечивает изнашивание по схеме сухой эрозии, что при содержании композиционных включений до 20 об. % приводит к увеличению стойкости к абразивному изнашиванию.

Таким образом, абразивное изнашивание керамики с гомогенным распределением компонентов и со структурой «композит в композите» происходит по разным механизмам, что также отражается в изменении зависимость фрактальной размерности от величины потери объема. Фрактальная размерность композита ГК увеличивается во время испытания на абразивное изнашивания, а при изнашивании композитов ДК снижается до некоторого критического значения потери объема, после чего характер зависимости меняется на противоположный. Изменение фрактальной размерности при проведении испытания на абразивное изнашивание отражает поведение композита при износе.

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

Список литературы

1. Savchenko N., Mirovoy Y., Burlachenko A., Sevostyanova I., Buyakov A., Rudmin M., Vorontsov A., Buyakova S., Tarasov S. Subsurface multilayer evolution of ZrB2–SiC ceramics in high-speed sliding and adhesion transfer conditions // Wear. – 2021. – Vol. 482. – P. 203956.
2. Jin S., Zhang J., Han S. Fractal analysis of relation between strength and pore structure of hardened mortar // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 135. – P. 1–7.
3. Rawers J., Tylczak J. Fractal characterization of wear-erosion surfaces // Journal of materials engineering and performance. – 1999. – Vol. 8. – P. 669–676.
4. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Behavior of ZrB2–SiC–TaB2 composites under abrasive conditions // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – № 1. – P. 1849–1856.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННО-АРМИРОВАННЫХ ППА-КОМПОЗИТОВ ПРИ ЛИНЕЙНОМ ТРИБОКОНТАКТЕ В УСЛОВИЯХ СУХОГО ТРЕНИЯ И СМАЗКИ

Ю. ШЭНЬ[1], *Д. Г. БУСЛОВИЧ*[2], *С.В. ПАНИН*[1,2]
[1]Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: shenyy1118@mail.ru

Введение

Полифталамид (ППА) – это новый тип термостойкого полуароматического полиамида (ПА), получаемого из терефталевой или изофталевой кислоты [1]. Благодаря прививке ароматических колец к молекулярной основе полимера, ППА обладает лучшей термической стабильностью, чем алифатические ПА, с температурой плавления более 280 °C. В то же время метиленовые группы тесно связаны с ППА, а полимерная цепь придает матрице способность к переработке в расплаве и гибкость. Хорошо известно, что добавление углеродных волокон значительно повышает износостойкость композитов на основе термопластичных полимеров [2]. Это связано с высокой прочностью и жесткостью армирующих волокон, которые могут эффективно воспринимать нагрузки и снижать деформацию и износ матрицию. Добавление волокон в нейлоновый материал может эффективно предотвратить перенос полимера на контртело [3]. Однако разрушенные фрагменты волокон, образующиеся при износе, могут оказывать микроабразивное воздействие на поверхность трения композита, а армирующие волокна, выступающие из этой поверхности, часто царапают поверхность контртела [4]. При использовании композитов с высоким содержанием армирующих волокон в узле трения проблема может быть решена за счет использования смазочной среды. Поэтому представляется ценным исследовать трибологические свойства композитов с волокнами ППА в условиях масляной смазки, однако в настоящее время эта область не является интенсивно изученной.

Целью данной работы является сравнение трибологических свойств композитов на основе ППА, армированных волокнами, при линейном трибоконтакте в условиях сухого трения и масляной смазки для металло- и керамо-полимерных трибосопряжений при различных скоростях скольжение.

Материалы и методики

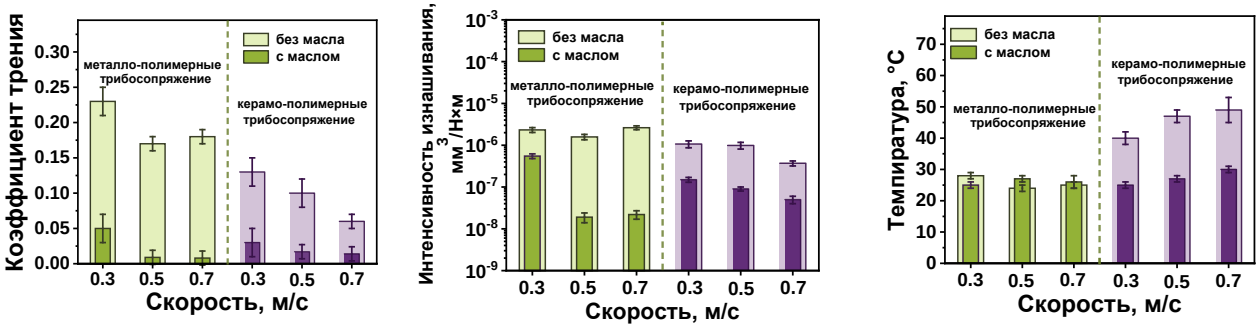
Для изготовления образцов использовали гранулы ППА с 40 вес. % УВ (Xiamen Keyuan Plastic Co. Xiamen, China). Образцы для испытания изготавливались методом литья под давлением. Испытания по определению износостойкости проводились на машине трения 2070 СМТ-1 (ПО «Точприбор», г. Иваново) по схеме «вал-колодка» в соответствии со стандартом ASTM G 77–98. На образец действовала постоянная нагрузка P = 60 Н, а скорость скольжения задавалась равной V = 0,3–0,7 м/с. Контртелом в форме вала был подшипник из стали ШХ15 и керамики Al_2O_3 диаметром 35 мм. В качестве смазки использовали электроизоляционное синтетическое масло МДПН-С.

Объемный износ оценивали по профилю дорожки трения при помощи профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США). Топографию поверхностей триботреков изучали с помощью оптического микроскопа "Neophot 2" (Carl Zeiss, Германия), оборудованного цифровой камерой "Canon EOS 550D" ("Canon Inc.", Токио, Япония).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показаны трибологических свойств ППА/40УВ для металло- и керамо-полимерных трибосопряжений при сухом трении и масляной смазки при давлении 60 Н и скорости 0,3–0,7 м/с. Видно, что при сухом трении в керамо-полимерных трибосопряжений с увеличении скорости скольжения, коэффициент трения и интенсивность изнашивания композитов уменьшились с 0,13 ± 0,02 до 0,06 ± 0,01 и с 1,07 ± 0,2*10^{-6} до 0,37 ± 0,05*10^{-6} мм^3/Н-м соответственно. Кроме того, средняя температура керамического контртела увеличивается с 40 ± 2°C до 49 ± 4°C (рисунок 1, с), что может быть связано с низкой теплопроводностью керамики.

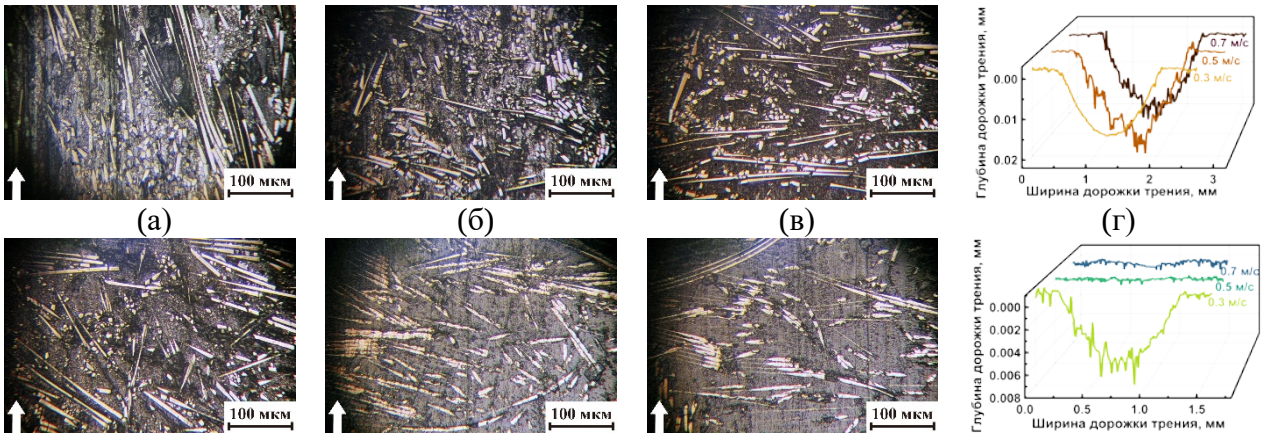
Вследствие высокой температуры в точке контакта керамо-полимерного трибосопряжения интенсивности изнашивания образцов не показала значительного снижения в случае легкого скольжения (коэффициент трения около 0,1). При масляной смазке, масло снижает влияние фрикционного нагрева на трибологические свойства композита, коэффициент трения и интенсивность изнашивания показывают линейное снижение с увеличением скорости скольжения. Наилучшие трибологические характеристики ППА/УВ40 были достигнуты при скорости скольжения 0,7 м/с, коэффициент трения и интенсивность изнашивания составляет 0,014±0,01 и 0,05±0,01*10^{-6} мм^3/Н-м, соответственно.



(а) (б) (в)

Рисунок 1. Трибологические свойства композита ППА/40 УВ в условиях сухого трения и масляной смазке при различной скорости;
металло- и керамо-полимерные трибосопряжения
(а) Диаграммы коэффициента трения, (б) интенсивности изнашивания,
(в) температуры контртела

По сравнению с керамико-полимерным трибосопряжением трибологические свойства ППА/УВ40 на металло-полимерной трибосопряжением несущественно изменяются в зависимости от скорости скольжения. Видно, что в условиях сухого трения при увеличении скорости скольжения с 0,3 до 0,5 м/с коэффициент трения и интенсивность изнашивания композита уменьшаются с 0,23 ± 0,02 и 2,33 ± 0,31*10^{-6} мм^3/Н-м до 0,17 ± 0,01 и 1,58 ± 0,23*10^{-6} мм^3/Н-м соответственно (рисунок 1 а–б). На риунке 2 а видно, что при скорости скольжения 0,3 м/с на поверхности дорожки трения покрывают слой разрушенных углеродных волокон и продукты износа, что делает поверхности дорожки трения гладкой (рисунок 2, д), и поэтому получается небольшой износ. При увеличении скорости скольжения до 0,5 м/с поверхность дорожки трения становится шероховатой, а глубина выше, чем при 0,3 м/с. На поверхности композита появляются разрушенные волокна и прикрепляются некоторые продукты износа, т.е. он находится в начале формирования слоя. При дальнейшем увеличении скорости скольжения до 0,7 м/с трибологические свойства композита ухудшаются, коэффициент трения остается на уровне 0,18. Но интенсивность изнашивания была выше, составляет 2,63±0,28*10^{-6} мм^3/Н-м, при этом глубина износа была меньше, чем при меньших скоростях скольжения, что может быть связано с тем, что на поверхности дорожки трения совсем не наблюдался слой, образованный прикреплением продуктов износа. При масляной смазке, с увеличением скорости скольжения с 0,3 до 0,5 м/с, коэффициент трения и интенсивность изнашивания композитов резко снижаются с 0,05 ± 0,02 и 0,55 ± 0,07*10^{-6} мм^3/Н-м до 0,009 ± 0,01 и 0,019 ± 0,01*10^{-6} мм^3/Н-м, соответственно, можно считать, что износ практически не образуется. При увеличении скорости скольжения до 0,7 м/с коэффициент трения и интенсивность изнашивания композитов практически не меняется, и составляет 0,008±0,01 и 0,022±0,01*10^{-6}мм^3/Н-м, соответственно. На поверхностях дорожек трения наблюдались только шлифованные поверхности, разрушение волокон практически не происходило.



(а) (б) (в) (г)

(д) (е) (ж) (з)

Рисунок 2. Оптические фотографии поверхности дорожки трения в условиях сухого трения (а–в) и в условиях масляной смазки (д–ж) и профили дорожек износав условиях сухого трения (г) и в условиях масляной смазки (з) после трибологических испытаний, ППА/УВ40. Линейный трибологический контакт. P = 60 Н, V = 0,3-0,7 м/с.

Заключение

В работе исследовано влияние скорости скольжения на трибологические свойства композитов ППА/УВ40 в металл- и керамо-полимерных трибосопряжении при сухом трении и масляной смазке в условиях линейного трибоконтакта.

Установлено, что в керамико-полимерных трибосопряжении в условиях сухого трения интенсивность изнашивания композитов не уменьшается с увеличением скорости скольжения из-за высоких температур в точке контакта, вызванных низкой теплопроводностью керамики.

Показано, что в металло-полимерных трибосопряжении в условиях сухого трения на поверхности дорожки трения при скорости скольжения 0,3 м/с образуется слой разрушенных волокон и продуктов износа, что делает дорожку трения гладкой и эффективно снижает скорость изнашивания. В то время как в условиях масляной смазки при увеличении скорости скольжения до 0,5 м/с износ практически не образовывался.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Gonzalez de Gortari, M., Misra, M. and Mohanty, A.K. Polyphthalamide polymers: A review on synthesis, properties, and advance manufacturing and emerging applications // Journal of Applied Polymer Science. – 139. – 40. – 2022. – С. 52965.
2. Lin L, and Alois K.S. Recycled carbon fibers as reinforcements for hybrid PEEK composites with excellent friction and wear performance // Wear. – 432. – 2019. – С. 202928.
3. Shin M. W., Kim S. S., and Jang H. Friction and wear of polyamide 66 with different weight average molar mass // Tribology letters. – 44 – 2011. – С. 151–158
4. Zhang Y. Y., Sun Z., Huang P. и др. Experimental and numerical investigations of wear behaviors of short-carbon-fiber reinforced polyetherimide composite // Composite Structures. – 270. – 2021. – С.114057.

NANO LEAD OXIDE FOR RADIATION SHIELDING

M. IBRAHIM [1], *R. LAPTEV* [2]
National Research Tomsk Polytechnic University
E-mail: mahmoud.alhelow7@gmail.com

One of the most promising areas of research is mainly related to focus on the field of Nanoscience and nanotechnology. This field has quickly played a role in chemistry, physics and materials science as well as in biology and medicine, leading to the emergence of new windows between these disciplines and broad application prospects. Prolonged accumulation of radiation doses from any particulate emissions e.g. Alpha/beta, proton, electron, neutron emissions, or high energy electromagnetic waves such as X- rays or gamma rays may lead to carcinogenesis, cell mutations, organ failure, etc. Occupational risks resulting from these types of exposures to heavy metals or their compounds commonly used to attenuate radiation.

Therefore, significant research efforts must be made Focused on designing effective, lightweight, cost-effective and flexible armor Materials for radiation protection exist in different societies such as Aerospace, hospitals and nuclear reactors.

Therefore, our goal is dedicated to description and discussion. How can Nano-sized lead oxide be more effective than bulk lead oxide (attenuation coefficient) [1]?

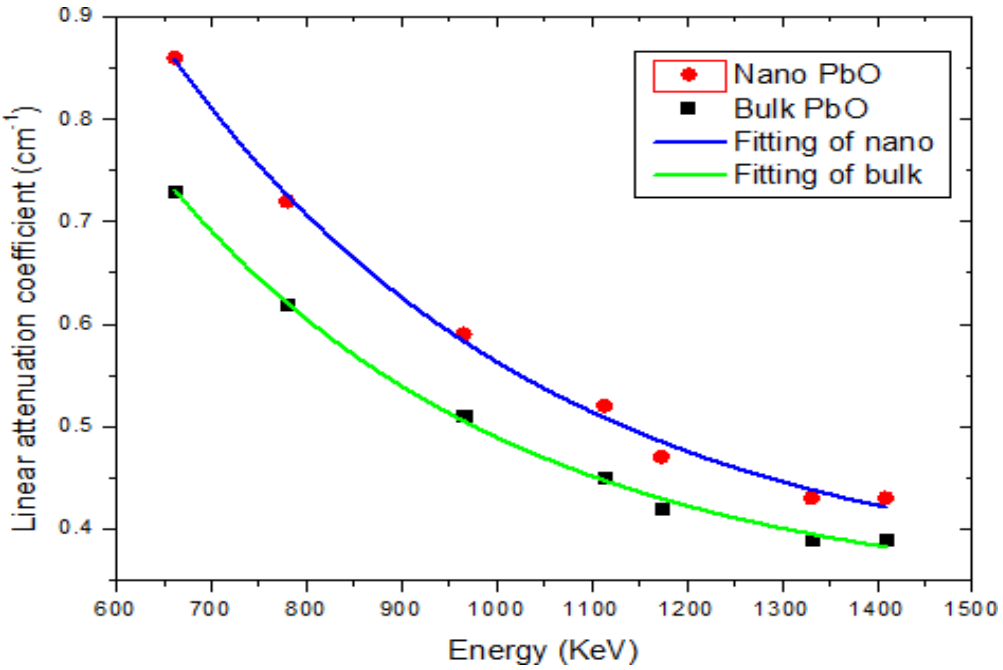


Figure 1. Linear attenuation coefficients of Nano and bulk PbO at different Kev values of γ-radiation

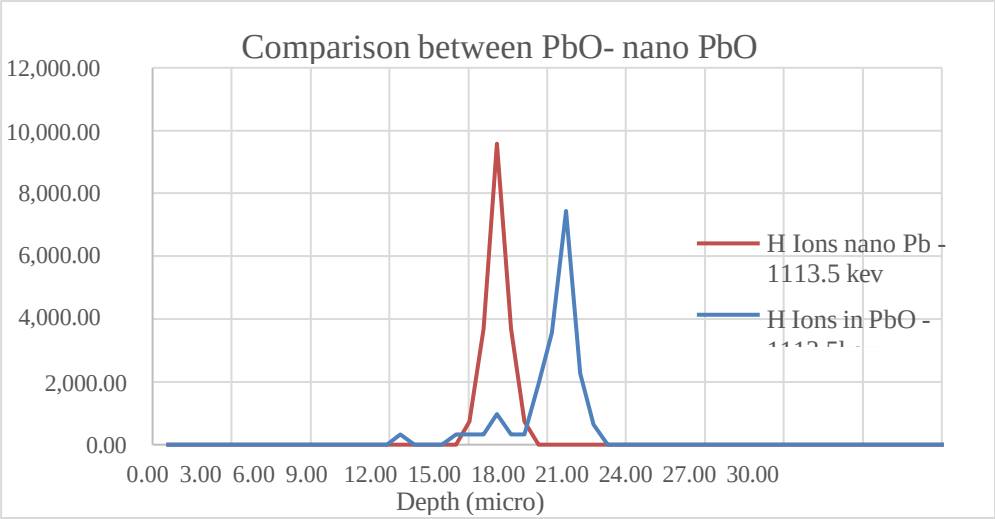


Figure 2. Number of H ions (at 1113.5 Kev) and depth of PbO and nano PbO

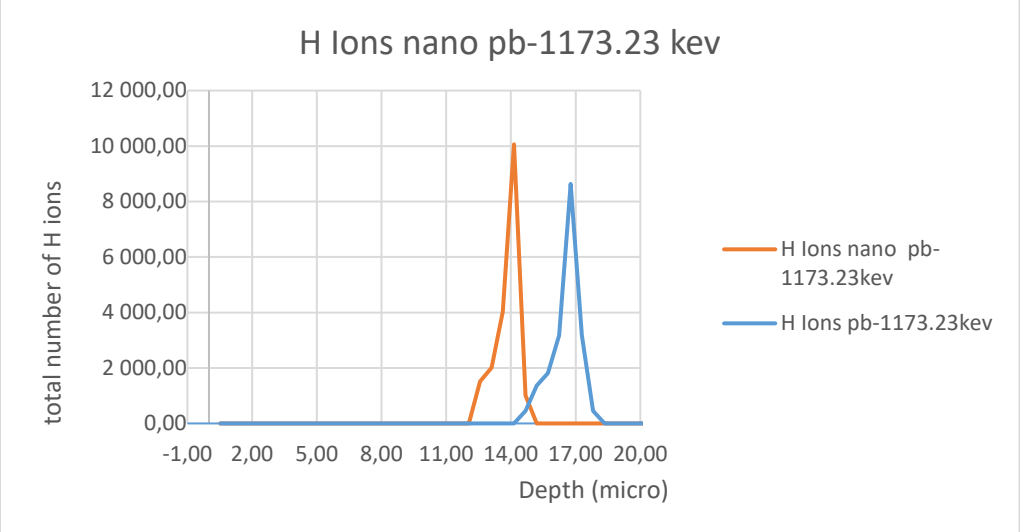


Figure 3. Number of H ions (at 1173.23 keV) and depth of PbO and nano PbO

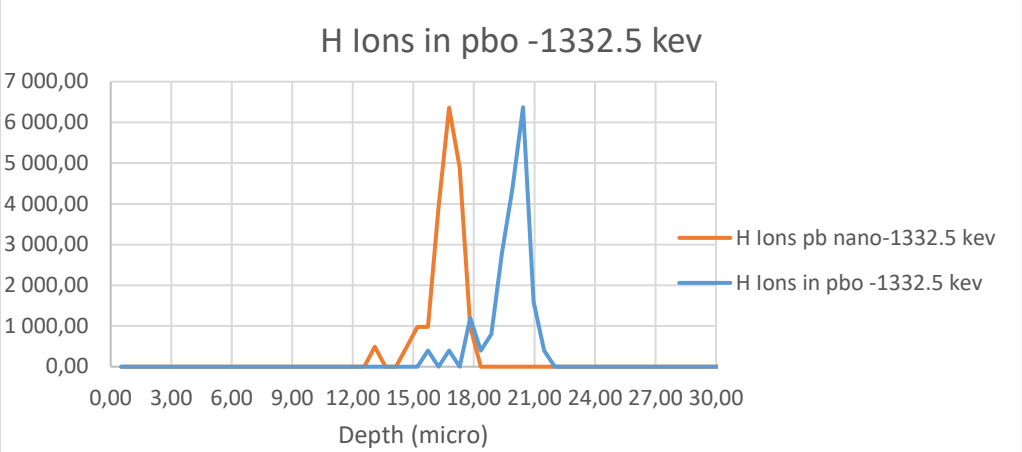


Figure 4. Number of H ions (at 1332.5 Kev) and depth of PbO and nano PbO

In order to design Nano-sized lead oxide using a simple, effective, and low-cost method Methodology and implementation of this nanomaterial as a prophylactic and prophylactic species for harmful high-energy electromagnetic radiation such as X-rays or gamma rays as well as Attenuation of photon or particle radiation.

In this regard, lead oxide was chosen as an attractive and candidate example of metal oxides capable of imposing good and Effective protection against various radiations.

In addition, the radiation shielding efficiency of nanoporous lead oxide versus bulk lead oxide material will be evaluated. By presenting the laboratory results of the interaction of gamma with lead oxide and nanoparticles and making a comparison with the results of computer simulations, we can understand the effect of nanoparticles on the attenuation of gamma rays [2, 3].

References

1. Cattley, Christopher A., Watt, Andrew A. R. et al. Colloidal Synthesis of Lead Oxide Nanocrystals and their Optoelectronic Properties. Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications // The Royal Society of Chemistry. – 2010.
2. Allam E. A. Synthesis, Characterization and Applications of Nano Lead Oxide as A Shielding Material for Gamma Radiation‖. (Master ‘s thesis). – 2012.
3. Alagar M., Theivasanthi T., Kubera Raja A. Chemical Synthesis of Nano-Sized particles of Lead Oxide and their Characterization Studies. // Journal of Applied Sciences. – 2012.– V.12. – P. 398–401.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ АВТОМОБИЛЕЙ

ПЭЙ ЦЗЯСИНЬ, ЦЗИНЬ ЧЖИ
Международный инженерный институт Шеньянского политехнического университета
и Томского политехнического университета
G-mail: azhi0226@mail.ru

Аннотация: С непрерывным развитием автомобильной промышленности и повышением требований к эксплуатационным характеристикам, защите окружающей среды и безопасности автомобилей металлические материалы играют все более важную роль в автомобилестроении. Металлические материалы, такие как высокопрочная сталь, алюминиевые сплавы, титановые сплавы и магниевые сплавы, имеют свои преимущества и проблемы в автомобилестроении. В будущем, с непрерывным прогрессом производственных технологий и разработкой новых материалов, эти металлические материалы будут играть еще большую роль в автомобилестроении и способствовать устойчивому развитию автомобильной промышленности [1].

Ключевые слова: Автомобилестроение; Металлические материалы; Свойство материалов

I. Важность металлических материалов в автомобилестроении

Конструкция и прочность автомобиля требуют отличных механических свойств металлических материалов, что обеспечивает поддержку архитектуры автомобиля и безопасность вождения. Высокопрочные стали, алюминиевые сплавы и другие металлические материалы широко используются в ключевых частях, таких как автомобильные шасси, рамы и кузова. Для повышения топливной экономичности и снижения вредных выбросов крайне важна облегченная конструкция автомобилей. Низкая плотность и высокая прочность металлических материалов, таких как алюминиевые сплавы, титановые сплавы и магниевые сплавы, являются ключом к достижению легкого веса автомобилей. Кроме того, подходящие металлические материалы и технологии обработки поверхности могут продлить срок службы автомобиля и сохранить его красивый внешний вид [2]. Сталь, алюминиевые сплавы и другие металлические материалы имеют низкую стоимость и хорошую обработку, подходят для массового производства и помогают снизить производственные затраты.

II. Свойства автомобильных металлических материалов

(1) Механические свойства: такие свойства, как прочность, твердость, пластичность и вязкость, определяют поведение металлического материала в различных условиях напряжения.

(2) Физические свойства: плотность, теплопроводность, коэффициент теплового расширения и т. д. Эти свойства оказывают важное влияние на процессы термообработки, сварки и сборки в процессе производства автомобилей.

(3) Химические свойства: в том числе коррозионная стойкость, стойкость к окислению и т. д. Эти свойства имеют решающее значение для таких изделий, как автомобили, которые подвергаются воздействию внешней среды в течение длительного периода времени. При выборе материалов их коррозионная стойкость является ключевым фактором, который необходимо учитывать.

(4) Экономичность: при условии удовлетворения требований к эксплуатационным характеристикам, следует попытаться выбрать материал с более низкой стоимостью [3].

III. Распространенные металлические материалы, используемые в автомобилестроении

(1) Сталь

Большинство материалов, используемых в автомобилестроении, – это железо и сталь, которые обладают хорошей прочностью, пластичностью и вязкостью, и подходят для изготовления основных структурных компонентов автомобилей.

(2) Алюминиевый сплав

Низкая плотность и хорошая коррозионная стойкость могут снизить вес кузова и улучшить экономию топлива.

(3) Медь и медные сплавы

Медь и медные сплавы в основном используются в автомобильных электрических системах, таких как провода, радиаторы, свечи зажигания и т. д.

(4) Магний и магниевые сплавы

Магний и магниевые сплавы обладают низкой плотностью и хорошими амортизационными свойствами и в основном используются в автомобильных интерьерных деталях и корпусах.

(5) Титан и титановые сплавы

Титан и титановые сплавы обладают преимуществами высокой прочности и коррозионной стойкости и в основном используются в автомобильных двигателях и выхлопных системах.

IV. Принципы и соображения выбора металлических материалов для автомобилей

1) Принцип применимости

Металлические материалы должны обладать способностью адаптироваться к условиям эксплуатации, чтобы соответствовать требованиям, предъявляемым к ним при использовании. Это предполагает учет трех основных аспектов: условий нагружения детали, среды, в которой будет использоваться материал, и требований к эксплуатационным характеристикам материала.

2) Принцип технологичности

При выборе материалов в первую очередь следует обращать внимание на их технологичность, выбирая те материалы, которые легко поддаются обработке, имеют низкую сложность изготовления и экономическую стоимость.

3) Экономический принцип

При выборе металлических материалов, помимо требований к эксплуатационным характеристикам, не менее важна стоимость закупки и обработки. Предпочтение следует отдавать материалам, которые соответствуют эксплуатационным критериям при относительно низкой стоимости.

4) Принцип защиты окружающей среды

По мере повышения осведомленности об экологии становится все более важным выбирать

экологически чистые материалы, например, те, которые можно перерабатывать или использовать повторно, чтобы уменьшить загрязнение окружающей среды.

5) Принцип безопасности

Выбор металлических материалов должен обеспечить безопасность автомобиля, например, материалы ключевых компонентов, таких как тормозная система и система рулевого управления, должны быть в состоянии обеспечить безопасное движение автомобиля.

(6) Принцип долговечности

Срок службы автомобиля является важным фактором, и металлические материалы должны иметь достаточную долговечность, чтобы противостоять длительному использованию и эрозии окружающей среды.

(7) Принцип легковесности

Для повышения топливной экономичности и снижения вредных выбросов выбор металлических материалов должен быть как можно более легким, например, используя легкие материалы, такие как алюминиевые сплавы и титановые сплавы.

(8) Расходы на техническое обслуживание

Некоторые металлические материалы могут иметь низкую первоначальную стоимость, но более высокие долгосрочные затраты на техническое обслуживание (например, защита от коррозии, износа и т. д.), и должны рассматриваться всесторонне.

(9) Совместимость

Некоторые металлы могут химически реагировать с другими частями автомобиля, такими как пластиковые или резиновые детали, поэтому при выборе металлического материала необходимо учитывать его совместимость с окружающими материалами.

(10) Обеспеченность

Обеспеченность металлическими материалами также является одним из ключевых факторов. Например, поставки некоторых редких металлов могут быть нестабильными, что может привести к колебаниям цен или дефициту поставок.

V. Заключение

Металлические материалы играют жизненно важную роль в автомобильной промышленности. В автомобилестроении используемые металлические материалы, такие как сталь, алюминиевые сплавы, медь и медные сплавы, магний и магниевые сплавы, титан и титановые сплавы и т. д., каждый из которых имеет уникальные преимущества и области применения. Только непрерывные углубленные исследования, оптимизация выбора и инновационные приложения могут способствовать устойчивому развитию автомобильной промышленности и внести больший вклад в процветание и прогресс человеческого общества.

Список литературы

1. Чжао Юньфэй, Ван Дуннин. Анализ состояния и тенденций развития автомобильной промышленности // Двигатели внутреннего сгорания и аксессуары. – 2022. – Т.8.– С.249–250.
2. Дун Чжихуа. Исследование взаимосвязи между развитием автомобильной промышленности и экономическим ростом // Промышленная техника и экономика. – 2022.– Т.41 (10). – С. 52–59.
3. Чжао Цзин, Ли Чжи. Состояние применения и перспективы развития автомобильных металлических материалов // Автомобили и аксессуары. – 2020. – Т.28. – С. 40–41.

ПРОЦЕСС ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ ЭП-823: РОЛЬ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ

П.А. ГОРОБЕЦ, А.Д. РУДАКОВ, И.Э. ВАСИЛЬЕВА, О.Ю. ВАУЛИНА
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: volgay@tpu.ru

Порошковая металлургия как общий термин включает в себя все методы получения изделий на основе твердых металлов из порошков. Порошковая металлургия включает в себя производство порошка, последующую обработку и кондиционирование порошков, одну или несколько стадий уплотнения, включающих применение давления и температуры (либо совместно, либо на последующих стадиях), и множество вторичных обработок, которые могут быть аналогичны тем, которые применяются к литым металлическим изделиям или специально для порошковой металлургии. В прошлом причины выбора порошкового способа были в основном экономическими, но совсем недавно этот процесс был признан экологически привлекательным с точки зрения энергосбережения, чистоты и вторичной переработки [1].

Процесс порошковой металлургии позволяет получить изделия с высокой степенью точности и сложной геометрией, что делает его широко используемым в авиационной, автомобильной, медицинской и других отраслях промышленности. Порошковая металлургия также позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, такими как повышенная прочность, термостойкость, коррозионная стойкость и другие.

Основные преимущества порошковой металлургии перед другими технологическими процессами состоят в резком сокращении расхода материалов и энергии при производстве изделий за счет получения изделий высокой точности, в минимальной степени нуждающихся в последующей механической обработке (отходы составляют не более 1...3 %). Сокращение числа операций при производстве изделий, сокращении количества оборудования, производственных площадей. Кроме того, достоинствами технологии является возможность изготовления деталей из тугоплавких материалов и соединений, когда другие методы использовать невозможно, возможность получения материалов максимальной чистоты [1].

В работе получали и исследовали порошковую сталь типа ЭП-823 [2], таблица 1, которая представляет собой жаропрочный сплав на основе хрома и никеля. Данная сталь отличается уникальными механическими свойствами при воздействии высоких температур, что делает его востребованным в различных отраслях промышленности.

Таблица 1 – Состав порошковой стали типа ЭП-823

Элемент	Fe	C	Cr	Si	Ni	Mn	Mo	W	B
Массовая доля, %	85,345	0,15	11	1,20	0,7	0,50	0,5	0,5	0,005

В начале работы был проведен анализ легирующих элементов стали ЭП-823:

Сталь ЭП-823 [2] обладает уникальным составом легирующих элементов, что значительно расширяет её эксплуатационные возможности и улучшает эксплуатационные характеристики.

Хром (Cr) способствует увеличению области существования ферритной фазы, что, в свою очередь, может положительно сказываться на повышении температуры Ac_1. Никель (Ni) выступает важным легирующим элементом, который существенно улучшает механические свойства стали. Его присутствие не только повышает прочность и вязкость, но и придаёт стали специальные качества, такие как жаростойкость, жаропрочность и кислостойкость. Кремний (Si) в составе стали обеспечивает высокую коррозионную стойкость, что делает материал более надёжным в условиях агрессивной среды. Бор (B), подобно кремнию, эффективно снижает температуру плавления железных сплавов благодаря своим эвтектикообразующим свойствам. Молибден (Mo) значительно улучшает прочностные характеристики стали, увеличивая её твердость, красностойкость и антикоррозионные свойства. Он делает материал

теплоустойчивым, что повышает несущую способность конструкций, особенно под воздействием ударных нагрузок и высоких температур. Однако следует отметить, что молибден затрудняет процесс сварки из-за своей склонности к окислению и выгоранию. Марганец (Mn) и молибден (Mo), взаимно дополняя друг друга, вносят весомый вклад в твёрдорастворное упрочнение стали ЭП-823, что делает её более прочной и долговечной.

Повышенное содержание молибдена и никеля отличает сталь ЭП-823 от других сталей данного класса, что делает её высокопроизводительным материалом для применения в различных областях промышленности. Таким образом, каждый из указанных легирующих элементов вносит свой значимый вклад в качество и характеристики стали ЭП-823, что делает её востребованной на современном рынке.

Целью работы является исследование насыпной плотности исходных порошков, порошковой композиции и спеченных образцов, формованных при разных давлениях.

Исходные порошки смешивали в смесителе типа «пьяная бочка» в требуемом соотношении в течении 24 часов для равномерного распределения всех элементов между собой. Затем была измерена насыпная плотность для основных исходных элементов, а также для порошковой смеси, рисунок 1.

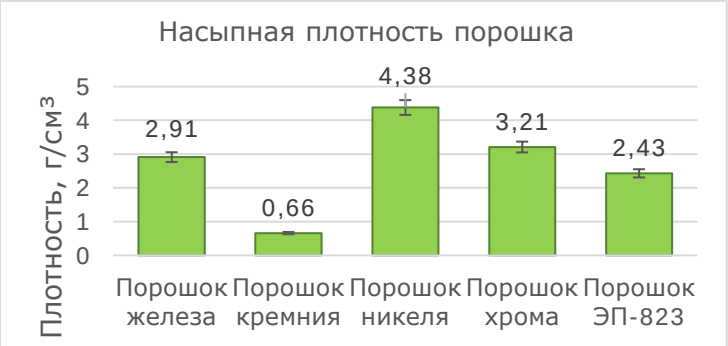


Рисунок 1. Гистограмма насыпной плотности исходных порошков и порошковой смеси

Насыпная плотность в порошковой металлургии – это плотность единицы объёма свободно насыпанного порошка, это объемная характеристика, представляющая собой массу объема порошка при свободной насыпке. Это важная характеристика в порошковой металлургии. Данная характеристика необходима для того, чтобы, во-первых, рассчитать засыпную камеру пресс-формы. Во-вторых, с ней связана прессуемость порошка: чем больше насыпная плотность, тем больше плотность брикета при прессовании. Насыпная плотность влияет на объёмное дозирование и сам процесс формования, а также на величину усадки при спекании.

Гистограмма насыпной плотности основных элементов (железо, кремний, никель), а также для порошковой смеси типа ЭП-823, таблица 1, изображена на рисунке 1. Наибольшей насыпной плотностью обладает порошок никеля, самой маленькой – порошок кремния. Насыпная плотность порошковой смеси имеет среднее значения и составляет 2,43±0,17 г/см^3.

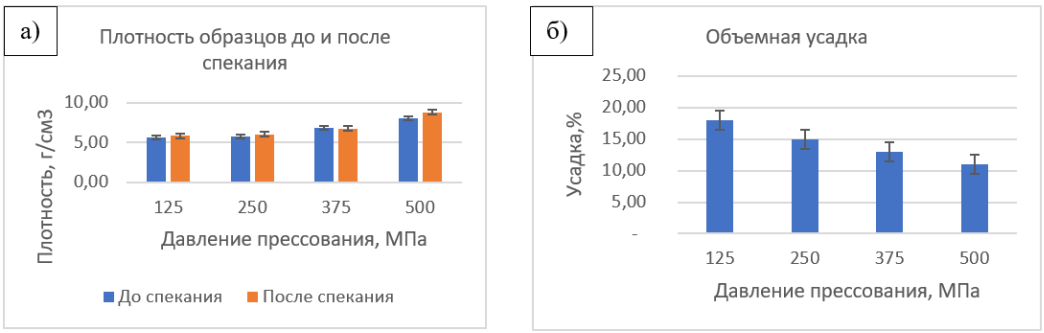


Рисунок 2. Зависимость параметров образцов после спекания:
а – плотность до и после спекания; б – объемная усадка после спекания

Из порошковой композиции были сделаны навески, прессование порошков было одноосным с разным давлением формования: 125, 250, 675 и 500 МПа [3]. Спекание проводили в вакууме при температуре 1100 °С в течение 2 часов. Образцы были замерены до и после спекания, результаты по плотности образцов до и после спекания представлены на рисунке 2, а. На рисунке 2, б приведена гистограмма по объемной усадке. Из рисунка 2 видно, при максимальном давлении 500 МПа самая маленькая усадка (11 %) и самый плотный образец.

На рисунке 3 приведены типичные нетравленные поверхности образцов, формованных при разном давлении.

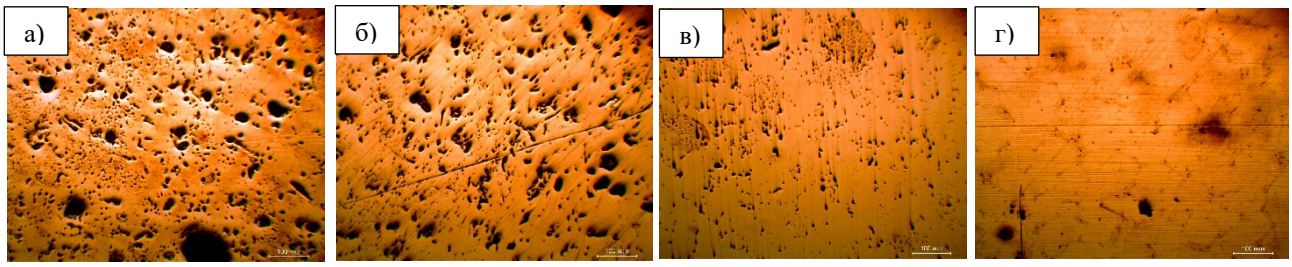


Рисунок 3. Нетравленная поверхность спеченных образцов, сформованных при разном давлении: а – 125 МПа, б – 250 МПа, в – 375 МПа, г – 500 МПа

Из рисунка 3 видно, что размер пор и сама пористость с увеличением давления прессования от 32 % для образцов, сформованных при 125 МПа до 5 % для образцов, сформованных при давлении 500 МПа.

Заключение. Проведен анализ легирующих элементов стали ЭП-823, который позволил выявить важную роль всех легирующих элементов в структуре материала.

Наибольшей насыпной плотностью обладает порошок никеля марки ПНК-УТ3, насыпная плотность порошка железа марки ПЖРВ2.200.28 в 1,5 раза меньше. Самая маленькая насыпная плотность обладает порошок кремния марки Кр-00 и составляет 0,66±0,14 г/см^3, что меньше в 6,7 раз, чем насыпная плотность никеля и в 4,4 раза, чем насыпная плотность железа. Насыпная плотность порошковой смеси имеет среднее значения и составляет 2,43±0,17 г/см^3.

Для исследования были подготовлены пять партий образцов порошковой стали типа ЭП-823, формованных при разном давлении (от 125 МПа до 500 МПа). Пористость сильно уменьшается при увеличении давления формования. Оптимальное давление прессования для формирования минимальной пористости – 500 МПа.

Полученные результаты позволяют оптимизировать процесс формования материала и обеспечить минимальную пористость в структуре порошковой стали

Список литературы

1. Кубанова А.Н., Гвоздев А.Е. История развития порошковой металлургии и ее применение в современных технологиях // Чебышевский сборник. – 2021. – Т. 22. – вып. 2. – С. 437–448.

2. Сравнительное исследование микроструктуры, механических свойств и особенностей разрушения жаропрочных ферритно–мартенситных сталей ЭК–181, ЧС–139 и ЭП–823 в интервале температуры от – 196 до 720 ºС / Н.А. Полехина [и др.] // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2018. – Т. 41. – вып. 4. – С. 38–47.

3. Кузнецов П.А. Технология обработки давлением порошковых материалов в жестких пресс-формах: учеб. - метод. пособие / П.А. Кузнецов, А.О. Просторова, Р.В. Кузнецов. – СПб. – 2022. – 50 с.

СЕКЦИЯ 3

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

NON-DESTRUCTIVE TECHNIQUES ON ZIRCONIUM ALLOY E110 WITH CHROMIUM COATINGS FOR THE PRODUCTION OF EMERGENCY-RESISTANT CORE COMPONENTS OF NUCLEAR REACTORS

A.M. SALMAN, V.N. KUDIIAROV, A.M. LIDER
National research Tomsk Polytechnic University
E - mail: salman@tpu.ru

Abstract

This study evaluates the effectiveness of chromium coatings on zirconium alloy E110 in nuclear reactor core components. Various NDT methods were used to assess structural soundness and effectiveness. Results showed that increasing the chromium coating thickness improves electrical conductivity and thermoelectric properties, making it suitable for nuclear reactor applications. This enhances the long-lastingness and dependability of zirconium alloy components.

Keywords: Non-destructive testing (NDT); Zr1%Nb; Chromium coatings; magnetron sputtering; corrosion resistance; nuclear reactors.

Introduction

The safety and efficiency of nuclear reactors rely heavily on the performance of their core components, which are often subjected to extreme conditions. Zirconium alloys, particularly E110, are widely used due to their favorable nuclear properties but face challenges due to their susceptibility to oxidation and hydrogen embrittlement under high-temperature conditions. Chromium coatings have emerged as a promising solution to enhance corrosion resistance and mechanical integrity of these alloys [1,4]. Zr1%Nb alloy (grade E110) is widely used in the Russian Federation for emergency-resistant core components due to its low thermal neutron capture cross-section, corrosion resistance, acceptable mechanical characteristics, and resistance to radiation swelling. Research and development have focused on creating protective coatings to reduce hydrogen absorption in zirconium alloys. Chromium-based coatings demonstrate a unique set of physicochemical and mechanical properties that prevent hydrogen penetration into the alloy, reduce hydrogen-induced defects, and significantly increase corrosion resistance while maintaining mechanical properties [2]. This study focuses on non-destructive testing methods to evaluate the effectiveness of chromium coatings on Zirconium alloy E110 for developing emergency-resistant core components for nuclear reactors.

Materials and methods

The material for this work is zirconium alloy Zr1%Nb (grade E110), presented in the form of plates 2 mm thick and 15 × 15 mm in size. The samples were grinded and polished using a water-based diamond suspension with a grain size of 3 μm and 1 μm; and finishing polishing using a colloidal silicon suspension. The chromium coating was deposited at the Tomsk Polytechnic University using a specially designed ion-plasma setup [3].

The experimental setup includes a vacuum system with cryogenic and turbomolecular pumps, three magnetron sputtering systems with 90 mm diameter disk targets, an ion source with closed electron drift for finishing plasma cleaning of substrates, a resistive heater (up to 300 °C), a gas ion implanter (ion energy up to 25 keV), a planetary substrate holder (8 positions), and a system of bias supply to the substrates (up to -1 kV). Deposition of chromium coatings was carried out on substrates preheated to a given temperature using a resistive heater after plasma cleaning in vacuum.

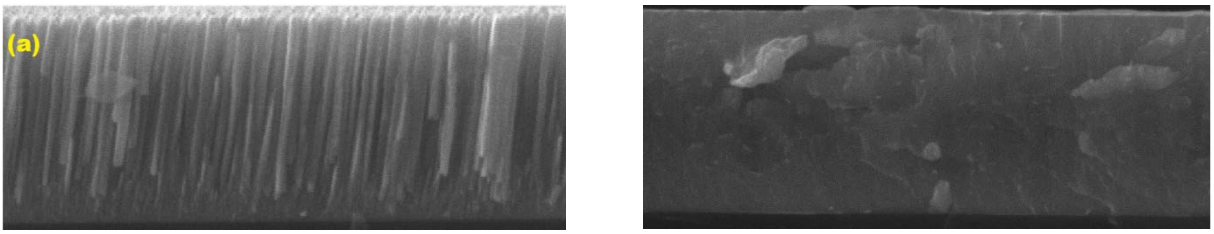
Samples of the studied material were cut on the equipment "Accutom 5" of "Struers" company with a diamond cutting disk with a thickness of 0.5 mm and pressed by cold pouring method using SpeciFix-40 epoxy resin.

Viewing and photographing areas near the oxide film were carried out at 1000x magnification using an Olympus GX51 optical microscope. Image acquisition was performed using SIAMS 800 software.

A Shimadzu XRD 7000S X-ray diffractometer was used to study the patterns of changes in the structural and phase states of the material before and after hydrogenation. The diffractometer is equipped with a wide-angle 1280-channel high-speed detector.

Results

The results of metallographic studies of the initial samples of Zr1%Nb and Zr1%Nb zirconium alloy with a Cr coating applied using magnetron sputtering (hereinafter Zr1%Nb-Cr) are shown in Figure 1.

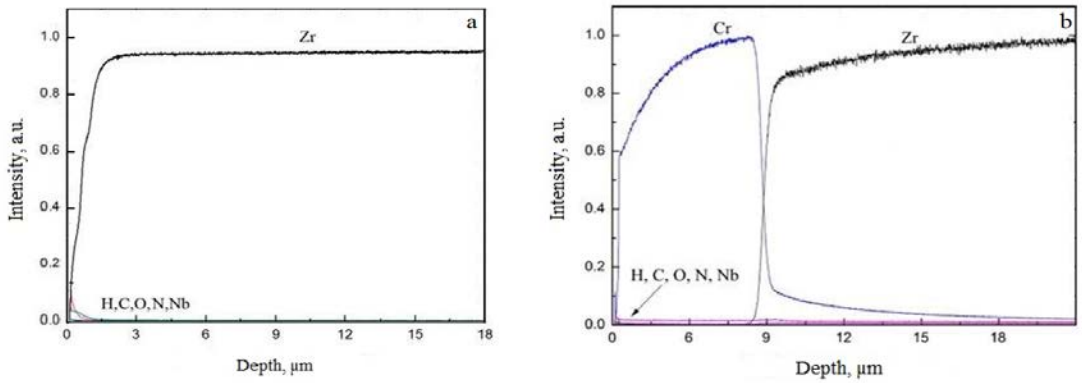


(a) (b)

Figure 1. Image of metallographic sections of samples of Zr1%Nb zirconium alloy with chrome coatings obtained using MPC with “hot” (a); and in cooled targets(b)

Microscopic image analysis revealed grain sizes of 2–3 microns and 3–4 microns in the main matrix, and uniform chromium plating of 6 microns and 9–10 microns on the studied zirconium alloy Zr1%Nb.

Figure 2. Shows the stoichiometric depth distribution in zirconium alloy samples Zr1%Nb and Zr1%Nb-Cr.



(a) (b)

Figure 2. Depth distribution of chemical elements in the alloy Zr1%Nb (a) and Zr1%Nb-Cr (b)

All alloy samples are free of gaseous impurities, including hydrogen, and the thickness of the chromium coating is 6 microns, and approximately (9±1) microns.

The results of X-ray diffraction analysis of the Zr1%Nb-Cr system are presented in Figure 3, Figure 4 and Table 1.

Analysis of diffraction patterns of samples of the Zr1%Nb-Cr with thickness of the chromium coating 6 microns in figure 3, and approximately (9±1) microns in figure 4. revealed significant changes in the phase composition.

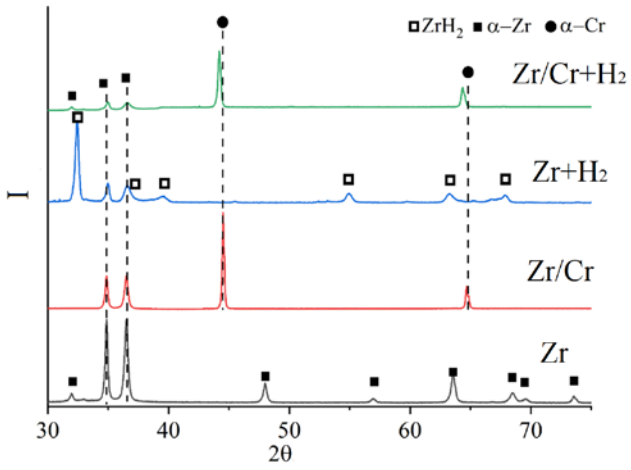


Figure 3. Diffraction patterns of the studied material of the Zr1%Nb-Cr with thickness of the chromium coating (6) microns

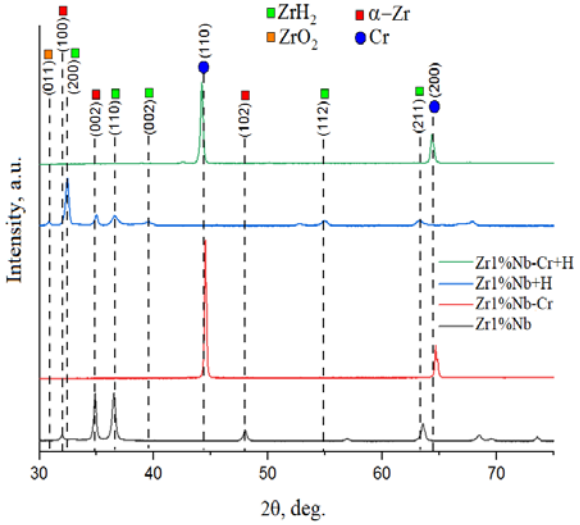


Figure 4. Diffraction patterns of the studied material of the Zr1%Nb-Cr with thickness of the chromium coating (9±1) microns

Table 1 – Results of X-ray diffraction analysis of the Zr1%Nb-Cr system

Sample	Phase	Phase content, vol.%	Lattice parameter	Crystallite size according to CSR, nm	Microstrain, $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Zr1%Nb	Zr	100	a: 3.2357 c: 5.1465	42	1.9
Zr1%Nb-Cr 6 microns coating	Cr	100	*a*: 2.8864	49	0.9
Zr1%Nb-Cr (9±1) microns	Cr	100	a: 2.8869	54	0.4

To understand the reasons for the observed effects, further research is needed, in particular structural studies –in situ X-ray diffraction, four-probe resistivity measurements, and thermal electromotive force (EMF).

References

1. Fauvet P. Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants Elsevier Ltd, 2012. – C. 679–728.

2. Ichou H. [и др.]. Exploring the Advancements in Physical Vapor Deposition Coating: A Review // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. – 2024. – Т. 10. – № 1.

3. Sidelev D. V. [и др.]. Nickel-chromium (Ni–Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings // Surface and Coatings Technology. – 2019. – (369). – С. 69–78.

4. Yang J. [и др.]. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – (895). – С. 162450

NON-DESTRUCTIVE TESTING OF A ZR–1NB ZIRCONIUM ALLOY WITH A PROTECTIVE CR/MO THIN LAYERS COATING FOR THE PRODUCTION COMPONENTS OF CORROSION-RESISTANT FOR NUCLEAR REACTORS

A.M. SALMAN, M.S. SYRTANOV, A.M. LIDER
National research Tomsk Polytechnic University
E - mail: salman@tpu.ru

Abstract

The study explores the effectiveness of Cr- and Cr/Mo-coated Zr-1Nb zirconium alloys. The coatings, deposited through magnetron sputtering, provided protection during high-temperature oxidation. The Mo sublayer prevented Cr-Zr interdiffusion. The study used various NDT methods to evaluate the structural soundness and effectiveness of Cr/Mo coatings. Results showed that Cr/Mo coatings significantly enhance the long-lastingness and dependability of zirconium alloy components in emergency situations.

Keywords: Non-destructive testing (NDT); chromium and molybdenum; zirconium alloy; in situ XRD; magnetron sputtering; corrosion resistance; nuclear reactors.

Introduction

The safety and efficiency of nuclear reactors heavily depend on the performance of their core components, which are often subjected to extreme conditions. Zirconium-based alloys are widely used in the nuclear power industry for manufacturing corrosion-resistant core components in fuel claddings and other structural components of pressurized water reactors due to their low thermal neutron capture cross-section, high corrosion and radiation resistance, and acceptable mechanical properties. However, their susceptibility to oxidation under high-temperature conditions poses significant challenges. chromium and molybdenum coatings have emerged as promising solutions to enhance corrosion resistance and mechanical integrity of these alloys [1, 4].

The Fukushima Daiichi nuclear power plant accident highlighted the drawbacks of zirconium alloy claddings, as oxidation reactions can become self-sustaining in steam at temperatures above 860 °C. To improve the performance of Zr-based alloys under normal operation and potential accidental conditions, two main strategies are considered: replacing zirconium-based alloys with other structural materials or using surface modification technologies to form protective coatings without changing the bulk properties of zirconium-based alloys.

One way to solve this problem is to develop a new type of Cr-based protective coating with a barrier sublayer that can prevent Cr-Zr interdiffusion. Multilayer protective coatings have been suggested to enhance resistance to cracking under high-temperature conditions, but thin multilayer CrN/Cr coatings have a short-term effect and should be improved. Molybdenum is also a promising barrier layer used to prevent mutual diffusion of Cr-Zr in reactors, but further studies on oxidation kinetics and behavior of Cr-Mo and Mo-Zr interlayers are needed [2, 3].

Materials and methods

Zr-1Nb zirconium alloy (Zr balance, 0.9–1.1 wt% Nb, 0.06–0.1 wt% O) samples with dimensions of 15 × 15 × 2 mm were used as substrates. The samples were grinded and polished using SiC paper (P600 → P1200 → P2500 → P4000). Single-crystal polished Si (110) substrates were also used as substrates for coating deposition.

The deposition of coatings was performed by magnetron sputtering using the ion-plasma installation developed in Tomsk Polytechnic University. In this paper, bilayer Cr (8 μm)/Mo (3 μm) and single-layer Cr (8 μm) coatings were deposited. Chromium coatings were deposited using a multi-cathode magnetron sputtering with direct current (DC) power supply. Chromium targets (Ø 90 mm) had a purity of 99.95 %. The deposition mode of the Cr coatings was selected according to the previous studies. The deposition parameters are presented in Table 1.

Table 1 –The deposition parameters of Cr and Mo layers

Layer	Q, W/cm^2	j_s, mA/ cm^2	t, h	T_{max}, °C
Cr	39	65	2.5	319
Mo	39	18	2.8	187

Note: Q – discharge power density; j_s – current density on a substrate; t – deposition time; T_{max} – maximum deposition temperature.

Microstructure of the samples before and after HT oxidation was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using MIRA3 (Tescan, Brno, Czech Republic) with energy dispersive spectroscopy (EDS) attachment Ultim Max 40 (Oxford Instruments, High Wycombe, UK). Structure and phase composition were investigated by X-ray diffraction (XRD) using diffractometer XRD-7000S (Shimadzu, Kyoto, Japan) in a Bragg-Brentano configuration with CuKα-radiation (wavelength λ=1.54 Å) at 40 kV and 30 mA. The PDF4+ 2021 database and SIeve software were used to identify phase composition of the samples.

Results

Figure 1 shows cross-section SEM images of Cr and Cr/Mo coatings on Si substrates.

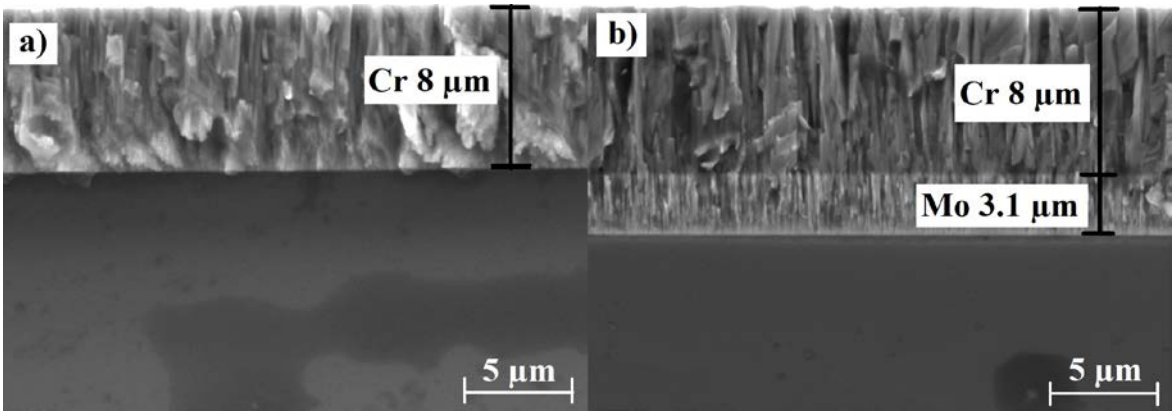


Figure 1. Cross section SEM images of Cr (a) and Cr/Mo (b) coatings deposited on Si substrates

The single-layer Cr coating had a thickness of 8 µm, while the Cr/Mo coating had a thickness of 11 µm. Both layers have a dense columnar microstructure, with Mo sublayer having thinner columns. Chromium columns do not increase over coating thickness.

The XRD study reveals that uncoated Zr alloy samples contain only α-Zr phase with a hexagonal close packed lattice, while single-layer Cr-coating samples have only α-Cr phase with body-centered cubic lattice. HT oxidation results in a two-phase system of α-Cr and Cr2O3, with an increase in Cr2O3 content up to 60 minutes. Cr-Mo coating samples have only α-Cr phase, as X-rays do not penetrate the Mo sublayer through the outer 8µm-thick Cr layer. Cr2O3 phase formation in single-layer Cr coating samples and Cr3Mo phase formation at high temperatures are also observed. The increase in oxide phase content was observed after 60 minutes of HT oxidation test.

Figure 2 shows the diffraction patterns of uncoated, Cr- and Cr/Mo-coated Zr alloy samples depending on oxidation time.

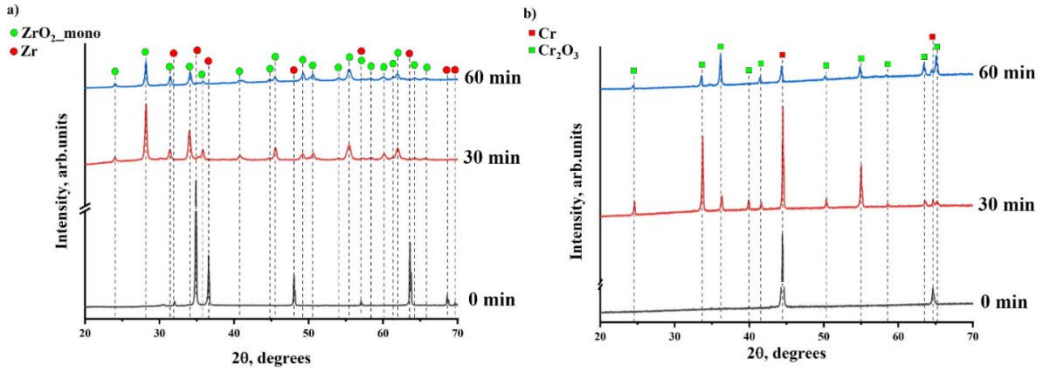


Figure 2. Diffraction patterns of uncoated (a), Cr-coated (b) after oxidation in air at 1100 °C

The uncoated Zr alloy shows the highest weight gain, increasing from 36 to 93 mg/cm^2 over 60 minutes. Coated samples have lower gains, with Cr/Mo coating increasing weight gain with oxidation time. Single-layer Cr coatings offer better oxidation resistance. Figure 3 shows the weight gain for the uncoated, Cr- and Cr/Mo-coated Zr alloy samples oxidized in air at 1100 °C varying based on the oxidation time.

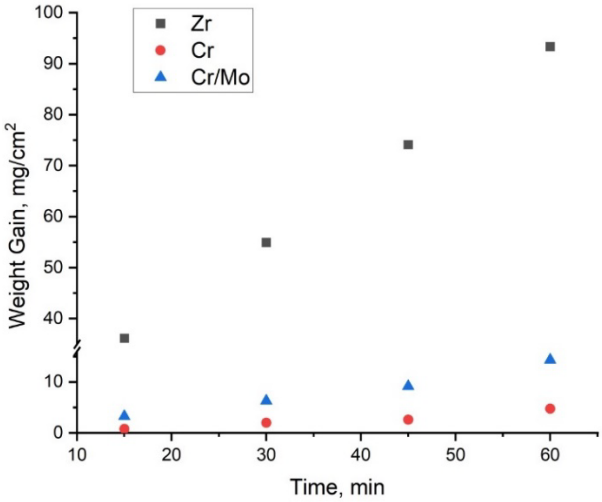


Figure 3. Weight gains of the uncoated, Cr- and Cr/Mo-coated Zr alloy after oxidation at 1100 °C as a function of oxidation time

To understand the reasons for the observed effects, further research is needed, in particular structural studies – Scanning electron microscope (SEM), optical microscopy, X-ray Diffraction (XRD) before and after HT oxidation and in situ X-ray diffraction up to 1250 ºC, four-probe resistivity measurements, and thermal electromotive force (EMF).

References

1. Blokhin D.A. et el. Nuclear physical properties of zirconium alloys E110 and E635 under long-term neutron irradiation in VVER-1000 reactor // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – № 2 (3). – P. 124–128.

2. Kashkarov E. et el. Recent advances in protective coatings for accident tolerant zr-based fuel claddings // Coatings. – 2021. – V. 11, № 5.

3. Kashkarov E. et el. Hydrogenation Behavior of Cr-Coated Resistance Upset Welds of E110 Zirconium Alloy // Coatings. – 2023. – № 2 (13).

4. Zieliński A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – № 14 (36). – P. 8619–8629.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА 5-ФТОРУРАЦИЛ-СОДЕРЖАЩИХ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

Е.Б. АКИМОВА, Е.Г. КОМАРОВА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: akimovaeb@yandex.ru

Объемно-пористые кальций-фосфатные покрытия (КФ) на титановых имплантатах являются перспективными кандидатами для адресной доставки лекарственных средств при лечении и восстановлении костных дефектов, в том числе осложненных онкологией. КФ соединения могут растворяться клетками, обладают доказанными остеокондуктивными свойствами и способны физически или химически удерживать лекарственное средство в своем объеме, пока оно не достигнет нужной области-мишени [1]. При разработке носителей лекарственных средств важным является изучение их химического состава и установление потенциальных химических взаимодействий между имплантируемым носителем и лекарством. Таким образом, целью данной работы было изучение химического состава 5-фторурацил-содержащих микродуговых КФ (5ФУ/КФ) покрытий на титане.

В работе КФ покрытия наносили на пластины из технически чистого титана марки ВТ1-0 размером 10×10×1 мм методом микродугового оксидирования (МДО) с приложенным ультразвуком (УЗ) в базовом электролите-суспензии при электрофизических параметрах, описанных в работе [2]. Затем в КФ покрытия импрегнировали противоопухолевый препарат 5-фторурацил (5ФУ) путем вымачивания образцов в 1 мл раствора 5ФУ с концентрацией 50 мг/мл в течение 1 ч при температуре 25 ºС. Морфологию поверхности и структуру КФ покрытий до/после импрегнации препаратом 5ФУ изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Zeiss LEO EVO 50). Шероховатость поверхности образцов оценивали по среднеарифметическому параметру R_a на контактном профилометре Alpha-Step IQ. Химический состав покрытий исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭ, Termo Fisher Scientific ESCALAB 220i). Спектры анализировались с использованием немонохроматического рентгеновского излучения Al $K\alpha$ ($h\nu$ = 1486,6 эВ). Калибровку спектров проводили по положению линии углерода C1s с энергией связи 284,8 эВ. РФЭ-спектры были скорректированы путем вычитания фона методом Ширли и аппроксимированы смешанной функцией Гаусса-Лоренца с использованием программного обеспечения OriginPro 8.1. Идентификация химических связей осуществлялась с использованием базы данных NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20) [3].

На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения поверхности и поперечного излома 5ФУ/КФ покрытий. Как было показано в работе [2], КФ покрытия имели толщину 55 ± 3 мкм и сложную иерархическую поровую структуру, представленную многочисленными разветвленными порами и поровыми каналами по всей толщине покрытий. При этом на поверхности покрытий имелись структурные элементы в форме сфер с внутренними и внешними порами, а шероховатость поверхности R_a составила 3,4 ± 0,3 мкм.

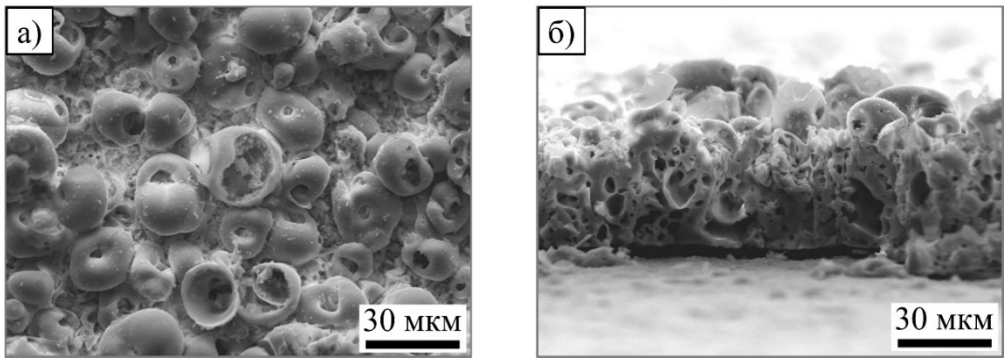


Рисунок 1. РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) 5ФУ/КФ покрытия

Установлено, что импрегнация КФ покрытий препаратом 5ФУ не привела к изменению толщины, макроструктуры, морфологии и шероховатости поверхности покрытий (рисунок 1).

На рисунке 2 представлены обзорные РФЭ-спектры и РФЭ-спектры высокого разрешения отдельных элементов КФ покрытий до/после импрегнации препарата 5ФУ.

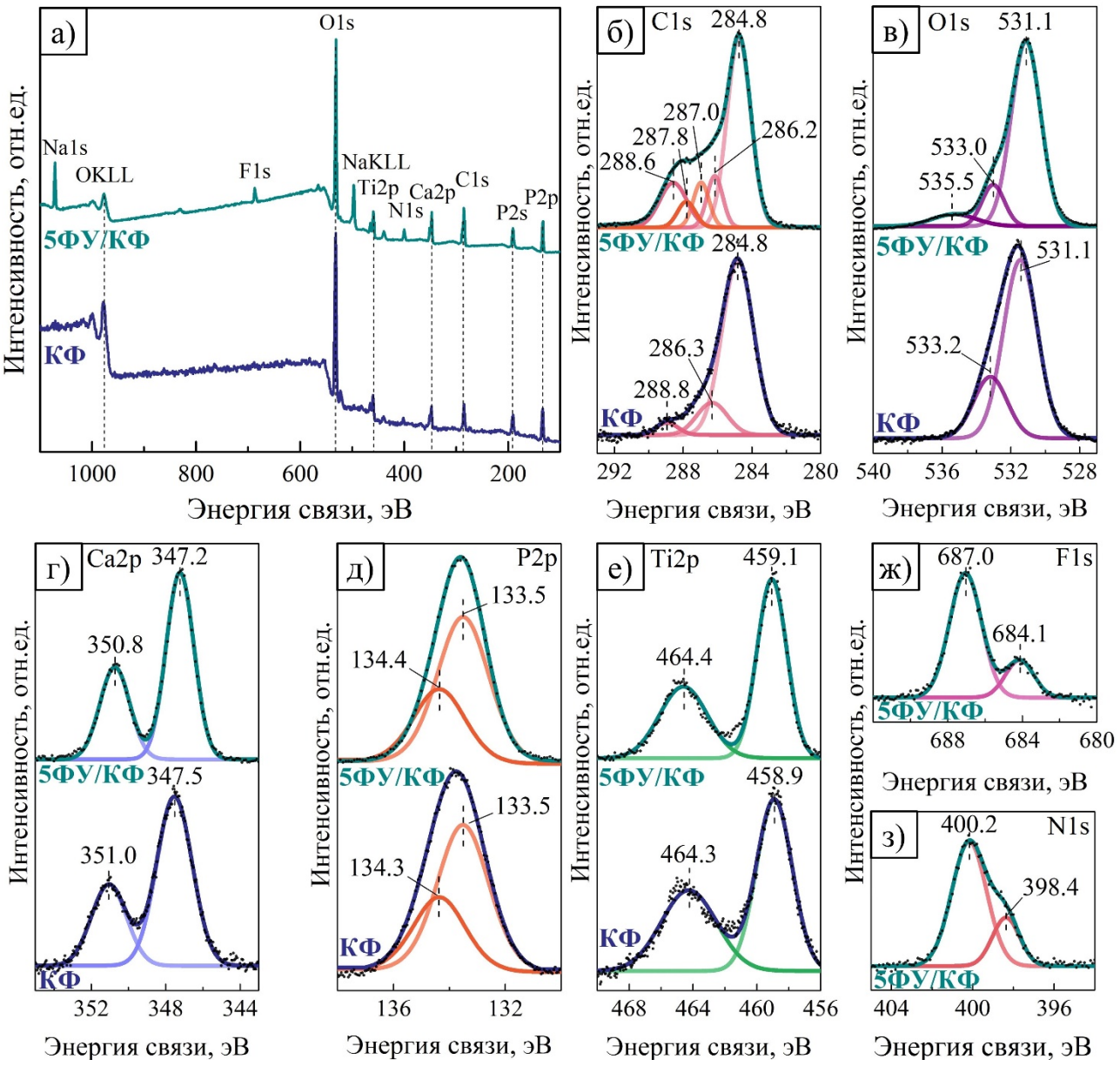


Рисунок 2. Обзорные РФЭ-спектры КФ и 5ФУ/КФ покрытий (а) и РФЭ-спектры высокого разрешения углерода C1s (б), кислорода O1s (в), кальция Ca2p (г), фосфора P2p (д), титана Ti2p (е), фтора F1s (ж) и азота N1s (з)

На обзорном РФЭ-спектре КФ покрытия наблюдались пики, характерные для энергий связи кислорода, титана, кальция, углерода и фосфора (рисунок 2 а). На спектре остовного уровня углерода C1s наблюдались три пика при энергиях связи 284,8 эВ (C−C, C−H), 286,3 эВ (C−OH, C−O−C) и 288,8 эВ (O−C=O) (рисунок 2 б). Наличие углерода на поверхности покрытия свидетельствует об адсорбции примесных углеводородов из окружающей атмосферы. Разложение спектра 1s уровня атомов кислорода на индивидуальные составляющие показало, что на поверхности КФ покрытия присутствуют OH^-, CO_2^{3-}, PO_4^{3-} группы (531,1 эВ),

соответствующие хемосорбированному кислороду, а также адсорбированные молекулы воды и углеводороды (533,2 эВ) (рисунок 2, в). На профиле спектра Ca2p уровня наблюдались два пика при энергиях связи 347,5 и 351,0 эВ, относящиеся к Ca^{2+}-ионам, которые содержатся в неорганических кальций-кислородных соединениях, например, $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaHPO_4$ (рисунок 2, г). Линия 2p-электронов фосфора была разделена на две линии при энергиях связи 134,3 эВ ($2p_{3/2}$-электроны фосфора) и 133,5 эВ ($2p_{1/2}$-электроны фосфора), указывающих на присутствие на поверхности КФ покрытий фосфора в состоянии P^{5+}, PO_4^{3-} и P–O (рисунок 2, д). Разложение высокоинтенсивной компоненты дублета титана Ti2p показало наличие двух максимумов при энергиях связи 458,9 эВ ($2p_{3/2}$-электроны титана), который может соответствовать соединениям TiO_2, $CaTiO_3$ и $Ti_3(PO_4)_4 \cdot nH_2O$, и при 464,3 эВ ($2p_{1/2}$-электроны титана), который относится к химическому состоянию четырехвалентного иона Ti(IV), характерного для TiO_2 соединений (рисунок 2, е).

На обзорном РФЭ-спектре 5ФУ/КФ покрытия наблюдались пики как элементов КФ покрытия (Ca, P, O, Ti и C), так и элементов препарата 5ФУ (F, N, O и C) (рисунок 2, а). Спектры 2p остовных уровней атомов кальция, фосфора и титана, относящиеся к элементам КФ покрытия, имели такой же профиль (ширину линий, количество пиков), что и соответствующие спектры для 5ФУ/КФ покрытий (рисунок 2, г-е). В то время как у линии 1s-электронов углерода произошло уширение и расщепление на пять пиков. В дополнение к трем расшифрованным выше пикам при энергиях связи 284,8, 286,3 и 288,8 эВ добавились два новых пика при энергиях связи 287,0 и 287,8 эВ, соответствующие функциональным группам C–N и C=O (рисунок 2, б). Следует отметить, что пик при энергии связи 288,6 эВ, отнесенный к примесным углеводородам, также мог соответствовать связи C–F, характерной для препарата 5ФУ. В свою очередь, на спектре остовного уровня кислорода O1s, относящегося к элементу покрытия, добавился новый пик при энергии связи 535,5 эВ, соответствующий O–F связи (рисунок 2, в). Это указывает на образование химической связи между покрытием и лекарством. Наличие на спектре линии 1s уровня атомов натрия связано с включением в состав препарата 5ФУ водного раствора NaOH для инъекций (рисунок 2, а). Разложение спектра 1s уровня атомов фтора от препарата 5ФУ на индивидуальные составляющие показало наличие характерных для 5ФУ связей Na–F (684,1 эВ) и C–F (687,0 эВ) на поверхности образцов (рисунок 2, ж). Линия 1s-электронов азота состояла из двух линий при энергиях связи 398,4 и 400,2 эВ, которые соответствуют связям C–NH–C и N–C=O или N–C–OH (рисунок 2, з).

Таким образом, исследования химического состава КФ покрытий – носителей лекарства 5ФУ показали эффективность загрузки препарата в носитель. Методом РФЭС показано присутствие элементов препарата (F, N, O и C) в составе покрытий, а изменение профилей РФЭ-спектров (уширение и расщепление линий) указывает как на физическую, так и химическую адсорбцию лекарственного препарата носителем.

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

Список литературы

1. Chindamo G., Sapino S., Peira E., Chirio D., Gonzalez M.C., Gallarate M. Bone Diseases: Current Approach and Future Perspectives in Drug Delivery Systems for Bone Targeted Therapeutics // Nanomaterials. − 2020. − Vol. 10. − № 5. − P. 875.

2. Prosolov K.A., Komarova E.G., Kazantseva E.A., Lozhkomoev A.S., Kazantsev S.O., Bakina O.V., Mishina M.V., Zima A.P., Krivoshchekov S.V., Khlusov I.A., Sharkeev Yu.P. UMAOH calcium phosphate coatings designed for drug delivery: Vancomycin, 5-fluorouracil, interferon α-2b case // Materials. − 2022. − Vol. 15. − P. 4643(24).

3. Gorham J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database − SRD 20 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://srdata.nist.gov/xps/.

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СКАФФОЛДОВ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ЦЕЛЕВОЙ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

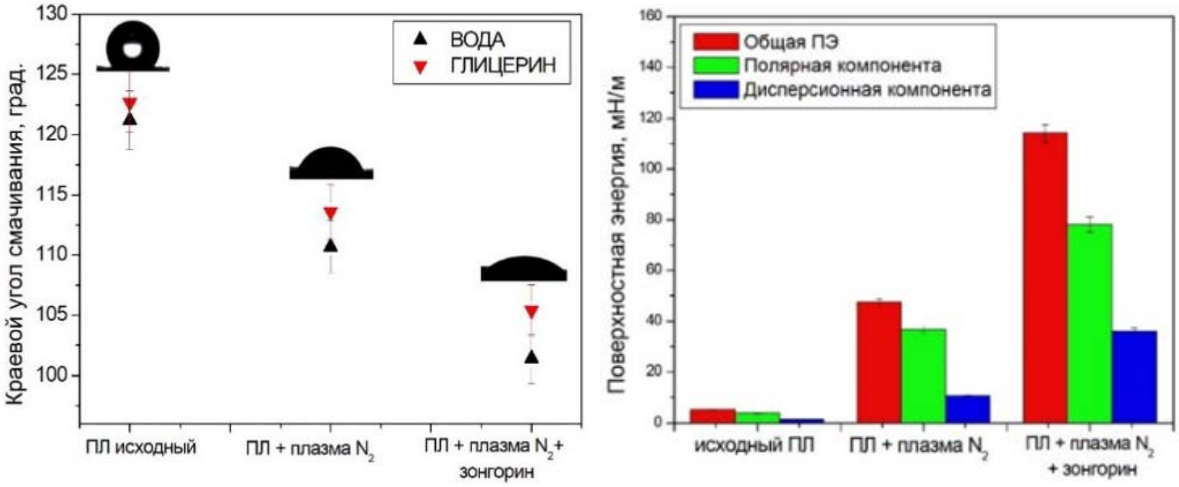
А.А. БРЮЗГИНА[1], О.А. ЛАПУТЬ[1], Г.А. ВОРОНОВА[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

Введение. Полимерные раневые покрытия на основе волокнистых скаффолдов, имитирующие внеклеточный матрикс, являются подходящими биоматериалами для разработки систем адресной доставки лекарственных средств (ЛС) и биологически активных соединений. Волокнистая структура скаффолдов обеспечивает пролонгированное высвобождение ЛС, снижая воспаление и предотвращая инфекции [1]. Полилактид (ПЛ) – перспективный материал для таких изделий благодаря биосовместимости и биоразлагаемости, однако его гидрофобность ухудшает интеграцию с тканями. Для решения этой проблемы используется низкотемпературная плазменная обработка, создающая гидрофильные функциональные группы, что улучшает взаимодействие с клетками [2]. Также применяют комбинированные методы модифицирования поверхности, включающие плазменную обработку с дальнейшим прививанием биоактивных веществ. Для ускорения регенерации в скаффолды можно включить алкалоид зонгорин, стимулирующий дифференцировку клеток [3]. Целью работы было исследование физико-химических свойств новых волокнистых материалов на основе ПЛ, модифицированных азотной плазмой дугового разряда с дальнейшей иммобилизацией алкалоида зонгорина.

Методы исследования. Экспериментальные образцы на основе ПЛ (M_w = 150 тыс. г/моль) изготавливали методом электроспиннинга (НИ ТГУ, г. Томск), распыляя раствор ПЛ в дихлорметане на цилиндрический коллектор. Основные параметры процесса: формующее напряжение – 20÷27 кВ, скорость подачи раствора –1,0÷8,0 мл/ч, концентрация раствора – 3÷5 %, расстояние между электродами – 130÷150 мм. Полученные скаффолды модифицировали плазмой азота с использованием плазмогенератора «ПИНК» в течение 5 минут (ИСЭ СО РАН, г. Томск) [4]. Фракцию алкалоида зонгорина получали из травы аконита байкальского и живокости высокой (ИрИХ СО РАН, г. Иркутск). Адсорбцию зонгорина в состав плазменно-модифицированных скаффолдов ПЛ проводили путем погружения образцов в 15 мл раствора зонгорина с концентрацией 0,25 мг/кг. После пропитки образцы промывали дистиллированной водой и оставляли сушиться на 24 часа. Краевые углы смачивания (КУС) воды и глицерина измеряли методом лежащей капли с использованием прибора Kruss Easy Drop (DSA25) (НИ ТГУ, г. Томск) с последующим расчетом поверхностной энергии (ПЭ) с использованием модели Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле [5]. Оценку биодеградации скаффолдов ПЛ в условиях *in vitro* проводили путем погружения образцов ПЛ размера 10×10 мм в пробирки с 30 мл раствора фосфатно-солевого буфера (ФСБ) с pH 6,86. Через каждые 24 ч деградировавшие образцы промывали дистиллированной водой, сушили в сушильном шкафу при температуре 37 °C и взвешивали.

Обсуждение результатов. Экспериментальные значения КУС для образцов ПЛ представлены на рисунке 1 а. В исходной форме ПЛ обладает гидрофобной поверхностью и низким значением общей ПЭ (5,1 мН/м), ограничивая их применимость для прививания биологически активных соединений. После модификации поверхности скаффолдов ПЛ плазмой N_2 значения КУС снизились с 121,2º и 122,7º до 110,7º и 113,6º при контакте с водой и глицерином, соответственно из-за образования гидрофильных функциональных групп, следовательно, полученные плазменно-модифицированные скаффолды являются подходящими для химической иммобилизации алкалоида зонгорина на их поверхность. После иммобилизация зонгорина на поверхность смачиваемость улучшилась: значения КУС

уменьшились до 101,4º и 105,4º при контакте с водой и глицерином, а модифицированная поверхность ПЛ имела максимальное значение свободной ПЭ (114,1 мН/м) с преобладанием полярной компоненты (рисунок 1, б).



а) б)

Рисунок 1. Характеристики смачиваемости модифицированных образцов ПЛ: а) КУС; б) ПЭ после комбинированного модифицирования

Исследования биодеградации показали, что растворение образцов ПЛ в течение 5 недель не привело к видимым изменения физических свойств материалов и к изменению их массы (рисунок 2). Изменение массы образцов можно оценить неоднозначно: в течение первых двух недель образцы с одинаковой скоростью теряли в весе (на 0,2 %). Далее деградация, образца с иммобилизованным на поверхности зонгорином начала протекать быстрее и к концу пятой недели масса уменьшилась на 0,017 г, что составило 0,5 % от массы исходного образца. Из этого можно сделать вывод, что зонгорин в данном случае действует как химический модификатор, ускоряющий разложение образца.

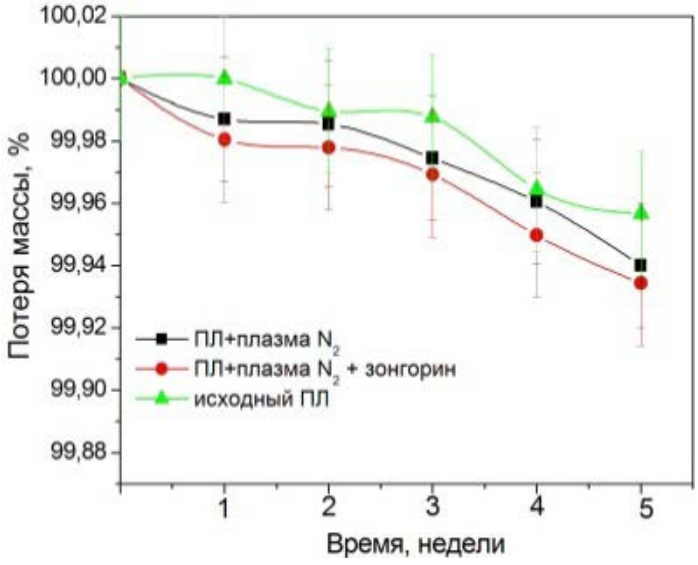


Рисунок 2. Биодеградация *in vitro* скаффолдов ПЛ

Кислотно-щелочное равновесие имеет важное значение для жизнедеятельности организма, сдвиг которого может провоцировать клеточную гибель. К концу наблюдения во всех случаях не отмечалось изменение цвета исходного раствора, значения pH оставались на уровне контроля (таблица 1).

Таблица 1 – Состояние растворов скаффолдов ПЛ в динамике 5-недельной деградации в условиях *in vitro*

Показатель	Группа	Сроки исследования, недели				
		1	2	3	4	5
pH растворов, ед.	Контроль среды (ФСБ)	6,86±0,14				
	ПЛ исходный	6,90±0,14	6,92±0,14	6,98±0,14	7,11±0,14	7,31±0,15
	ПЛ + плазма N_2	6,88±0,14	6,95±0,14	7,15±0,14	7,04±0,14	7,23±0,14
	ПЛ + плазма N_2 + зонгорин	6,85±0,14	6,83±0,14	6,97±0,14	7,02±0,14	7,00±0,14

Заключение. В ходе данной работы были получены плазменно-модифицированные биоматериалы на основе полилактида и зонгорина, а также исследованы их физико-химические свойства. Значения КУС для модифицированной поверхности образцов ПЛ снизились при контакте с водой и глицерином, а поверхность образца с иммобилизованным зонгорином обладала максимальной ПЭ (114,1 мН/м). Установлено, что зонгорин ускоряет разложение образца *in vitro*: за пять недель масса образца снизилась на 0,017 г, что составило 0,5 % от исходной массы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSWM-2020-0037).

Список литературы

1. Ishaq H., Dincer, I., Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – №. 62. – P. 26238–26264.

2. Laput O.A., Vasenina I.V., Korzhova A.G., Bryuzgina A.A., Khomutova U.V., et al. Effect of Nitrogen Arc Discharge Plasma Treatment on Physicochemical Properties and Biocompatibility of PLA-Based Scaffolds // Polymers. – 2023. – V. 15. – P. 3381.

3. Zyuz'kov G.N., Zhdanov V.V., Miroshnichenko L.A., Udut E.V., Simanina E.V., Stavrova L.A., Agafonov V.I., Chaikovskiy A.V., Minakova M.Yu., Povet'eva T.N., Suslov N.I., Krapivin A.V., Nesterova Yu.V., Semenov A.A., Reikchart D.V., Dygai A.M. Mechanisms of Hemostimulating effect of Aconitum baicalense diterpene alkaloids // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. – 2013. – V. 155. – № 3. – P. 350–353.

4. Devyatkov V.N.; Ivanov Yu. F. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. Vacuum. – 2017. – V. 143. – P. 464–472.

5. Bico J.; Thiele U.; Quere D. Wetting of textured surfaces // Colloids Surf. A. – 2002. – V. 206. – P. 41–46.

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TI-AL-TA-N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СИЛЬНОТОЧНОГО ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.Ю. ДЕРБИН, Е.Д. КУЗЬМИНОВ, А.Р. ШУГУРОВ
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: ayd@ispms.ru

В настоящее время для улучшения эксплуатационных свойств деталей и механизмов, использующихся в различных отраслях промышленности, применяется нанесение на них защитных покрытий. Перспективным является переход от бинарных соединений, таких как TiN и CrN, к многокомпонентным покрытиям, в частности, покрытиям на основе системы Ti-Al-Ta-N, обладающим высокими твердостью, износостойкостью, стойкостью к окислению и термической стабильностью [1]. В то же время столбчатая микроструктура, характерная для данных покрытий, полученных методами физического осаждения из паровой фазы, снижает их надежность и долговечность [2, 3]. Для подавления образования столбчатых зерен в покрытиях было предложено подвергать их бомбардировке низкоэнергетическими ионами в процессе роста [4, 5]. Необходимая для эффективной бомбардировки покрытий степень ионизации распыляемых частиц может быть достигнута с помощью метода сильноточного импульсного магнетронного распыления (СИМР) [6]. В данной работе было исследовано влияние частоты импульсов тока на структуру и механические свойства покрытий на основе системы Ti-Al-Ta-N.

Показано, что при повышении частоты импульсов f от 0,5 до 10 кГц пиковое значение напряжения разряда U_D увеличивается с ~500 до ~860 В (рисунок 1, а). Формы сигналов тока при $f \geq 1$ кГц имеют треугольную форму, характерную для короткоимпульсного СИМР (рисунок 1, б). Напротив, при $f = 0{,}5$ кГц сигнал тока имеет трапециевидную форму из-за появления дополнительной фазы затухания тока, которая характерна для режимов СИМР со средней и большой длительностью импульса. Изменения пиковых значений I_D с увеличением частоты импульсов определяются конкуренцией между увеличением скорости нарастания тока из-за увеличения напряжения разряда и ее уменьшением из-за падения напряжения на индуктивности источника питания. В результате, пиковое значение I_D увеличивается с повышением f с 0,5 до 2 кГц, а затем падает. Пиковый ионный ток на подложку $I_{s.p.}$ увеличивается с 1,79 до 2,05 А при $f = 1$ кГц, а затем падает до 0,45 А при $f = 10$ кГц (рисунок 2).

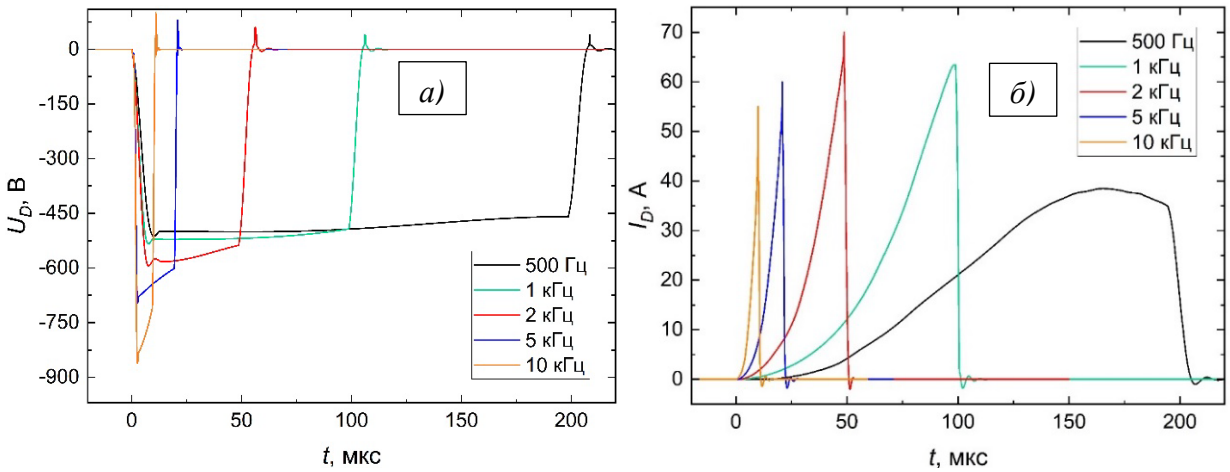


Рисунок 1. Изменение во времени характеристик импульса при нанесении покрытий Ti-Al-Ta-N методом СИМР при различных частотах импульсов: напряжение на магнетроне (*а*) и разрядный ток (*б*)

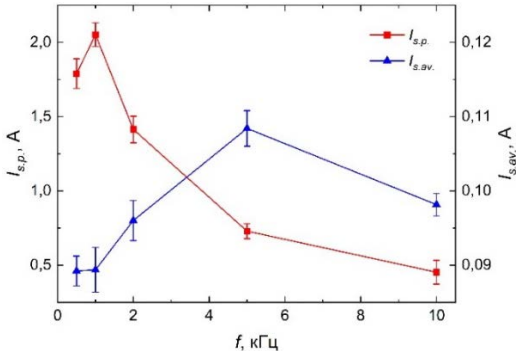


Рисунок 2. Пиковый $I_{s.p.}$ и средний $I_{s,av.}$ ионные токи на подложку в зависимости от f

Как видно из рисунка 3, ионный ток на подложку I_s увеличивается во время импульса аналогично I_D, но с задержкой по времени. С увеличением f возрастает доля фазы зажигания в общей продолжительности разряда, что уменьшает среднюю скорость роста I_s и, следовательно, его пиковые значения. При f = 0,5 кГц ток разряда уменьшается во время импульса (рисунок 3, а), вызывая аналогичное падение I_s.

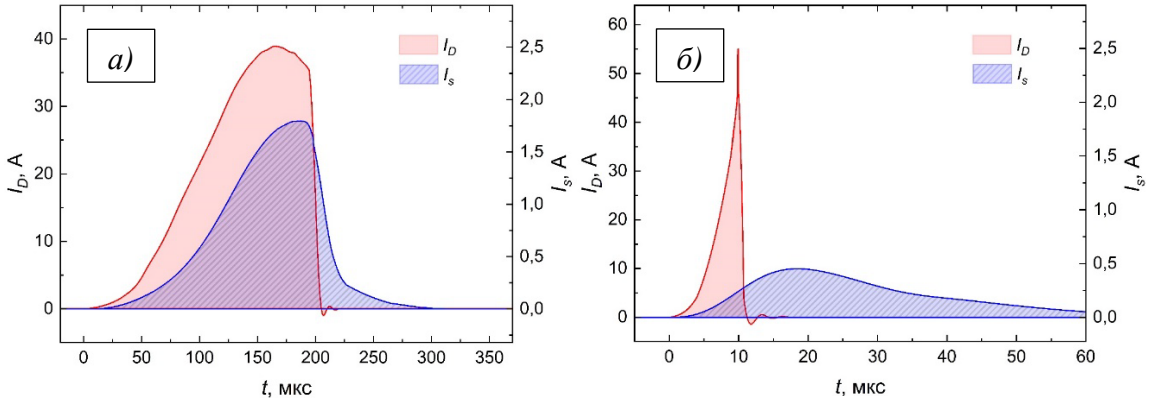


Рисунок 3. Формы сигналов разрядного тока I_D и ионного тока на подложку I_s при различных f: *а* – 500 Гц, *б* – 10 кГц

Значение среднего ионного тока на подложку $I_{s,av.}$ увеличивается с повышением f. Это объясняется тем, что во время сильноточных разрядных импульсов происходит интенсивная ионизация частиц, распыленных с поверхности мишени. При этом часть этих ионов удерживается электромагнитным полем и возвращается к поверхности мишени. После окончания импульса действие электромагнитного поля прекращается и на подложку летят все распыленные ионы, вызывая импульсное увеличение ионного тока. Чем выше частота импульсов тока разряда на мишени, тем выше частота импульсов ионного тока на подложку и тем выше его среднее значение. Тем не менее, этот эффект конкурирует с уменьшением средней скорости роста при более высоких частотах импульсов.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена микроструктура поперечных сечений покрытий. Покрытие Ti-Al-Ta-N, нанесенное при частотах 1 и 0,5 кГц, характеризуется столбчатой микроструктурой (рисунок 4, а, б). В покрытиях, нанесенных при 2, 5 и 10 кГц (рисунок 4, в, г, д), столбчатые зерна отсутствуют и наблюдается плотная однородная микроструктура без видимых дефектов.

Эволюция микроструктуры полученных покрытий обусловила изменение их механических характеристик (рисунок 5). С увеличением f до 5 кГц твердость покрытий возрастает до 35,4 ГПа, а затем снижается. Приведенный модуль Юнга монотонно падает.

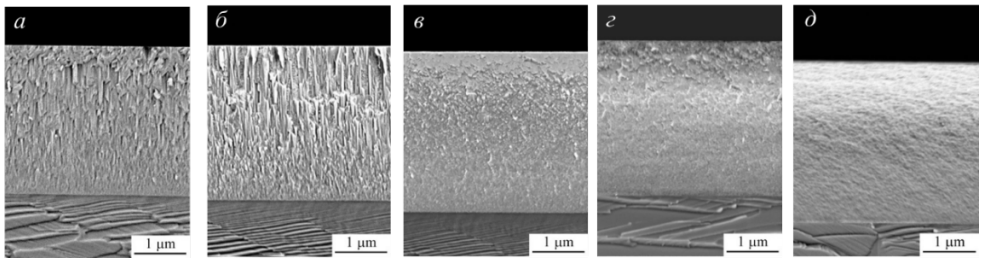


Рисунок 4. СЭМ-изображения поперечных сечений покрытий, полученных при различных *f*: *а* – 500 Гц, *б* – 1 кГц, *в* – 2 кГц, *г* – 5 кГц, *д* – 10 кГц

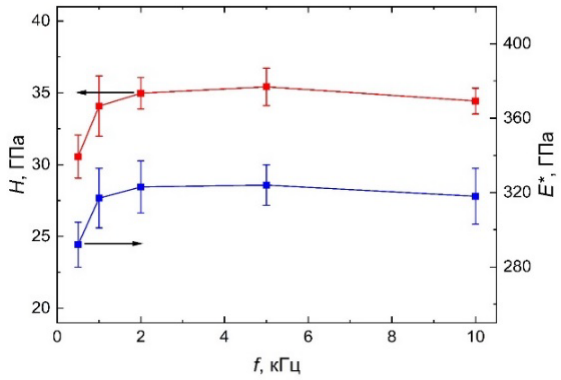


Рисунок 5. Твердость и приведенный модуль Юнга покрытий в зависимости от *f*

В работе исследованы зависимости микроструктуры и механических свойств покрытий на основе системы Ti-Al-Ta-N, полученных методом СИМР, от частоты следования импульсов тока. Установлено, что повышение частоты импульсов при постоянном коэффициенте заполнения обеспечивает более интенсивную ионную бомбардировку растущих покрытий Ti-Al-Ta-N. Показано, что оптимальный выбор частоты импульсов позволяет подавить образование в данных покрытиях столбчатой микроструктуры, тем самым обеспечивая улучшение их механических характеристик.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Hemmati A., Abdoos M., Veldhuis S. C. Developing Ti-Al-Ta-N based coatings: Thermal stability, oxidation resistance, machining performance and adaptive behavior under extreme tribological conditions // Materials Today Communications. – 2022. – T. 31. – C. 103373.
2. 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 // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 382. – P. 125219.
3. Sui X., Li G., Jiang C., Yu H., Wang K., Wang Q. Effect of Ta Content on Microstructure, Hardness and Oxidation Resistance of TiAlTaN Coatings // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – Vol. 58. – P. 152–156.
4. Smidt F.A. Use of Ion Beam Assisted Deposition to Modify the Microstructure and Properties of Thin Films // International Materials Reviews. – 1990. – Vol. 35. – P. 61–128.
5. Petrov I., Barna P.B., Hultman L., Greene J.E. Microstructural evolution during film growth // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2003. – Vol. 21. – P. S117–S128.
6. Anders A. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS) // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – No. 171101. – P. 1–35.

КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН АТМОСФЕРНОЙ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМОЙ

В. Ш. ЗЫОНГ[1], *П. В. КОСМАЧЕВ*[2], *С. В. ПАНИН*[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: duongvansan@tpu.ru

Полимерные композиты, армированные непрерывными углеродными волокнами, нашли широкое применение благодаря их высоким показателям удельной прочности и модуля упругости, а также отличной термической стабильности и устойчивости к химическим воздействиям [1, 2]. Углепластики широко используются в различных высокотехнологичных областях промышленности, таких как ракетно-космическая техника, авиатехника, автомобилестроение, медицинская техника и многих других [3]. Поверхность углеродных волокон, состоящая из графитовых кристаллических структур, обладает низкой адгезией к полимерной матрице из-за своей гладкости и отсутствия полярных групп [4].

Для улучшения взаимодействия углеродных волокон с полимерной матрицей или связующим часто применяются различные методы их поверхностной обработки. Эти методы включают в себя очистку поверхности волокон от загрязнений, удаление слабо связанных углеродных структур, увеличение шероховатости и/или добавление на поверхность химически активных групп. Плазменная обработка является одним из самых высокотехнологичных и экологически безопасных методов модификации поверхности волокон, который активно изучается в последние десятилетия. Процесс заключается во взаимодействии волокон с активной средой ионизированного газа [5-7]. Это приводит к активации поверхности волокон: образуются и закрепляются функциональные полярные группы, а также повышается поверхностная энергия волокон. Одновременно с этим увеличивается шероховатость поверхности, что улучшает механическую составляющую взаимодействия между полимером и волокном. Таким образом, плазменная обработка способствует значительному улучшению адгезионной связи углеродных волокон с полимерной матрицей.

Целью данной работы является установление влияния атмосферной воздушной плазмы на шероховатость поверхности и величину поверхностной энергии углеродных волокон.

В данной работе была использована установка для плазменной обработки при атмосферном давлении, где сжатый воздух служил источником газа. Было исследовано влияние продолжительности и расстояния обработки на шероховатость поверхности углеродных волокон 12К-300-230 (Umatex, Россия). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ KYKY-EM6900, КНР) использовалась для характеризации изменений структуры поверхности УВ при варьировании параметров обработки.

На рисунке 1 представлен пример, демонстрирующий влияние плазменной модификации поверхности волокон при одном из режимов, испытанных в ходе исследования.

Результаты качественно подтверждают, что после плазменной обработки поверхность углеродного волокна претерпела изменения, такие как увеличение шероховатости. Видно, что при длительности обработки t = 90 секунд и расстоянии между плазменным соплом и пучком волокон l = 25 мм поверхность волокон становится заметно шероховатой по сравнению с исходной. Однако для более точной оценки влияния этих изменений на смачиваемость углеродного волокна необходимо провести количественные исследования.

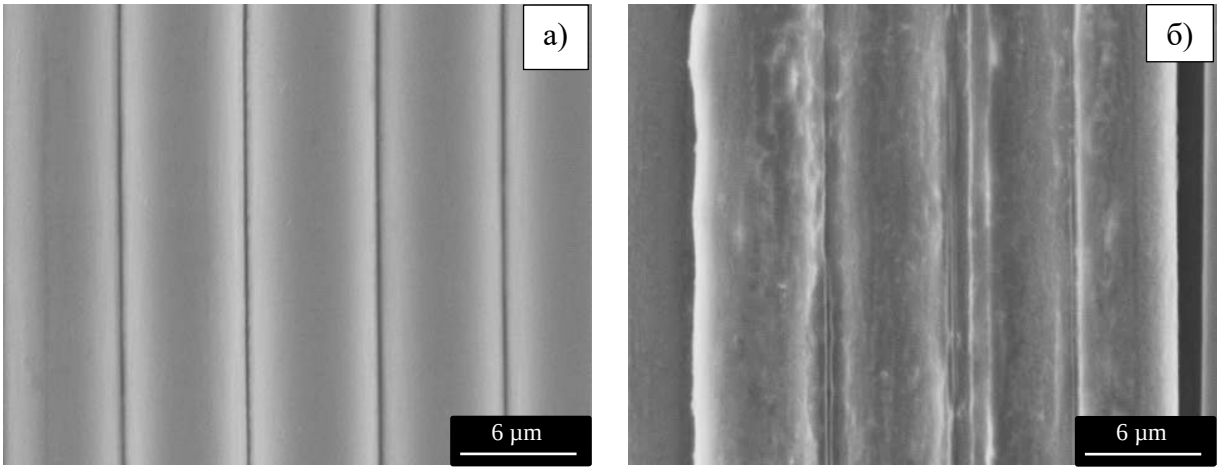


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности углеродных волокон
а) исходное; б) после плазменной обработки

Влияние плазменной обработки на смачиваемость поверхности материалов оценивали количественно путем измерения угла смачивания и последующего расчета свободной поверхностной энергии [8]. Для этих целей использовался метод Оуэнса, Вендатма, Рабеля и Кельбле (метод OBPK), который позволяет определить поверхностную энергию через вычисление угла смачивания жидкостей с известными дисперсионной и полярной составляющими поверхностного натяжения [9].

Измерения угла смачивания проводились с использованием системы для измерения краевого угла LR-SDL-100 (Dongguan Lonroy Equipment Co LTD, КНР) методом лежащей капли. В работе применяли тестовые жидкости с разной полярностью (дистиллированную воду, этиленгликоль и дийодметан). Формирование капель одинакового размера на единичных волокнах на данном оборудовании оказалось сложно-осуществимой задачей, однако, поскольку поверхность углеродных волокон состоит из графитовых кристаллических структур [4], для исследования были использованы плоские пластины графита в качестве модели. Измерения угла смачивания проводились на этих пластинах, обработанных плазмой в тех же режимах, что и углеродные волокна.

На рисунке 2 представлены диаграммы, показывающие зависимость угла смачивания при различных режимах плазменной обработки.

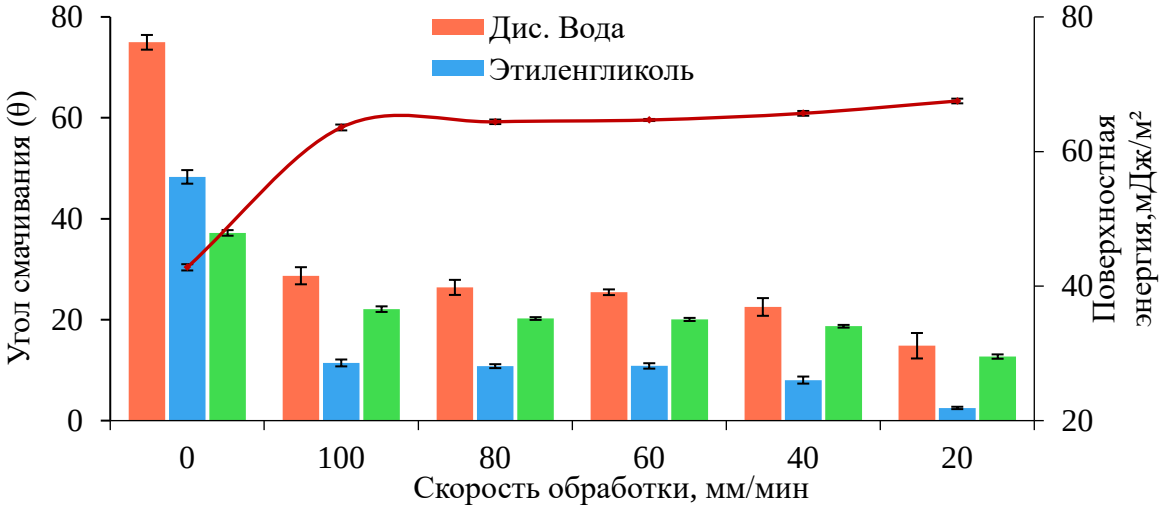


Рисунок 2. Диаграммы зависимости угла смачивания и поверхностной энергии от скорости движения плазмотрона

Было установлено, что обработка плазмой во всех случаях приводила к увеличению смачиваемости углеродного материала. При этом поверхностная энергия увеличивалась с 42,78 мДж/м^2 для необработанного образца до 63,57 мДж/м^2 для образца, обработанного при скорости плазмотрона 100 мм/мин. При этом, если скорость плазменной обработки снижалась ниже 100 мм/мин, существенного изменения поверхностной энергии графитовой пластины не наблюдалось. Ожидается, что это может привести к увеличению смачиваемости УВ полимерным связующим при изготовлении полимерных композиционных материалов.

Таким образом, в ходе проведенных исследований, было определено качественное (изменение шероховатости согласно СЭМ) и количественное (изменение удельной поверхностной энергии по методу ОВРК) влияние обработки углеродных волокон в атмосферной воздушной плазме. Дальнейшие исследования предполагают изготовление образцов полимерных композитов из модифицированных плазмой углеродных волокон и сравнение их механических свойств с аналогичным образцами с исходными волокнами.

Список литературы

1. Xiao, J., Zhang, X., Zhao, Z., [et al.]. Rapid and Continuous Atmospheric Plasma Surface Modification of PAN-Based Carbon Fibers // American Chemical Society (ACS). – 2022. – Vol. 7, №. 13. – P.10963–10969.

2. Kong L. M., Wang X. B., Zheng W. [et al.]. Effects of plasma treatment on properties of carbon fiber and its reinforced resin composites // Materials Research Express. – 2020. – Vol. 7. – №. 6.

3. Zhao L. X., Liu W. Z., Liu P. X. [et al.]. Study on atmospheric air glow discharge plasma generation and surface modification of carbon fiber fabric // Plasma Processes and Polymers. 2020. – Vol. 17, №. 4.

4. Borooj M. B., Shoushtari A. M., Sabet E. N., Haji A. Influence of oxygen plasma treatment parameters on the properties of carbon fiber Journal of Adhesion Science and Technology. – 2016. – Vol. 30. – №. 21. – P. 2372−2382.

5. Kosmachev P. V., Panin S. V., Panov I. L., Bochkareva S. A. Surface Modification of Carbon Fibers by Low-Temperature Plasma with Runaway Electrons for Manufacturing PEEK-Based Laminates // Materials. – 2022. – Vol. 15. – №. 7625.

6. Kosmachev P.V., Panin S.V., Panov I.L., Bochkareva S.A. Structure and Deformation Behavior of Polyphenylene Sulfide-Based Laminates Reinforced with Carbon Fiber Tapes Activated by Cold Atmospheric Plasma // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – №. 121.

7. Sun X., Bao J., Li K. [et al.]. Advance in Using Plasma Technology for Modification or Fabrication of Carbon-Based Materials and Their Applications in Environmental, Material, and Energy Fields // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 31. – №. 7.

8. Gravis D., Moisan S., Poncin-Epaillard F. Surface characterization of plasma-modified carbon fiber: Correlation between surface chemistry and morphology of the single strand // Surfaces and Interfaces. – 2020. – Vol. 21. – P. 100731.

9. Owens D. K., Wendt R. C. Estimation of the surface free energy of polymers // Journal of Applied Polymer Science. – 1969. – Vol. 13. – P. 1741–1747.

ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА ВТ6, ОБРАБОТАННОГО СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Д.Р. ИРГИЗЦЕВ[1], *В.О. СЕМИН*[2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: edh2@tpu.ru

Несмотря на появление новых керамических и полимерных материалов, металлические сплавы по-прежнему остаются перспективными и незаменимыми функциональными компонентами в промышленности. Титановые сплавы, такие как ВТ6, ВТ22 и др., хорошо зарекомендовали себя как надежные конструкционные материалы, структура и свойства которых хорошо известны. Преимуществами данных сплавов в сравнении с аналогами являются их малый коэффициент термического расширения, относительно низкая плотность, высокая коррозионная стойкость. Среди недостатков сплава ВТ6, в частности, отмечают невысокие эксплуатационные (трибологические) и усталостные свойства, которые ограничивают срок службы изделий вследствие высокого коэффициента износа под влиянием механических воздействий и коррозионных сред. Известно, что механические свойства ВТ6 определяются кристаллической (дефектной) структурой и фазовым составом, которые зависят от технологических карт термообработок и качества подготовки поверхности. В настоящее время предложено несколько способов воздействий концентрированными потоками энергий на титановые сплавы, при которых наблюдаются изменения структуры в поверхностных слоях на масштабах микро и нано. Известно [1], что модификация поверхностных слоев металлических сплавов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками (НСЭП) позволяет повысить механические свойства обрабатываемых материалов. Целью работы является определение структурных особенностей быстрозакаленого поверхностного слоя сплава ВТ6, обработанного радиально-сходящимся НСЭП.

Подложками выступали образцы размером 12x10x1.35 мм из промышленного сплава ВТ6 (ПАО «ТД Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Россия), вырезанные вдоль оси прутка. Химический состав сплава, согласно сертификату, составлял Ti–6.36 Al–4.09 V–0.010 Zr–0.016 Si–0.19 Fe–(C, O, N, H) <0.4ост. (вес. %). Подложки механически шлифовали на абразивах SiC разной зернистости (Р240, Р400, Р800, Р1000, Р1500, Р2500) и полировали до зеркального блеска с помощью алмазной суспензии (1 мкм и 0.25 мкм). Обработку радиально-сходящимся НСЭП проводили на установке «МикрЭп» [2] в режиме плавления: плотность энергии E_S = 3.7 Дж/см^2, количество импульсов n = 10, ускоряющее напряжение U≤17 кВ. Структуру образцов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (Jeol, Япония) в режимах светлого, темного полей и дифракции при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги готовили на установке ионного травления EM 09100IS (Jeol, Япония) в геометрии «cross-section». Расшифровку микродифракций проводили с использованием программы, разработанной в среде Mathcad [3].

Расшифровка микро-дифракционных картин методом ПЭМ показала (рисунок 1), что структура сплава ВТ6 до обработки НСЭП является двухфазной и представлена гексагональной α-фазой с небольшим содержанием кубической β-фазы. На светлопольных изображениях (рисунок 1 а, б) исходной структуры обнаруживается кристаллические α-зерна размерами от 0.5 до 2 мкм пластинчато-ламинарной и глобулярной форм. Внутри матричных α-зерен основными типами дефектов кристаллического строения являются единичные дислокации, их скопления и дефекты упаковки (ДУ). Обнаружено, что β-фаза распределена в виде тонких прослоек между зернами α-фазы и характеризуется меньшей дефектностью. Предположительно, данный тип структуры является результатом обратного β→α фазового превращения, инициированного горячей прокаткой и механическими обработками прутка.

Причины формирования неоднородной дефектной структуры внутри зерен α-фазы, вероятно, связаны с термомеханическими обработками и текстурой прутка.

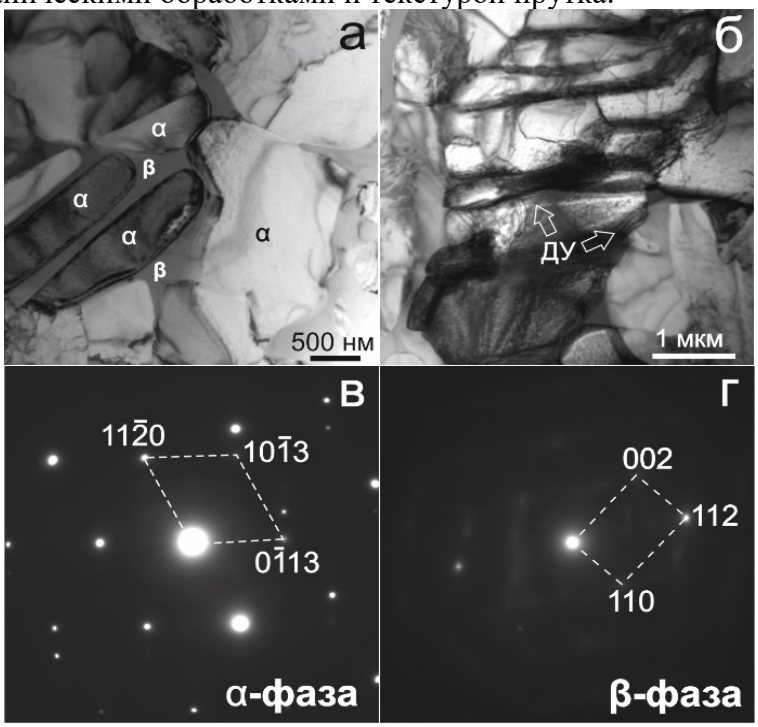


Рисунок 1. Светлопольные изображения (а, б) и микродифракционные картины (в, г) сплава ВТ6 в исходном состоянии

Поверхностный слой образца сплава ВТ6, модифицированного электронно-пучковой обработкой радиально-сходящимся НСЭП, состоит из зоны расплава толщиной ~6 мкм и зоны термического влияния (ЗТВ), простирающейся на глубину до ~15 мкм. Светлопольное ПЭМ изображение структуры зоны расплава приведено на рисунке 2. Образовавшийся из расплава поверхностный слой является однофазным и состоит из единственной фазы на основе гексагонального α'-мартенсита. Мартенситные кристаллы имеют пластинчатую косоугольную форму со множеством вариантов ориентации отдельных пластин. Самоаккомодированная структура α'-мартенсита, обнаруженная в поверхностном перекристаллизованном слое, вероятно, является следствием термических упругих напряжений, индуцированных электронно-пучковой обработкой. На глубине ~6–10 мкм от поверхности облучения в слое, соответствующем ЗТВ, обнаруживаются области с исходной β-фазой, и сохраняется структура зерен α-фазы. Отличие этой структуры, расположенной в ЗТВ, от исходной заключается в том, что в ЗТВ зерна α-фазы характеризуются более высокими плотностями дефектов (в основном, дислокационного типа) и деформационными двойниками.

Методами просвечивающей электронной микроскопии был проведен анализ структуры образцов сплава ВТ6, модифицированного радиально-сходящимся электронным пучком. В исходном состоянии сплав характеризовался двухфазной (α+β) структурой, содержащей преимущественно дефекты дислокационного типа. Установлено, что в результате обработок перекристаллизованый поверхностный слой толщиной ~ 6 мкм содержит единственную фазу на основе α'-мартенсита самоаккомодированной морфологии. В зоне термического влияния матричная α-фаза характеризуется высокой концентрацией дефектов кристаллического строения (двойники, дислокационные сетки и скопления).

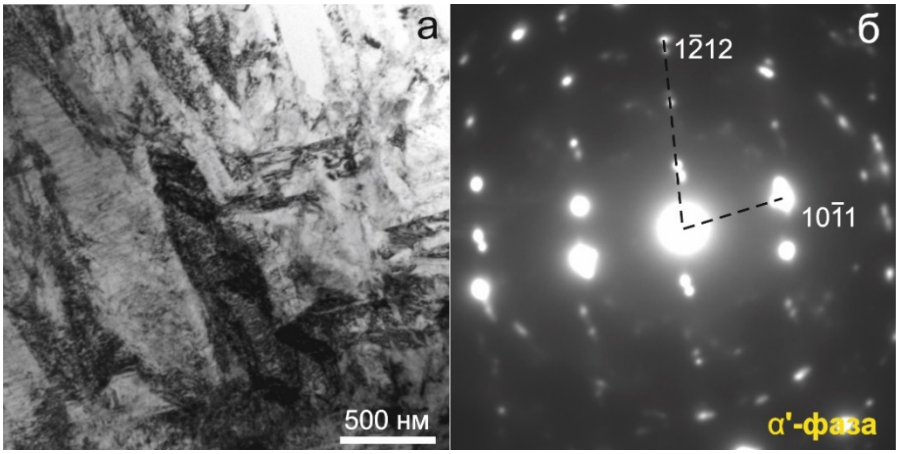


Рисунок 2. Светлопольное изображение (а) и микродифракционная картина (б) от поверхностного слоя (≤ 6 мкм) сплава ВТ6, обработанного радиально-сходящимся НСЭП

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е. Модификация поверхности слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками: монография. – Сиб. отд. РАН. – Новосибирск: СО РАН: Наука, 2019. – 348 с.

2. Кизириди П.П., Озур Г.Е. Источник радиально сходящихся низкоэнергетических сильноточных электронных пучков // Приборы и техника эксперимента. – 2022. – № 6. – С. 61– 67.

3. Нейман А.А., Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Семин В.О. Фазовые и структурные состояния, индуцированные в приповерхностных слоях никелида титана импульсными сильноточными электронно-пучковыми воздействиями // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 103–112.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ АЗОТА

А.Г. КОРЖОВА[1], *О.А. ЛАПУТЬ*[1], *Г.А.ВОРОНОВА*[1,2]
[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: korzhova17@gmail.com

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) используется в сердечно-сосудистой хирургии с начала 1970-х годов. К характеристикам данного материала относятся химическая стойкость, термическая стабильность, гидрофобность, низкие значения поверхностной энергии. На основе политетрафторэтилена вытягиванием исходного материала определенным образом получают так называемый растянутый политетрафторэтилен. Такой материал сохраняет свои исходные свойства и приобретает новые полезные качества (пористость, увеличенную удельную площадь поверхности, газопроницаемость) [1], которые обусловливают широкое применение ПТФЭ в качестве сосудистых протезов, хирургических нитей, имплантируемых мембран и покрытия сосудистых стентов. Физико-механические свойства растянутого политетрафторэтилена (прочность на разрыв, эластичность, жесткость) удовлетворительно соответствуют запросам для использования материала в составе трансплантатов [2].

Биологическая совместимость материалов, из которых изготавливаются сердечно-сосудистые протезы, является важнейшим фактором, обусловливающим их эффективное и долгосрочное функционирование. Большую роль в этом играет эндотелизация поверхности, контактирующей с кровью. Эндотелиальные клетки участвуют в регуляции процессов воспаления, тромбообразования, ангиогенеза и регенерации тканей. К сожалению, равномерная эндотелизация материалов на основе ПТФЭ ограничена из-за гидрофобности материала и отсутствия поверхностных функциональных полярных групп. В связи с этим протезы на основе ПТФЭ подвержены кальцификации и приводят к формированию тромбов, реакциям инородного тела и хроническим воспалениям в месте имплантации, поэтому спустя несколько лет требуют повторной операции с целью замены.

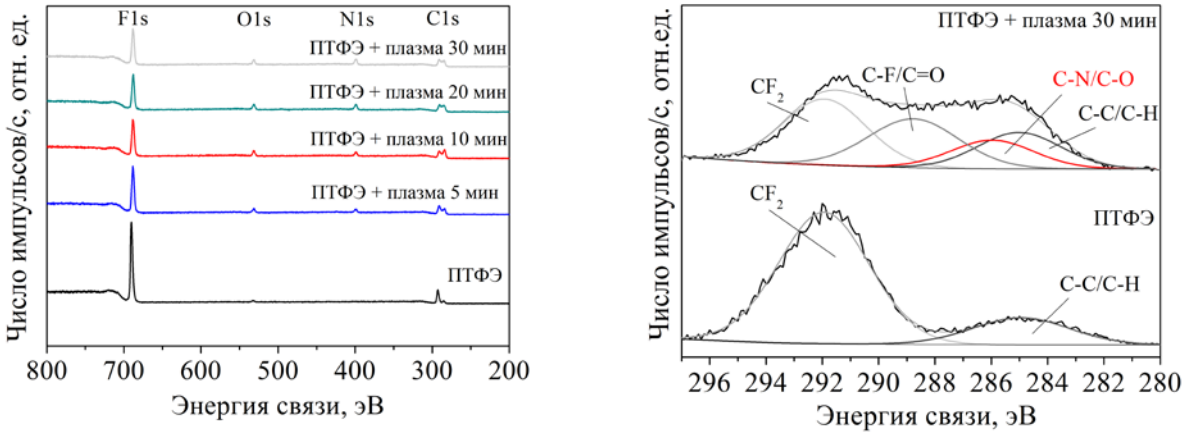
Среди методов изменения поверхностных свойств полимеров широкие перспективы имеют методы плазменного модифицирования. Путем варьирования параметров плазменной обработки, в том числе типа разряда (барьерный, дуговой, тлеющий и др.) и природы плазмообразующего газа (O_2, N_2, H_2, Ar, NH_3 и т. д.) возможна функционализация поверхности полимера посредством образования новых химических групп. Таким образом, изменяется поверхностный заряд материала и его связывающая способность, благодаря чему становится возможным взаимодействие с широким спектром молекул, в том числе биологических. В случае политетрафторэтилена модифицирование плазмой может рассматриваться как достаточный способ функционализации поверхности, однако оно также может являться первым этапом функционализации для дальнейшего присоединения биологически активных молекул и улучшения пролиферации и миграции эндотелиальных клеток.

Целью данной работой является изучение зависимости поверхностных физико-химических свойств политетрафторэтилена от времени воздействия дуговым разрядом азота.

Материалами для исследования выступали образцы, изготовленные из сосудистых протезов марки GORE-TEX (WL Gore & Associates, Inc., США). Образцы, разрезанные на прямоугольные фрагменты, подвергались воздействию низкотемпературной плазмой дугового разряда в потоке азота в течение различного времени: 5, 10, 20 и 30 минут. Обработка плазмой осуществлялась в лаборатории плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия. Элементный состав и химическое окружение атомов поверхности исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе PHIX-tool XPS microprobe (ULVAC-PHI, Inc., Япония). Полученные спектры анализировали с использованием программного обеспечения CasaXPS (Casa Software

Ltd.). Анализ морфологии поверхности образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D (FEI Company, США). Компенсацию заряда с поверхности проводили посредством нанесения золотого покрытия толщиной 2 нм. Смачиваемость поверхности исследовали путем измерения краевого угла смачивания методом лежачей капли с использованием двух жидкостей (вода, глицерин) на установке DSA25 (KRUSS, Германия). Анализ геометрии капли проводили при помощи программного обеспечения ADVANCE (KRUSS, Германия).

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в результате плазменного воздействия значительно изменяется химический состав поверхности политетрафторэтилена. На рисунке 1 представлены фотоэлектронные спектры поверхности ПТФЭ до и после модифицирования. На обзорном спектре необработанного ПТФЭ наблюдаются два пика при 690 эВ и 292,3 эВ. Первый пик соответствует фтору (F1s), тогда как второй относится к углероду (C1s) [3]. После обработки плазмой отмечено появление пиков при 399,0 эВ (соответствует азоту N1s) и 533 эВ (соответствует кислороду O1s).



а) б)

Рисунок 1. Фотоэлектронные спектры поверхности политетрафторэтилена:
а) обзорные спектры; б) спектры высокого разрешения региона C1s

Количество атомов азота, присоединенных на поверхность ПТФЭ, составляет 5,5 ат. % для образца «ПТФЭ + плазма 5 мин.», 6,4 ат. % для образца «ПТФЭ + плазма 10 мин.», 10,0 ат % для образца «ПТФЭ + плазма 20 мин.» и 11,7 ат. % для образца «ПТФЭ + плазма 30 мин.». Деконволюция спектров высокого разрешения продемонстрировала появление углерода в новом химическом окружении на поверхности образцов, подвергнутых обработке. Так, после 30 минут плазменного воздействия, на поверхности обнаружен углерод с химическими окружениями C-N и C-O (максимум пика 286,0 эВ), а также углерод с окружениями C-F и C=O (максимум пика 288,8 эВ). Таким образом, можно предположить формирование на поверхности азот- и кислородсодержащих функциональных групп (аминогрупп и гидроксильных групп).

Под воздействием плазмы на поверхности образцов политетрафторэтилена происходят также структурные изменения. В исходном состоянии расширенный ПТФЭ представляет собой волокнистый материал, при этом волокна ориентированы приблизительно в одном направлении (рисунок 2, а). После модифицирования на поверхности наблюдается появление дефектов в виде разрывов волокон и разупорядочении структуры волокон. При этом наблюдается увеличение количества дефектов по мере увеличения длительности плазменного воздействия (рисунок 2, б-д).

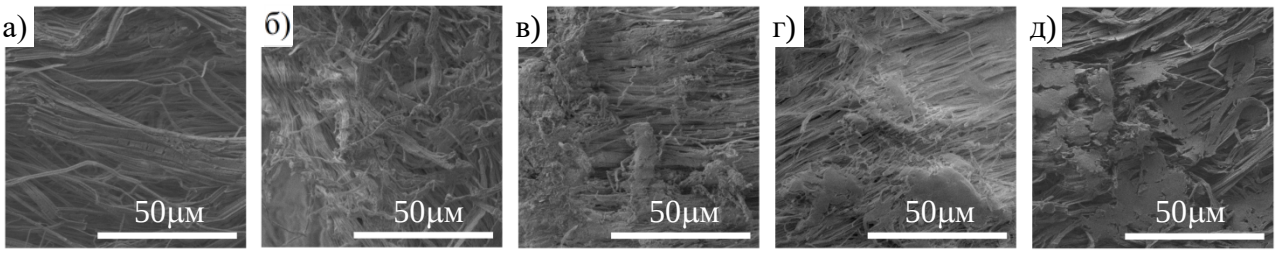


Рисунок 2. Фотографии поверхности политетрафторэтилена:
а) без обработки; обработка плазмой б) 5 минут; в) 10 минут; г) 20 минут; д) 30 минут

Изменение химического состава и структурно-морфологического состояния поверхности оказывает влияние на взаимодействие материала с жидкостями. Так, в серии экспериментов по исследованию смачиваемости материалов, было продемонстрировано снижение степени гидрофобности поверхности. На рисунке 3 представлены значения краевого угла смачивания водой и глицерином политетрафторэтилена до и после модифицирования. Отмечается падение значения краевого угла смачивания со 120° до 98°. Приобретение поверхностью ПТФЭ более гидрофильных свойств объясняется формированием полярных функциональных групп, предположительно аминогрупп и гидроксильных групп.

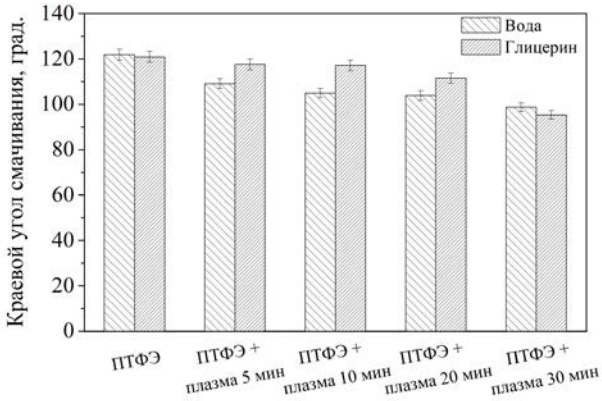


Рисунок 3. Краевые углы смачивания поверхности до и после воздействия плазмой

Таким образом, в рамках исследования были получены модифицированные материалы на основе политетрафторэтилена медицинского назначения. Разработанные материалы содержат на поверхности азот- и кислородсодержащие полярные группы и обладают улучшенной смачиваемостью водными средами. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших исследований по присоединению на поверхность ПТФЭ биологически активных молекул с целью повышения эндотелизации материала и продления его срока службы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSWM-2020-0037).

Список литературы

1. Ebnesajjad S. Expanded PTFE applications handbook: technology, manufacturing and applications. – William Andrew, 2016.

2. Новикова С.П. и др. Анализ физико-механических и структурных характеристик протезов кровеносных сосудов // Грудная и сердечно-сосудистая хирургия. – 2012. – №. 4. – С. 27-33.

3. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers // Biomaterials. – 1992. – V.15. – 306 p.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С КРЕМНИЕМ И КИСЛОРОДОМ, ЛЕГИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОМ

А.С. ГРЕНАДЁРОВ[1], *Н.Е. МАДЖАРА*[1,2], *А.А. СОЛОВЬЕВ*[1], *К.В. ОСКОМОВ*[1]
[1] Институт сильноточной электроники СО РАН
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: n.e.madzhara@gmail.com

Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) сочетают в себе высокую твердость, низкий коэффициент трения и низкую скорость износа [1]. Однако, главным недостатком DLC покрытий являются высокие внутренние напряжения и низкая термическая стабильность, что ограничивает область их применения.

Углеродные матрицы идеальны для внедрения в них различных элементов без нарушения аморфной структуры. Выбор легирующей добавки зависит от конкретной прикладной задачи, обеспечивающей необходимые свойства. Добавление SiO_x фазы помогает уменьшить величину внутренних напряжений, повысить термическую стабильность, адгезионную прочность и биосовместимость [2]. В свою очередь, добавление карбидообразующих металлов в низкой концентрации, таких как хром (Cr) и титан (Ti), повышает трибологические механические и антикоррозионные свойства [3].

Целью данной работы является установление зависимости влияния концентрации легирующего элемента титана или хрома на структуру, механические, трибологические, антикоррозионные и адгезионные свойства полученных a-C:H:SiO_x покрытий.

Вольфрамокобальтовый сплав ВК-8 использовался в качестве подложек, размер которых составлял 10×10×3 мм. Поверхность подложек полировалась с использованием алмазных суспензий до достижения шероховатости R_a = 0,08 мкм. После этого образцы промывались в ультразвуковой ванне в течение 10 минут в изопропиловом спирте, а затем в ацетоне.

Для синтезирования кремний-углеродных покрытий использовался жидкий прекурсор – полифенилметилсилоксан, подаваемый к разогретому керамическому пористому наконечнику. Нить накала (W) выполняет функцию нагрева наконечника и эмиссии электронов. Для лучшей диссоциации паров прекурсора использовался внешний высокочастотный индуктор.

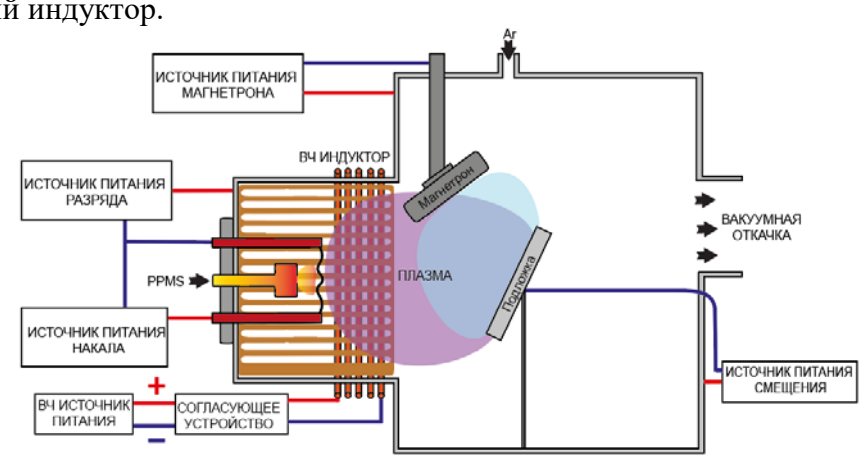


Рисунок 1. Экспериментальная вакуумная установка для осаждения a-C:H:SiOx покрытий, легированных титаном или хромом

Легирование a-C:H:SiO_x покрытий Ti или Cr осуществлялось с помощью магнетронной распылительной системой с круглой мишенью в режиме HiPIMS. Для обеспечения различной концентрации Ti и Cr варьировалась мощность магнетрона. На рисунке 2 представлены результаты энергодисперсионного анализа полученных углеводородных покрытий, легированных Ti (а) и Cr (б) в зависимости от мощности магнетрона. Увеличение мощности Ti-магнетрона приводит к изменению содержания титана в покрытии вплоть до 27,1 ат.%.

Увеличение мощности Cr-магнетрона до 200 Вт обеспечивает повышение содержания хрома в покрытиях вплоть до 32 ат.%.

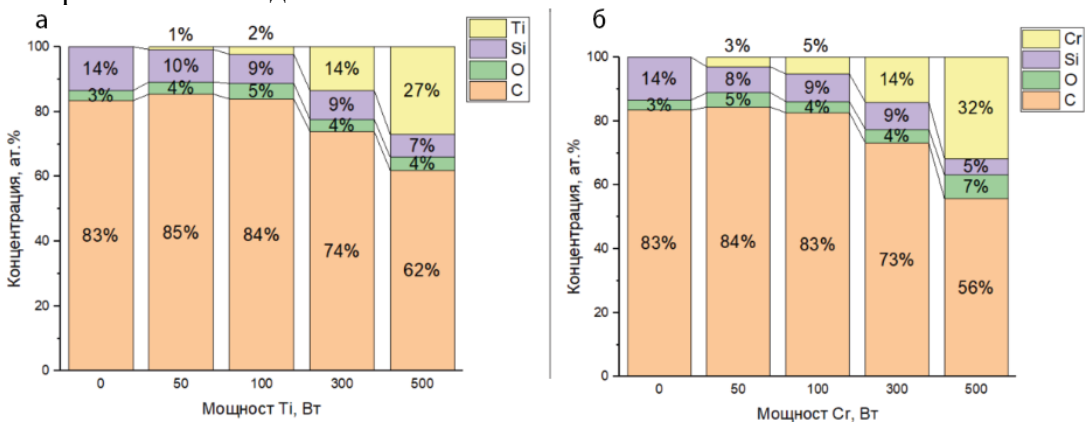


Рисунок 2. Результаты элементного анализа a-C:H:SiO_x покрытий легированных Ti (а) и Cr (б)

Исследование морфологии поверхности и поперечное сечение образцов было исследовано сканирующим электронным микроскопом Quanta 200 3D. Согласно снимкам, толщина покрытий составила от 0,8 до 1,2 мкм, а скорость роста – от 7 до 9,5 нм/мин.

По результатам наноиндентирования было определено, что при относительно небольшом содержании титана (0,8 ат.%) наблюдается прирост твердости на 11,5 % (с 16,65 до 18,57 ГПа), индекса пластичности H/E на 3,4 % (с 0,089 до 0,092) и сопротивления пластической деформации H^3/E^2 на 21,2 % (с 131,3 до 159,1), по сравнению с нелегированным образцом. Дальнейшее увеличение концентрации титана в покрытии вплоть до 27 ат. % способствует снижению твердости (12,92 ГПа), индекса пластичности (0,066) и сопротивления пластической деформации (56,2 МПа).

В свою очередь для покрытий легированных Cr при концентрации около 3 ат. % наблюдается увеличение твердости на 6,9 % (с 16,65 до 17,8 ГПа), индекса пластичности на 4,5 % (с 0,088 до 0,092) и сопротивления пластической деформации на 14 % (с 131,3 до 149,7 МПа). Последующее повышение концентрации хрома вплоть до 31,8 ат.% способствует снижению индекса пластичности (0,064) и сопротивления пластической деформации (67,6 МПа).

Покрытие без Ti обладает относительно низким коэффициентом трения и скоростью износа. Небольшое добавление Ti в структуру покрытия сохраняет низкий коэффициент трения на уровне 0,054, а скорость износа снижается до $3{,}0\cdot10^{-7}$ $мм^3\cdot Н^{-1}\cdot м^{-1}$. Дальнейшее повышение концентрации титана до 27,1 ат. % приводит к повышению коэффициента трения до 0,19 и скорости износа $2{,}2\cdot10^{-6}$ $мм^3\cdot Н^{-1}\cdot м^{-1}$.

При небольших концентрациях хрома 3,0 и 5,3 ат. % наблюдаются низкие (0,038 и 0,055) значения коэффициента трения. Эти же образцы характеризуются низкой скоростью износа $9{,}50\cdot10^{-8}$ и $1{,}14\cdot10^{-7}$ $мм^3\cdot Н^{-1}\cdot м^{-1}$ соответственно, что в 10,3 и 8,6 раз меньше по сравнению с образцом без добавления хрома. Увеличение концентрации хрома до 31,8 ат. % приводит к повышению коэффициента трения до 0,217 и скорости износа до $1{,}66\cdot10^{-6}$ $мм^3\cdot Н^{-1}\cdot м^{-1}$.

На рисунке 3 представлены поляризационные кривые. Высокие значения поляризационного сопротивления, а также низкая плотность тока коррозии свидетельствуют о хороших коррозионностойких свойствах материала. Образцы ВК-8 имею поляризационное сопротивление (R_p) $1{,}84\cdot10^4$ $Ом\cdot см^2$, плотность тока коррозии ($j_{кор}$) $1{,}31\cdot10^{-6}$ $А/см^2$ и скорость коррозии (CR) $8{,}57\cdot10^{-3}$ мм/год. Наилучшие антикоррозионные свойства наблюдаются при концентрациях хрома 3,0 ат. %, R_p = $2{,}17\cdot10^5$ $Ом\cdot см^2$, $j_{кор}$ = $1{,}31\cdot10^{-6}$ $А/см^2$, CR = $8{,}04\cdot10^{4}$ мм/год. Стоит отметить, что все конфигурации покрытий показали значительное улучшение антикоррозионных свойств в сравнении с сплавом ВК-8 без покрытия.

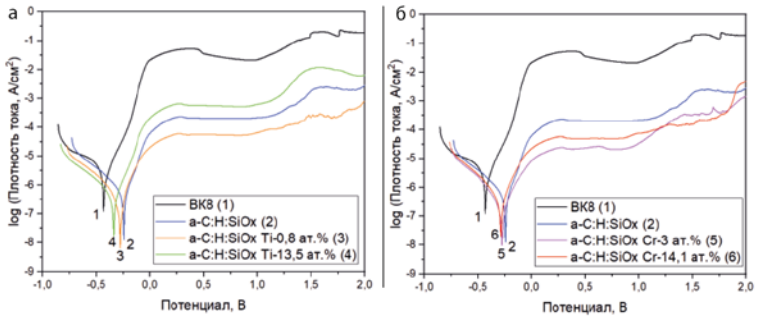


Рисунок 3. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов ВК-8 с покрытием a-C:H:SiOx легированных Ti (а) и Cr (б)

Снимки морфологии поверхности представлены на рисунке 4. На образце ВК-8 без покрытия наблюдается объемная подповерхностная коррозия, ведущая к расслоению металла. Для образцов с нанесенным покрытием заметны редкие следы питтинговой коррозии, наименьшее количество очагов коррозии обнаружено в покрытиях с содержанием Cr 3 ат.%.

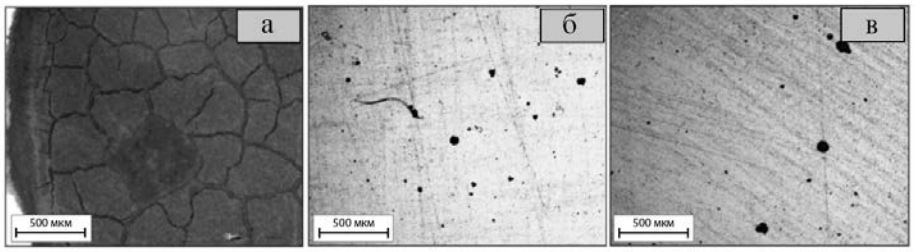


Рисунок 4. Морфология поверхности после проведения коррозионных испытаний для ВК-8 (а) и образцов с оптимальной концентрацией легирующей добавки Ti 0,8 ат.% (б) и Cr 3 ат.% (в)

Исходя из результатов исследования видно, что добавление Ti или Cr в небольших концентрациях в матрицу a-C:H:SiO_x покрытий способствует улучшению их механических и трибологических свойств. Это объясняется упрочнением покрытий за счет изменения междуатомных связей вследствие внедрения атомов легирующего элемента в углеродную матрицу. Увеличение концентрации титана или хрома выше оптимального значения ухудшает механические свойства, а также приводит к повышению скорости износа и коэффициента трения. Данную тенденцию можно объяснить образованием нанокристаллитов, увеличением их количества и размеров при повышении содержания Ti или Cr, что может разрушать трехмерную структуру углеродной матрицы и усиливать абразивный механизм износа, ухудшая трибологические характеристики.

Финансовое обеспечение осуществлено в рамках государственного задания между Министерством науки и высшего образования РФ и Институтом сильноточной электроники СО РАН № FWRM-2021-0006.

Список литературы

1. Zavaleyev V., Walkowicz J., Kuznetsova T., Zubar T. / The dependence of the structure and mechanical properties of thin ta-C coatings using electromagnetic venetian blind plasma filter on their thickness // Thin Solid Films. – 2017. – V. 638. – P. 153–158.

2. Batory D., Jedrzejczak A., Kaczorowski W., Kolodziejczyk L., Burnat B. / The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of a-C:H:SiOx coatings // Diamond and Related Materials. – 2015. – V. 67. – P. 1–7.

3. Hongshuai Cao, Xue Ye, Hao Li, Fugang Qi, Qing Wang, Xiaoping Ouyang, Nie Zhao, Bin Liao / Microstructure, mechanical and tribological properties of multilayer Ti-DLC thick films on Al alloys by filtered cathodic vacuum arc technology // Materials & Design. – 2021. – V. 198.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГОРЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ТЕРМИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ Al/CuO

А.И. НОВОСЕЛЬЦЕВ[1], *Е.А. ЛЕБЕДЕВ*[1], Р.М. РЯЗАНОВ[2], А.В. СЫСА[2]
[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
[2]Научно-производственный комплекс «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»,
E-mail: aleks.novoselcev1999@gmail.com

Традиционные методы синтеза наночастиц, такие как резистивное испарение, лазерная абляция или гидротермальный синтез, не позволяют получить массив наночастиц с длительным сроком эксплуатации [1–3]. Это связано с тем, что массивы наночастицы полученные данными методами, обладают высокой химической активностью, что приводит к их быстрому окислению в воздушной среде [2]. Частично решить данную проблему позволяют, либо быстрый термический отжиг, для удаления примесей с поверхности подложки, либо хранение подложек с массивами наночастиц в контейнерах с инертной атмосферой. Однако применение этих решений сильно затрудняет их эксплуатацию в промышленной сфере [3]. Обойти данные ограничения в методах, где применяются массивы наночастиц, можно при помощи самоформирования наночастиц во время горения многослойных термитных структур.

Многослойная термитная структура представляет из себя тонкую пленку толщиной от сотен нанометров до нескольких десятков микрометров. В такой пленке последовательно чередуются слой металла и оксида металла, которые называют системой, а общую толщину слоя металла и оксида металла называют бислоем. В случае применения многослойных термитных структур в качестве инструмента для самоформирования наночастиц, наночастицы будут формироваться непосредственно перед использованием в результате протекания СВС, что позволит избежать их окисления и необходимости хранения в инертной атмосфере. А высокая температура протекания реакции СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) позволит удалить все загрязнения с поверхности многослойной термитной структуры, накопившиеся в результате её длительного хранения.

В качестве исследуемой многослойной термитной структуры была выбрана система Al/CuO. В данной системе продуктами термитной реакции являются Al2O3 и Cu, причем последняя находится в расплавленном состоянии и может при определенных условиях превратиться в наночастицу. Многослойные термитные структуры формировались на подложках из ситалла. Для формирования многослойной термитной структуры применялась установка магнетронного распыления УВН-71, для контроля геометрических параметров наночастиц применялся РЭМ Jeol JSM-6010 Plus/LA, а для инициации реакции СВС применялся пьезоэлектрический элемент. В качестве варьируемых параметров многослойной термитной структуры были выбраны её общая толщина и количество бислоев: 2 мкм, 3 мкм, 3,9 мкм и 20 бислоев, 30 бислоев и 39 бислоев соответственно. Целью работы было формирование массива наночастиц меди на поверхности подложки в результате горения многослойной термитной структуры.

Для исследования особенностей режимов горения применялась высокоскоростная видеосъемка со скоростью съемки 15000 кадров в секунду. На рисунке 1 представлены раскадровки процесса горения пленок с разным количеством бислоев. На кадрах видно, что фронт горения распространяется во все стороны с одинаковой скоростью. Горения всех образцов сопровождалось выделением газа, но как видно на кадрах наибольшим газовыделением обладал образец с количеством бислоев 39 штук. После изучения особенностей режимов горения многослойных термитных структур, было произведено исследование поверхности подложек при помощи РЭМ.

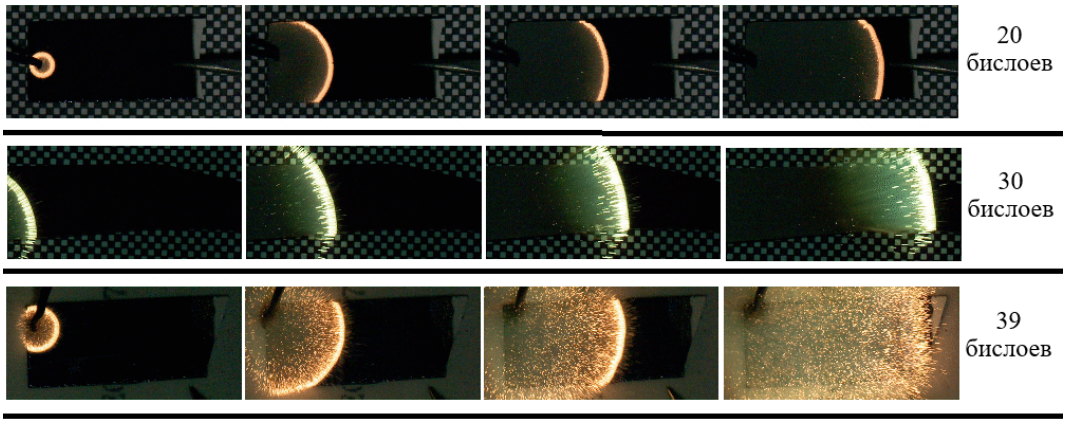


Рисунок 1. Раскадровка процессов горения образцов Al/CuO

Результаты исследования представлены на рисунке 2. На снимках РЭМ видно, что наибольшее количество наночастиц самосформировалось во время горения образцов с количеством бислоев 20 и 30 штук. Наименьшее количество наночастиц меди самосформировалось в результате горения образцов с количеством бислоев 39 штук.

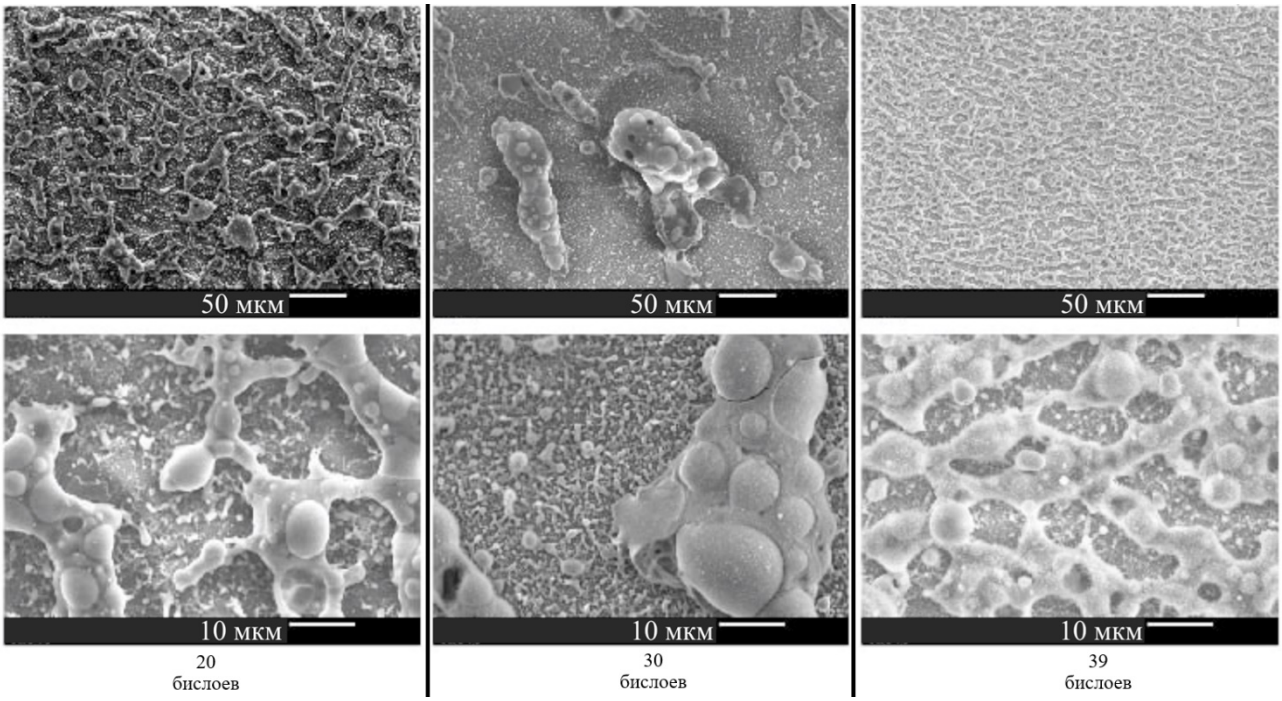


Рисунок 2. РЭМ изображения самосформированных наночастиц меди после горения многослойных структур на основе Al/CuO

Адиабатическая температура реакции системы Al/CuO составляет - 2843 К, что превышает температуру испарения компонентов многослойной термитной структуры и продуктов её горения, кроме Al_2O_3, температура испарения которого составляет 3250 К. Однако также стоит учесть и то, что некоторое количество тепла отводится от фронта горения и рассеивается подложкой. В результате температура фронта реакции может быть существенно ниже адиабатического значения. По мере уменьшения толщины многослойной термитной структуры будет снижаться и температура фронта реакции, в связи с этим можно условно выделить три режима горения: 1) когда температура протекания СВС реакции ниже температуры плавления большинства компонентов пленки, в результате этого на поверхности подложки образуется покрытие из смеси продуктов горения многослойной термитной структуры, а газовыделение минимально; 2) когда температура протекания СВС реакции выше

температуры плавления большинства компонентов пленки и продуктов ее горения, но ниже температуры их испарения, в этом случае, на поверхности могут образовываться капли из продуктов горения многослойной термитной структуры, из которых и могут образовываться наночастицы металла; 3) когда температура реакции СВС выше температуры испарения компонентов и продуктов горения многослойной термитной структуры, в этом случае большая часть компонентов испарится в виде газовой смеси с поверхности подложки.

Схематичное изображение возможных режимов горения представлено на рисунке 3.

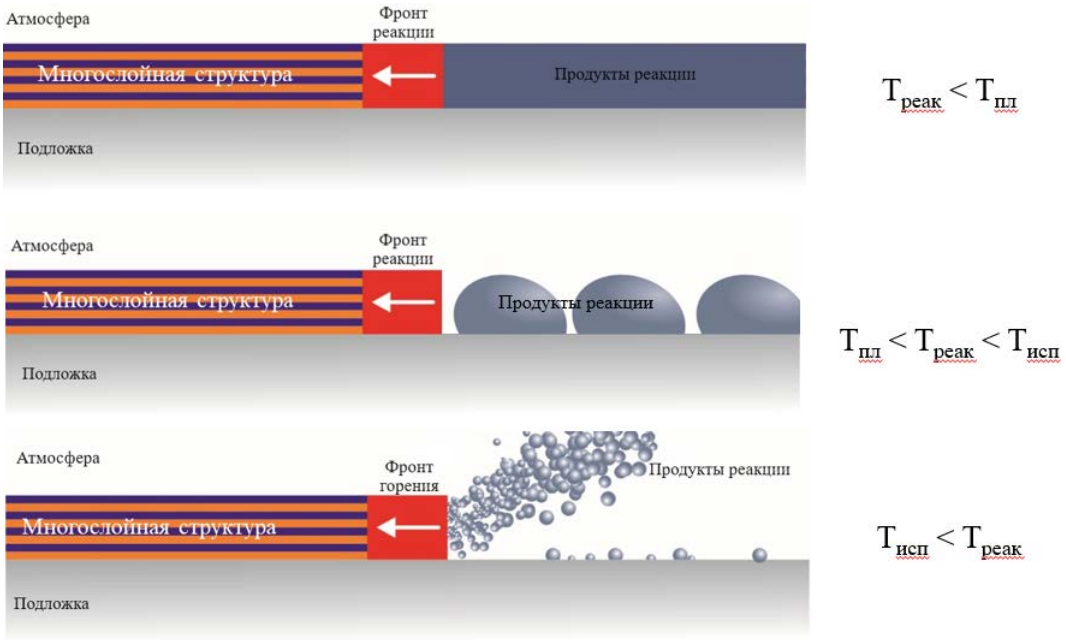


Рисунок 3. Разновидности продуктов реакции при различных условиях её протекания

В результате работы были изучены особенности самоформирования наночастиц меди во время горения многослойных термитных структур на основе Al/CuO. Были определены три основных режима горения многослойных термитных структур, которые зависят от общей толщины, а также продукты реакции, которые формируются на поверхности подложки в результате их горения. Было определено, что для самоформирования наночастиц на поверхности металлов оптимальным режимом горения является режим, в котором $T_{реак}$ больше Тпл, но меньше Тисп.

Исследования проводились в научно-исследовательской лаборатории «Фотонная сенсорика и плазмонные материалы» в Национальном исследовательском университете «МИЭТ» в рамках государственного задания FSMR-2024-0012

Список литературы

1. Zhang J., et al. Colloidal Metal Nanoparticles Prepared by Laser Ablation and their Applications // ChemPhysChem. – 2017. – Vol. 18. – № 9. – P. 986–1006.

2. Adams D. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review / D. Adams // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 576. – P. 98–128.

3. Kim J. Campbell, Imaging of transient structures using nanosecond in situ TEM / J. Kim, T. LaGrange, B. Reed, M. Taheri, M. Armstrong, W. King, N. Browning // Science. – 2008. – Vol. 321.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «ОКСИДНОЕ ПОКРЫТИЕ / (ВТ6) ПОДЛОЖКА», СФОРМИРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Н.А. ПРОКОПЕНКО[1], *Ю.Ф. ИВАНОВ*[1], *М.С.ПЕТЮКЕВИЧ*[2], *Е.А. ПЕТРИКОВА*[1], *О.С. ТОЛКАЧЕВ*[2]
[1] Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: nick08_phantom@mail.ru

На сегодняшний день требованиям, которые современная медицина предъявляет к имплантационным материалам, более всего соответствуют нержавеющая аустенитная сталь, титан и некоторые титановые сплавы [1]. Основными достоинствами этих материалов являются их высокая коррозионная стойкость и хорошая биосовместимость, слабая токсичность, низкие коэффициенты термического линейного расширения и теплопроводности, немагнитность, небольшой удельный вес. Титан и его традиционные сплавы являются идеальными биомедицинскими материалами с хорошими механическими свойствами, биосовместимостью и коррозионной стойкостью. Эти материалы в основном используются в ортопедии и зубных имплантатах, таких как пластины, стенты, протезы тазобедренного и коленного суставов, корни зубов и т. д.

Чистый (технически чистый) титан имеет некоторые ограничения, такие как низкая сопротивляемость высоким усталостным нагрузкам и плохая износостойкость [2]. Для повышения механических и трибологических характеристик титана в Уфимском университете науки и технологий (УУНиТ) и Институте физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН разработана технология получения заготовок титана в ультрамелкозернистом (наноструктурном) состоянии, позволяющая существенно повысить механические, трибологические и усталостные характеристики материала [3, 4]. Данный метод, как и многие ему подобные, основанные на термомеханическом воздействии на материал, является ресурсозатратным, что существенно сдерживает его внедрение в реальный сектор экономики.

Во всех случаях, когда прочность технического титана недостаточна, применяют титановые сплавы. В ряде работ, однако, высказываются опасения по поводу применения титановых сплавов для изготовления имплантатов вследствие существования вероятности выхода легирующих элементов на поверхность имплантата, что может привести к интоксикации окружающих тканей [5-8]. Так, в состав сплавов ВТ-6 и ВТ-16 входят алюминий, ванадий и молибден, которые сами по себе являются токсичными и при попадании в живые ткани могут привести к нежелательным процессам в организме [8]. Решить данную проблему можно за счет нанесения биоинертных высокоадгезионных покрытий на титановые сплавы, из которых изготовлен имплантат, что может снизить риск возникновения токсических явлений и аллергических реакций вследствие присутствия в исходном материале легирующих добавок. Использование вакуумно-дугового с плазменным ассистированием метода нанесения покрытий на поверхность различных материалов и изделий удовлетворяет этим и другим современным требованиям, предъявляемым к имплантатам, а именно к повышению их механической прочности и сопротивляемости высоким усталостным нагрузкам.

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры и свойств системы «пленка/(ВТ6) подложка», вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

В качестве материала подложки использовали образцы титанового сплава марки ВТ6 (до 0,1Si-до 0,6Fe-до 0,1C-(3,5-5,3)V-до 0,05 N-(5,3-6,8)Al-до 0,3Zr, остальное Ti, вес.%) [9]. Образцы имели форму пластинок с размерами 15x15x10 мм. Эксперименты по нанесению оксидных покрытий (оксиды титана и оксиды циркония) проводили на ионно-плазменной установке «КВИНТА», разработанной в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН [10]. Часть пленок оксидов была сформирована на образцах сплава марки ВК8.

Исследование структуры и элементного состава образцов осуществляли методами сканирующей (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM 2100F, JEOL) электронной микроскопии. Фольги (объекты исследования методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии) изготавливали ионным утонением (установка Ion Slicer EM-091001S, утонение осуществляется ионами аргона) пластинок, вырезанных из массивных образцов на установке Isomet Low Speed Saw перпендикулярно поверхности модифицирования, что позволяло проследить изменение структуры, элементного и фазового состава материала по мере удаления от поверхности образца (поверхности формирования пленки). Исследование фазового состава и структурных параметров системы «пленка/подложка» проводили на дифрактометре XRD-6000 на CuKα-излучении. Использовали базу данных PDF 4+, а также программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Трибологические испытания (определяли параметр износа и коэффициент трения) образцов осуществляли на трибометре TRIBOtechnic (условие сухого трения при комнатной температуре, контртело – шарик ШХ15 диаметром 6 мм, диаметр трека 2 мм, скорость вращения образца 2,5 см/с, нагрузка на индентор 4 Н, количество оборотов 8000). Измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,3 Н.

Характерное изображение структуры пленки, полученное методами сканирующей электронной микроскопии, представлено на рисунке 1. На поверхности покрытия наблюдается капельная фракция. Средние размеры капель пленки оксида титана 12 мкм; пленки оксида циркония – 15 мкм. Однако, количество капель на единице площади поверхности пленки выше для пленки оксида титана, по сравнению с пленкой оксида циркония. Установлено, что количество капель на единице площади поверхности пленки и их размеры являются регулируемой величиной и зависят от тока плазмогенератора с накаленным катодом (ПИНК).

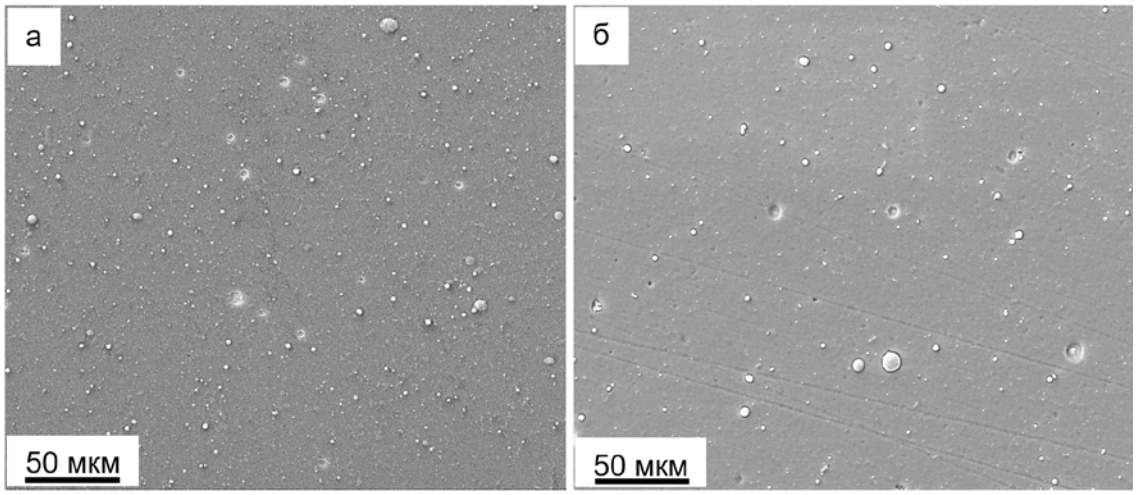


Рисунок 1. Фотографии поверхности образца, полученные методами сканирующей электронной микроскопии: а) пленка оксида титана; б) пленка оксида циркония

Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что основными химическими элементами сформированных пленок являются кислород и титан (рисунок 2, а), либо кислород и цирконий (рисунок 2, б). Микрокапли, присутствующие на пленке, имеют практически такой же элементный состав, что и пленка.

Результаты рентгеноструктурного анализа пленок свидетельствуют о том, что полученные пленки являются однофазными материалами и содержат диоксид титана либо диоксид циркония.

Таким образом, продемонстрирована возможность формирования на поверхности титанового сплава марки ВТ6 вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом пленок оксидов титана и оксидов циркония толщиной до 5 мкм. Показано, что процесс

осаждения пленки сопровождается формированием капельной фракции. Размеры капель и их относительное содержание на поверхности пленки являются регулируемой величиной, зависящей как от элементного состава пленки, так и от режимов ее осаждения.

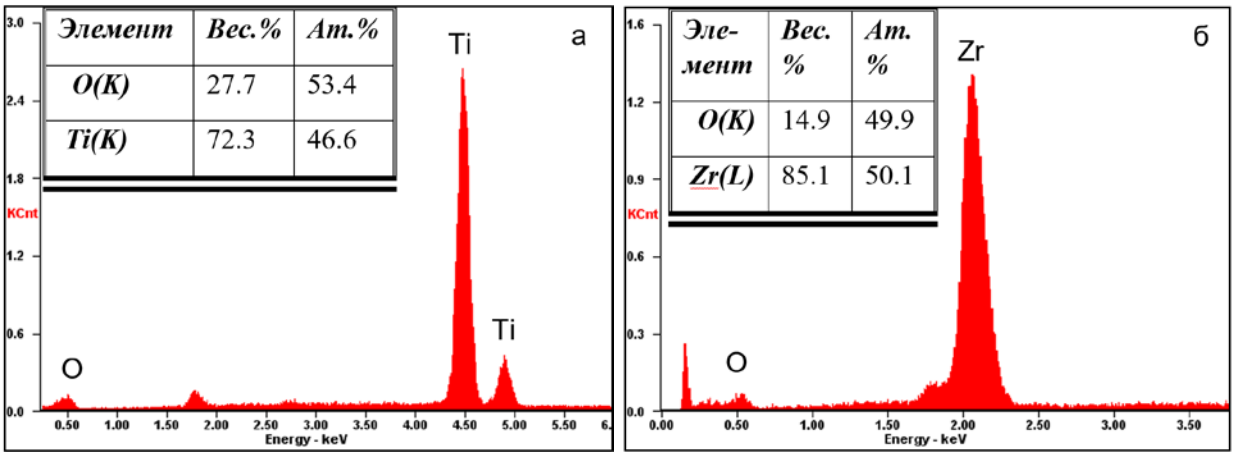


Рисунок 2. Энергетические спектры, полученные при микрорентгеноспектральном анализе (в таблицах приведен элементный состав пленок): а) пленка оксида титана; б) пленка оксида циркония

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-69-00074).

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

Список литературы

1. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. ГОСТ ISO 10993-18-2011. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 19 с.

2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.

3. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией – Москва: Логос, 2000. – 272 с.

4. Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю., Калашников М.П., Шаркеев Ю.П. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана // Материаловедение. - 2010. – № 5. – С. 48–54.

5. Eisenbarth E., Velten D., Schenk-Meuser K. et al. Interactions between Cells and Titanium Surfaces // Biomolecular Engineering. – 2002. – V. 19. – P. 243–49.

6. Kim D.J., Lee M.H., Lee D.Y., Han J.S. Mechanical Properties, Phase Stability, and Bio-compatibility of (Y, Nb)-TZP/Al(2)O(3) Composit Abutments for Dental Implant // Journal of Biomedical Materials Research. – 2000. – V. 53. P. 438–443.

7. Ratner B.D. New Ideas in Biomaterials Science – A Path to Engineered Biomaterials // Journal of Biomedical Materials Research. – 1993. – V. 27. – P. 837–850.

8. Velten D., Biehl V., Aubertin F.et al. Preparation of TiO(2) Layers on Cp-Ti and Ti6Al4V by Thermal and Anodic Oxidation and by Sol-gel Coating Techniques and Their Characterization // Journal of Biomedical Materials Research. – 2002. – V. 59. – P. 18–28.

9. Титан и сплавы титановые деформируемые. ГОСТ 19807-91.

10. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 312 с.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СТУПЕНЧАТО ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

М.Е. РЫГИНА[1], Ю.Ф. ИВАНОВ[1], А.Н. ПРУДНИКОВ[2]. М.С.ПЕТЮКЕВИЧ[3], Е.А. ПЕТРИКОВА[1], П.В. МОСКВИН[1], М.С. ВОРОБЬЕВ[1], О.С. ТОЛКАЧЕВ[3]

[1] Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

[2] Сибирский государственный индустриальный университет

[3] Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: L-7755me@mail.ru

Современное машиностроение требует новых материалов, отличающихся длительным жизненным циклом, хорошей ремонтопригодностью и низкой стоимостью. Алюминиевые сплавы, такие как алькусины, силумины, авиаль и другие за счет комбинации кремния, марганца и меди позволяют упрочнить, увеличить коррозионную стойкость, пластичность алюминия [1].

Силумины – литейный сплав алюминия с кремнием, который отличается высокой коррозионной стойкостью, отсутствие магнитных свойств. Для снижения расхода топлива и уменьшения веса конструкции блоки цилиндров и картеры изготавливают из сплава АК12 [2]. Медистые силумины используются для изготовления деталей мотоциклов [3]. Высокая ремонтопригодность не оставляет сомнений в целесообразности разработки данных сплавов для изготовления деталей машин; применение микрооксидирования позволяет производить восстановление геометрии поверхности [4]. Несмотря на то, что сварка алюминиевых изделий имеет ряд сложностей, таких как склонность к образованию трещин, пористость сварных соединений, наличие тугоплавкой оксидной пленки – для ремонта используется газовая сварка (неответственные изделия толщиной от 0,5 до 10 мм), сварка покрытыми электродами (сплавы АМц и силумины). Так же во время восстановления деталей наплавкой и напылением существует возможность помимо восстановления геометрии повысить долговечность за счет применения материалов с легирующими добавками. Остается возможность использования полимерных материалов: для восстановления корпуса гидромашин типа НШ-У используют состав на основе эпоксидной смолы [4].

При увеличении процентного содержания кремния в силумине и переходе в заэвтектический диапазон снижается коэффициент термического расширения и увеличивается твердость, что делает данный сплав перспективным для изготовления блоков цилиндров, картеров. В то же время увеличивается хрупкость данного сплава из-за выделения избыточного кремния в виде первичных кристаллов. Применение импульсного электронного пучка для модификации поверхности заэвтектического силумина позволяет проводить высокоскоростное плавление поверхностного слоя, нивелируя указанные недостатки структуры.

Материалом для исследования в настоящей работе выбран заэвтектический силумин марки АК20. Данный сплав изготавливали в лабораторной печи. В качестве шихты использовали технически чистый алюминий марки А7 [6] и кремний Кр0 [7]. Сплав изготавливали без модифицирования и рафинирования жидкого металла. Полученные отливки представляли собой прямоугольные пластины размером 55×120×20 мм (без учета прибыли), из которых вырезали образцы размерами 15х15х5 мм для обработки импульсным электронным пучком с целью анализа структурно-фазового состояния и свойств силумина, а также плоские образцы в форме двухсторонних лопаток для испытания на одноосное растяжение в соответствии с ГОСТ 1497-84 [8].

Облучение образцов интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» [9]. В основе работы установки лежит электронный источник с плазменным катодом на основе импульсного дугового разряда низкого давления. Использование катода данного типа позволяет независимо изменять параметры генерации

электронного пучка. Данная установка не требует дополнительной радиационной защиты, так как излучение полностью задерживается стенками камеры. Особенностью режима облучения, использованного в настоящей работе, является ступенчатое снижение плотности энергии пучка электронов, которое позволяет произвести отпуск модифицированного слоя, повысив при этом прочностные характеристики.

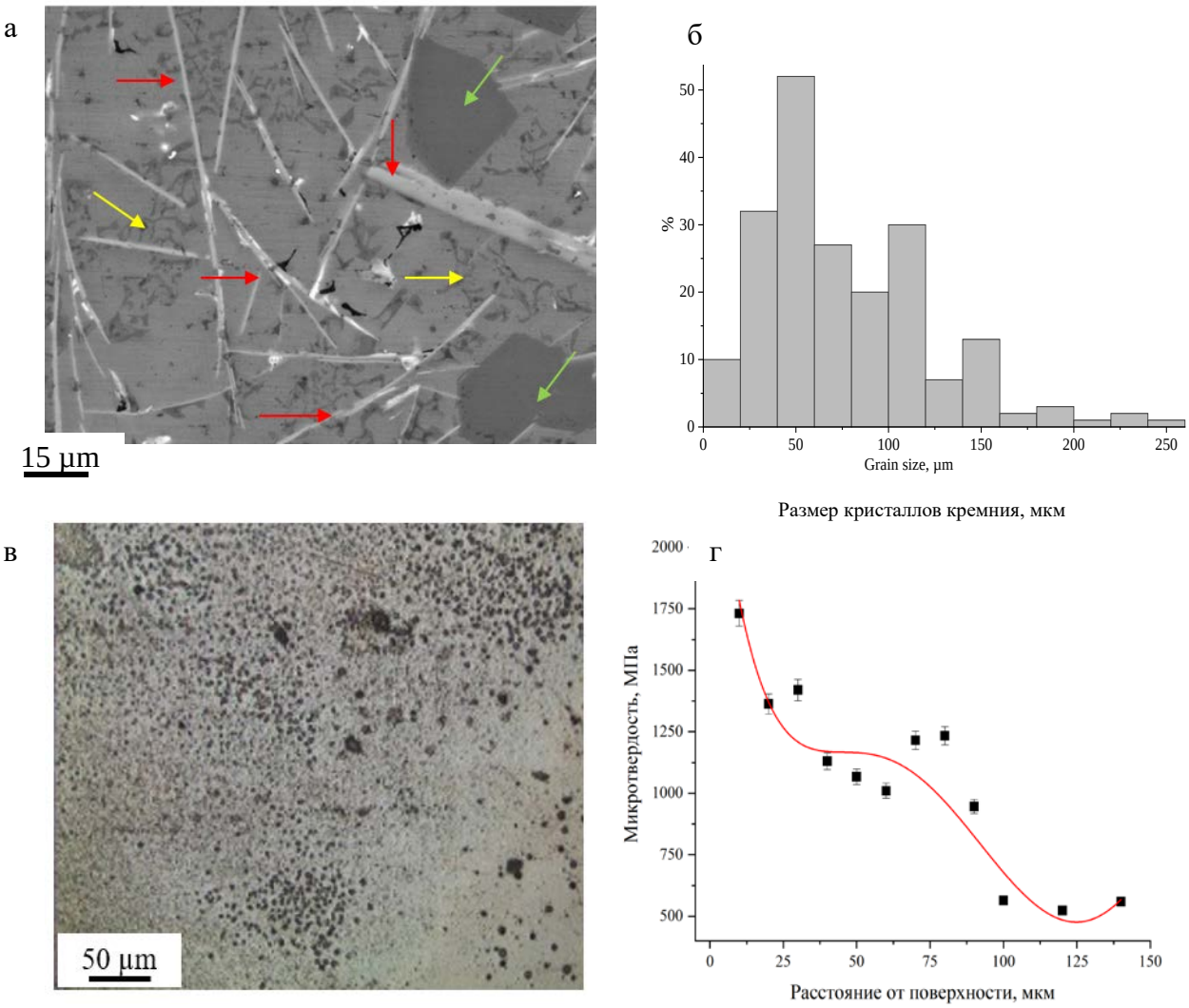


Рисунок 1. Структура заэвтектического силумина до (а) и после (в) модификации импульсным электронным пучком; гистограмма распределения кристаллов кремния по размеру (б); изменение твердости модифицированного образца по глубине (г)

Ступенчатое облучение поверхности образцов проводили в едином вакуумном цикле, в остаточной атмосфере аргона при давлении 0,02 Па по схеме $E_S(50) \rightarrow E_S(30) \rightarrow E_S(18) \rightarrow E_S(9)$ (в скобках указана плотность энергии пучка электронов, Дж/см^2). Энергия ускоренных электронов 18 кэВ, частота следования импульса 0,3 с$^{-1}$, продолжительность одного импульса 150 мкс, суммарное количество импульсов составило 12, т.е. по 3 имп. для каждого значения E_S. Время переключения установки между различной плотностью энергии пучка электронов составляло 15 секунд.

Структура заэвтектического силумина в литом состоянии содержит первичные кристаллы кремния (рисунок 1, а, зеленые стрелки), средний размер которых достигает 120 мкм. Именно первичные кристаллы кремния, имеющие на шлифе форму неправильных многоугольников, приводят к разрушению образца, выступая концентраторами напряжения. Максимальный

размер кристаллов кремния в данном сплаве достигает 250 мкм (рисунок 1, б). Исследуемый сплав характеризуется наличием интерметаллов (рисунок 1, а, красные и желтые стрелки). Облучение сплава импульсным электронным пучком сопровождается высокоскоростным плавлением поверхностного слоя толщиной до 160 мкм (рисунок 1, г). Последующая высокоскоростная кристаллизация сопровождается повторным образованием кристаллов кремния, размер которых не превышает 1–3 мкм (рисунок 1, в). Данные структурные изменения приводят к увеличению износостойкости сплава в 4,4 раза по сравнению с исходным образцом, предел прочности составил 84 МПа. Коэффициент трения незначительно снизился. Среднее арифметическое отклонение профиля поверхности составило Ra = 0,09 мкм, высота неровностей профиля по 10 точкам: Rz = 0,47 мкм.

Таким образом ступенчатая обработка поверхности заэвтектического силумина импульсным электронным пучком в едином вакуумном цикле приводит к перекристаллизации поверхностного слоя образцов, сопровождающейся многократным (более чем в 100 раз) уменьшением размеров кристаллов кремния и увеличением износостойкости в 4,4 раза по сравнению с исходным материалом. Постепенное снижения плотности энергии пучка электронов в процессе облучения и, как следствие, плавное уменьшению толщины проплавленного слоя, способствует полировке модифицируемой поверхности. Данный метод может быть рекомендован в качестве финишной операции при изготовлении деталей машин и механизмов, таких как поршни и подшипники скольжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10015-П).

Список литературы

1. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. – Москва: МИСиС, 2007. – 283 с.
2. Шустов, М.А., Шустов А.В. Выбор современных материалов в автомобилестроении // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: материалы XVIII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 04–15 апреля 2022 года. – Екатеринбург: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет", 2022. – С. 521–523.
3. Никулин, Л.В., Журавлев А.И. Медистые силумины для литья под давлением деталей мотоциклов // Литейное производство. – 2009. – № 7. – С. 9–13.
4. Криштал М.М., Ясников И.С., Ивашин П.В., Полунин А.В. О применении технологии микродугового оксидирования для ремонта и восстановления изделий из силуминов // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва (национального исследовательского университета). – 2012. – № 3-3(34). – С. 225–228.
5. Новиков А.Н. Ремонт деталей из алюминия и его сплавов: Учебное пособие для студентов высших учебных заведения по агроинженерным специальностям. – Орел: Орловская государственная сельскохозяйственная академия, 1997. – 57 с.
6. ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный. Марки. – Москва: Изд-во стандартов, 2008. – 6 с.
7. ГОСТ 2169-69. Кремний технический. – Москва: Изд-во стандартов, 2001. – 6 с.
8. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. - Москва: Изд-во стандартов, 2008. – 6 с.
9. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 60–70.

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ИОННО-ПУЧКОВЫХ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛИ ВНС-5

Е.Д. ХАБИБОВА[1], *В.О. СЕМИН*[2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: edh2@tpu.ru

Изучение механизмов деградации металлических материалов в коррозионных средах имеет важное значение при оценке ресурса их работы и повышения эксплуатационных характеристик. Промышленные высокопрочные стали аустенитно-мартенситного класса характеризуются высоким содержанием хрома (≥ 12 ат. %) и демонстрируют относительно высокие показатели коррозионной стойкости за счёт формирования защитной оксидной плёнки при закалке и окислении на воздухе. В частности, нержавеющая сталь марки ВНС-5 (ФГУП «ВИАМ») широко применяется для производства крепежных деталей и конструкционных элементов, обладает высокой вязкостью и прочностью, что достигается путем легирования и термообработки [1]. Однако наличие защитного оксидного слоя на поверхности Fe-Cr-Ni сталей не препятствует протеканию электрохимической коррозии и гальванокоррозии в результате воздействия природных факторов. Разрастание очагов язвенной и питтиноговой коррозии, являющихся концентраторами механических напряжений, приводит, как следствие, к ухудшению механических свойств. Существенно продлить срок службы стальных изделий можно за счёт формирования нанокомпозитных оксидных слоев, состоящих из соединений хрома и обладающих уникальными полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами. Оценка токопроводящих свойств оксидных слоев и их химического состояния является фундаментальной задачей, решение которой позволит выявить физические механизмы, ответственные за спонтанную пассивацию и электрохимическое поведение аустенитно-мартенситных сталей в морских средах.

Цель работы заключается в определении взаимосвязи между химическим состоянием оксидных слоёв и коррозионными свойствами стали марки ВНС-5, поверхность которой модифицирована химическими и ионно-пучковыми способами.

В работе в качестве подложки выступала высоколегированная Fe-Cr-Ni сталь аустенитно-мартенситного класса марки ВНС-5 производства ФГУП «ВИАМ» (Москва, Россия). Для исследования были подготовлены образцы с площадью рабочей поверхности от ~0,75 см^2 до ~1,50 см^2. Предварительный этап пробоподготовки включал механическую полировку (МП) на абразивной бумаге до зеркального блеска. Модификация поверхности осуществляли двумя способами: химическим и ионно-пучковым. Высокодозовую ионную имплантацию (ВДИИ) пучками ионов хрома и аргона проводили со средней энергией 30 кэВ и дозой облучения $D_{Cr+} = 10^{17}$ ион/см^2 с использованием ионного источника на основе планарного магнетрона с инжекцией электронов (обозн. как ВНС-5$^{ВДИИ(Cr+)}$). Обработку пучками ионов углерода (ВНС-5$^{ВДИИ(C+)}$) выполняли при помощи вакуумной установки UVN-05MD «КВАНТ», оснащенной источником газовых ионов «Диана», при ускоряющем напряжении до 80 кВ и расчетной дозе облучения $D_{C+} = 2\times10^{17}$ ион/см^2. Для проведения химической пассивации (ВНС-5^{ХП}) сталь погружали в 10-% раствор ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) с добавлением 0,05 М бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) на 140 часов. В контрольной группе состояли образцы после МП (ВНС-5^{МП}).

Электрохимические эксперименты на коррозию проводили на потенциостате-гальваностате Р40-Х (Россия) в трехэлектродной ячейке. Скорость коррозии оценивали с использованием метода экстраполяции Тафеля после 90-минутной стабилизации потенциала разомкнутой цепи при комнатной температуре. Скорость развертки потенциала в режиме потенциодинамической линейной поляризации составляла 1 мВ/с. Фоновый электролит – 3,5 (масс. %) раствор NaCl. Морфологию поверхности образцов ВНС-5 после коррозионных испытаний исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Apreo 2 S (Thermo

Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Химическое состояние элементов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре K-Alpha Nexsa (Thermo Scientific, США) с использованием монохроматического источника рентгеновского излучения Al Kα (λ = 1486,6 эВ).

На рисунке 1 представлены РЭМ изображения стали ВНС-5 с различными способами обработки поверхности до проведения коррозионных испытаний.

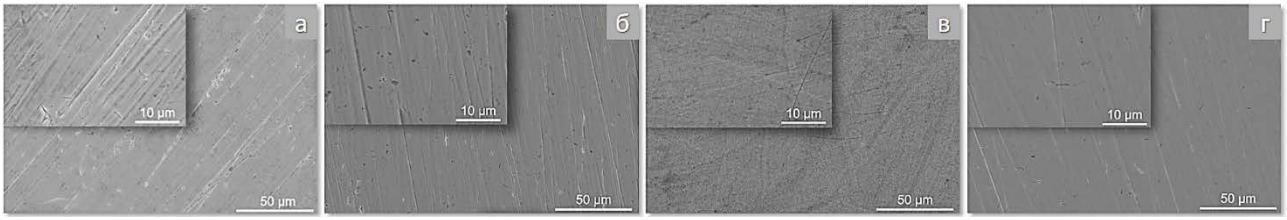


Рисунок 1. РЭМ изображения поверхностей стали ВНС-5 после: а) Механической полировки; б) Химической пассивации; в) ВДИИ$^{C+}$; г) ВДИИ$^{Cr+}$

Следует отметить, что химическая пассивация и ВДИИ не оказывают критического влияния на объёмную структуру и свойства стали, поскольку толщина модифицированных слоев не превышает 1-2 мкм. Отметим, что следы механической полировки сохраняются на подложках после всех поверхностных обработок, рисунок 1. При этом, после ВДИИ наблюдаются следы эрозии поверхности, обусловленные распылением материала ионным пучком.

Исследования коррозионной стойкости и электрохимических свойств образцов стали ВНС- 5 проводили методами потенциодинамической линейной поляризации (ПЛП) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Тафелевские кривые и импедансные зависимости (диаграммы в координатах Боде и Найквиста) представлены на рисунке 2, а, б. Здесь, сплошными линиями на импедансных спектрах обозначены смоделированные кривые, полученные в результате аппроксимации данных ЭИС эквивалентной электрической схемой, рисунок 2, г.

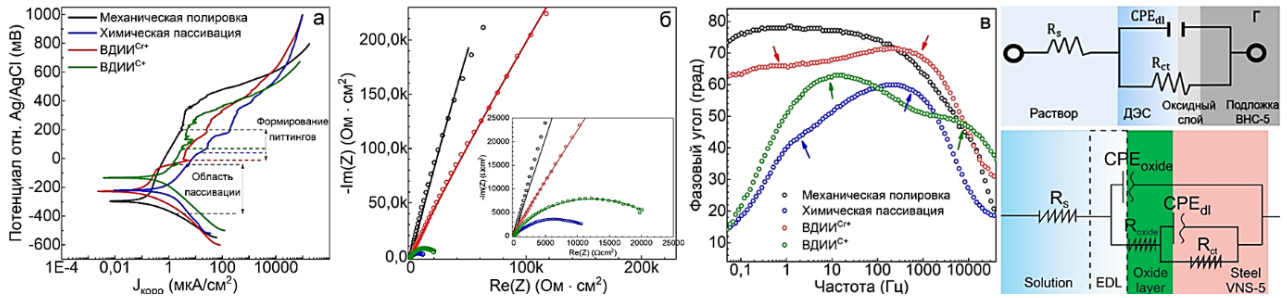


Рисунок 2. Потенциодинамические поляризационные кривые (а), диаграммы в координатах Найквиста (б) и Боде (в) и эквивалентные электрические схемы (г) образцов стали ВНС-5, различающихся способом поверхностной обработки

Результаты анализа ЭИС диаграмм модифицированных и исходной подложек представлены в таблице 1. Так, эквивалентная схема для ВНС-5^{МП} включает сопротивления раствора (R_s) и переноса заряда (R_{ct}), а также элемент постоянной фазы (CPE_{dl}), моделирующий емкость двойного электрического слоя. У химически пассивированных и ионно-модифицированных образцов эквивалентная схема содержит дополнительные элементы – сопротивление (R_{oxide}) и ёмкость (CPE_{oxide}) оксидной плёнки. Количественно, коррозионная стойкость может быть оценена с помощью трех показателей, таблица 1, – плотности тока коррозии ($J_{кор}$), потенциала коррозии ($E_{кор}$) и поляризационного сопротивления (R_p), рассчитанное по уравнению Штерна-Гири [2].

Таблица 1 – Коррозионные параметры стали ВНС-5 после поверхностных обработок

Сталь	R_{ct}, Ом·см^2	CPE_{dl}, Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n	R_{oxide}, Ом·см^2	CPE_{oxide}, Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n	$E_{кор}$, мВ	$J_{кор}$, мкА/см^2	R_p, 10^6, Ом·см^2
ВНС-5^{МП}	$9{,}66 \cdot 10^6$	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	-	-	-294	0,583	0,038
ВНС-5$^{ВДИИ(C+)}$	$2{,}45 \cdot 10^4$	$1{,}02 \cdot 10^{-5}$	178	$2{,}04 \cdot 10^{-5}$	-133	0,480	0,092
ВНС-5$^{ВДИИ(Cr+)}$	$2{,}18 \cdot 10^7$	$2{,}96 \cdot 10^{-6}$	39180	$6{,}13 \cdot 10^{-6}$	-227	0,045	0,055
ВНС-5^{ХП}	$9{,}94 \cdot 10^3$	$4{,}46 \cdot 10^{-5}$	3150	$2{,}60 \cdot 10^{-5}$	-222	0,513	0,296

Сравнивая значения сопротивлений R_p, R_{oxide} и R_{ct}, мы заключаем, что наилучшей коррозионной устойчивостью обладает образец ВНС-5$^{ВДИИ(Cr+)}$, а наихудшей – ВНС-5^{ХП}. Так, образец ВНС-5$^{ВДИИ(Cr+)}$ демонстрирует более низкую (на порядок) скорость коррозии, если сравнивать с ВНС-5^{МП}. На наш взгляд, это обусловлено формированием защитного оксидного слоя, проводимость которого в ~220 и ~12,5 раз ниже при сравнении с ВНС-5$^{ВДИИ(C+)}$ и ВНС- 5^{ХП}, соответственно, и затрудненном переносе зарядов через двойной электрический слой (R_{ct}) на границе раздела фаз.

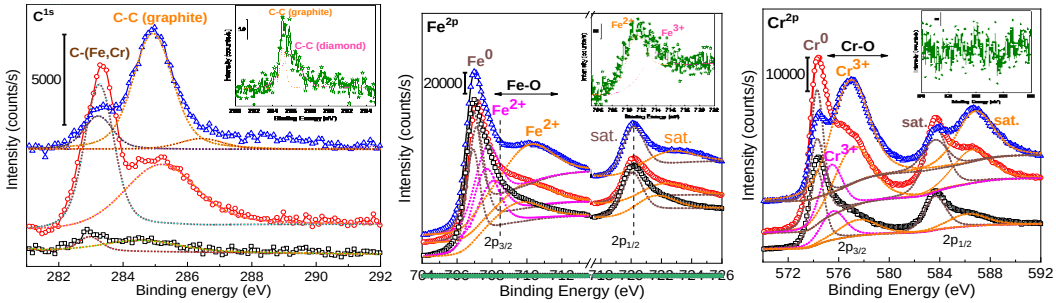


Рисунок 3 – РФЭС спектры {C, Cr, Fe} высокого разрешения образцов из ВНС-5: ВНС-5^{МП} (черная кривая), ВНС-5^{ХП} (синяя кривая), ВНС-5$^{ВДИИ(C+)}$ (зеленая кривая), ВНС-5$^{ВДИИ(Cr+)}$ (красная кривая).

РФЭС спектры {C, Cr, Fe} высокого разрешения образцов из ВНС-5 приведены на рисунке 3. В поверхностном слое (<10 нм) образцов присутствуют как металлические (Fe^0, Cr^0, Ni^0), так и окисленные формы (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}) металлов. Наружный слой стали ВНС-5$^{ВДИИ(C+)}$ не содержит химических соединений на основе никеля и хрома, но обогащён углеродными связями (C-C^{graphite}, C-C^{diamond}), гидроксидами и оксидами железа (Fe-OH и Fe_2O_3), как следует из расшифровки дублетов/триплетов на спектральных линиях C^{1s} и Fe^{2p}. Ввиду большого содержания токопроводящей формы углерода (C-C^{graphite}) значение R_{ct} у ВНС-5$^{ВДИИ(C+)}$ оказывается низким (табл. 1). В образце ВНС-5^{ХП}, напротив, преобладают оксиды железа (Fe_3O_4) и хрома (Cr_2O_3).

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы:

1. Anderson O., Lucas M., Elaine C., end at al. Imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for stainless steel in different corrosive media: An overview // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 29. – P. 803–823.

2. Stern M., Geary A.L. Electrochemical Polarization: A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves // Journal of The Electrochemical Society. – 1957. – Vol. 104(1). – P.56–63.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ БИОАКТИВНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

У.В. ХОМУТОВА[1], *О.А. ЛАПУТЬ*[1], *Г.А. ВОРОНОВА*[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

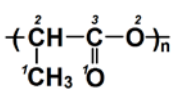
В настоящее время нетканые волокнистые материалы на основе полилактида (ПЛ) являются одними из наиболее востребованных материалов для тканевой инженерии в силу того, что большое количество различных заболеваний кожи, таких как ожоги, острые и хронические раны требуют разработки новых и эффективных вариантов лечения. Полимеры на основе лактида широко применяются в медицине благодаря своей нетоксичности и биоразлагаемости. Полученные изделия из данных материалов имеют низкую смачиваемость в то время, как изделия, применяемые в медицине, должны обладать гидрофильной и хорошо развитой поверхностью для высокой адгезии живых клеток. Изменение химического состава поверхности влияет на поверхностные свойства полимерных материалов, расширяя его функциональное применение. Одним из наиболее важных свойств для практического применения полимерных материалов в медицине является смачиваемость, которая зависит от химического состояния поверхности. Известно, что данная проблема может быть решена путем изменения физико-химических и функциональных свойств, без изменения объемных характеристик, путем комбинирования методов иммобилизации биологически активных молекул, например, гиалуроновой кислоты (ГК) на заранее обработанную плазмой поверхность полимерного материала. Плазменная обработка является эффективным методом в отношении поверхностной модификации полимерных материалов с точки зрения активации поверхности и улучшения биосовместимости, а гиалуроновая кислота служит компонентом, способствующим ускорению регенерации кожных покровов.

Цель настоящей работы – исследование влияния иммобилизованной гиалуроновой кислоты на поверхность, модифицированных плазмой, нетканых материалов из полилактида на физико-химические и биологические свойства.

Волокнистые материалы на основе полилактида были получены на установке для электроспиннинга [1] (НИ ТГУ, Томск, Россия). Полученные нетканые материалы обработаны плазмой дугового разряда в потоке азота с применением плазмогенератора «ПИНК» (ИСЭ СО РАН, г. Томск, Россия). После активации поверхности образцы помещали в водный раствор гиалуроновой кислоты (ГК) со следующими концентрациями: 0,1; 0,2; 0,3 масс. % в течение 24 часов. Полученным материалам присвоены обозначения ПЛ-ГК1, ПЛ-ГК2 и ПЛ-ГК3, соответственно. По прошествии суток образцы промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре 24 часа.

Согласно результатам РФЭС (таблица 1), было выявлено, что после двухэтапной поверхностной модификации для всех образцов наблюдается увеличение атомного содержания углерода в координации -CH_3/C-C, что свидетельствует о протекающих процессах сшивки полимерных макромолекул, при этом, максимальный рост в 1,4 раза достигается для образца ПЛ/ГК2. После обработки плазмой и иммобилизации ГК наблюдается снижение атомного содержания углерода в координации -C-O. Вследствие комбинированной модификации выявлено образование пика с энергией связи равном ~286,4 эВ, соответствующий атому углерода в координации -C-N и максимальное значение достигается для образца ПЛ/ГК3 – 12,6 ат. %.

Таблица 1 – Химическое окружение атома углерода для образцов полилактида после двухэтапного поверхностного модифицирования

	Энергия связи, эВ				
	285,00 (1)	286,98 (2)	289,06 (3)	288,00	286,40
Образец	Атомное содержание связей, ат.%				
	$-CH_3$/C-C	-C-O	O-C=O	C=O	-C-N
ПЛ исходный	35,2 ±0,4	31,7 ±0,3	33,0±0,2	-	-
ПЛ/ГК1	49,0 ±0,4	21,7 ±0,2	14,9 ±0,2	8,9 ±0,7	5,4 ±0,4
ПЛ/ГК2	50,6 ±0,3	26,9 ±0,6	14,0 ±0,6	1,9 ±0,7	6,4 ±0,9
ПЛ/ГК3	36,1 ±0,2	33,5 ±0,6	13,5 ±0,2	4,2 ±0,4	12,6 ±0,6

Образование связи –C-N на поверхности также подтверждается N1s спектром для всех образцов после плазменного воздействия – возникновение атома азота в данной координации соответствует энергии связи 399,9–400,0 эВ (рисунок 1). Согласно литературным данным [2] для азота характерно химическое окружение $C–NH_x$ и N–C=O, при которых он имеет довольно близкие энергии связи, что приводит к затруднительному разложению спектра N1s на компоненты.

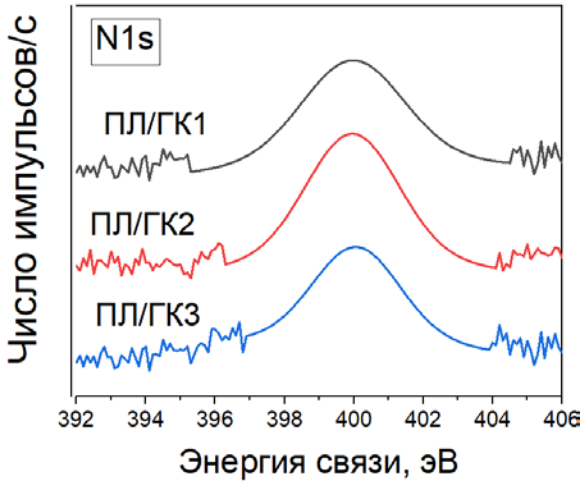


Рисунок 1. РФЭ-спектр N1s для образцов ПЛ/ГК

Плазменная обработка и иммобилизация ГК влияют на химический состав материала, который в свою очередь, оказывает воздействие на смачиваемость его поверхности. Установлено, что вследствие двухэтапной модификации краевой угол имеет тенденцию снижаться. Минимальное снижение краевого угла смачивания наблюдается для образца ПЛ/ГК3 с 123,00° до 56,00° (рисунок 2, б). Поверхностная энергия образцов с иммобилизованной ГК на поверхность вследствие плазменной модификации увеличивается относительно исходных образцов, причем рост общей поверхностной энергии сопровождается ростом ее полярной компоненты (сильные взаимодействия атомов поверхности с адсорбируемыми молекулами жидкости и водородные связи) и уменьшением дисперсионной составляющей (силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия) (рисунок 2, а).

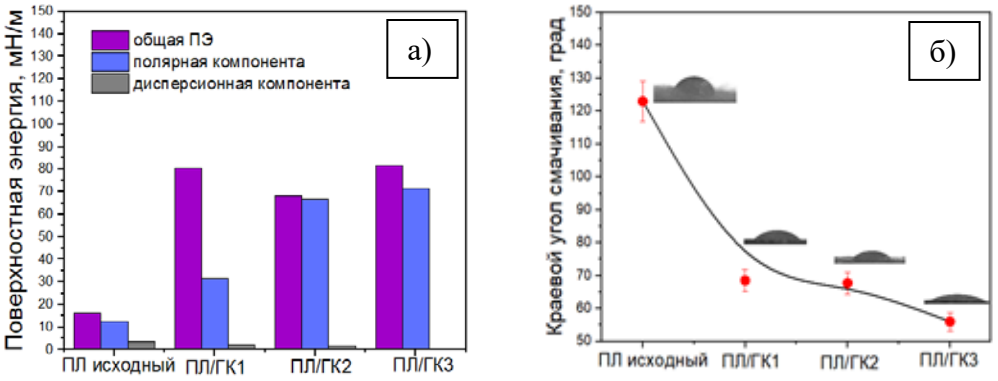


Рисунок 2. Зависимость: а) поверхностной энергии, б) краевого угла смачивания образцов ПЛ/ГК1, ПЛ/ГК2 и ПЛ/ГК3 от условий обработки

Максимальное значение поверхностной энергии наблюдается для образца ПЛ/ГК3 – с 22,24 до 83,25 мН/м. Увеличение общей поверхностной энергии модифицированных образцов свидетельствует об улучшении адгезионных характеристик материалов.

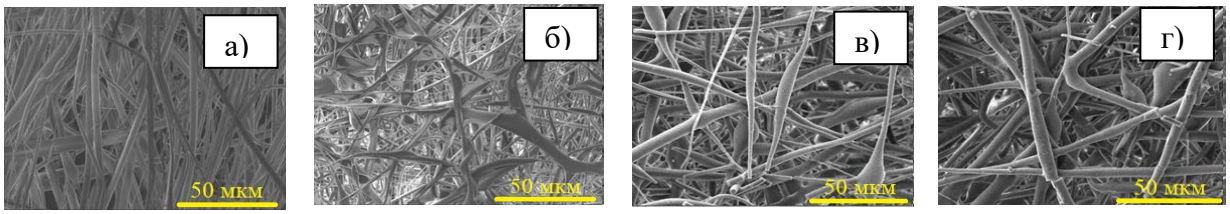


Рисунок 3. СЭМ-изображения и распределение волокон по размерам для образцов: а) исходный ПЛ; б) ПЛ/ГК1; в) ПЛ/ГК2; г) ПЛ/ГК3

Распределение волокон исходного ПЛ по размерам является близким к нормальному (рисунок 3, а). Как можно заметить, плазменная обработка с последующей иммобилизацией гиалуроновой кислоты на поверхность ведет к незначительному увеличению среднего диаметра волокон, что вероятно связано с набуханием волокон в растворе и иммобилизации молекул ГК на их поверхности. Можно отметить, что с увеличением концентрации раствора ГК (0,1; 0,2; 0,3 масс.%) растет средний диаметр волокон (рисунок 3, б, в, г).

Благодарность. *Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2020-0037).*

Список литературы

1. Gordeeva O.S. Synthesis of oligomers from L-lactic acids and lactide from these oligomers / O.S. Gordeeva, V.V. Botvin, A.G. Filimoshkin // Multifunctional chemical materials and technologies, International scientific conference. – 2015. – Vol. 2. – P. 71–73.
2. Beamson G. High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules / G. Beamson, D. Briggs // Molecular Physics. – 1992. – Vol. 76. – P. 919–936.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО Ti-Ni-Ta СПЛАВА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА TiNi, ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА МИКРОТВЁРДОСТЬ И ИЗГИБ

Д. ЧЕПЕЛЕВ[1, 2], Ф.А. ДЬЯЧЕНКО[1], В.В. ЛОБАНЬ[2], Л.Л. МЕЙСНЕР[1, 2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: danchep@ispms.ru

В современном медицинском и техническом оборудовании широко применяются сплавы на основе никелида титана (сплавы TiNi) с эффектами памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ). Сплавы TiNi используют для создания миниатюрных изделий, таких как хирургический инструментарий, имплантаты, актуаторы и датчики температуры [1]. Для улучшения свойств миниатюрных изделий используют поверхностные ионно- и электронно-пучковые обработки [2, 3]. Однако большинство существующих способов и режимов обработок не подходят для модификации поверхности миниатюрных (≤1 мм) изделий из сплавов TiNi из-за низкой адгезионной прочности между поверхностными слоями, модифицированными этими способами, и TiNi-подложкой.

Одним из перспективных направлений улучшения свойств сплавов TiNi является создание на их поверхности многокомпонентных поверхностных сплавов (ПС) с использованием аддитивного тонкоплёночного электронно-пучкового (АТП-ЭП) способа синтеза [4]. В настоящее время, важными являются вопросы о деформационном поведении и механических свойствах синтезированного слоя при макроскопических механических испытаниях, в том числе при квазистатических нагружениях изгибом, а также о пластичности и трещиностойкости этих слоев.

Цель работы – изучить деформационное поведение и механические свойства образцов из сплава TiNi, на поверхности которых был выполнен АТП-ЭП синтез поверхностного Ti-Ni-Ta сплава, при помощи испытаний на микротвёрдость и 3-х точечный изгиб, а также выявить зависимости между микроструктурными изменениями поверхностных слоёв после синтеза ПС и механическими свойствами материала.

Образцы для исследований изготовлены из промышленного сплава TiNi марки ТН-1, полученного методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем. Химический состав сплава (вес. %): Ti (баланс)-55.75 Ni-0.035 O-0.02 C-0.003 N-0.001 H. В работе исследованы TiNi-образцы в форме плоскопараллельных прямоугольных пластин размерами 10×10×1 мм и 120×10×1 мм, которые были вырезаны методом электроэрозионной резки из горячекатаного листового проката. Подготовку поверхности образцов проводили по следующей схеме: химическое травление, механическая шлифовка, галтование, промывка в ультразвуковой ванне, электролитическая полировка, промывка в ультразвуковой ванне, обработка низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП), при плотности энергии пучка E_s = 2,5 Дж/см^2 и числе импульсов n = 10.

Поверхностный сплав на основе системы Ti-Ni-Ta синтезировали на установке «РИТМ СП» путем чередования операций осаждения пленки на TiNi-подложку и последующего импульсного плавления и жидкофазного перемешивания системы [пленка/подложка]. Далее, на поверхность TiNi-образцов магнетронным методом осаждали пленку химического состава $Ti_{60}Ta_{40}$ (ат. %) толщиной ~100 нм, при этом Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП в режиме E_s = 2 Дж/см^2 и n = 10, а число N циклов синтеза (осаждения-плавления) повторяли 2 раза, так, чтобы ожидаемая толщина синтезированного ПС составляла ~200 нм.

Физико-механические свойства поверхностных слоёв изучены с помощью метода инструментального индентирования (NanoTest (Micro Materials Ltd., Великобритания)). Деформационное поведение изучено при помощи испытаний на 3-х точечный изгиб («GP 30

DLC-0,5» (Devotrans, Турция)). Исследования поверхности проведены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO EVO 50 (Zeiss, Германия).

На рисунке 1 приведены зависимости микротвёрдости *H* для образцов: TiNi-исходный (*кривая 1*) и TiNi-ПС (*кривая 2*).

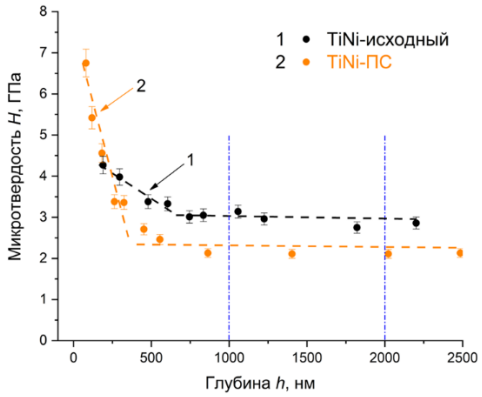


Рисунок 1. Зависимости микротвёрдости *H* от максимальной глубины погружения наконечника h_{max} для образцов: TiNi-исходный (*кривая 1*), TiNi-ПС (*кривая 2*)

На глубине до ~250 нм в образце TiNi-исходный значение микротвёрдости $H \approx 4{,}3$ ГПа. На глубине от ~250 до ~750 нм микротвердость уменьшается до ~3,3 ГПа. На глубине от ~750 нм до ~2,5 мкм микротвердость практически не изменяется и составляет ~2,9 ГПа. Повышенные значения *H* в поверхностном слое толщиной до ~750 нм от поверхности обусловлены предварительной подготовкой поверхности образцов. Механическая шлифовка привела к образованию механического наклёпа (упрочнению) поверхностного слоя.

В образцах TiNi-ПС на глубине до ~2,5 мкм от поверхности микротвёрдость *H* монотонно уменьшается следующим образом. На глубине до ~250 нм в образце TiNi-ПС микротвёрдость *H* составляет ~8 ГПа. На глубине от ~250 до ~750 нм микротвердость уменьшается до ~2,5 ГПа. Видно, что в этих образцах произошло понижение микротвёрдости в ~1,3 раз относительно образца TiNi-исходный. На глубине от ~750 нм до ~2,5 мкм значения микротвёрдости не изменяются.

На рисунке 2, а показаны σ–ε диаграммы, полученные для образцов TiNi-исходный и TiNi-ПС при накопленной деформации $\varepsilon_{max} \approx 4\%$, что соответствовало перемещению траверсы $\omega \approx 18$ мм. В TiNi-ПС (*кривая 2*) величина накапливаемой деформации достигается при меньших напряжениях σ_M и σ_{max} (≤60 МПа), по сравнению с образцом TiNi-исходный (*кривая 1*).

Анализ полученных результатов показал, что в областях на краю образца при накопленной деформации $\varepsilon_{max} \approx 4\%$ микротрещины не сформировались в образцах TiNi-исходный (рисунок 2, б). Напротив, в образцах TiNi-ПС (рисунок 2, в) были обнаружены локальные области с микротрещинами.

Для оценки обратимости деформации сплава TiNi после испытаний на 3-х точечный изгиб (при накопленной деформации $\varepsilon_{max} \approx 4\%$), образцы нагревали в воде при температуре $T = 373$ К, в течение $t = 10$ с (рисунок 3). Как видно, в результате нагрева образцы TiNi-исходный и TiNi-ПС после изгиба, за счёт ЭПФ смогли восстановить свою первоначальную форму.

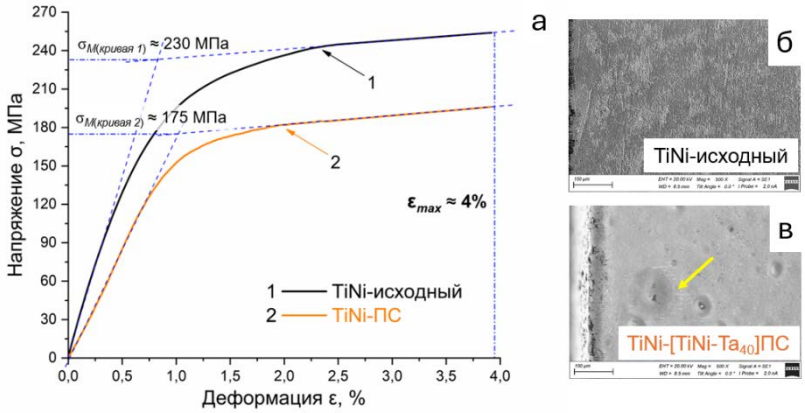


Рисунок 2. Диаграмма σ–ε (а) и электронно-микроскопические изображения (б, в), полученные при изгибе образцов TiNi-исходный и TiNi-ПС при $\varepsilon_{max} \approx 4\%$

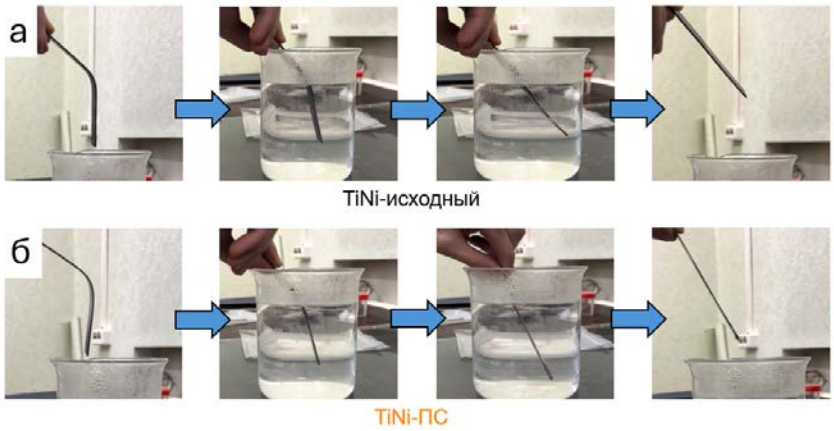


Рисунок 3. Изображения TiNi-исходный (а) и TiNi-ПС (б) до (при накопленной деформации $\varepsilon_{max} \approx 4\%$) и после термической обработки (нагрев в воде при температуре $T = 373$ К, в течение $t = 10$ с.)

Таким образом, согласно полученным результатам установлено, что ПС не оказывает влияния на изменение деформационного поведения сплава TiNi, в том числе на величину ЭПФ, но приводит к понижению напряжений начала накопления мартенситной деформации τ_M на ~60 МПа. Электронно-микроскопический анализ показал сохранение сплошности модифицированных слоёв при квазистатических испытаниях на 3-х точечный изгиб.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-72-00017, https://rscf.ru/project/24-72-00017/.

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. Yan C., Zeng Q., He W., Zhu J. Enhanced surface hardness and tribocorrosion performance of 60NiTi by boron ion implantation and post-annealing // Tribol. Int. – 2021. – Vol. 155. – P. 1–11.
3. Meisner S.N. et al. Impact of electron beam surface modification on deformation behavior and fracture properties of TiNi shape memory alloy // Mater. Sci. Eng., A. – 2019. – Vol. 740-741. – P. 381–389
4. Meisner S.N. et al. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system // Appl. Surf. Sci. – 2018. – Vol. 437. – P. 217–226.

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ TIN ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ МС221 МЕТОДОМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

ЧЖАО ЧЖЭНЧУАНЬ, О.С.КОРНЕВА, А.В.ГУРУЛЕВ, В.А.ТАРБОКОВ
Томский политехнический университет
E-mail: chzhenchuan1@tpu.ru

Твердые сплавы (ТС) с покрытием широко используются при изготовлении инструментов для обработки металлических изделий [1,2]. Помимо улучшения механических свойств материалов и покрытий, важным моментом является повышение прочности связи между ними, за счет предварительной обработки подложки. В настоящее время используется множество методов предварительной обработки подложек, которые делятся на химические [3], механические [4], термические [5] и д.р. Благодаря развитию физики высоких энергий, лазеры, электронные, ионные и другие пучки [6,7] широко используются для модификации поверхности и предварительной обработки поверхностного слоя ТС. Применение мощных ионных пучков (МИП) для модификации материалов является высокоэффективной и экологически безопасной технологией. МИП [8] за счет своей высокой скорости нагрева, достигающей до 10^{11} К/с, могут вызывать быстрое плавление поверхности материала. Преимущества TiN-покрытий [9] включают высокую твердость и адгезию, хорошую пластичность, отличную смазывающую способность, высокую химическую стабильность и высокую устойчивость к изнашиванию, коррозии и температуре. Вакуумно-дуговое осаждение [10] позволяет получать TiN-покрытия с высокой адгезией на сложных поверхностях.

В данном исследовании, МИП использовался для предварительной обработки поверхности твердого сплава МС221 с последующим вакуумно-дуговым осаждением TiN-покрытия. Исследовалось трибологическое поведение твердого сплава после комбинированного метода обработки. Прочность связи между покрытием и подложкой определялась с помощью измерений акустической эмиссии при царапании алмазным индентором.

В качестве образцов использовались коммерческие токарные резцы из твердого сплава МС221. Облучение МИП проводилось в камере ускорителя ТЕМП-4М [11]. Для облучения образцов использовались следующие параметры: состав ионного пучка - 15% H^+ и 85% C^+; энергия ионов 200 кэВ, длительность импульса ионного тока 100 нс, плотность энергии на мишени 1 и 2 Дж/см^2. После облучения МИП проводилось осаждение покрытий TiN на модифицированной установке для плазменного осаждения покрытий ННВ-6.6-И1. Время осаждения пленки толщиной более 5 мкм составляло 75 минут при ускоряющем напряжении 400 В. Ток дуги 150 А, частота 35 кГц, коэффициент заполнения 65%. Рабочее давление в камере в 0.1 Па поддерживалось за счет регулировки подачи азота. Программа эксперимента приведена в таблице 1. Измерение твердости проводилось на твердомере Виккерса ПМТ-3М. Шероховатость поверхности измерялась с помощью профилометра Surftest SJ-210. Оценка адгезии покрытия проводилась на скретч-тестере (Micro-Scratch Tester MST-S-AX-000).

Таблица 1 – Программа эксперимента

Номер образца	1	2	3	4
Обработка МИП	-	-	1 Дж/см^2	2 Дж/см^2
Покрытие	-	+	+	+

Микротвердость измеряли для каждого образца, проводя по 7 измерений. Размеры диагоналей отпечатков находились в диапазоне 8,4-9,4 мкм, глубина, соответственно, 1,6-1,8 мкм. Результаты измерений микротвердости представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Микротвердость образцов

Номер образца	1	3	4
HV	2394 ± 196	2812 ± 318	2229 ± 209

Данные таблицы 2 демонстрируют типичное для ТС поведение микротвердости после облучения МИП в соответствующих режимах: при относительно невысокой плотности энергии в диапазоне 1–1,5 Дж/см^2 наблюдается рост микротвердости на 15–25 % от исходных значений, а при плотности энергии МИП, обеспечивающей интенсивное оплавление (режимы 2 Дж/см^2 и более), наблюдается снижение микротвердости, рисунок 1.

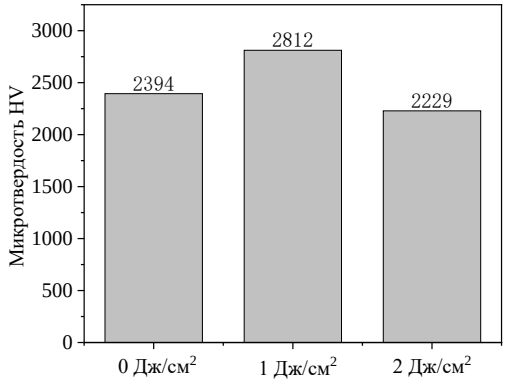


Рисунок 1. Микротвердость образцов, облученных МИП
с плотностью тока 1 Дж/см2 (3) и 2 Дж/см2 (4)

Шероховатость поверхности образцов в исходном состоянии и после обработки МИП с плотностью энергии 1 и 2 Дж/см^2 измерена на профилометре Surftest SJ-210. Для каждого образца проведено по пять измерений, два крайних значения отбрасывались, оставшиеся три результата усреднялись. Результаты измерения представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Шероховатость поверхности

Номер образца	R_a, мкм	R_z, мкм
1	0,282 ± 0,009	2,49 ± 0,13
3	0,310 ± 0,013	2,94 ± 0,14
4	0,315 ± 0,011	2,45 ± 0,09

Результаты измерений акустической эмиссии при разрушении покрытия TiN, нанесенного на ТС, нанесенного на исходную поверхность и подвергнутого обработке МИП в различных режимах, представлены на рисунке 2.

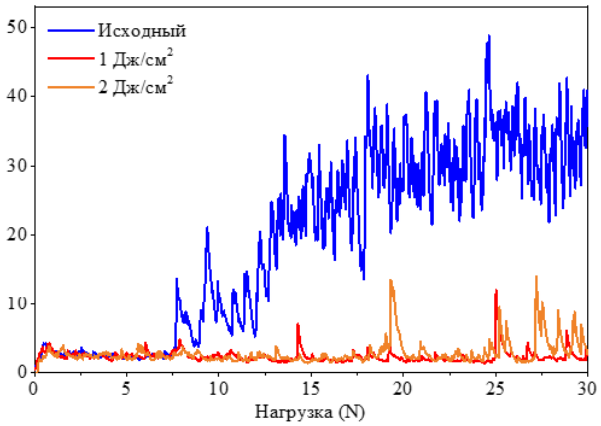


Рисунок 2. Результат акустической эмиссий разрушаемого покрытия

Результаты показывают, что адгезия покрытия TiN на твердосплавной поверхности, обработанной МИП, значительно улучшается.

Таким образом, результаты испытаний на микротвердость показали, что после облучения МИП при плотности энергии 1 Дж/см^2 микротвердость увеличилась на 15–25 %. Шероховатости поверхности не было зафиксировано значительных изменений после обработки МИП. Увеличивались адгезии TiN-покрытия, нанесенного на ТС МС221, обработанный МИП с плотностью энергии 1 и 2 Дж/см^2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № FSWW-2023-0011.

Список литературы

1. Kouadri S., Necib K. Quantification of the chip segmentation in metal machining: Application to machining the aeronautical aluminium alloy AA2024-T351 with cemented carbide tools WC-Co // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2013. – Vol. 64. – P. 102–113.
2. Bai D., Sun J., Chen W., Wang T. Wear mechanisms of WC/Co tools when machining high-strength titanium alloy TB6 (Ti-10V-2Fe-3Al) // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2017. – Vol. 90. – P. 2863–2874.
3. Wei Q., Yu Z., Michael N.R. Synthesis of micro- or nano-crystalline diamond films on WC-Co substrates with various pretreatments by hot filament chemical vapor deposition // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256. – P. 4357–4364.
4. Tönshoff H.K., et al. Surface modification of cemented carbide cutting tools for improved adhesion of diamond coatings // Surface and Coatings Technology. –1998. – Vol. 108–109. – P 543–550.
5. Peng J., et al. Novel conversion annealing pretreatment for improved deposition of diamond coatings onto WC-Co cemented carbide // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 893 – 162325.
6. Cappelli E., Orlando S., Pinzari F., Napoli A. WC–Co cutting tool surface modifications induced by pulsed laser treatment // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 138–139. – P. 376–382.
7. Ivanov Y.F., Rotshtein V.P., Proskurovsky D.I.Pulsed electron-beam treatment of WC–TiC–Co hard-alloy cutting tools: wear resistance and microstructural evolution // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 251–256.
8. Remnev, G.E., et al. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 114. – P. 206–212.
9. Malliet B., Celis J.P., Roos J.R., Stals L.M. Wear phenomena in the system TiN-coated high speed steel disk against a chromium steel pin // Wear. – 1991. – Vol. 142. – P. 151–170.
10. Cheng Z., Wang M., Zou J. Thermal analysis of macroparticles during vacuum arc deposition of TiN // Surface and Coatings Technology. –1997. – Vol. 92 – P. 50–55.
11. Remnev G.E., Shulov V.A. Application of high-power ion beams for technology // Laser and Particle Beams. – 1993. – Vol. 11 – P. 707–731.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА TiNi ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ТАНТАЛОМ И НИОБИЕМ

С.И. ЮЖАКОВА[1,2], *М.Г. ОСТАПЕНКО*[1,2], *В.О. СЕМИН*[1,2], *Л.Л. МЕЙСНЕР*[1,2]
[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2] Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: sofayjakova@gmail.com

Сплавы на основе никелида титана относятся к материалам с эффектом памяти формы (ЭПФ) и находят широкое применение в биомедицинских приложениях [1,2]. Однако применение TiNi ограничено, т.к. существует вероятность выхода избыточных ионов никеля с поверхности имплантата. Наличие никеля может вызывать токсические и гиперчувствительные реакции в тканях после длительной выдержки в биологической среде. Для решения данной проблемы перспективным методом обработки поверхности сплавов на основе TiNi является ионная имплантация (ИИ) ионами тантала и ниобия, которая позволяет увеличивать их коррозионные свойства и износостойкость [3]. Известно [4,5], что тантал и ниобий являются биосовместимыми материалами, не имеющими ограничений для использования в медицинских целях. Однако, ионно-пучковая обработка поверхности может приводить к появлению остаточных упругих напряжений в объеме сплава, которые ведут к изменению физико-механических свойств металлических материалов.

Целью данной работы является сравнительный анализ влияния ионной имплантации танталом и ниобием на структуру и уровень остаточных упругих напряжений в сплаве на основе TiNi.

В качестве исходного образца для ионно-пучковой обработки использовали образцы TiNi сплава марки ТН1 (МАТЭК-СПФ, Россия). Химический состав сплава по паспорту составлял Ti–50,08Ni–0,051C–0,03O–0,002N (вес. %). Перед облучением образцы проходили двухступенчатую обработку: химическое травление и электролитическую полировку. Далее образцы подвергались ионно-пучковой обработке, которую выполняли с применением источника ионов Mevva5.Ru и катодов из тантала и ниобия с расчетной дозой облучения Di = $5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2. Образцы для исследований были обозначены как: $TiNi^{Ta+}$ и $TiNi^{Nb+}$.

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-8Н (Буревестник, Россия) в Cu-Kα излучении (λ = 0,154 нм) в симметричной θ-θ и асимметричной 2θ геометрии (детектор Mythen 2R1K). Параметр решетки кубической B2-фазы определяли прецизионным методом с построением экстраполяционных зависимостей a_{B2} [6].

Деформации, обусловленные напряжениями 1-го рода ε^I, рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon^I = \frac{d^i_{hkl} - d^0_{hkl}}{d^0_{hkl}},$$

где d^i_{hkl} – межплоскостное расстояние для рефлекса (hkl), d^0_{hkl} – межплоскостное расстояние для рефлекса (hkl), полученное для исходного ненапряженного образца.

Для расчета размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовался метод аппроксимаций. Для анализа результатов, в исследовании применялись такие компьютерные программы, как ORIGIN, Renex, PowderCell 2.5.

Результаты

В работе был проведен анализ влияния высокодозной ионной имплантации танталом и ниобием на структурно-фазовое состояние образцов сплава TiNi. На рисунке 1 представлена рентгенодифракционная картина, полученная в симметричной схеме съемки для образцов сплава TiNi исходного (*а*), $TiNi^{Ta+}$ (*б*) и $TiNi^{Nb+}$ (*в*). Согласно полученным данным, на дифрактограммах до и после ионно-пучковой обработки присутствуют высокоинтенсивные рефлексы от кубической фазы B2 (символ Пирсона cP2, группа симметрии Pm-3m, #00-050-1148) [7] и рефлексы от вторичной фазы Ti_2Ni (символ Пирсона cF96, группа симметрии Fd-3m, #04-001-1557), объемная доля которой не превышает <10 об.%. Анализ профилей линий фазы B2 на рентгенограммах показал, что ионная имплантация ниобием приводит к уширению рефлексов, при этом значительного их смещения не наблюдается (рисунок 1, г).

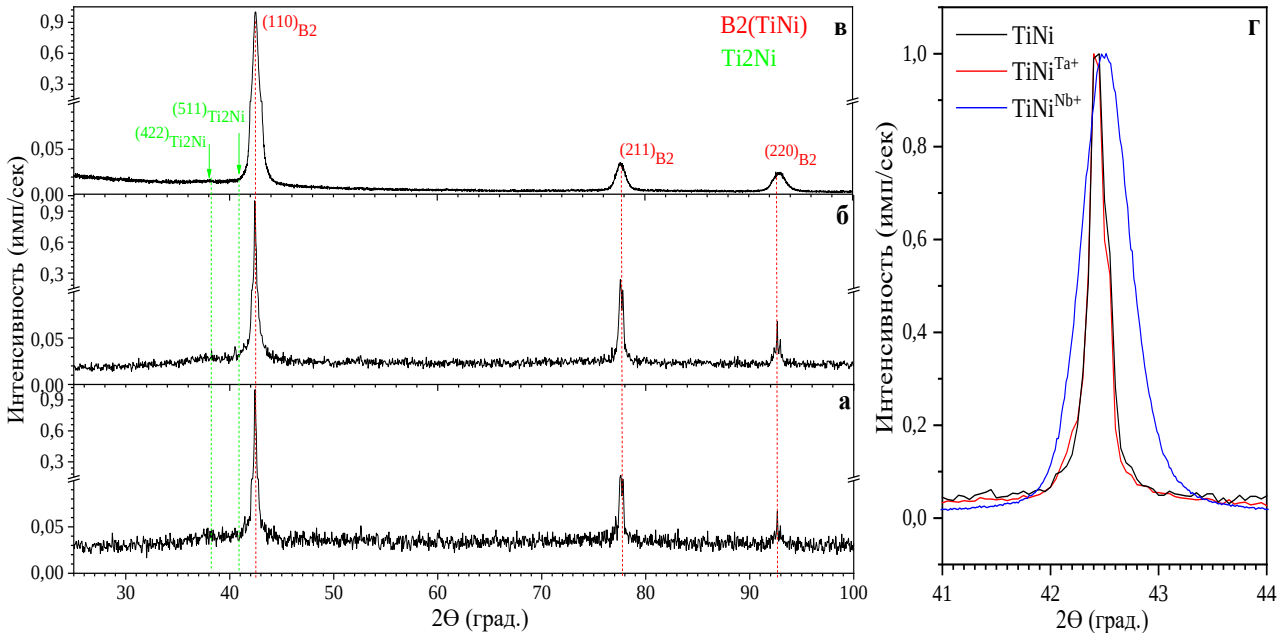


Рисунок 1. Рентгенодифракционная картина для образцов:
а) TiNi; б) $TiNi^{Ta+}$; в) $TiNi^{Nb+}$; г) для рефлекса $(110)_{B2}$.
Симметричная схема съемки, Cu-K_α – излучение

Таблица 1 – Экспериментальные значения параметров решетки, деформаций, величины ОКР и остаточных напряжений в фазе B2 TiNi

Образец	a_{B2}, нм (±0,0005)	d_{110}, нм	ОКР, нм	$\lvert\varepsilon^I\rvert$	σ^I, МПа	$\lvert\varepsilon^{II}\rvert$	σ^{II}, МПа
TiNi	0,30137	2,1305	95	–	–	0,0004	20
$TiNi^{Ta+}$	0,30140	2,1293	85	0,00056	-28	0,0005	30
$TiNi^{Nb+}$	0,30161	2,1265	48	0,00188	-94	0,0030	150

Установлено, что значения параметра решетки B2 фазы в образцах $TiNi^{Ta+}$ и $TiNi^{Nb+}$ увеличиваются $a_{B2} = 0{,}30140$ нм и $a_{B2} = 0{,}30161$ нм, соответственно, относительно исходного значения $a_{B2} = 0{,}30137$ нм, в образце TiNi (таблица 1).

Согласно полученным данным, в ионно-модифицированных танталом $TiNi^{Ta+}$ образцах наблюдается низкий уровень остаточных упругих сжимающих (перпендикулярно поверхности образца) напряжений 1 рода в фазе B2, он достигает значений -28 МПа. В образцах $TiNi^{Nb+}$ напряжения σ^I увеличиваются в 3 раза и достигают σ^I = -94 МПа. Выявлено, что ионная

имплантация ниобием приводит к уменьшению размеров ОКР, практически в 2 раза $D_{ОКР} \approx 48$ нм, относительно исходного значения $D_{ОКР} \approx 85$ нм, одновременно с этим значительно возрастают напряжения 2-го рода до $\sigma^{II} = 150$ МПа. Ионная имплантация танталом не приводит к значительным изменениям напряжений второго рода и размеров ОКР (таблица 1).

Установлено, что ионно-пучковая обработка танталом поверхностных слоев сплава TiNi практически не влияет на его структурно-фазовое и упруго-напряженное состояние. В то время как, ионная имплантация ниобием приводит к возникновению в матричной фазе материала подложки остаточных напряжений первого и второго рода, а также уменьшению размеров ОКР.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys: Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50. – P. 511– 678.
2. Xu J., Zhang J., Shi Y. Surface Modification of Biomedical Ti and Ti Alloys: A Review on Current Advances: Materials. – 2022. – Vol. 15. – 1749 p.
3. Dughaish Z.H. Effect of Ion Implantation on Some Physical Properties of Nitinol (Ni-Ti) Shape-Memory Alloy: A Review // Journal of Natural Sciences and Mathematics. – 2015. –Vol. 8. – P. 27–42.
4. Zhao T., Li Y., et.al. Surface characteristics, nano-indentation and corrosion behavior of Nb implanted NiTi alloy // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. 4404 – 4410.
5. Meisner L.L., et. al. Effect of tantalum ion implantation on deformation behavior and fracture of TiNi SMA. Part I. quasi-static tension // Materials Science and Engineering. – 2024. –Vol. 892. – 20 p.
6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу / под редакцией Я.С. Усманского. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 862 с.
7. Release 2014 of the Powder Diffraction File. The International Centre for Diffraction Data – 2017.

МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТВЁРДЫХ И ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Е.О. КРАЙНОВА [1,2], А.С. ГРЕНАДЁРОВ [1], С.В. РАБОТКИН [1], В.А. СЕМЁНОВ [1], А.А. СОЛОВЬЁВ [1]
[1] Институт сильноточной электроники СО РАН
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: e.kraynova@mail.ru

Твёрдые и износостойкие покрытия необходимы для защиты режущих инструментов и увеличения их срока службы. Диборид титана TiB_2 обладает высокой твёрдостью, которая находится в диапазоне от 23 до 30 ГПа и может доходить до 40 ГПа при осаждении методом сильноточного импульсного магнетронного распыления (HiPIMS) [1]. Такие покрытия обладает высокой термической и химической стабильностью [2]. Нитридные покрытия также обладают высокой твёрдостью порядка 30 ГПа, износостойкостью и термостойкостью [3]. Добавление алюминия в систему нитридов способствует увеличению устойчивости к окислению [4]. Похожий механизм окислительной стойкости и высокая износостойкость наблюдается у покрытий CrAlN [5]. Что касается многослойных покрытий, эффект упрочнения возникает из-за препятствования движению дисклокаций на границах слоёв [6]. Также затруднено образование сквозных трещин, за счёт чего увеличивается коррозионная стойкость покрытий [7]. Использование металлического подслоя способствует измельчению зерен и увеличивает трещиностойкость [8].

Катодно-дуговое испарение (CAE) является широко используемым методом получения твёрдых и износостойких покрытий, основным преимуществом которого является высокая скорость осаждения плёнки при высокой ионизации потока распыляемого материала в плазме [9]. Основным недостатком CAE является капельная фракция, ухудшающая эксплуатационные свойства покрытий. В качестве альтернативы CAE рассматривается метод HiPIMS. Высокая ионизация распыляемого материала (сравнимая с CAE) позволяет формировать более плотную структуру покрытий с меньшей шероховатостью [10].

Таким образом, цель работы заключалась в получении однослойных покрытий TiAlN и CrAlN, многослойных покрытий Ti/TiAlN и Cr/CrAlN и покрытий диборида титана TiB_2 методом HiPIMS (длительность импульса 20 мкс для нитридных покрытий и от 7 до 50 мкс для TiB_2). При осаждении нитридных покрытий использовались металлические мишени Ti, Al и Cr, концентрация элементов варьировалась регулированием мощности МРС.

Первая группа состоит из однослойных нитридных покрытий TiAlN и CrAlN, нанесённых на ВК-8. Результаты измерения твёрдости (рисунок 1) показывают, что для покрытий CrAlN в исследуемом диапазоне концентраций она изменяется от 26 до 29 ГПа, при этом для TiAlN она составляет 30±1 ГПа. Индекс пластичности практически не меняется, а сопротивление пластической деформации увеличивается с ростом концентрации Al в покрытии.

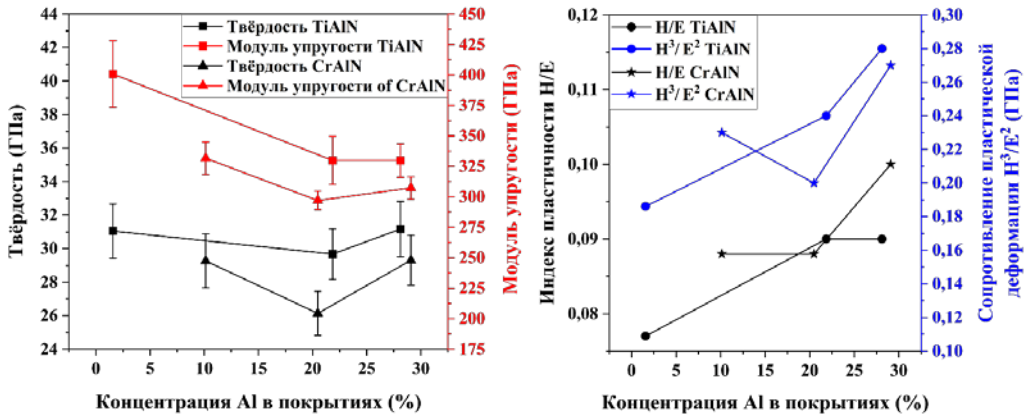


Рисунок 1. Механические свойства однослойных покрытий TiAlN и CrAlN

Вторая группа объединяет однослойные и многослойные покрытия с Ti и Cr с близкой концентрацией элементов в керамическом слое. Многослойные покрытия Ti/TiAlN и Cr/CrAlN были получены с различной толщиной слоёв, указанной в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры многослойных нитридных покрытий

Покрытие	Количество слоёв	Толщина нитридного слоя	Толщина Ti или Cr слоя
Ti/TiAlN	12	200±20 нм	100±15 нм
	16	100±15 нм	50±15 нм
Cr/CrAlN	20	200±20 нм	80±15 нм
	40	100±15 нм	30±15 нм

Увеличение твёрдости покрытий наблюдается при толщине металлического слоя 50 нм для TiAlN и 30 нм для CrAlN (рисунок 2). Отмечается, что устойчивость к пластической деформации и индекс пластичности многослойных покрытий с Ti увеличиваются, а с Cr не изменяется.

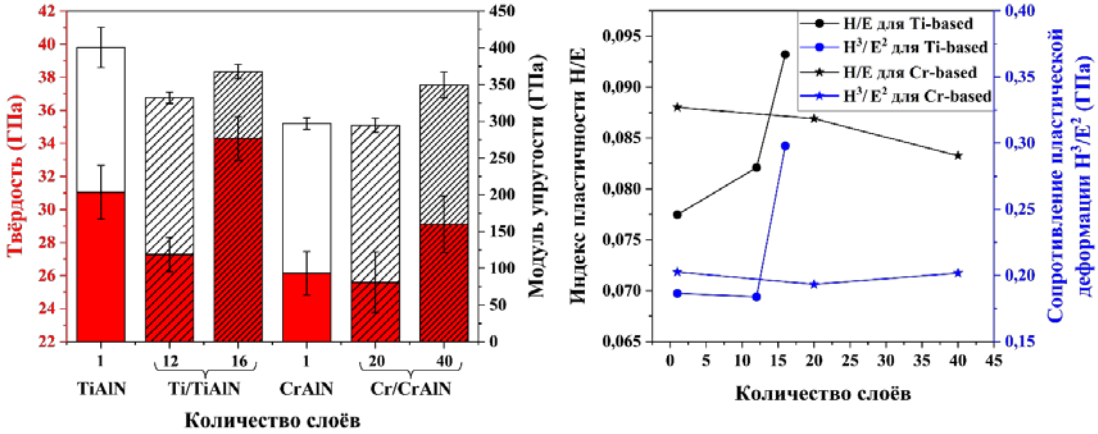


Рисунок 2. Механические свойства однослойных и многослойных нитридных покрытий

Третья группа покрытий TiB_2 была получена на подложке из стали AISI 316L. Наибольшая твёрдость покрытия наблюдалась при длительности импульса 25 мкс (рисунок 3). Сопротивление пластической деформации увеличивается при росте длительности импульса.

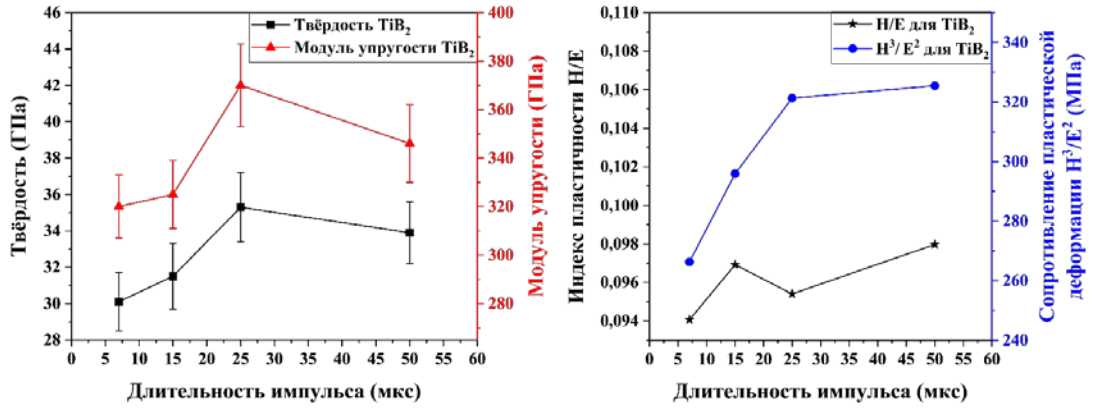


Рисунок 3. Механические свойства покрытий диборида титана

Трибологические испытания покрытий проводились в геометрии «шар-диск» с контртелом Al_2O_3 для нитридов и ШХ-15 для диборидов при нагрузке 5 и 3 Н, соответственно. Сравнение покрытий с наилучшими свойствами из каждой группы (рисунок 4) показало, что более твёрдые покрытия, в целом, показывают меньшую стойкость к износу. Износостойкость у покрытий диборида титана в целом хуже, чем у нитридов.

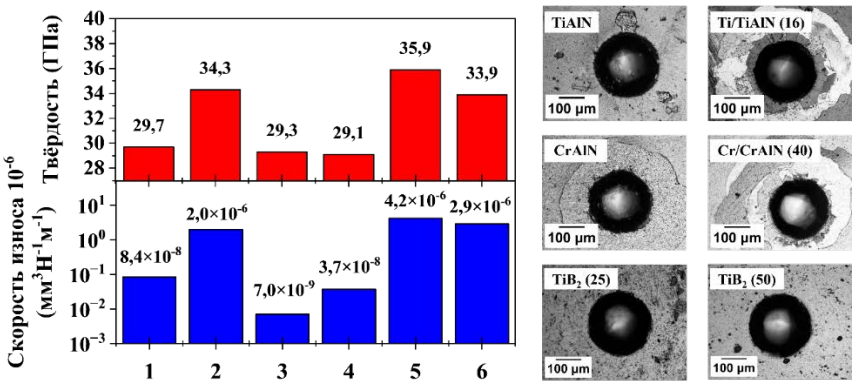


Рисунок 4 – Скорость износа и твёрдость покрытий (слева), и кратеры, образованные после вдавливания индентора Роквелла (справа)

Таким образом, покрытия с высокими механическими и трибологическими характеристиками получены методом HiPIMS. Наибольшую стойкость к износу показали нитридные покрытия с хромом, однако их адгезионные свойства неудовлетворительны. Возможно, улучшить адгезию многослойных покрытий, уменьшив толщину слоёв. Покрытия TiB_2 обладают большей твёрдостью, но уступают в износостойкости нитридам.

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348).

Список литературы

1. Thornberg J., Palisaitis J., Hellgren N., Klimashin F.F., Ghafoor N., Zhirkov I., Azina C., Battaglia J., Kusiak A., Sortica M.A., Greene J.E., Hultman L., and Rosen J. Microstructure and materials properties of understoichiometric TiBx thin films grown by HiPIMS // Surf. Coatings Tech. – 2020. – V. 404 – 126537. DOI:10.1016/j.surfcoat.2020.126537.

2. Dranenko A.S., Lavrenko V.A., and Talash V.N. Corrosion resistance of nanostructured TiB_2 films in 3% NaCl solution // Powder Metall. Met. Ceram. – 2010. – V. 49. – P. 174–178. DOI:10.1007/s11106-010-9218-4.

3. Grenadyorov A., Oskirko V., Zakharov A., Oskomov K., Rabotkin S., Semenov V., Solovyev A., and Shmakov. A. Properties of TiAlN Coatings Obtained by Dual-HiPIMS with Short Pulses // Materials. – 2023. – V. 16 – 1348. DOI:10.3390/ma16041348.

4. M. Ben Hassine, Andrén H.-O., Anand H. S. Iyer, and A. Lotsari. Growth model for high-Al containing CVD TiAlN coatings on cemented carbides using intermediate layers of TiN // Surf. Coat. Tech. – 2021. – V. 421. – 127361. DOI:10.1016/j.surfcoat.2021.127361.

5. Kim G. and Lee S.Y.. Microstructure and mechanical properties of AlCrN films deposited by CFUBMS // Surf. Coat. Tech. – 2006. – V. 201, – 4361. DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.08.076

6. Koehler J.S.. Attempt to Design a Strong Solid // Phys. Rev. – 1970. – V. 2. – 547. DOI:10.1103/PhysRevB.2.547.

7. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films // Vacuum. – 2000. – V. 57 – 1. DOI:10.1016/S0042-207X(00)00143-3.

8. Zhao C., Zhu Y., Yuan Z., and Li J. Structure and tribocorrosion behavior of Ti/TiN multilayer coatings in simulated body fluid by arc ion plating // Surf. Coatings Tech. – 2020. – V. 403. DOI:10.1016/j.surfcoat.2020.126399.

9. Anders A. A. A review comparing cathodic arcs and HiPIMS // Surf. Coat. Technol. – 2014. – V. 257. – 308. DOI:10.1016/j.surfcoat.2014.08.043.

10. Liu L., Zhou L., Tang W., Ruan Q., Li X., Wu Z., Qasim A.M., Cui S., Li T., Tian X., Fu R.K.Y., Wu Z., and Chu P.K. Study of TiAlN coatings deposited by continuous high power magnetron sputtering (C-HPMS) // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 402. – I. 126315. DOI:10.1016/j.surfcoat.2020.126315.

ВЛИЯНИЕ МНОГОЦИКЛОВОЙ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНОГО СПЛАВА БрОФ6,5-0,15

А.М. ЧЕРЕМНОВ[1], А.В. ЧУМАЕВСКИЙ, Е.О. КНЯЖЕВ
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: amc@ispms.ru

Медные сплавы являются широко используемыми конструкционными материалами благодаря высоким значениям электро- и теплопроводности, хорошей устойчивости к агрессивным средам, относительной лёгкости и пластичности [1]. Высокая же износостойкость бронз позволяет использовать их для изготовления соединительных элементов, например, оловянную бронзу БрОФ6,5-0,15 применяют для изготовления деталей подшипников. Повышенные значения прочности оловянных бронз достигается за счёт наклёпа в процессе холодной деформации, при этом следствием этого становится потеря пластичности. Из-за этого оловянно-фосфористые бронзы обрабатывают давлением, преимущественно при комнатной температуре [2].

Фрикционная перемешивающая обработка – это метод локальной поверхностной модификации металлов и сплавов, позволяющий повысить механические и трибологические свойства обрабатываемых материалов [3]. Интенсивная пластическая деформация, проходящая при температуре, ниже температуры плавления матрицы, приводит к формированию однородной ультрамелкозернистой структуры [4, 5]. При этом свойства обработанных материалов сильно зависят от параметров обработки и геометрии инструмента. Композиты на основе медных сплавов используют в качестве фрикционных материалов за счёт высокой прочности добавленных частиц и хорошего теплоотвода медной матрицы [6]. Известно, что в процессе фрикционной перемешивающей обработки за счёт перемешивания материала пином инструмента также можно добиться равномерного распределения добавленных частиц для создания однородных композитов [7]. Поэтому целью работы стало выявление особенностей формирования структуры и свойств оловянной бронзы БрОФ6,5-0,15, подвергнутой фрикционной перемешивающей обработке, для дальнейшего применения метода для получения композитов на основе данного сплава.

Для проведения эксперимента использовали пластины толщиной 2,5 мм из листового проката БрОФ6,5-0,15 после холодной прокатки. Процесс фрикционной перемешивающей обработки проводили в 1–4 цикла на экспериментальном станке для отработки режимов сварки трением с перемешиванием с использованием инструмента из сплава ВК15, длина пина 1,9 мм. Параметры обработки: усилие внедрения $F_{вн}$ и обработки $F_{об}$ – 13,2 кН (1350 кгс), скорость вращения инструмента ω – 500 об/мин, скорость его перемещения V – 150 мм/мин. Подбор данных параметров проводили экспериментально.

Образцы для исследований вырезали из зоны перемешивания на электроэрозионном станке DK7750. Оптические изображения структуры образцов получали на поперечных шлифах с применением оптического микроскопа Альтами МЕТ 1-С и конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus LEXT OLS4100, размер зёрен определяли на оптических изображениях методом секущих. Измерение значений микротвёрдости проводили на приборе ТВМ 5215А Tochline методом Виккерса с шагом 0,5 мм и нагрузкой 4,9 Н (0,5 кгс). Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине УТС 110М-100 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Испытания на сухое трение проводили на трибометре TRIBOtechnic по схеме «палец-диск» с использованием образцов в форме столбиков и контртела из сплава ШХ15 в форме диска. Испытания проводили в течение 2 ч при нагрузке 15 Н и скорости вращения контртела 250 об/мин.

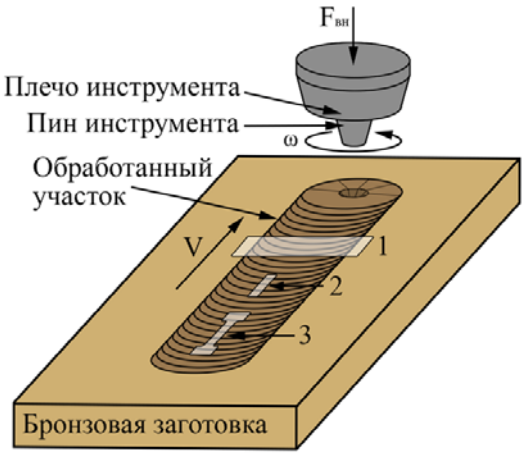


Рисунок 1. Схема проведения фрикционной перемешивающей обработки и подготовки образцов для: 1 – исследования структуры и микротвёрдости; 2 – трибологических испытаний; 3 – испытаний на растяжение

Структура образцов после обработки характеризуется разделением на зону перемешивания, зону термического влияния и основной металл, не подверженный обработке. Формирования типичной при фрикционной перемешивающей обработки зоны термомеханического воздействия у сплава БрОФ6,5-0,15 не наблюдается. Структура исходного материала характеризуется зёрнами вытянутой формы размером 15,73 мкм с большим количеством двойников отжига. После 1, 2, 3 и 4 циклов обработки формируются равноосные зёрна размером до 6,08, 5,81, 7,62 и 7,27 мкм соответственно (рисунок 2). Количество двойников отжига в зоне перемешивания уменьшается, но не исчезает полностью. В зоне термического влияния морфология зерен мало отличается от основного металла, граница между ними почти не выделяется, граница с зоной перемешивания чёткая.

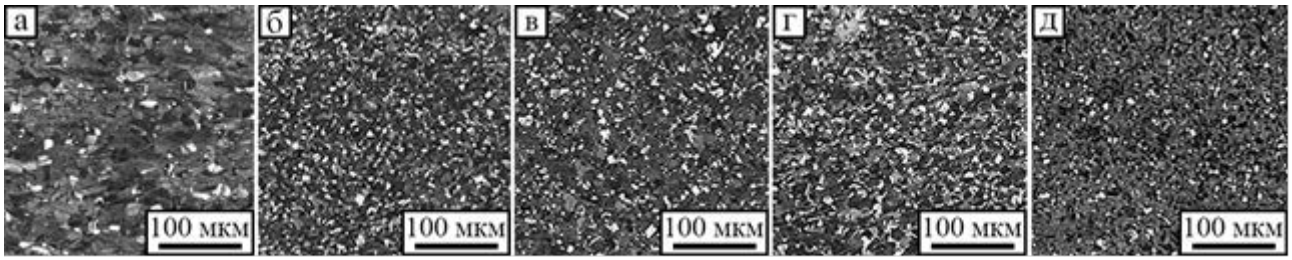


Рисунок 2 – Оптические фотографии микроструктуры исходного образца (а) и зоны перемешивания образцов после 1 (б), 2 (в), 3 (г) и 4 (д) циклов фрикционной перемешивающей обработки

Фактором, выделяющим зону термического влияния, являются значения микротвёрдости. В ней наблюдается увеличение средних значений микротвёрдости у образцов после 1 и 2 циклов, после 3 и 4 циклов значения микротвёрдости снижаются на 1,1 и 1,5 % соответственно. Средние значения микротвердости в зоне перемешивания после 1–4 циклов меньше на 3,3, 4,3, 4,4 и 3,3 % соответственно, чем в основном металле. Значения пределов прочности и текучести образцов значительно снизились, а значения пластичности увеличились (рисунок 3, а). У образца после 1 цикла обработки фиксируется зуб текучести с малой площадкой текучести, у остальных образцов зуб текучести не проявляется (рисунок 3, б).

Для сухого трения образцов характерен смешанный адгезионный и механохимический износ с образованием продуктов окисления на поверхностях износа. Также на поверхностях износа образцов после 2, 3 и 4 циклов обработки наблюдаются частицы второй фазы. С повышением количества циклов увеличивался разброс максимального и минимального значения коэффициента трения в процессе испытаний. При этом после 2, 3 и 4 циклов

обработки образцы показывают меньшие значения среднего коэффициента трения, линейного и массового износа, чем образец после одного цикла обработки (рисунок 3, в).

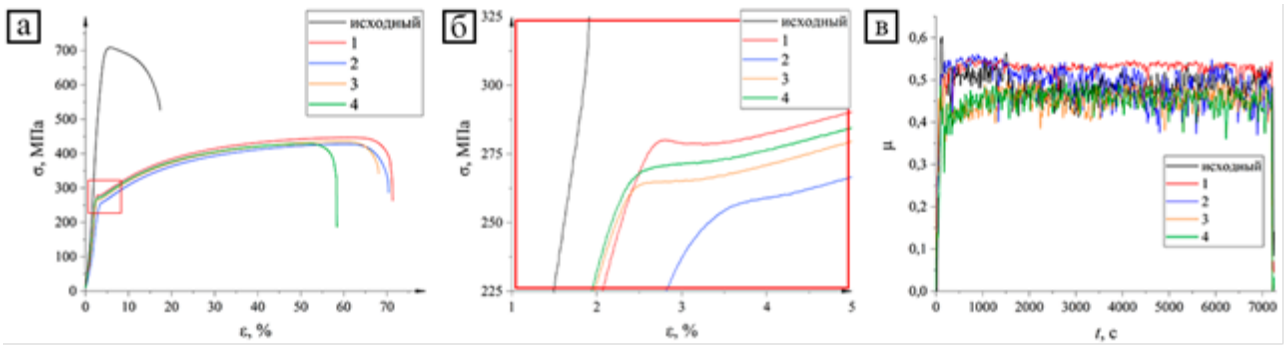


Рисунок 3 – Кривые растяжения образцов (а), площадка текучести образца после 1 цикла обработки (б) и графики процесса испытаний на сухое трение (в)

Таким образом, несмотря на разупрочнение образцов, их трибологические свойства после многоцикловой фрикционной перемешивающей обработки улучшаются. Это открывает перспективы для дальнейшего использования процесса фрикционной перемешивающей обработки медного сплава БрОФ6,5-0,15 при получении на его основе композиционных материалов трибологического назначения.

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

Список литературы

1. Achiţei D.C., Vizureanu P., Minea A.A. et. al. Improvement of Properties of Aluminum Bronze CuAl7Mn3 by Heat Treatments // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 657. – pp. 412 – 416.
2. Логинов Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: учебное пособие – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 136 с.
3. Heidarzadeh A., Mironov S., Kaibyshev R. et. al. Friction stir welding/processing of metals and alloys: A comprehensive review on microstructural evolution // Progress in Material Science. – 2021. – V. 117. – 100752.
4. Rahimzadeh A., Heidarzadeh A., Mohammadzadeh A. et. al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – V. 9(5). – pp. 11154 – 11161.
5. Naik R.B., Reddy K.V., Reddy G.M. et. al. Development of High-Strength and High-Electrical Conductivity Cu–Zr Alloy Through Friction Stir Processing // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2019. – V. 72. – pp. 1431 – 1435.
6. David P., Gopathy V., Ravichandran M. et. al. Fabrication and development of high temperature resisted bronze composites using 3D printed gate pattern through stir casting route // Thermal Science and Engineering Progress. – 2024. – V. 53. – 102710.
7. Knyazhev E., Nikolaeva A., Chumaevskii A. et. al. Iron-Added Aluminum Matrix Composites Prepared by Friction Stir Processing: Structure, Mechanical and Tribological Properties // Metallography, Microstructure, and Analysis – 2024. – V. 13. – pp. 376 – 399.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ 40Х ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ

С. БОЛАТОВ, Н. БЕРДИМУРАТОВ, М. МАУЛЕТ,*
Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова
E-mail: maulet_meruert@mail.ru

Электрофрикционная технология заключается в одновременном оплавлении поверхности лезвия почвообрабатывающего инструмента и электрода из чугуна при воздействии низковольтных электрических дуг и охлаждении водой. Для создания дуг используется безопасное сварочное напряжение, при этом трение электрода о лезвие вызывает их образование. Данная технология направлена на формирование градиента твердости обрабатываемого материала, что способствует увеличению его износостойкости [1]. В процессе электрофрикционной обработки (ЭФО) сталь и чугун подвергаются воздействию высоких температур и давления, создаваемых фрикционными силами и электрическим током. Эти высокие температуры могут привести к превращению аустенита (устойчивой кристаллической структуры железа) в более стабильные фазы, такие как мартенсит и цементит, а также к образованию остаточного аустенита. При обратной полярности, возникающей в процессе ЭФО, электрод нагревается сильнее, что приводит к легированию поверхности образца элементами, входящими в состав чугуна. Нагрев и воздействие фрикционных сил вызывают фазовые превращения в поверхностном слое материала, включая рекристаллизацию и мартенситное превращение. Характерной особенностью ЭФО является зональность структуры модифицированного слоя, который можно разделить на зоны упрочнения, термического влияния и основного материала [2].

Богданович П.Н. и его коллеги применили технологию электрофрикционного упрочнения для обработки ножей режущего барабана кормоуборочных комбайнов. Результаты испытаний показали, что электрофрикционное упрочнение увеличило износостойкость образцов в 1,1-1,5 раза в зависимости от режимов испытаний, при этом толщина упрочнённого слоя составила 400 мкм [3]. Важно отметить, что для современных условий работы необходимо обеспечить прочность материала изделия в пределах 1500-1800 МПа, а ударная вязкость должна быть не менее 0,8-1,0 МДж/м2 [4]. Для снижения износа от абразивного воздействия требуется достичь максимальной твёрдости поверхности 60-65 HRC. Цель данной работы заключается в исследовании структуры и фазового состава поверхностного слоя конструкционной стали 40Х ЭФО.

Микроструктура исследуемых образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMH. Для исследования микроструктуры образца на поперечном сечении проведены механическая обработка (шлифовка и полировка) и химическое травление поверхности образцов в 5 % растворе HNO_3 на основе этилового спирта. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов выполнялся на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (монохроматическое Cuα-излучение, длина волны 1,54056 Å) при следующих параметрах съемки: ускоряющее напряжение 45 кВ, ток пучка 30 мА, шаг сканирования 0,02° в диапазоне углов 30–85°, время набора сигнала 0,5 с. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

На рисунке 1 показаны дифрактограммы исходного и упрочненных образцов стали 40Х. В таблице 1 приведены результаты рентгенофазового анализа. Фазовый состав сталей 40Х в исходном состоянии состоит из фазы α-Fe с ОЦК решеткой (рисунок 1 а). После ЭФО стали 40Х появляются фазы остаточного аустенита (γ-Fe) и мартенсита (α’-Fe). Мартенсит образовывается на поверхности стали в результате быстрого охлаждения во время процесса ЭФО. На дифрактограммах обработанных сталей 40Х не обнаружено образование оксидных соединений, так как процесс ЭФО происходит в воде.

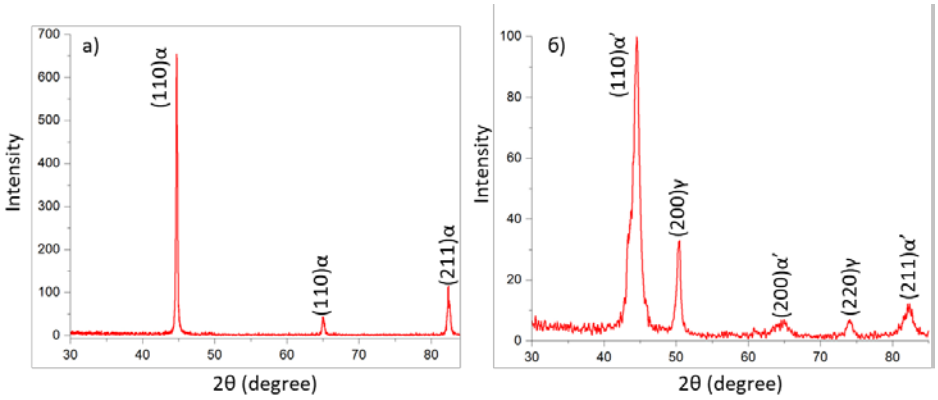


Рисунок 1. Дифрактограммы сталей: 40Х до (а) и после ЭФО (б)

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа

Сталь		Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас. %
40Х	до обработки	α-Fe	100
	после ЭФУ	α'-Fe	81
		γ-Fe	19

Микроструктура исходного состояния стали 40Х представляет собой ферритно-перлитную структуру. Исследование микроструктуры стали 40Х после электрофрикционной обработки показало, что толщина модифицированного слоя составляет около 500 мкм (см. рисунок 2, г). Поверхностный слой включает закаленный слой с аустенитно-мартенситной структурой (см. рисунок 2, а), за которым следует переходный слой с частичной закалкой, имеющий структуру мартенсита и феррита (см. рисунок 2, б). Основа изделия представлена феррито-перлитной структурой (см. рисунок 2, в). Закаленный слой имеет игольчатую структуру мартенсита с плавным переходом к зоне термического воздействия, где пластины большей толщины между иглами мартенсита представляют собой остаточный аустенит (см. рисунок 2, а). На границе перехода к исходной структуре микротрещины не обнаружены. В работе [6] указано, что небольшое количество остаточного аустенита в поверхностных и приповерхностных слоях является положительным, поскольку аустенитные прослойки с повышенной вязкостью на границах мартенситных пластин служат барьерами для распространения трещин из закаленного слоя в основной металл.

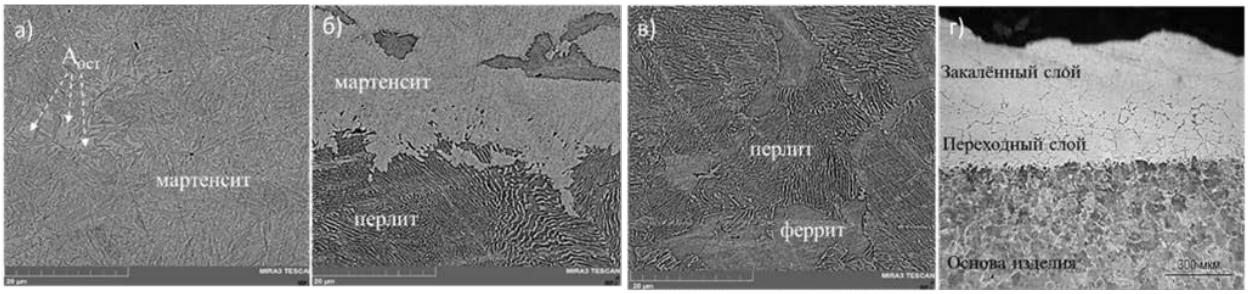


Рисунок 2. Микроструктура поперечного сечения стали 40Х после ЭФО:
а) закаленный слой; б) переходный слой; в) основа изделия (необработанный слой);
г) общий вид закаленного слоя (металлографический микроскоп)

В процессе ЭФО сталь и чугун подвергаются высокой температуре и давлению, создаваемым фрикционными силами и электрическим током. Высокие температуры могут вызвать превращение аустенита (стойкая кристаллическая структура железа) в более стабильные фазы, такие как мартенсит и цементит, но также могут содействовать образованию остаточного аустенита. Процесс нагрева и воздействия фрикционных сил приводит к фазовым

превращениям в поверхностном слое материала. Эти превращения могут включать в себя рекристаллизацию (перекристаллизацию) и мартенситное превращение. А также характерной особенность используемой технологий ЭФО является зональность формированных структур по толщине модифицированного слоя, который можно разделить на следующие зоны: упрочнения, термического влияния и основа обрабатываемого материала.

Технология ЭФО является ресурсосберегающей и экологически чистой, позволяющая во многих случаях может заменить традиционную поверхностную термическую (закалка ТВЧ) и химико-термическую обработку (азотирование, карбонитрирование). Однако толщина зоны упрочнения (термического влияния) относится к резервам для повышения адгезионной износостойкости почвообрабатывающих инструментов и требует дополнительные исследования для расширения возможности электрофрикционной обработки. Учитывая все это, можно сказать, что потенциал метода электрофрикционного упрочнения все еще не раскрыт.

Выводы

Исследовано влияние электрофрикционной обработки на структуру конструкционной стали 40Х. Установлено, что фазовый состав сталей 40Х в исходном состоянии состоит из фазы α-Fe с ОЦК решеткой, а после ЭФО образуются упрочняющие фазы остаточный аустенит (γ-Fe) и мартенсит (α’-Fe). Установлено, что структура поперечного сечения стали 40Х после упрочнения условно разделяется на три зоны: закаленный слой, зона термического воздействия и основа материала. Микроструктура закаленного слоя состоит из игольчатого мартенсита и остаточного аустенита. В зоне термического воздействия присутствуют мартенсит и мелкодисперсный перлит (тростит).

Данная работа была выполнена в рамках грантового финансирования научных исследований Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан Грант AP14872211

Список литературы

1. Богданович П.Н., Михайлов М.И., Михайлов К.М. Исследование влияния электрофрикционного упрочнения ножей режущего барабана кормоуборочного комбайна на их износостойкость //Вестник Барановичский государственный университет. Сер. Технические науки. – 2016. – Вып. 4. – С.77–84.

2. Sagdoldina Zh., Tyurin Yu., Berdimuratov N., Stepanova O., Magazov N., Baizhan D. Electrofrictional hardening of the 40Kh and 65G steels // Coatings. – 2023. – Vol.13(11). – P. 1820. DOI: https://doi.org/10.3390/coatings13111820.

3. Богданович П.Н., Михайлов М.И., Михайлов К.М. Исследование влияния электрофрикционного упрочнения ножей режущего барабана кормоуборочного комбайна на их износостойкость // Вестник Барановичский государственный университет. Сер. Технические науки. – 2016. – Вып. 4. – С.77–84.

4. Шило И.Н., Бетеня Г.Ф., Анискович Г.И. и др. Повышение работоспособности деталей рабочих органов сельскохозяйственных машин: монография / И.Н. Шило, Г.Ф. Бетеня, Г.И. Анискович [и др.]. - Минск: БГАТУ, 2010. – 320 с.

5. Машиностроение: энциклопедия: в 40 т. М: Машиностроение, 2002. – Т.IV–16.

6. Канаев А., Гуляренко А., Тополянский П., Сарсембаева Т. Плазменная закалка лемеха плуга из конструкционной стали 65Г // Горение и плазмохимия. – 2020. – Т. 18, № 2. – С.87–93. https://doi.org/10.18321/cpc351.

СОЗДАНИЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УСКОРЕННОГО ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА, ГЕМИНА И ФИБРИНОГЕНА

П.М. ТЮБАЕВА[1,2], *И.А. ВАРЬЯН*[1,2], *А.А. ПОПОВ*[1,2]
[1] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
[2] Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
E-mail: polina-tyuabeva@yandex.ru

Создание систем полимер-модифицирующая добавка-белковая молекула, ускоряющих заживление ран на ранних стадиях, является примером сложной комплексной задачи, для решения которой предлагается множество подходов: полимерные пленки, пены, гидрогели, альгинаты, гидроколлоиды, волокнистые повязки [1]. Одним из наиболее перспективных подходов является разработка ранозаживляющих материалов с высокоразвитой пористой поверхностью, полученных методом электроспиннинга (ЭС) [2]. Волокнистые полимерные материалы активно используются в биомедицине благодаря, во-первых, высокой степени сходства с тканями живого организма и, во-вторых, возможности простой и эффективной модификации таких материалов для придания им особых свойств. Именно наноразмерные элементы композиционного материала, которые являются биомиметиками, то есть повторяют структуры, созданные в живой природе, позволяют предложить наиболее эффективное, универсальное и технологически воплотимое решение ускоренной регенрации [2]. Ключевым аспектом является подобие волокнистой высокоразвитой структуры тканям живого организма, позволяющее обеспечить надежную и эффективную защиту от факторов внешней среды, препятствующих быстрому и бесшрамному восстановлению поврежденных тканей.

Целью данной работы был разработка ранозаживляющей системы полимер-модифицирующая добавка-белковая молекула и оценка ее эффективности.

Средний период регенерации для кожной раны составляет порядка 15 дней, где принято выделять 4 ключевых этапа заживления раны: коагуляцию (длительностью до 1 дня), воспаление (длительностью от 1 до 3,5 дней), пролиферацию клеток и эпитализацию (длительностью от 1,5 до 13 дней) и ремоделирование раны (от 5 дней до конца заживления) [3]. Данные временные рамки приведены для типичных идеальных условий ранозаживления. Наиболее частая причина увеличения сроков заживления заключается в бактериальной инфекции, причем в 93% случаев это может быть *Staphylococcus aureus* [4]. Фаза коагуляции (1), то есть свертывания начинается сразу после ранения и включает в себя сужение сосудов и образование фибринового сгустка. Впоследствии, в фазе воспаления (2), высвобождается ряд противоспалительных цитокинов и белковых факторов роста. Таким образом ранозаживляющий материал должен являться поставщиком дополнительных белковых активаторов ранозаживления на протяжении всей фазы коагуляции (1 день), а также на этапе фазы воспаления (3,5 дня) обеспечивать высокую антимикробную активность. Кроме того, параллельно в фазу коагуляции в области поврежденной ткани необходимо обеспечить удаление клеточного мусора путем выработки и высвобождения протеаз и активных форм кислорода [5]. С учетом всех этих требований были выбраны комбинация модифицрующей добавки и белка-активатора ранозажвиления. Так для модифицирующей доабвки был выбран гемин. За счет применения этого порфирина возможно обеспечить катализ синглетного кислорода при дневном свете, кроме того он обладает выраженным антмикробным действием [6]. В качестве активатора ранозаживления был фибриноген (ФБГ), который является оптимальным фактором роста в ранозаживляющем процессе. В качестве биосовместимого полимера был выбран поли-3-гидроксибутират (ПГБ), который отличается низкой температурой стеклования 6 ^{o}C, высокой устойчивостью к гидролизу, не тормозящей его биорезорбцию в живом организме, а также высокой биосовместимостью [7].

Изготовление высокоразвитой биомиметтической структуры на основе ПГБ и ПГБ-гемин для дальнейшего нанесения ФБГ осуществлялось методом ЭС на с использованием лабораторной

установки с диаметром капилляра 0,1 мм, напряжением электрического тока 20–22 кВ, расстоянием между электродами 25–30 см. Концентрация гемина в матрицах составляла 5 масс. %, эта концентрация в соответствии с установленными параметрами позволяла достигать оптимальной вязкости и электропроводности раствора (таблица 1), что приводило к формированию бездефектной однородной структуры волокнистого слоя с регулярной надмолекулярной структурой ПГБ.

Таблица 1 – Свойства растворов для ЭС

Состав раствора	Электропроводность (мкСм/см)	Динамическая вязкость (Па с)	Скорость потока (мл/ч)
ПГБ	10	1,0	1,2
ПГБ-гемин	14	1,9	1,0

Таким образом, электропроводность и вязкость были увеличены с 10 до 14 мкСм/см и с 1,0 до 1,9 Па с соответственно за счет роли гемина в качестве модифицирующей добавки, что находится в коридоре оптимальных значений для ПГБ с молекулярной массой 350–500 кДа, которые позволяют обеспечить баланс формы конуса Тейлора, скорости потока полимера и размера капли на капилляре, что способствует образованию однородных, хорошо отвержденных волокон при отсутствии склеек и утолщений. На рисунке 1 приведены микрофотографии полученных материалов.

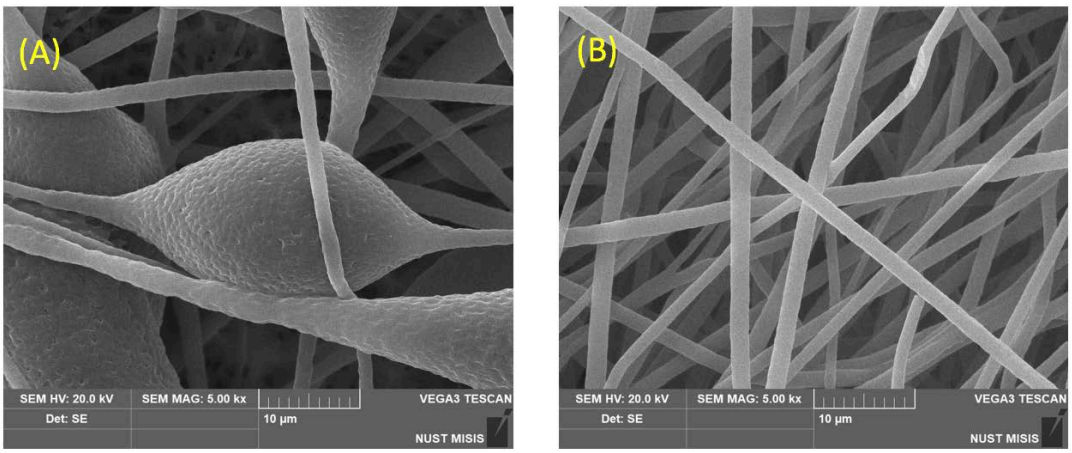


Рисунок 1. Микрофотграфии волокнистых матриц ПГБ (а) и ПГБ-гемин (б)

Фибриновый гель закреплялся на поверхности матриц ПГБ и ПГБ-гемин путем вымачивания. Образцы ПГБ и ПГБ-гемин погружали в 75 % раствор этанола на 10 минут. После инкубации этанол вытесняли из фрагментов материала физиологическим раствором с фосфатным буфером (pH 7,4) в течение 1 часа. На рисунке 2 приведены микрофотографии полученных материалов, полученные на конфокальном микроскопе, где зеленым цветом отмечены меченные молекулы ФБГ, закрепленные на волокнах.

Визуализация структуры фибриновых сгустков методом конфокальной микроскопии на поверхности волокнистых материалов показана позволяет установить, что во всех случаях фибриноген способен надежно связываться с волокнами-носителями, однако правильно подобранная модифицирующая добавка (гемин) обеспечивает повышение эффективности фиксации активатора заживления ран.

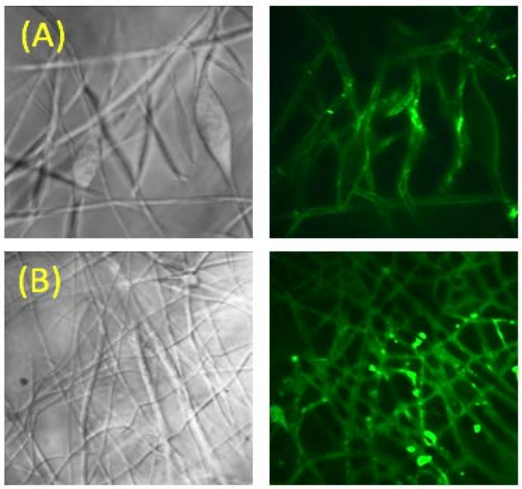


Рисунок 2. Микрофотографии волокнистых матриц
ПГБ-ФБГ (а) и ПГБ-гемин-ФБГ (в)

Ранее было показано, что с увеличением концентрации гемина и активных функциональных групп на поверхности волокон увеличивается количество меченных (зеленый цвет при флуоресценции) участков, указывающих на фиксацию фибринового геля. Таким образом, белки могут связываться с ПГБ за счет водородных связей и гидрофобного взаимодействия, а при наличии гемина также возможно ионное притяжение [8]. Следует отметить, что указанная локализация фибриногена в биомедицинском материале является однородной, равномерной и полностью соответствует задачам работы.

Список литературы

1. Mir M., Ali M. N., Barakullah A., Gulzar A., Arshad M., Shizza F., Maliha A. Synthetic polymeric biomaterials for wound healing: a review. Prog. Biomater. – 2018. – № 7. – P. 1–21. doi:10.1007/s40204-018-0083-4
2. Robinson A.J., Pérez-Nava A., Ali S.C., González-Campos J.B., Holloway J.L., Cosgriff-Hernandez E. M. Comparative analysis of fiber alignment methods in electrospinning. Matter. – 2021. – V. 4 – № 3. – P. 821-844.
3. Müller W.E.G.; Heinz S.C.; Wang X. Blue Biotechnology. Electrospinning of Bioactive Wound-Healing Nets. – 2017. – 55. – P. 259–290
4. Bjarnsholt T., Kirketerp-Møller K., Jensen P., Madsen K.G., et al.Why chronic wounds will not heal: a novel hypothesis. – 2008. – № 16. – P. 2–10.
5. Neufurth M., Xiaohong W., Heinz C.S., et al. Engineering a morphogenetically active hydrogel for bioprinting of bioartificial tissue derived from human osteoblast-like SaOS-2 cells. Biomaterials. – 2014. – № 35. – P. 8810–8819.
6. Törmälä P. Determination of glass transition temperature of poly(ethylene glycol) by spin probe technique. European Polymer Journal. – 1974. – № 10. – T. 6. – P. 519–521.
7. Muhammadi S., Afzal M., Hameed S. Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: Production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications. Green Chemistry Letters and Reviews. – 2015. – № 8. – P. 56–77.
8. An S.S.A., Rajangam A. Fibrinogen and fibrin based micro and nano scaffolds incorporated with drugs, proteins, cells and genes for therapeutic biomedical applications. Int. J. Nanomedicine. – 2013. – 3641.

TRIBO-MECHANICAL BEHAVIOR OF TiC/NbC-REINFORCED LASER-CLAD FeNiCr COATINGS

ARTEM OKULOV[1], OLGA IUSUPOVA[1], KUN LIU[2], JIE LI[2], ALEXANDER STEPCHEKOV[1], VLADIMIR ZAVALISHIN[1], YULIA KORKH[1], TATYANA KUZNETSOVA[1,3], KRISHNA KISHORE MUGADA[4], ARIVARASU MOGANRAJ[5]

[1]M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia
[2]School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, China
[3]Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Russia
[4]Department of Mechanical Engineering, Sardar Vallabhbhai National Institute of Technology, India
[5]Centre for Innovative Manufacturing Research, Vellore Institute of Technology, India
E-mail: okulovartem@imp.uran.ru

Design of advanced metal matrix composite (MMC) coatings presents a significant challenge, driven by the critical need to improve the durability of industrial equipment in today's demanding environment [1]. FeNiCr-based austenitic stainless steels (ASSs) are a popular choice for high-strength coatings, finding applications in various sectors, such as automotive, marine, petroleum refining, and transportation [2,3].

Reinforcing conventional ASS coatings with carbides is a promising strategy to improve their mechanical and tribological performance [4]. Adding ceramics to ASSs creates reinforcing phases, enhancing their structure and mechanical properties. The addition of titanium carbide (TiC) and niobium carbide (NbC) as reinforcing materials is of significant interest for developing advanced MMC coatings. While TiC boasts a high melting point (3250 °C) and hardness (2900–3200 HV_{50}), its low density (4.92 g/cm³) can lead to uneven distribution within metal matrix coatings. NbC, on the other hand, offers a denser structure (7.82 g/cm³), comparable hardness (3200 HV_{50}), and superior thermodynamic stability, making it a more suitable reinforcement material [5,6].

The structure and mechanical characteristics of MMC coatings are influenced by both the ceramic reinforcement and the deposition method. Laser cladding, with its low dilution rate, small heat-affected zone, and reliable metallurgical bonding, offers advantages over other methods like electroplating and thermal spraying [7–9].

The study aims to investigate the effect of reinforcing equiatomic FeNiCr coatings with TiC and NbC particles through a comparative analysis of their microstructure, chemical and phase composition, as well as mechanical and tribological properties. This understanding is essential for optimizing coating design and extending the service life of industrial machinery and equipment.

Short-pulsed laser cladding was used to deposit FeNiCr + 3 wt.% TiC and FeNiCr + 3 wt.% NbC coatings onto a ~1 μm roughness AISI 1040 steel substrate. A ytterbium fiber laser (50 W average power, 1.065 μm wavelength) and 40 ns pulses in an argon atmosphere were used. Six samples (three per coating type), each measuring 7 × 7 × 7 mm, were prepared for microstructural, micromechanical (microhardness and elastic modulus), and tribological (weight loss and wear rate) characterization.

Figure 1a presents a schematic illustration of the laser cladding process used to deposit FeNiCr + 3 wt.% TiC and FeNiCr + 3 wt.% NbC coatings. Specifically, Figure 1b offers a more detailed view of the phase formations during laser cladding. This detailed view is supported by analyses of the resulting coating microstructures using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Combined with the microstructural information in Figure 1b, the schematic provides a valuable visual representation of the deposition process and its impact on phase formation within the coatings.

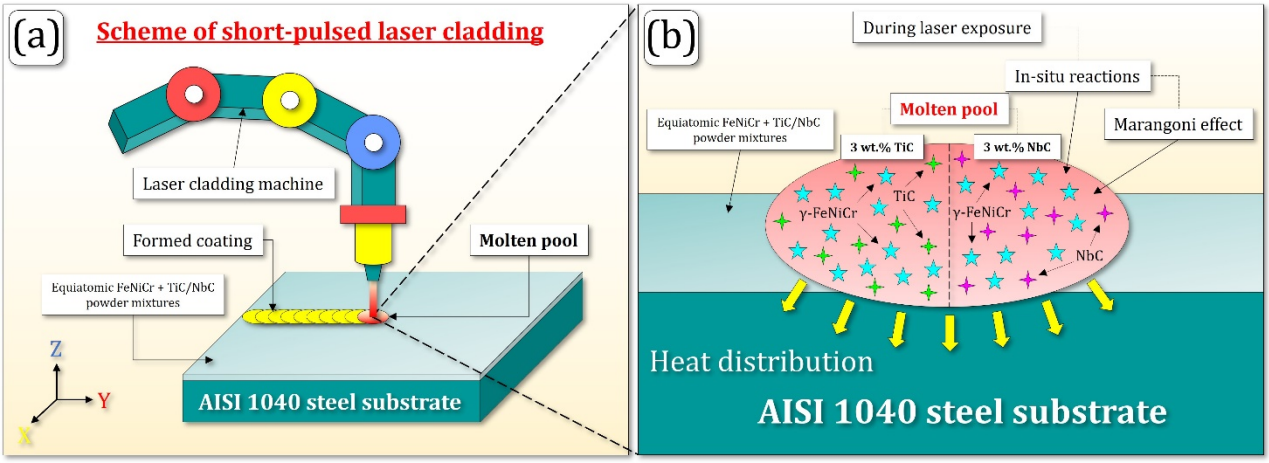


Figure 1. (**a**) Schematic illustration of the laser cladding process accompanied by (**b**) visualization of phase formation.

According to Figure 2a, the average microhardness values (H_{IT}) of the FeNiCr + 3 wt.% TiC and FeNiCr + 3 wt.% NbC coatings were ~3.2 GPa and ~3.8 GPa, respectively. This indicated that reinforcement with 3 wt.% NbC led to a noticeable increase in microhardness by ~18% compared to both FeNiCr + 3 wt.% TiC and additives-free FeNiCr (~3.2 GPa) coatings. Additionally, the FeNiCr + 3 wt.% NbC coating microhardness was ~77% higher compared to the AISI 1040 steel substrate (~2.1 GPa). The FeNiCr + 3 wt.% NbC coating exhibited enhanced resistance to both permanent and temporary deformation, as indicated by its higher H_{IT} value. However, it showed lower microhardness (~26% less) compared to the previously reported FeNiCr + 3 wt.% B_4C coating (~5.2 GPa). This difference in microhardness can be attributed to the presence of harder B_4C and Fe_2B phases within the latter [10].

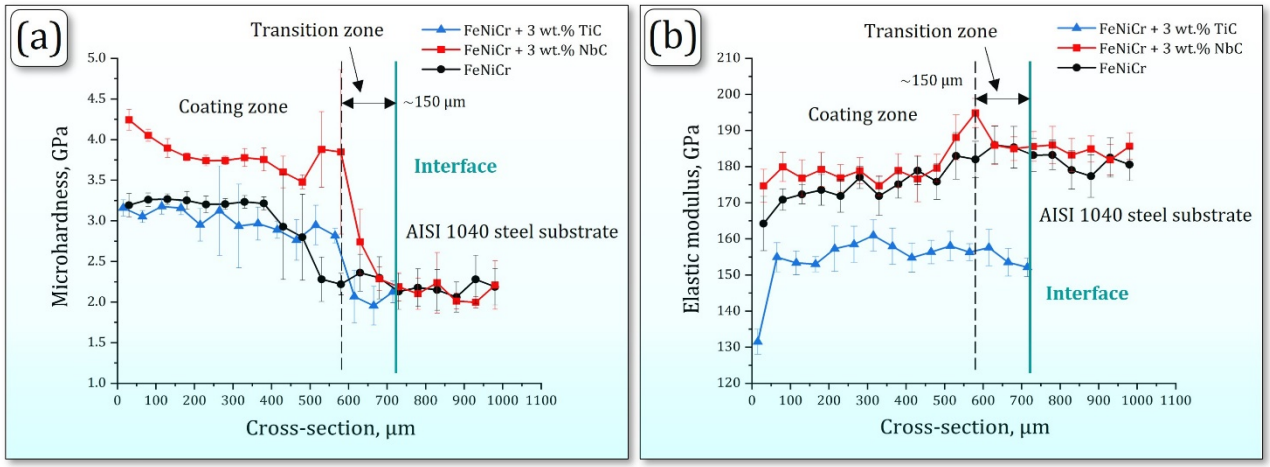


Figure 2. Mechanical characterization of the FeNiCr + 3 wt.% TiC, FeNiCr + 3 wt.% NbC, additives-free FeNiCr coatings and AISI 1040 steel substrate:
(**a**) microhardness, and (**b**) elastic modulus

The FeNiCr + 3 wt.% NbC coating displayed a significantly higher (by 16 % and 5 %, respectively) elastic modulus (E^*) than both FeNiCr + 3 wt.% TiC and additives-free FeNiCr coatings (Figure 2, b). This higher E^* value suggests superior resistance to reversible deformation in the NbC-reinforced coating compared to the above materials.

Tribological performance, as measured by weight loss and wear rate, was comparable for the FeNiCr + 3 wt.% TiC and additives-free FeNiCr coatings. The FeNiCr + 3 wt.% NbC coating

exhibited a notable improvement in tribological behavior compared to both FeNiCr + 3 wt.% TiC and additives-free FeNiCr coatings, with ~6% lower weight loss and ~13% lower wear rate. Significantly, when compared to the AISI 1040 steel substrate, both FeNiCr-TiC and FeNiCr-NbC coatings demonstrated substantial reductions in wear resistance: 37% and 41% lower weight loss, respectively, and 33% and 42% lower wear rates, respectively.

Mechanical and tribological analyses of the FeNiCr + 3 wt.% TiC and FeNiCr + 3 wt.% NbC coatings revealed that reinforcement with finely dispersed NbC particles is optimal for achieving harder, defect-free FeNiCr-NbC coatings, making them advanced candidates for industrial applications.

This research was carried out within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (themes "Structure" No. 122021000033-2; and "Spin" No. 122021000036-3) using the equipment of the Collaborative Access Center "Testing Center of Nanotechnology and Advanced Materials" of the IMP UB RAS and supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52105351). The authors extend sincere gratitude to Dr. Evgeny Kharanzhevskiy for generously providing access to laser equipment and to Dr. Yury Korobov for supplying materials crucial to the laboratory experiments. Dr. Krishna Kishore Mugada would like to thank the Department of Mechanical Engineering, SVNIT, for providing the facilities to carry out the research work.

References

1. Rajak D.K., Wagh P.H., Menezes P.L., Chaudhary A., Kumar R. Critical Overview of Coatings Technology for Metal Matrix Composites. J. Bio Tribo Corros. – 2020. – 6, 12.
2. Marshall P. Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties. London: Elsevier Applied Science. – 1984.
3. Adrian Roberts J.T. Structural materials in nuclear power systems. – New York (NY): Plenum Press. – 1981.
4. Li B., Qian B., Xu, Y., Liu, Z., Zhang, J., Xuan, F. Additive manufacturing of ultrafine-grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect // Mater. Sci. Eng. A. – 2019. – V.745. – P. 495–508.
5. AlMangour B., Baek M.-S., Grzesiak D., Lee K.-A. Strengthening of stainless steel by titanium carbide addition and grain refinement during selective laser melting // Mater. Sci. Eng. A.– 2018. – V.712. – P. 812–818.
6. Cuppari M., Santos S. Physical Properties of the NbC Carbide // Metals. – 2016. – V.6.– P.250.
7. Okulov A.V., Iusupova O.S., Liu K. Development of multicomponent hybrid powders based on titanium and niobium carbides as a promising material for laser cladding // E3S Web Conf. – 2023. – V.413. – P. 4012.
8. Gokhfeld N.V., Okulov A.V., Filippov M.A., Estemirova S.K., Korobov Y.S., Morozov S.O. The Comparative Analysis of the Fe–Cr–C–Ti–Al Coatings Synthesized by Laser, Arc and Hybrid Cladding Methods. // Phys. Solid State. – 2022. – V.64. – P. 356–361.
9. Wang, H., Li, J., Liu, K., Xu, G,, Zhu, H., Wang, J., Xu, C., Wang, L., Okulov A. Microstructural evolution and corrosion resistance property of in-situ Zr–C(B, Si)/Ni–Zr reinforced composite coatings on zirconium alloy by laser cladding // J. Mater. Res. Technol. – 2023. – V.26. – P. 530–541.
10. Okulov A., Korobov Yu., Stepchenkov A., Makarov A., Iusupova O., Korkh Yu., Kuznetsova T., Kharanzhevskiy E., Liu, K. Mechanical and structural characterization of laser-cladded medium-entropy FeNiCr-B_4C coatings // Materials. – 2023. – V.16. – P. 5479.

СЕКЦИЯ 4

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

РАЗРАБОТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАСТ ДЛЯ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Н.С. ТРУФАНОВА, С.А. АРТИЩЕВ
Томский университет систем управления и радиоэлектроники
E-mail: sergei.a.artishchev@tusur.ru

В настоящее время все более стремительно развиваются технологии 3D-печати, а производство 3D-принтеров выходит на серийный уровень. Одной из наиболее распространенных сфер применения технологии 3D-печати является создание прототипов различного рода устройств. Аддитивная технология или аддитивный технологический процесс – это процесс изготовления деталей, который представляет собой создание физического объекта на основе цифровой модели методом добавления материала по слоям, подобно технологии 3D-печати, который позволяет быстро производить небольшие серии опытных образцов [1].

Печатная электроника – это область электроники, направленная на изготовление электронных устройств с использованием специализированных методов печати и нанесения материалов (паст) на различные подложки.

Различные функциональные пасты играют ключевую роль в работе принтеров для создания и прототипирования печатных плат, обеспечивая надлежащую работу печатающего устройства и качество вывода. Они состоят из разнообразных порошков с добавлением связующих веществ и различных добавок, таких как пластификаторы, растворители и пигменты. Каждый из компонентов выполняет определенную функцию и влияет на качество печати. Определение правильного соотношения компонентов в пастах для принтерной печати имеет большое значение для обеспечения эффективности и надежности печатных процессов.

Целью данной работы является сравнение паст для принтерной технологии печати на основе порошка диоксида кремния с различными связующими и их влияние на качество печати.

В качестве основного материала использовался порошок диоксид кремния, который был предварительно измельчен в планетарной микромельнице Pulverisette 7 Premium Line размольными шарами 5 мм на протяжении 7 итераций по 2 минуты при скорости 1000 об/мин. [2]. Контроль размера частиц проводился при помощи лазерного анализатора частиц Analysette 22 Nano Tec. На рисунке 1 показано распределение размера частиц полученного порошка стекла.

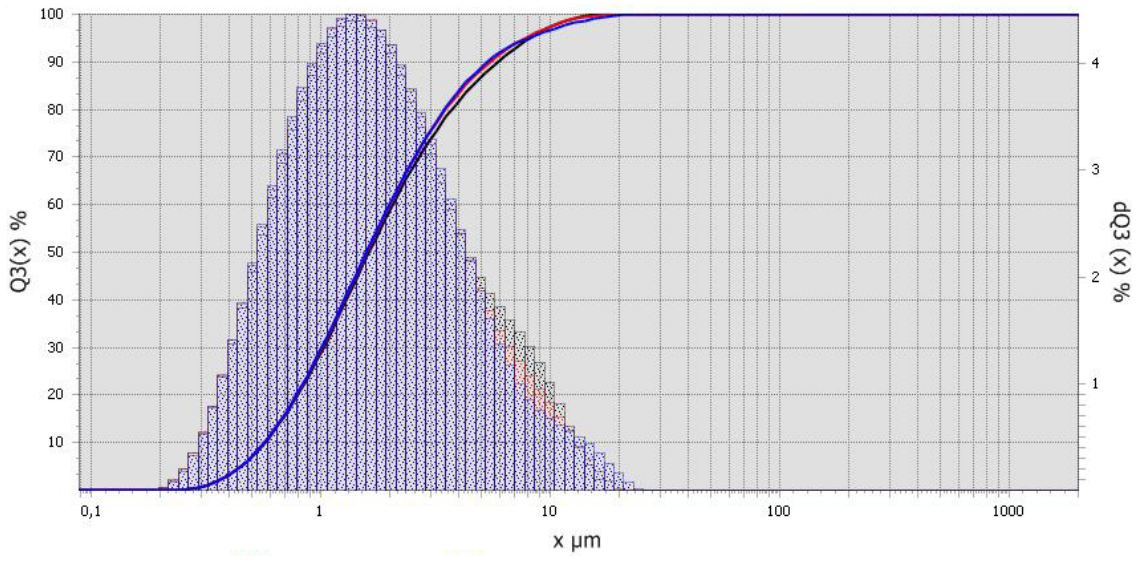


Рисунок 1. Распределение частиц порошка диоксида кремния (размер частиц 1–2 мкм)

Далее из полученного порошка были замешаны две пасты: с этиленгликолем и с этилцеллюлозой в терпинеоле. [3] Поскольку данные связующие обладают разной плотностью и вязкостью, масса используемых компонентов различна. Варианты замешивания компонентов и их процентное соотношение представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы разработанных диэлектрических паст

Параметр	Образец № 1	Образец № 2
Порошок диоксида кремния, г	6,1	3,3
Этиленгликоль, г	1,56	-
Этилцеллюлоза в терпинеоле, г	-	2,6
Процентное соотношение компонентов, %	80/20	56/44
Условная вязкость, мм	23±1	25±1

При помощи принтера Voltera V-One полученными пастами были напечатаны диэлектрические слои. Внешний вид используемого принтера печатных плат представлен на рисунке 2.

Рисунок 2. Принтер Voltera V-One

Для каждой пасты были подобраны режимы печати, а именно скорость перемещения по оси XY во время дозирования, максимальное расстояние, которое принтер сможет преодолеть, прежде чем остановится и повторно подаст давление в картридж, толчок, отвечающий за величину давления, приложенного к пасте и реологическая уставка, которая контролирует, как V-One компенсирует скорость потока с течением времени. Режимы печати представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Режимы печати диэлектриков различными пастами

Параметр	Образец № 1	Образец № 2
Скорость подачи, мм/мин	100	150
Длина корректировочного отрезка, мм	8	10
Толчок, мм	0,6	0,35
Реологическая уставка	0,5	0,3
Время печати одного диэлектрика, мин	6:20	4:35

Обе пасты наносились на подложку неравномерно, на заданных для печати отрезках были видны пробелы. Эта проблема решалась путем увеличения давления поршня. После печати образцы подверглись сушке под инфракрасной лампой на протяжении 17 минут при температуре 150°C и спеканию в муфельной печи. Режимы спекания представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Режимы спекания образцов

Образец	Температура, °С	Время нагрева печи, мин	Время выдержки, мин
Образец № 1	250	15	15
Образец № 2	800	30	15

Результат спекания диэлектрического слоя, напечатанного образцом № 1, представлен на рисунке 3. Такой же образец был получен при спекании образца № 2.

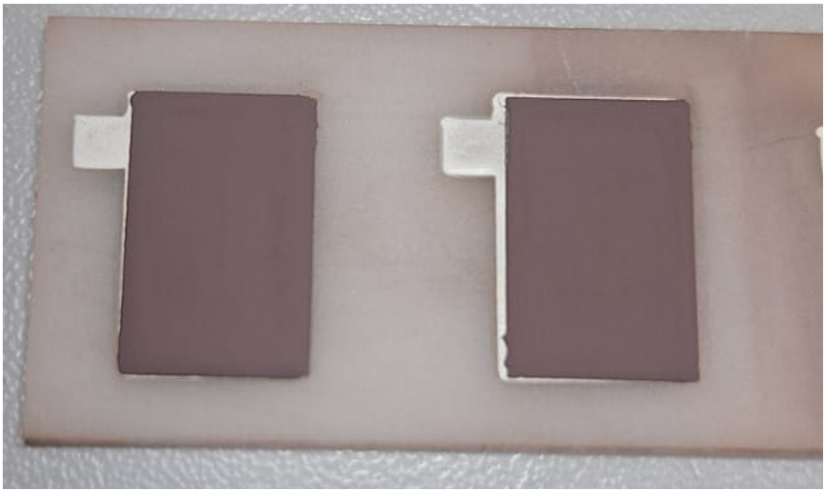


Рисунок 3. Результат спекания диэлектрического слоя

На двух вариантах полученных образцов были заметны трещины и пористость, но в образце с этиленгликолем их было больше. Это обусловлено нехваткой различных добавок, например, пластификаторов. Применение ступенчатого температурного режима способствует равномерному спеканию и вжиганию без дефектов пленки (образование неотвержденного верхнего слоя, растрескивание поверхности).

Предложенная методика изготовления диэлектрических паст позволяет поэтапно выполнять измельчение функционального материала, проводить анализ распределения размера частиц полученного порошка, а также смешивать компоненты паст. Таким образом показана возможность изготовления диэлектрических изоляционных и функциональных паст для печати многослойных структур и компонентов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №FEWM-2022-0005.

Список литературы

1. Рагимов Э.Р. Шнековый дозатор паст высокой вязкости // IX Регион. науч.-практ. конф. "Наука и практика: проектная деятельность – от идеи до внедрения", 2020 г. – Томск: ТУСУР. – 2020. – С. 267–270.
2. Способ изготовления порошка для проводящих чернил / Т.А. Чепко, С.А. Артищев // Электронные средства и системы управления. – Томск, 2020. – Т. 1. – С. 143–145.
3. Труфанова А.С., Труфанова Н.С. Исследование технологии изготовления диэлектрической пасты // Матер. междунар. науч.-техн. конф. студ., асп. и молодых ученых "Научная сессия ТУСУР-2021". – Томск: В-Спектр, 2021. – Т. 1. – С. 165–168.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ FGF-МЕТОДОМ И АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА НАГРЕВ И ПЛАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛА ГРАНУЛ

Р.А. ВДОВИН[1], *М.Г. ГИОРБЕЛИДЗЕ*[1]

[1] ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва (Самарский университет)»

E-mail: vdovin.ra@ssau.ru; m.giorbelidze@ssau.ru

Аннотация. Приведено описание и основные различия в методах экструзионной 3D-печати. Представлена описательная модель экструзионной 3D-печати полимерными гранулами. Приведено детальное описание и назначение элементов оборудования, процессов подачи, транспортировки, нагрева и последующего плавления материала гранул. Выделены и перечислены основные технологические параметры, посредством которых можно управлять процессом экструзионной 3D-печати полимерными гранулами. Проведен подробный анализ различных возможных вариантов начальных и граничных условий при решении тепловых задач применительно к аддитивной технологии плавления материала FGF-методом. Для каждого варианта начальных и граничных условий проведено математическое моделирование нагрева и плавления гранул материала. Проведен сравнительный анализ результатов для каждого из рассмотренных вариантов начальных и граничных условий, выделена схема, наиболее максимально отражающая реальный процесс 3D-печати FGF-методом.

Ключевые слова: аддитивные технологии**,** экструзионная 3D-печать, FGF-метод, математическое моделирование, нагрев, плавление, гранулы, полимерный материал, граничные условия.

Одним из основных и активно развивающихся направлений в аддитивных технологиях является экструзионная 3D-печать различными полимерными материалами [1-10]. Методы экструзионной 3D-печати отличаются друг от друга способом подачи материала в процессе формирования слоев заготовки. Различают FDM-метод, при котором в печатающую головку подается цельная полимерная нить, и FGF-метод, предполагающий получения изделия путем плавления гранул, транспортируемых и нагреваемых в специальных шнековых экструдерах. FGF-метод предполагает большую экономическую эффективность и производительность процесса.

Описательная модель экструзионной 3D-печати полимерными гранулами может быть представлена из ряда последовательных этапов. На первом подготовительном этапе необходимым гранулятом наполняют специальный бункер, необходимый для просушки, выдержки в течение некоторого времени и нагрева материала до заданной температуры. После этого предварительно нагретые гранулы подаются в дозирующее устройство, где осуществляется дозирование и регулировка объем подаваемого материала. Заданные объемы материала попадают в загрузочную зону шнека и распределяются по его винтовым канавкам. Транспортировка и скорость перемещения полимерного материала задается вращением шнека. Нагрев материала гранул, в свою очередь, происходит за счет протекания электрического тока через резистивные нагреватели цилиндрической формы, расположенные на внешней поверхности цилиндрического корпуса окружающего шнек. Причем, нагреватели устроены таким образом, что они за счет своей протяженности разделяют шнек на три разных по размеру участка нагрева с разными значениями температур, постоянных на своих участках. Значения температуры на нагревателях в каждой такой зоне последовательно увеличивается от первого участка до конечного. При транспортировке через первую зону материал нагревается и немного размягчается. При прохождении через вторую зону материал гранул

переходит в более вязкое состояние и испытывает дополнительное сжатие из-за изменения величины шага винтовой нарезки шнека. Воздействие более высоких значений температур в третьей зоне нагрева способствует переходу материала гранул в расплавленное состояние. Далее, расплавленный материал подступает в экструзионную головку через фильтры и послойно выдавливается на платформу построения заготовки.

При такой постановке, основными параметрами, посредством которых можно управлять процессом прямой экструзионной печати гранулами являются: начальные температуры нагрева гранул, начальная температура нагрева шнека; скорость вращения шнека; геометрические параметры шнека; линейная протяженность зон нагрева; значения температур на нагревателях в зонах 1, 2 и 3. Кроме того, на особенности нагрева и плавления оказывают влияние свойства материала шнека и цилиндрического корпуса.

С учетом вышеизложенного, задача нагрева и плавления материала [11-14] гранул решалась численными методами в программной среде ANSYS в трехмерной постановке. Геометрическая и конечно-элементная модели участка шнекового экструдера были представлены из участка шнека протяженностью в 2 шага; слоя полимерного материала, полностью и равномерно заполнившими 2 витка шнека; цилиндрического корпуса такой же протяженностью, что и участок шнека.

С целью анализа и выбора наиболее адекватной схемы процесса нагрева и плавления материала применительно к аддитивной технологии печати FGF-методом был проанализирован следующий ряд граничных условий:

1) на внешней поверхности материала гранул задана постоянная температура, причем материал гранул идеально теплоизолирован от материала шнека;

2) на внешней поверхности материала гранул и на внешней боковой поверхности гребня винта шнека задана постоянная температура, причем материал гранул и материал шнека находятся в тепловом контакте;

3) на внешней поверхности материала цилиндрического корпуса задана постоянная температура, при этом материал внешнего цилиндрического корпуса, материал гранул и материал шнека находятся в тепловом контакте;

4) внешняя поверхность цилиндрического корпуса находится при заданной постоянной температуре и нагревает вокруг себя окружающую среду, при этом материал внешнего цилиндрического корпуса, материал гранул и материал боковой поверхности гребня винта шнека разделены тонким радиальным зазором с некоторым характерным размером. Материал гранул и материал шнека находятся в тепловом контакте. Нагрев материала гранул и шнека происходит за счет конвективного теплообмена;

5) условия аналогичны предыдущим, с тем отличием, что помимо условий конвективного теплообмена с окружающей средой добавляются условия теплообмена излучением.

Задача нагрева и плавления материала гранулята применительно к аддитивной технологии печати FGF-методом решалась для каждого варианта граничных условий отдельно. Фиксировалось время полного проплавления материала гранулята, распределение температур для шнека в момент полного проплавления слоев гранулята, распределения температур для верхнего и нижнего слоев, а также по толщине слоя.

Анализ полученных результатов показал, что вид рассмотренных граничных условий существенно влияет на время, необходимое для полного проплавления материала гранул FGF-методом и на конченное распределение температур в рассматриваемой системе. Наиболее адекватно отражает рассматриваемый процесс 3D-печати граничные и начальные условия по схемам 4 и 5.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-79-10279).

Список литературы

1. Шкуро А.Е. Технологии и материалы 3D-печати [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Е. Шкуро, П.С. Кривоногов. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2017.
2. Рэдвуд Б., Шофер Ф., Гаррэт Б. 3D-печать. Практическое руководство / пер. с анг. М.А. Райтмана. – М.: ДМК Пресс, 2020. – 220 с.
3. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // пособие для инженеров. – М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. – 220 с.
4. Гибсон Я., Розен Д, Стакер Б. Технологии аддитивного производства: трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. – М.: Техносфера, 2016. – 656 с.
5. Markanov I.D., Vdovin R.A., Goncharov E.S. Determination of optimal 3D printing modes for composite parts for reaching the set design-engineering parameters // Journal of Physics: Conference Series. – 2024. – Vol. 2697. – Issue 1. – № 1.
6. Firsin A.O., Vdovin R.A., Goncharov E.S. etc. Manufacturing process development for engine construction parts from composite materials by 3D printing // Journal of Physics: Conference Series. – 2024. – Vol. 2697. – Issue 1. – № 1.
7. Balyakin A.V., Vdovin R.A., Goncharov E.S. Investigation of the Application of 3D Printing Technology in the Foundry of Large-Sized Parts // AIP Conference Proceedings. – 2024. – Vol. 2969.– Issue 1. – № 1.
8. Гончаров Е.С., Вдовин Р.А., Фирсин А.О. Разработка требований к формообразующей оснастке, изготовленной из стеклонаполненного термопластичного материала // Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024» (ICMSSTE 2024). – 2024. – С. 88-92.
9. Dul S., Fambri L., Pegoretti A. High-Performance Polyamide/Carbon Fiber Composites for Fused Filament Fabrication: Mechanical and Functional Performances // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2021. – Vol.30(7). – P. 5066-5085.
10. Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г., Сотов А.В., Проничев Н.Д., Смелов В.Г., Агаповичев А.В. Математическое моделирование процессов плавления порошка в технологии селективного лазерного сплавления // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. – 2017. – Т19, № 4. – С. 105-114.
11. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G. Numerical investigation of the thermal transformation of composition powder particles in the technology of selective laser melting. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Vol. 510. – Issue 1. – 2019. – P. 1–6. – Article number 012005.
12. Карташев Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел: учебное пособие. М.: Высшая школа, 2001. – 550 с.
13. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАГРЕВА И ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГРАНУЛ, НАПОЛНЕННЫХ КОРОТКИМ СТЕКЛОВОЛОКНОМ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕЧАТИ FGF-МЕТОДОМ

Р.А. ВДОВИН[1], *М.Г. ГИОРБЕЛИДЗЕ*[1]
[1] ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва (Самарский университет)»
E-mail: vdovin.ra@ssau.ru; m.giorbelidze@ssau.ru

Аннотация. Приведены преимущества экструзионной 3D-печати FGF-методом. Акцентировано внимание на использование термопластичных материалов гранул, наполненных стекловолокном для повышения эксплуатационных свойств деталей, получаемых методом экструзии. Выделены и перечислены основные технологические параметры, посредством которых можно управлять процессом экструзионной 3D-печати полимерными гранулами. Детально описаны геометрические параметры шнека, свойства шнека, цилиндрического корпуса и параметры стеклонаполненного термопластичного материала, использующиеся в численном моделировании. Рассмотрены особенности постановки математического моделирования, начальные и граничные условия для численного решения в программном комплексе ANSYS задачи нагрева и плавления стеклонаполненного термопластичного материала в процессе 3D-печати FGF-методом. Проведен анализ полученных результатов, на основе которого определены диапазоны оптимальных значения технологических параметров процесса.

Ключевые слова: аддитивные технологии**,** экструзионная 3D-печать, FGF-метод, шнек, математическое моделирование, нагрев, плавление, полимерные гранулы, армирование коротким стекловолокном.

Одним из основных и активно развивающихся направлений в аддитивных технологиях является экструзионная 3D-печать различными полимерными материалами [1–10]. Наиболее перспективном методом экструзионной 3D-печати является FGF-метод, предполагающий получения изделия путем плавления гранул, транспортируемых и нагреваемых в специальных шнековых экструдерах. Помимо известных основных достоинств, FGF-метод предполагает также получения изделий из термопластичных материалов, наполненных стекловолокном, что может значительно повысить эксплуатационные свойства получаемых изделий. Помимо использующихся материалов, существенное влияние на свойства выращенной детали оказывает большое количество параметров процесса, отыскание оптимальных диапазонов которых является важной научной задачей.

Обобщенно, основными параметрами, посредством которых можно управлять процессом прямой экструзионной печати гранулами являются: начальные температуры нагрева гранул, начальная температура нагрева шнека; скорость вращения шнека; геометрические параметры шнека; размеры зон нагрева; значения температур на нагревателях в зонах 1, 2 и 3. Кроме того, на особенности нагрева и плавления оказывают влияние свойства материала шнека и цилиндрического корпуса.

Как уже отмечалось, на процессы нагрева и плавления гранул из термопластичного материала большое влияние оказывают следующие параметры шнека, учитывающиеся в расчетах: общая длина шнека; длина рабочей части шнека (общая длина зоны нагрева); длина первой зоны нагрева; длина второй зоны нагрева; длина третьей зоны нагрева; внешний диаметр шнека; внутренний диаметр шнека; шаг винтовой нарезки шнека; глубина нарезки канала шнека; ширина гребня витка шнека; ширина канала шнека; величина радиального зазора между внутренней поверхностью цилиндрического корпуса и наружной поверхностью витка шнека; угол подъема винтовой линии нарезки шнека; внешний диаметр цилиндрического корпуса; температуры нагрева материала гранул в сушильном бункере; регулируемые диапазоны температур в каждой зоне нагрева.

В качества материала шнека и цилиндрического корпуса в расчетах была принята сталь 38ХМЮА, учитывались следующие свойства материала: коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность, как функции от температуры.

В данном исследовании использовался термопластичный стеклонаполненный материала, основу которого составляет полиамид 6 (PA6), наполненный короткими стекловолокнами (30-35 % glass fiber) размером от 85 до 120 мкм (массовая доля до 35 %). В тепловых расчетах использовались следующие свойства термопластичного стеклонаполненного материала: плотность; коэффициент теплопроводности; удельная теплоемкость, задаваемые как функции от температуры, а также удельная теплота плавления; температура начала процесса плавления; температура конца процесса плавления; температура воспламенения и температура самовоспламенения.

Задача нагрева и плавления материала [11–14] полимерных гранул, наполненных коротким стекловолокном, решалась численными методами в программной среде ANSYS в трехмерной постановке. Геометрическая и конечно-элементная были представлены участком шнека; слоем стеклонаполненного полимерного материала, полностью и равномерно заполнившими витки шнека; внешним цилиндрическим корпусом такой же протяженностью, что и участок шнека. Рассматриваемый участок шнекового экструдера состоит из вышеописанных деталей, между которыми имеются контактные элементы и общие узлы на соприкасающихся поверхностях, что существенно повышает точность и сходимость нестационарного теплового расчета. Размер конечных элементов для каждой детали в совокупности с шагом по времени выбирались исходя из достижения необходимой точности при относительно быстрой скорости расчёта.

Постановка математической модели процессов нагрева и плавления материала гранулы с диапазоном температур фазового перехода состоит из соответствующего дифференциального уравнения теплопроводности, начального и краевого условия, учитывающего передачу теплоты материалу гранулы при соответствующей схеме нагрева и особенности теплообмена материала гранул с окружающим пространством или соседними телами, в качестве которых могут выступать шнек и/или цилиндрический корпус.

Решалась нелинейная задача теплопроводности с учетом фазового перехода – плавления термопластичного стеклонаполненного материала. Начальная температура материала гранул принималась равной постоянно поддерживаемой температуре в сушильном бункере. На внешней поверхности цилиндрического корпуса задавалась температура нагрева. При этом материал внешнего цилиндрического корпуса, материал гранул и материал боковой поверхности гребня винта шнека разделены тонким радиальным зазором с характерным размером. Материал гранул и материал шнека находятся в тепловом контакте. Нагрев материала гранул и шнека происходит за счет конвективного теплообмена.

Фиксировалось время полного проплавления термопластичного стеклонаполненного материала, распределение температур для материала шнека в момент полного проплавления слоев гранулята, распределения температур для верхнего и нижнего слоев, а также по толщине слоя. Анализ полученных результатов позволил определить диапазоны оптимальных значений температур в каждой зоне нагрева и оптимальных скоростей вращения шнека, приводящие к нагреву стеклонаполненного материала чуть выше температуры плавления за минимально возможные промежутки времени.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-79-10279).

Список литературы

1. Шкуро А.Е. Технологии и материалы 3D-печати [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Е. Шкуро, П.С. Кривоногов. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2017.

2. Рэдвуд Б., Шофер Ф., Гаррэт Б. 3D-печать. Практическое руководство / пер. с анг. М.А. Райтмана. – М.: ДМК Пресс, 2020. – 220 с.

3. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // пособие для инженеров. – М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. – 220 с.

4. Гибсон Я., Розен Д, Стакер Б. Технологии аддитивного производства: трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. – М.: Техносфера, 2016. – 656 с.

5. Markanov I.D., Vdovin R.A., Goncharov E.S. Determination of optimal 3D printing modes for composite parts for reaching the set design-engineering parameters // Journal of Physics: Conference Series. – 2024. – Vol. 2697. – Issue 1. – № 1.

6. Firsin A.O., Vdovin R.A., Goncharov E.S. etc. Manufacturing process development for engine construction parts from composite materials by 3D printing // Journal of Physics: Conference Series. – 2024. – Vol. 2697. – Issue 1. – № 1.

7. Balyakin A.V., Vdovin R.A., Goncharov E.S. Investigation of the Application of 3D Printing Technology in the Foundry of Large-Sized Parts // AIP Conference Proceedings. – 2024. – Vol. 2969. – Issue 1. – № 1.

8. Гончаров Е.С., Вдовин Р.А., Фирсин А.О. Разработка требований к формообразующей оснастке, изготовленной из стеклонаполненного термопластичного материала // Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024» (ICMSSTE 2024). – 2024. – С. 88-92.

9. Dul S., Fambri L., Pegoretti A. High-Performance Polyamide/Carbon Fiber Composites for Fused Filament Fabrication: Mechanical and Functional Performances. Journal of Materials Engineering and Performance. – 2021. – Vol.30(7). – P. 5066-5085.

10. Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г., Сотов А.В., Проничев Н.Д., Смелов В.Г., Агаповичев А.В. Математическое моделирование процессов плавления порошка в технологии селективного лазерного сплавления // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. – 2017. – Т19, № 4. – С. 105-114.

11. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G. Numerical investigation of the thermal transformation of composition powder particles in the technology of selective laser melting. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. –Vol. 510. – Issue 1. – 2019. – P. 1–6. – Article number 012005.

12. Карташев Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел: учебное пособие. М.: Высшая школа, 2001. – 550 с.

13. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Д.А. ГУРЬЯНОВ, С.В. ФОРТУНА, С.Ю. НИКОНОВ, А.М. ЧЕРЕМНОВ
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: desa-93@mail.ru

Аддитивное производство является активно развивающимся методом послойного выращивания изделий, требующих минимальной последующей обработки [1–3]. Цель внедрения аддитивного производства - повышение производительности за счет снижения отходов дорогостоящих исходных материалов и повышение скорости получения изделий за счет снижения количества технологических этапов. К настоящему времени существует множество подходов к аддитивному производству [1–3], но основные отличия заключаются в применяемых тепловых источниках (электронный луч, дуга или лазерный луч) и в выборе типа исходного материала (проволока, пруток или порошок). Данные методы позволят получать изделия из широкого спектра металлов и сплавов на их основе (алюминий, титан, медь, сталь, никель, кобальт и т. д.).

Одним из перспективных видов аддитивного производства является проволочная электронно-лучевая технология [4, 5]. Данный метод имеет такие преимущества, как высокая скорость сканирования и скорость формирования слоев, отсутствие загрязнений из атмосферы (из-за протекания процесса в вакууме), прецизионное управление разверткой электронного луча и возможность in-situ управлять химическим составом формируемых изделий за счет применения нескольких систем подачи проволоки.

Зачастую аддитивные технологии рассматривают, как метод производства крупногабаритных изделий авиакосмического и энергетического назначения. В данных отраслях промышленности применяют, в том числе, жаропрочные сплавы (superalloys) на основе железа, никеля, кобальта, а также композиционные, керамические материалы и тугоплавкие металлы. Важно отметить, что некоторые жаропрочные сплавы обладают такой высокой твердостью и низкой пластичностью, что из них невозможно получить проволоку, и тогда необходимо прибегать к получению исходных материалов в виде порошков либо прутков. Жаропрочные сплавы можно условно поделить на три группы по назначению применения при повышенных температурах (близких к температуре солидуса): сохранение механических свойств (сплавы на основе никеля), сохранение коррозионных свойств (сплавы на основе никеля с повышенным содержанием хрома) и сохранение трибологических свойств (сплавы на основе кобальта). Жаропрочные свойства обеспечиваются сложной системой легирования (до 10 основных химических элементов), приводящей к формированию различных структурно-фазовых компонентов. Так, в сплавах на основе никеля необходимо добиваться выделения интерметаллидных γ'- и γ'' - фаз из γ матрицы и при этом избегать формирования нежелательных топологически плотно упакованных фаз, карбидов определенного типа и крупных агломератов $\gamma/\gamma'(\gamma'')$ - эвтектики. В сплавах на основе кобальта необходимо контролировать мартенситный переход $\gamma \rightarrow \varepsilon$, т. к. это приводит к формированию дефектов упаковки, дислокаций и двойниковых кристаллов. Дефекты упаковки, в свою очередь, могут быть источниками зарождения карбидов, повышающих механические свойства. Всё это создает необходимость тщательного контроля химического и структурно-фазового составов, выбора необходимого режима термической обработки и условий эксплуатации, особенно при переходе к новым производственным технологиям.

В настоящей работе были рассмотрены особенности формирования структуры и свойства материала образцов изделий упрощенной формы из жаропрочных сплавов разного назначения на основе Ni, Ni-Cr и Co-Cr, сформированных в процессе электронно-лучевого аддитивного

производства. В качестве исследуемых материалов применяли следующие сплавы: ЖС6У, ЖС32, Udimet 500, Inconel 625, Stellite 6 и Stellite 12.

Формирование образцов в виде тонких стенок происходило на установке проволочного электронно-лучевого аддитивного производства, разработанной в ИФПМ СО РАН. На первом этапе был осуществлен подбор технологических параметров, обеспечивающих получение образцов, не содержащих макроскопических дефектов и имеющих наименьшие отклонения от заданной геометрической формы. Полученные технологические параметры приведены в таблице 1. Во всех трех случаях применяли экспоненциальное снижение тока пучка, это необходимо для того чтобы избегать излишнего накопления тепла в формируемых образцах, т.к. по мере увеличения высоты стенок эффективность теплоотвода в подложку за счет теплопроводности материала снижается. Во всех случаях в качестве подложки применялся прокат нержавеющей стали 08Х18Н9 толщиной 5 мм. Стоит отметить, что в случае проволочной или прутковой подачи исходного материала важным аспектом технологического процесса является угол подачи филамента. В случае неверного выбора угла подачи возможно формирование макроскопических дефектов (растекания, непроплавы, завалы формируемого образца т.п.), приводящих к нарушению заданной геометрической формы изделий. В настоящей работе филаменты подавались под углом 15° относительно траектории движения электронного пучка.

Таблица 1 – Технологические параметры проволочного электронно-лучевого аддитивного процесса

Сплав	Ускоряющее напряжение, кВ	Скорость перемещения рабочего стола, мм/мин	Ток пучка, мА	Погонная энергия, кДж/мм
ЖС6У/ЖС32	30	20	25–12,5	1,8–0,9
Udimet 500/Inconel 625	30	220	43–27	0,35–0,22
Stellite 6/Stllite 12	30	200	53–31	0,38–0,28

На рисунке 1 представлены изображения структуры образцов из жаропрочных сплавов, полученных проволочной электронно-лучевой аддитивной технологией. Как видно, во всех случаях структура является направленной дендритной, размеры осей дендритов увеличиваются с увеличением высоты стенок, а на последнем аддитивно нанесенном слое происходит переход к равноосной дендритной структуре. Расстояния между осями дендритов первого порядка для сплава Ni составляют 18,4–28,8 мкм, для сплава Ni-Cr – 9,3–18,8 мкм, для сплава Co-Cr – 11,05-17,4 мкм. Сплавы Ni-Cr и Co-Cr обладают более тонкодендритной структурой, т.к. при их формировании результирующая погонная энергия была в 3,6–5 раз меньше, по сравнению со сплавом Ni. Отметим, что при получении никелевого рений-содержащего сплава невозможно получать образцы со сниженной погонной энергией за счет увеличения скорости печати, т. к. это приводит к растеканию ванны расплава и потере заданной геометрической формы. В случае снижения погонной энергии за счет уменьшения тока пучка не удается добиться непрерывного процесса кристаллизации ванны расплава, из-за чего образуются несплошности и, что также нарушает геометрическую форму аддитивно формируемого образца.

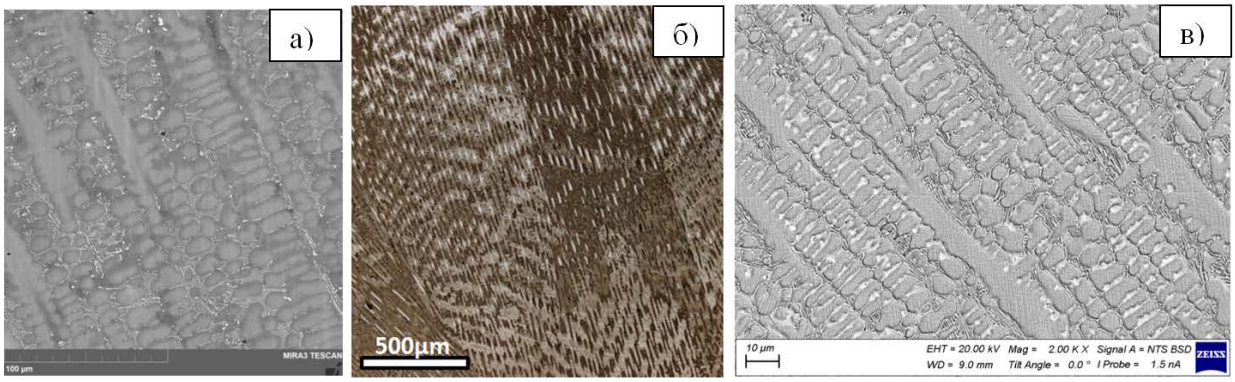


Рисунок 1. Структура жаропрочных сплавов после проволочного электронно-лучевого аддитивного производства:
а) ЖС32; б) Udimet 500; в) Stellite 6

В работе были получены образцы из жаропрочных сплавов на основе никеля, никель-хрома и кобальт-хрома методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства. Полученные образцы не содержали макроскопических дефектов в виде пор, трещин, отслоений и непроплавов. Структура каждого полученного материала представлена направленно растущими дендритами, между осями которых распределены вторичные фазы. Установлено, что условия проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (локальность ванны расплава, высокий температурный градиент и повторное термическое воздействие) позволяют получать структурно фазовое состояние никелевых рений-содержащих жаропрочных сплавов близкое к литым материалам, подвергнутым термической обработке, со сравнимыми механическими свойствами. Для достижения уровня механических свойств термически обработанных материалов возможно проводить дальнейшую оптимизацию технологических параметров аддитивного производства, либо же проводить термическую обработку. Однако, во втором случае необходимо учитывать, что структурно-фазовое состояние уже приближается к необходимому и применение стандартной термической обработки может спровоцировать формирование нежелательных фаз. Образцы, полученные из никель-хромового сплава, демонстрируют недостаточные механические свойства и требуют проведения дальнейшей термической обработки, т.к. не происходит формирование необходимого структурно-фазового состояния (несмотря на повторное термическое воздействие). Сплав на основе кобальта после проволочного электронно-лучевого аддитивного производства имеет структурно-фазовый состав близкий к эксплуатационному составу (как и механические свойства), для улучшения которого будет достаточно провести дальнейшую оптимизацию технологических параметров без необходимости проводить термическую обработку.

Работы выполнены в рамках проекта Российского научного фонда № 24-22-00281 и государственного задания ИФПМ СО РАН FWRW-2022-004

Список литературы

1. Li N., Huang S., Zhang G., et al. // JMST. – 2019. – Vol. 35. – P. 242–269.
2. Parakash K.S., Nancharaih t., Subba Rao V.V. // Mater. Today Proc. – 2018. - Vol 5. – P. 3873–3822.
3. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. // Acta Mater. – 2016. – Vol. 117. – P. 371–392.
4. Osipovich K., Kalashnikov K., Chumaevskii A., et al. // Metals.- 2023. – Vol. 13. – 279.
5. Kolubaev E.A., Rubtsov V.E., Chumaevsky A.V., Astafurova E.G. // Phys. Mesomech. – 2022. – Vol. 25. – No. 6. – P. 479–491.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СВАРКА РАЗНО- И ОДНОИМЕННЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ЛАМИНАТОВ PEEK И PEI

Д. ТЯНЬ[2], В.О. АЛЕКСЕНКО[1], Д.Г. БУСЛОВИЧ[1], С.В. ПАНИН[1,2]
[1]Иститут физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Томский политехнический университет
E-mail: defan1@tpu.ru

Ультразвуковая сварка (УЗС) получила широкое распространение для соединения деталей из термопластов, в том числе волоконно-армированных композитов на их основе (ламинатов), благодаря своей быстроте, энергоэффективности и экономичности [1]. В установках для УЗС используются ультразвуковые колебания частотой 20–40 кГц при невысокой амплитуде перемещения сонотрода (10-50 мкм) [3–4]. Под действием УЗ-колебаний механическая энергию поступает на линию соединения свариваемых деталей, вызывая фрикционный нагрев. Прилагаемое усилие прижима действует на расплав полимера, вызывая взаимную диффузию молекулярных цепей.

Для более равномерного распределения контактного давления в зоне сплавления Takeda и другие [5] использовали проводники энергии (Energy Director ED) в форме сеток. Brito C.B. et al. показали [2], что в случае несоосности свариваемых поверхностей (композиты), соединение с сетчатым проводником энергии (ED) обладает прочностью на сдвиг (LSS) в 2 раза выше по сравнению с пленочным (сплошным) ED.

Целью работы являлось исследование возможности применения 3D-печати ED из полиэфиримида (PEI) и полиэфирэфиркетона (PEEK) на структуру и свойства ультразвуковых неразъемных соединений внахлест на основе одинаковых и разных ламинатов PEI и PEEK.

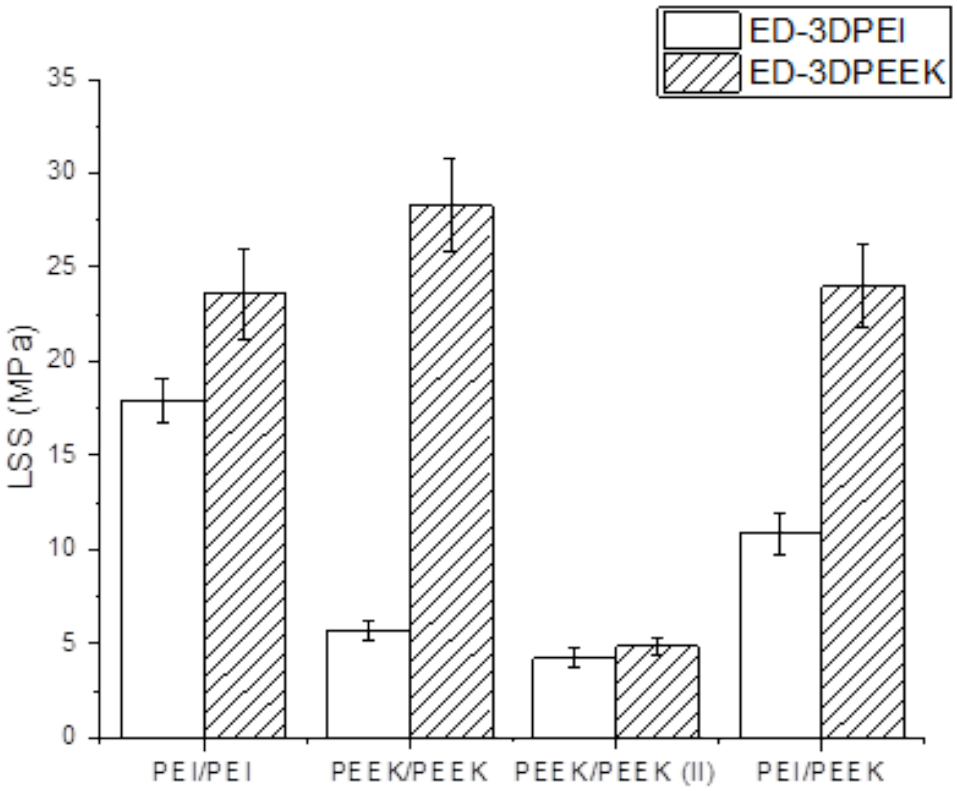


Рисунок 1. Значения LSS неразъемных соединений ламинатов на основе PEI и PEEK с двумя типами ED, изготовленными 3D-печатью

Углекомпозиты на основе PEI изготавливали путем послойной укладки пленок PEI (Solver, Китай) и двунаправленной углеродной ткани АСМ С285S (UMATEX, РФ) в пресс-форму с последующим горячим прессованием при температуре 330 ºС и давлении 10 МПа. ED изготавливали из филамента PEI (Kexcelled, Китай) на промышленной установке (3D-принтере) "3D LIFE THERMO" для печати высокоэффективными полимерами и композитами по технологии FDM/FFF (ООО 3ДЛАЙФ, Россия). Внутреннее заполнение ED составляло 15 %. Для ультразвуковой сварки использовали станок УЗПС-7 (ООО «СпецмашСоник», Россия). Оценку прочности на межслоевой сдвиг LSS соединенных внахлест пластин проводили согласно ASTM D5868 (ГОСТ Р 57066). Испытания проводили на разрывной электромеханической машине Instron 5582. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 13 мм/мин. Исследование топографии поверхности проводили на оптическом микроскопе Neophot 2 (Carl Zeiss Jena, Германия), оборудованном цифровой камерой Canon EOS 550D (Canon Inc., Япония).

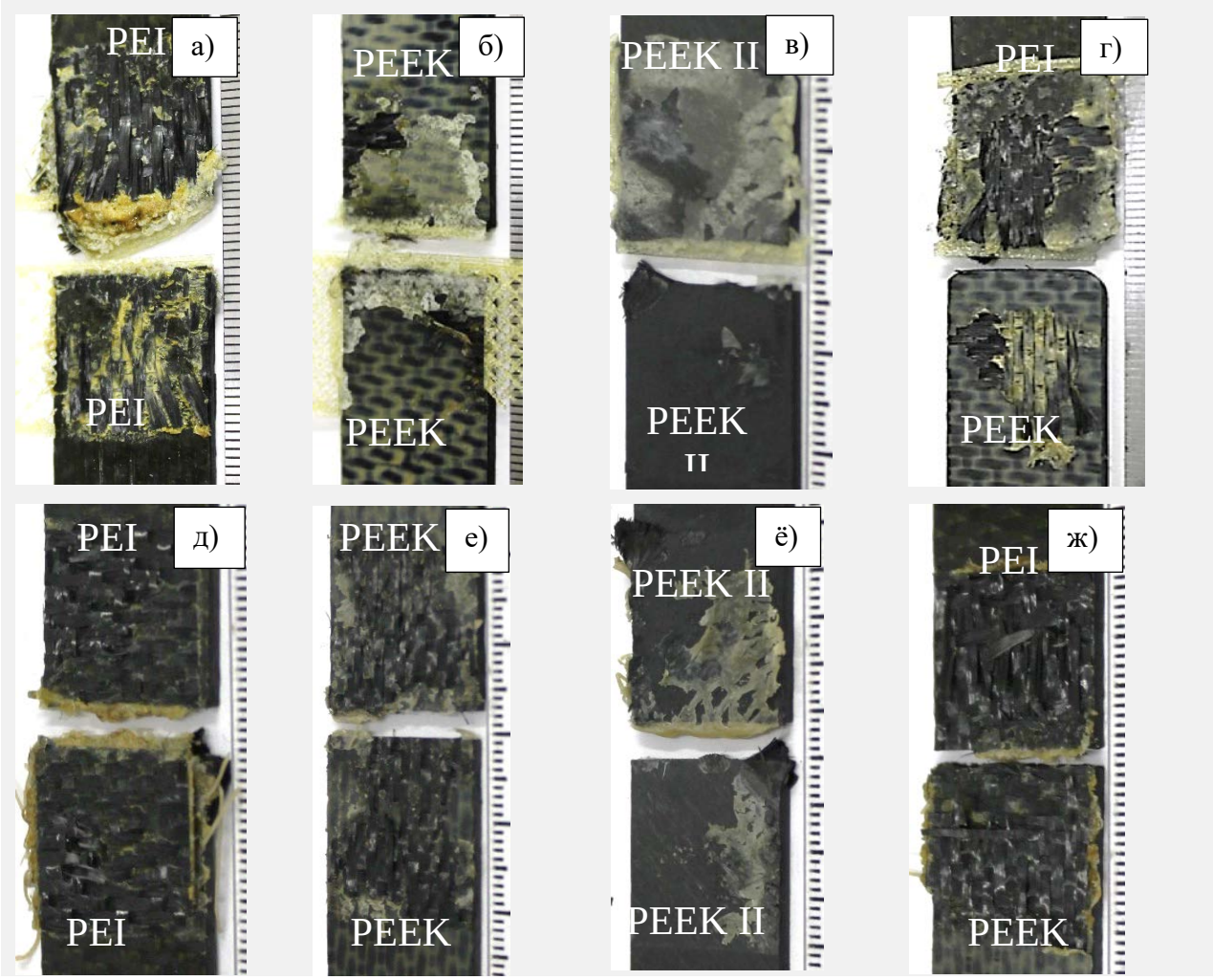


Рисунок 2. Фотографии разрушенных УЗ- соединений внахлест:
а, б, в, г – ED-3DPEI; д, е, ё, ж – ED-3DPEEK

На рисунке 2 представлены фотографии разрушенных сварных соединений слоистых углекомпозитов на основе PEI и PEEK с проводниками энергии двух типов: ED-3DPEI и ED-3DPEEK. Для образцов с максимальными значениями LSS (преимущественно с ED-3DPEEK) наблюдался когезионный тип разрушения, в том числе сопровождавшийся локальным разрушением УВ в составе верхнего слоя композита (рисунок 2, д, е, ж). Подобный тип разрушения наблюдался и в соединениях внахлест, показавших меньшие значения LSS

(рисунок 2 а, б) в случае использования ED-3DPEI (когда один или оба компонента композита были из PEI-ламинтата). Для образцов с минимальными значениями LSS характерен адгезионный тип разрушения (рисунок 2 б, в, ё), чему соответствовало недостаточное сплавление компонентов композита.

В соединяемые комбинации входили: PEI/PEI; PEEK/PEEK; PEEK(II)/PEEK(II), где символ II соответствует ламинату из промышленно выпускаемых препрегов. На рисунке 1 представлены результаты оценки LSS указанных пар композитов для двух типов 3D-напечатанных ED: 3D-PEI и 3D-PEEK с плотностью заполнения 15%. Из рисунка 1 видно, что во всех случаях максимальными значениями LSS обладают образцы с проводником энергии (ED) 3D-PEEK.

Выводы

Изготовлены неразъемные соединения из одноименных и разноименных PEI и PEEK ламинатов с использованием Energy director с плотностью заполнения 15 % из филаментов PEI (ED-3DPEI) и PEEK (ED-3DPEEK). Подобно УЗС ненаполненных композитов, максимальными значениями LSS обладают образцы с ED-3DPEEK. Для образцов с максимальными значениями LSS (преимущественно с ED-3DPEEK) наблюдался когезионный тип разрушения, в том числе сопровождавшийся локальным разрушением углеродных волокон в составе верхнего слоя компонента композита. Показано, что достижение максимальных значений LSS для образцов PEI/ED-3DPEEK/PEI; PEEK/ED-3DPEEK/PEEK и PEI/ED-3DPEEK/PEEK обеспечивалось тем, что помимо ED частично подплавлялся примыкавший к зоне сплавления слой ламината.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0010

Список литературы

1. Bhudolia S K., Gohel G., Leong K. F., Islam, A. Advances in ultrasonic welding of thermoplastic composites: a review // Materials. – 2020. – Т. 13. – № 6. – С. 1284.
2. Brito C. B. G., Teuwen J., Dransfeld C. A., Villegas I. F. On improving process efficiency and weld quality in ultrasonic welding of misaligned thermoplastic composite adherends // Composite Structures. – 2023. – Т. 304. – С. 116342.
3. F. Villegas, L. Moser, A. Yousefpour, P. Mitschang, H.E. Bersee Process and performance evaluation of ultrasonic, induction and resistance welding of advanced thermoplastic composites // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2013. – Т. 26. – № 8.– С. 1007-1024.
4. Benatar A. 12 - ultrasonic welding of plastics and polymeric composites J.A. Gallego-Juárez, K.F. Graff (Eds.) – Power Ultrason: Woodhead Publishing, Oxford 2015. – 295-312 с.
5. Takeda S. I., Tanks J. D., Sugimoto S., and Iwahori Y., Application of Sheet-Like Energy Directors to Ultrasonic Welding of Carbon Fibre-Reinforced Thermoplastics // Advanced Composite Materials. – 2021. – Т. 30. – № 2. – С. 192–204.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА МИКРОТВЁРДОСТЬ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Nb-Al

А.Д. ИШКОВ[1], *Д.А. ОСИПОВ*[1,2]
[1]Национальный исследовательский томский государственный университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: ishkov_a_d@mail.ru

Помимо эффективного диспергирования и перемешивания компонентов порошковых смесей применение механической активации (МА) способствует образованию соединений на их основе непосредственно в процессе обработки. В частности, на примере биметаллических систем Nb–Al [1, 2], Ti–Fe [3], Ni–Al [4, 5] показано, что в случае МА большой продолжительности (от нескольких часов до нескольких сотен часов) или использовании высокоэнергетической МА активизируется синтез упорядоченных соединений. Вследствие деформационного упрочнения и синтеза высокопрочных частиц в процессе МА твердость (микро и нанотвердость) порошковых смесей может становиться сопоставимой, а в некоторых случаях, даже превышать твердость мелеющих тел. В работе [4] показано, что после МА продолжительностью 10.5 мин микротвердость порошковой смеси 3Ni–Al составила ~ 8.34 ГПа, в то время как микротвердость являющихся мелеющими телами шаров из подшипниковой стали ШХ15 варьируется от 6 до 8 ГПа [6]. Таким образом, фактически происходит изменение условий воздействия, по причине изменения прочностных характеристик обрабатываемого материала. Подобные изменения могут оказывать существенное влияние на механизмы структурно-фазовой трансформации уже на стадии получения прекурсоров, что необходимо учитывать при разработке режимов МА.

В настоящей работе проведено изучение влияния продолжительности МА на микротвердость получаемых прекурсоров из порошковой смеси Nb-Al.

Использована смесь порошков Nb (99,98 %, НБ1) – Al (98 %, марки ПА-4), взятых в близкой к эквиатомной пропорции (49.87 % Nb и 50.13 % Al), в весовых долях соотношение составляет 3Nb:0.88Al.

Механическая активация осуществлялась в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы – 160 см3. Диаметр шаров – 8 мм, масса шаров в каждом барабане – 200 г, масса образца – 10 г. Центробежное ускорение шаров – 400 м/с^2 (40г). Для предотвращения окисления обработку и выгрузку образцов осуществляли в атмосфере аргона. Продолжительность МА составляла 1, 1.5, 2, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.6, 10.5 и 20.5 мин, при этом на заключительном этапе (0.5 мин) перед выгрузкой смеси обработка производилась с добавлением агента управления процессом (1 мл этанола).

Микротвердость (HV) определяли методом Виккерса при нагрузке 0.5 Н и выдержке 15 секунд путем измерения на отдельных частицах порошка в эпоксидной смоле. Морфология частиц и характер распределения элементов исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Фазовый состав определён методом рентгеноструктурного анализа.

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические изображения и карты распределения элементов порошковой смеси 3Nb-0.88Al после 1 и 20.5 мин МА. После 1 мин МА (рисунок 1 а) присутствуют порошки первоначальной морфологии исходных элементов. Размеры частиц ниобия достигают 300 мкм и имеют пирамидальную форму. Частицы алюминия характеризуются эллипсоидной формой и не превышают 200 мкм. На картах распределения элементов после 1 мин МА наблюдается отсутствие какого-либо перемешивания и частицы моноэлементного состава локализованы в границах своих исходных фракций, рисунок 1 б, в.

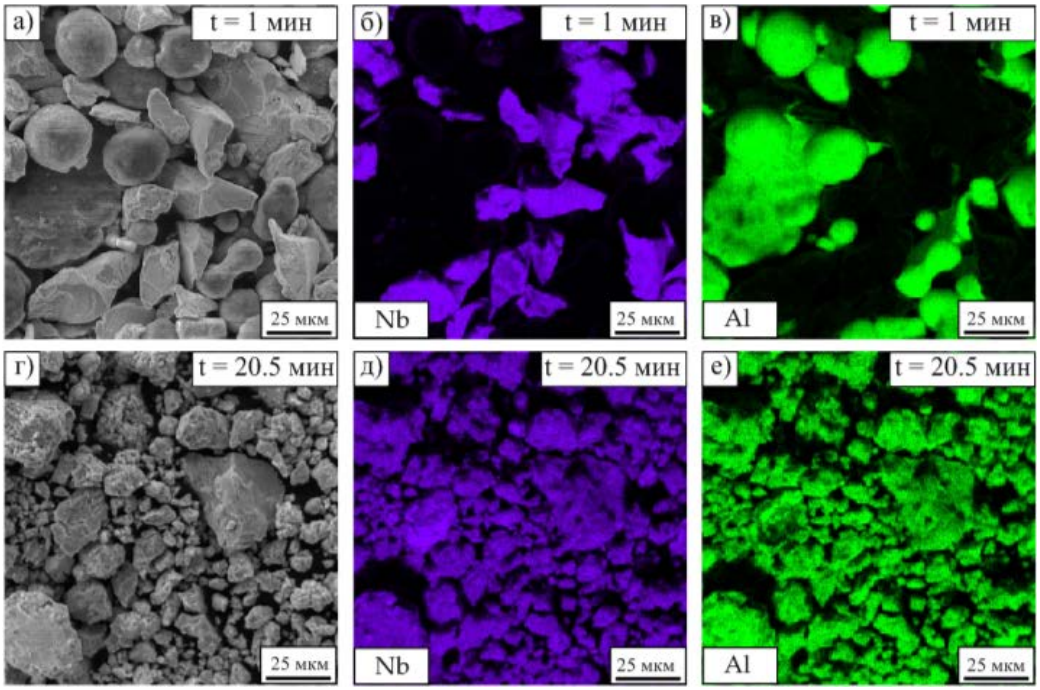


Рисунок 1. Морфология порошковой смеси 3Nb-0.88Al после МА продолжительностью а) 1 мин, г) 20.5 мин;
б, в) – Карты распределения элементов Nb и Al после 1 мин МА; д, е) – после 20.5 мин МА

Увеличение продолжительности МА до 20.5 мин сопровождается диспергированием и овализацией сформированных конгломератов, размеры которых не более 50 мкм, рисунок 1 г. На картах распределения элементов области одноэлементного состава почти не встречаются, их размеры составляют несколько (1–3) мкм, рисунок 1 д, е.

В таблице 1 приведены значения микротвердости системы Nb–Al в зависимости от продолжительности МА. Анализируя характер изменения значений микротвердости, можно выделить четыре стадии, которые обладают своей спецификой изменения ее значений относительно продолжительности МА. В таблице 2 указаны соответствующие временные интервалы, значения приращения (ΔH_V) и коэффициенты ($\Delta H_V/\Delta t$).

Таблица 1 – Значения Hv прекурсоров Nb–Al при разной продолжительности МА

t_{MA}, мин	1	1.5	2.0	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	10.5	20.5
Hv, ГПа	1.59	1.65	1.68	1.70	4.19	4.22	4.48	4.49	4.86	5.10
±ΔHv, ГПа	0.11	0.14	0.10	0.10	0.34	0.27	0.33	0.34	0.50	0.47

Таблица 2 – Изменение коэффициента упрочнения порошков Nb–Al на разных стадиях МА

Стадия	I	II	III	IV
Временной интервал, мин	1–2.5	2.5–3.5	3.5–10.5	10.5–20.5
ΔH_V, ГПа	0.11	2.49	0.67	0.24
$\Delta H_V/\Delta t$, ГПа/мин	0.073	2.49	0.096	0.024

Стадия I охватывает интервал от 1 до 2.5 мин МА и на фоне малого увеличения Hv (таблица 1), характеризуется незначительными разбросами ее значений (не более ± 0.14 ГПа). На стадии II (от 2.5 до 3.5 мин) наблюдается резкое увеличение значений Hv, достигающее 2.49 ГПа. При этом после 3.5 мин МА существенно возрастает разброс значений (до ± 0.34 ГПа), что свидетельствует о повышении неоднородности структурно-фазового состояния. На реализуемой во временном интервале от 3.5 до 10.5 мин МА стадии III происходит резкое замедление увеличения Hv. По сравнению со стадией II, при большем временном интервале

ΔH_V составляет 0.67 ГПа. Разброс значений Hv на этой стадии не превышает ± 0.34 ГПа, но после 10.5 мин МА достигает ± 0.5 ГПа. Наиболее продолжительная стадия IV (от 10.5 до 20.5 мин) характеризуется приращением микротвердости ΔH_V всего 0.24 ГПа, но при этом разброс значений микротвердости на этой стадии (около ± 0.5 ГПа) является максимальным по сравнению с остальными (таблица 1).

По причине отсутствия возможности построения зависимости H_V от степени деформации, реализуемой в условиях МА, целесообразно проводить сравнение коэффициентов $\Delta H_V/\Delta t$ на разных стадиях, которые, отличаются продолжительностью и увеличением значений Hv. Минимальное значение ΔH_V соответствует начальной стадии МА на которой происходит первичное накопление дефектов в компонентах системы, $\Delta H_V/\Delta t$ при этом составляет 0.073 ГПа/мин. Максимальное значение ΔH_V соответствует стадии II, характеризуемой резким ростом значений H_V и максимальным значением коэффициента $\Delta H_V/\Delta t$ (таблица 2). Последующая стадия III характеризуется вторым по величине коэффициентом $\Delta H_V/\Delta t$ (таблица 2). Самый низкий коэффициент соответствует наиболее продолжительной стадии IV. Характер приращения на этой стадии свидетельствует о приближении к насыщению H_V.

Резкое увеличение значений Hv на стадии II характеризуется тем, что в процессе МА наблюдается интенсификация процессов перемешивания исходных компонентов, а также формирование конгломератов из них и формирование упорядоченного соединения $AlNb_2$ Объемная доля данной фазы после 3.5 мин МА составляет около 4 %, и, формирование данной упорядоченной фазы AlNb2 способствует росту Hv прекурсора из порошковой смеси.

Выявлена стадийность изменения значений Hv прекурсора из порошковой смеси Nb–Al, определяемая приращением значений H_V относительно продолжительности МА. В условиях МА специфика изменения значений Hv изучаемого прекурсора определяется зависящими от продолжительности активации процессами диспергирования и перемешивания исходных компонентов, а также формированием упорядоченного соединения AlNb2. Замедление увеличения значений Hv системы Nb–Al по сравнению с ниобием, связано с высокой релаксационной способностью алюминиевого компонента.

Авторы выражают благодарность к.т.н. И.В. Смирнову, К.В. Гриняеву и д.ф.-м.н. И.А. Дитенбергу за содействие в получении и интерпретации научных результатов.

Результаты получены с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Список литературы

1. Mostaan H., Karimzadeh F., Abbasi M.H. Synthesis and formation mechanism of nanostructured NbAl3 intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation // Thermochimica acta. – 2012. – V. 529. – P. 36–44.
2. Tracy M.J., Groza J.R. Nanophase structure in Nb rich – Nb3Al alloy by mechanical alloying // Nanostructured Materials. – 1992. – V. 1. – P. 369–378.
3. Zadorozhnyy V.Y., Milovzorov G.S., et al. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying // Prog. Nat. Sci. – 2017. – V.27. – P. 149–155.
4. Ditenberg I.A., Osipov D.A., Korchagin M.A., et al. Influence of ball milling duration on the morphology, features of the structural-phase state and microhardness of 3Ni-Al powder mixture // Adv. Powder Tech. – 2021. – V.32. – P. 3447–3455.
5. Filimonov V.Y., Korchagin M.A., Smirnov E.V., et al. Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni3Al in the thermal explosion mode // Intermetallics. – 2011. – V.19. – P. 833-840.
6. Wu H. Y., Han D.X., Du Y., et al. Synthesis and pyrolysis of soluble cyclic Hf-Schiff base polymers // Mater. Today Commun. – 2021. – V. 39. – P. 659–664.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБРАЗЦЕ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА TI-6AL-4V, ПОЛУЧЕННОМ ПРОВОЛОЧНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ, ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ

К. Д. КАМЕЛИНА
Томский политехнический университет
E-mail: kdk11@tpu.ru

В последнее время большое распространение получил метод аддитивных технологий (АТ), позволяющий производить изделия из металлов, - электронно-лучевое сплавление. В качестве сырья для производства образцов методами АТ перспективными материалами могут быть сплавы титана, в частности сплав Ti-6Al-4V. Стоит вопрос об использовании изделий, полученных АТ, в средах, насыщенных водородом. Как известно, взаимодействие титана с водородом приводит к охрупчиванию материала. Исследования на эту тему уже проводились с традиционно полученными образцами. Образцы, полученные АТ из сплавов титана, по своим свойствам отличаются от образцов, полученных традиционно [1]. Предполагается, что изделия из Ti-6Al-4V, полученные АТ, под воздействием водорода также будут обладать иными свойствами. Целью работы является исследование структурно-фазовых превращений в образце из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученном проволочной аддитивной технологией, при газофазном наводораживании.

Брусок из сплава Ti-6Al-4V с размерами 18 мм × 12 мм × 60 мм был получен электронно-лучевым плавлением проволоки диаметром 1,5 мм в вакууме $1{,}3\times10^{-3}$ Па электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ, ток пучка составлял 46 мА. Подача проволоки осуществлялась со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности подложки из 16Х18Н10Т. Методом электроискровой резки из бруска был вырезан образец с размерами 5 мм × 5 мм × 0,1 мм.

Наводораживание образца Ti-6Al-4V происходило при температуре 450 °С и длилось 96 минут. Использовалась высокотемпературная камера рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000S.

Массовую долю водорода в образце после высокотемпературного насыщения измеряли методом экстракции водорода при нагреве в потоке инертного газа-носителя на установке LECO RHEN-602.

Образец исследован до и после газофазного наводораживания.

Микроструктура образца Ti-6Al-4V до наводораживания состоит из первичных β зёрен неравноосной формы. Поперечные их размеры варьируются в пределах 120–175 мкм, продольные – 200–400 мкм (рисунок 1, а). Внутри первичных зерен β-фазы наблюдаются пластины α-Ti, поперечные размеры которых достигают 2 мкм, а продольные – 35 мкм (рисунок 1, б). По границам пластин наблюдаются прослойки остаточной β-фазы титана.

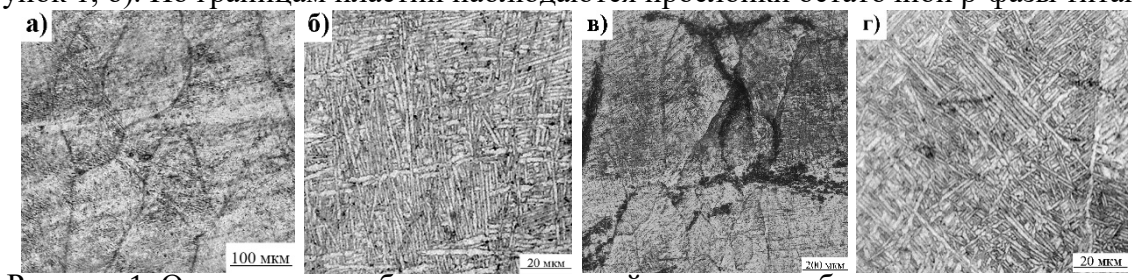


Рисунок 1. Оптические изображения зеренной структуры образца титанового сплава Ti-6Al-4V до (а, б) и после наводораживания при температуре 450 °С (в, г)

Зёренная структура образца после наводораживания стала более неоднородной, размеры первичных β зёрен увеличились до 230–300 мкм в поперечном направлении и 330–570 мкм в

продольном (рисунок 1, в). Размеры пластин α-Ti при этом, исходя из металлографии, изменились несущественно (рисунок 1, г).

Элементный анализ состава аддитивно полученного образца из сплава Ti-6Al-4V не выявил наличия в нём примесей соответствует ГОСТу (таблица 1). Необходимо отметить, что присутствие небольшого содержания железа допускается в сплаве Ti-6Al-4V [2].

Таблица 1 – Фазовый и химический состав, а также твёрдость образца Ti-6Al-4V

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, объем. %	Элементный состав, масс. %				HV
			Al	V	Fe	Ti	
Ti-6Al-4V	α-Ti	94,5	6,7	4,6	0,1	88,6	408
	β-Ti	5,5					

Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что образец титанового сплава Ti-6Al-4V до наводораживания характеризуется выраженной текстурой в направлении (101) (рисунок 2). Объёмная доля остаточной β-фазы титана составляет 5,5 %.

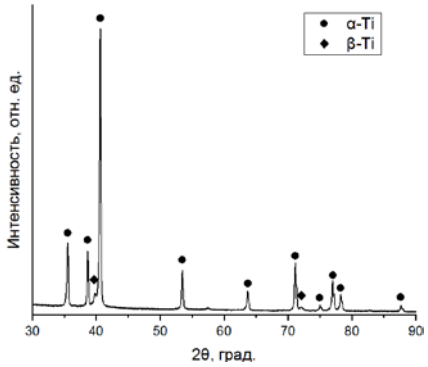


Рисунок 2. Дифрактограмма исходного образца Ti-6Al-4V

При наводораживании, после 28-й минуты насыщения водородом начались фазовые переходы, приводящие к снижению интенсивности пиков α-Ti. Наблюдался пик переходной фазы α’’-Ti (30–37 мин); после 37 минут наводораживания, так как водород является β-стабилизатором, полностью исчезли пики α-Ti и увеличилась интенсивность пика (110) β-Ti. На 52-й минуте насыщения водородом количество водорода в сплаве превысило предел растворимости, что привело к образованию химического соединения TiH_2 (рисунок 3).

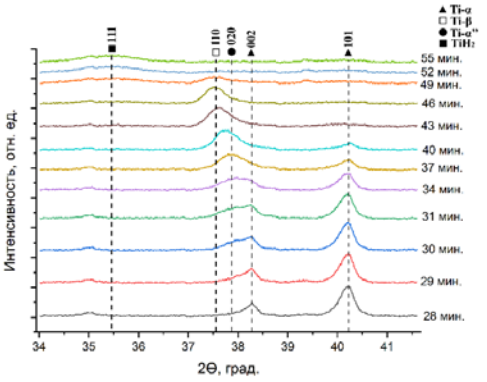


Рисунок 3. Дифрактограммы образца Ti-6Al-4V, измеренные в процессе наводораживания при температуре 450 °C

Массовая доля водорода в образце после высокотемпературного насыщения составила 3,4 %.

Проведенные с помощью просвечивающей электронной микроскопии исследования выявили наличие в образце, подвергнутом наводораживанию при температуре 450 °С в течение 96 минут, более мелких кристаллитов предположительно α фазы (рисунок 4, а). На рисунке 4 (б, в) представлены темнопольные изображения α-фазы титана с ГПУ решёткой с межплоскостным расстоянием 2,55 Å (100) и β-фазы титана с ОЦК решёткой с межплоскостным расстоянием 0,87 Å (123). Кроме того, обнаружено присутствие гидрида титана в насыщенном водородом образце. Межплоскостное расстояние структуры гидрида титана, темнопольное изображение которого представлено на рисунке 4, г составляет 1,58 Å (220).

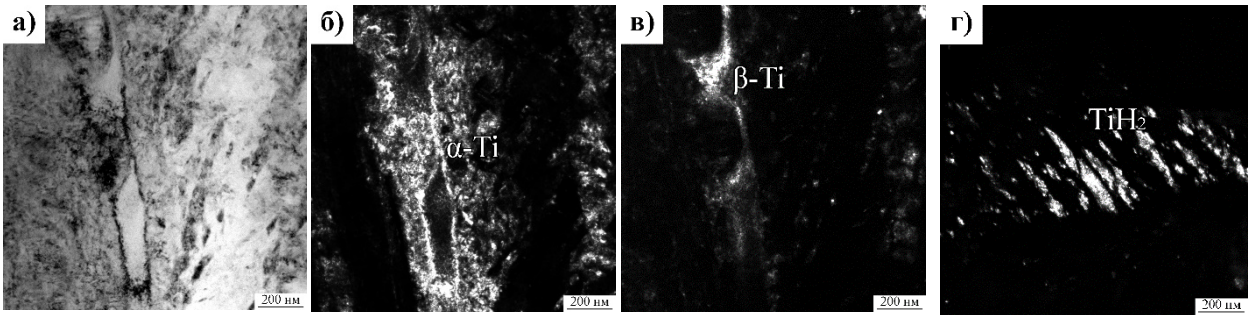


Рисунок 4. ПЭМ-изображения в светлом поле (а) и тёмном поле (б-г) образца Ti-6Al-4V, подвергнутого наводораживанию при температуре 450 °С. Изображения в тёмном поле были сняты в рефлексах 100 α-Ti (б), 123 β-Ti (в) и 200 TiH_2 (г)

Твёрдость образца до наводораживания составляла 4,0±0,1 ГПа, после наводораживания стала достигать 1203 HV, при этом образец стал более хрупким, что может быть обусловлено водородным охрупчиванием [3].

На основе проделанной работы сделаны следующие выводы:

1. Выявлено, что насыщение водородом образца Ti-6Al-4V, полученного проволочной аддитивной технологией, привело к увеличению первичных зёрен β-фазы титана. Их поперечные размеры при этом увеличились от 120–175 мкм до 230–300 мкм, а продольные – от 200–400 мкм до 330–570 мкм.
2. Выявлены закономерности фазовых превращений, развивающихся в образце Ti-6Al-4V, полученном проволочной аддитивной технологией, в процессе насыщения водородом при температуре 450°С. Показано, что после 28 минут наводораживания наблюдается постепенное исчезновение фазы α-Ti, появление промежуточной фазы α’’-Ti, и последующее образование фазы β-Ti. Наводораживание в течение 52 минут приводит к исчезновению α-Ti, α’’-Ti и β-Ti фазы и возникновению гидрида титана.
3. Методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждено наличие гидрида титана в образце Ti-6Al-4V, полученном проволочной аддитивной технологией, после наводораживания.
4. Показано, что вследствие наводораживания в образце существенно повышается твёрдость (от 408 HV до 1203 HV). При этом образец, насыщенный водородом, очень хрупок.

Список литературы

1. Казанцева Н.В., Крахмалев П.В., Ядройцева И.А., Ядройцев И.А. Лазерная аддитивная 3D-печать титановых сплавов: современное состояние, проблемы, тенденции // Физика металлов и металловедение. – 2021. – № 1. – С. 8–30.
2. ГОСТ 19807-91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки: Межгосударственный стандарт: дата введения 2012-07-01 // Комитет стандартизации и метрологии. Изд. Официальное.
3. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. – М.: Металлургия, 1996. – 256 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА 3D-НАПЕЧАТАННЫХ α+β ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Т.А. ЛОБОВА
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: tal@ispms.ru

Введение. В настоящее время аддитивному производству титановых сплавов уделяется все больше внимания в литературе [1, 2, 3]. Однако использование аддитивных технологий не только открывает возможности для быстрого и относительно недорогого изготовления изделий и элементов конструкций, но и представляет большие трудности для контроля микроструктуры 3D-печатных изделий. Микроструктура и фазовый состав изделий из титановых сплавов, полученных традиционными методами литья и штамповки, и аддитивным методом, имеют существенные отличия. Эти различия могут впоследствии повлиять на выбор параметров термической обработки. Целью данной работы является исследование изменения микроструктуры и фазового состава в процессе термообработки, близких по химическому составу титановых сплавов ВТ6 и ВТ14, полученных методом электронно-лучевой аддитивной технологии.

Экспериментальная часть. 3D-напечатанные заготовки из титанового сплава ВТ6 и ВТ14 были получены методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии (англ. Electron Beam Additive Manufacturing, сокр. EBAM). Образцы в виде стенки с размерами 100 мм × 10 мм × 60 мм были получены плавлением проволок ВТ6 и ВТ14 в вакууме $1{,}3\times10^{-3}$ 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 3D-напечатанных образцов титанового сплава ВТ6 и ВТ14 заключалась в закалке от 950 °С и 900 °С, соответственно, и в последующем отпуске при 500 °С в течение 16 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 ВТ6 и ВТ14, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT. Анализ фазового состава исследуемых образцов выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на основании анализа дифрактограмм, полученных с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000.

Общий химический состав 3D-напечатанных образцов титанового сплава ВТ6 и ВТ14, исследован с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав (масс. %) образцов титанового сплава ВТ6 и ВТ14

Образец	Al	V	Mo	Fe	Cr	Ti
ВТ6	5.4	4.2	-	0.1	-	ост.
ВТ14	4.7	1.4	3.5	0.01	0.01	ост.

Результаты. Металлографические исследования показывают, что микроструктура 3D-напечатанных образцов титанового сплава ВТ6 и ВТ14 состоит из столбчатых первичных β зерен, ориентированных вдоль направления роста изделия (рисунки 1, а 2, а), внутри первичных β зерен располагаются разориентированные ламели α/α' фазы, средние поперечные размеры которых составляют 2 и 1 мкм, соответственно.

Как в сплаве ВТ6, так и в сплаве ВТ14 термическая обработка не повлияла на размеры столбчатых первичных β зерен. Однако, после закалки средние продольные размеры α-ламелей в титановых сплавах ВТ6 и ВТ14 увеличились до 30 мкм и 20 мкм, соответственно, а

их поперечные размеры не изменились (рисунки 1, б, 2, б). В процессе отпуска, напротив продольные размеры α/α' ламелей не изменились, а их поперечные размеры увеличились: в сплаве ВТ6 до 3,5 мкм, а в сплаве ВТ14 до 2,5 мкм (рисунки 1, в, 2, в).

Так как 3D-напечатанные образцы титановых сплавов ВТ6 и ВТ14 были изготовлены в одинаковых условиях, то можно сделать вывод, что разница в морфологии α/α' пластин внутри первичных β зерен связана исключительно в различном содержании легирующих элементов, а именно β стабилизаторов. Так в титановом сплаве ВТ6 наблюдаются более широкие пластины α фазы, чем в сплаве ВТ14. Такие различия их микроструктуры позволяют наглядно продемонстрировать роль молибдена в мартенситной морфологии α/α' фазы.

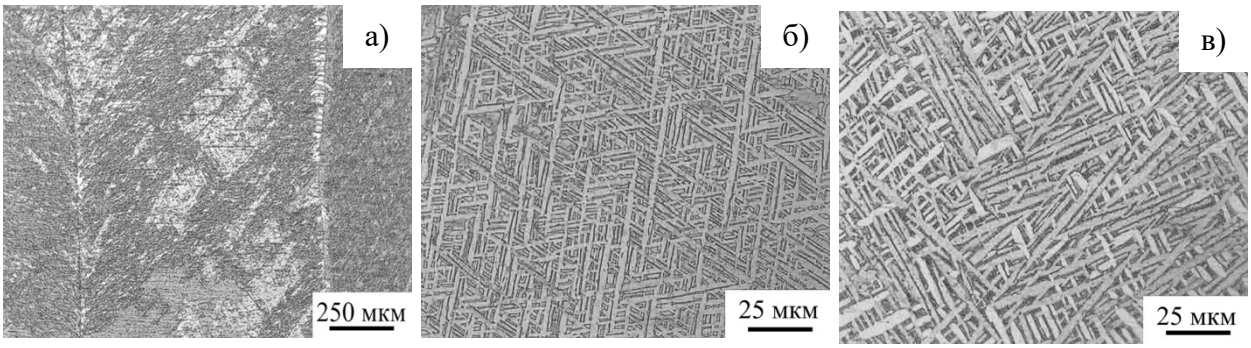


Рисунок 1. Оптические изображения микроструктуры структуры 3D-напечатанных образцов титанового сплава ВТ6:
а) до термической обработки; б) после закалки от 950 °С; в) после закалки от 950 °С с последующем старением при 500°С в течение 16 ч

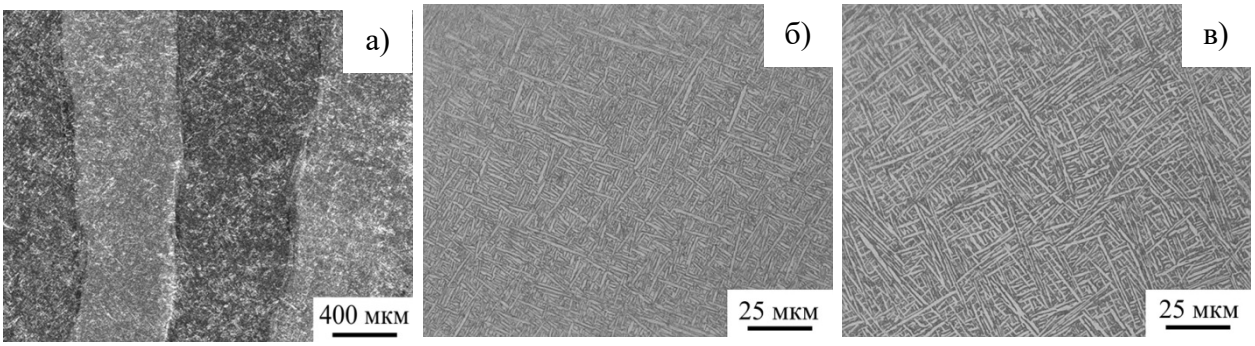


Рисунок 2. Оптические изображения микроструктуры структуры 3D-напечатанных образцов титанового сплава ВТ146:
а) до термической обработки; б) после закалки от 900 °С; в) после закалки от 900 °С с последующем старением при 500 °С в течение 16 ч

Согласно результатам рентгеновской дифракции, в исходных 3D-напечатанных образцах титанового сплава ВТ6 и ВТ14 объемное содержание остаточной β фазы составляет 7 и 10 %, соответственно (таблица 2). После закалки от 950 °С в титановом сплаве содержание β фазы не изменяется, при этом образуется орторомбическая α" фаза, объемное содержание которой составляет 8 %. При последующем старении при 500 °С в течение 16 ч пики, соответствующие α" фазе, не фиксируются на рентгенограмме, а содержание β фазы остается неизменным.

В процессе закалки в 3D-напечатанном титановом образце ВТ14 содержание остаточной β фазы уменьшается до 4 %, при этом формируется α" фаза в количестве 10 %.

Сделано предположение, что выделение α" фазы в 3D-напечатанном образце ВТ6 после закалки связано с развитием α'→α" превращения, а в 3D напечатанном образце ВТ14 – вследствие распада мартенситной α' и β фаз. При последующем старении образцов ВТ6 α" фаза

исчезает, в то время как после старения образца ВТ14 в течение 16 часов объемная доля α" фазы увеличивается до 20 %, а β фаза полностью исчезает.

Таблица 2 – Объемная доля фаз 3D- напечатанных титановых сплавов ВТ6 и ВТ14 в разных состояниях, определенные методом рентгеновской дифракции

Образец	Состояние	Объемная доля фаз, %	
		β	α"
3D_ВТ6	Исходный	7	-
	Закалка от 950 ºС	7	8
	Закалка от 950 ºС + старение при 500ºС в течение 16 ч	7	-
3D_ВТ14	Исходный	10	-
	Закалка от 900 ºС	4	10
	Закалка от 900 ºС + старение при 500 ºС в течение 16 ч	-	20

Заключение. В работе установлены закономерности изменения микроструктуры и фазового состава в процессе термической обработки 3D-напечатанных образцов титановых сплавов ВТ6 и ВТ14. Показано, что в сплаве ВТ6 и ВТ14 при закалке от 950 и 900 °С, соответственно, увеличиваются продольные размеры α/α' ламелей, при этом поперечные размеры остаются неизменными. Последующее старение при 500°С в течение 16 ч приводит к уширению α пластин до 3,5 (ВТ6) и 2,5 (ВТ14) мкм.

При закалке 3D-напечатанных образцов ВТ6 и ВТ14 формируется α" фаза, объемная доля которой достигает 8 и 10 %, соответственно. При последующем старении в сплаве ВТ6 орторомбическая α" фаза исчезает, однако сохраняется в сплаве ВТ14, ее объемное доля достигает 20 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Dutta B., Sam Froes F.H. Additive Manufacturing of Titanium Alloys. – Elsevier Science: The Netherlands. – 2015. – pp. 447–468.
2. Herzog D., Seyda V., Wycisk E. et al. Additive manufacturing of metals // Acta Materialia. – 2016. – 117. – pp. 371–392.
3. Казанцева Н.В., Крахмалев П.В., Ядройцева И.А. и др. Лазерная аддитивная 3D-печать титановых сплавов: современное состояние, проблемы, тенденции // ФММ. – 2021. – 122(1). – С. 8–30.

АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Ni-Cr-Al, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

М.А. ЛЫСУНЕЦ[1,2], Е.А. ЗАГИБАЛОВА[2], Д.О. АСТАПОВ[2,3]
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова[2]
[1]НИ Томский политехнический университет
[2]ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[3]НИ Томский государственный университет
E-mail: mal27@tpu.ru

Интерметаллические соединения все чаще находят применение в современной промышленности. Обусловлено это их низкой плотностью, высокими жаропрочностью и твердостью [1]. Механические свойства изделий из интерметаллических соединений возрастают с повышением температуры их эксплуатации [2]. Это позволяет применять их в качестве материала для изготовления покрытий на изделиях для авиакосмической промышленности. К недостаткам интерметаллических соединений можно отнести высокую стоимость производства и низкую обрабатываемость поверхности полученных изделий. Одним из перспективных методов изготовления интерметаллических материалов является электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП). ЭЛАП-процесс позволяет не только получать интерметаллические соединения необходимого состава, но и избегать трудоемкого процесса последующей обработки.

Цель исследования – охарактеризовать микроструктуру, фазовый состав и микротвердость интерметаллических соединений системы Ni-Cr-Al, полученных методом электронно-лучевого аддитивного производства при одновременном осаждении проволок NiCr и Al и перспективных для создания интерметаллических покрытий различного состава.

Заготовки интерметаллических сплавов были получены методом двухпроволочного ЭЛАП с использованием лабораторного оборудования, разработанного в ИФПМ СО РАН [3]. Параметры процесса и химический состав проволок (промышленных проволок алюминия и сплава NiCr), используемых для ЭЛАП-процесса, детально описаны в работе [2]. Соотношение скоростей подачи проволок составляло NiCr:Al = 3:1 (далее – 3NiCr+Al) и 1:1 (NiCr+Al). Все заготовки состояли из 40 слоев (толщиной 0,5-0,7 мм), в каждом слое было нанесено шесть дорожек материала, расположенных параллельно друг другу. Материал наносился на подложку из аустенитной нержавеющей стали (Fe, 18 %Cr, 8 %Ni, 0,1 %C), которая в процессе выращивания заготовки не охлаждалась. Перед нанесением основного состава на подложке был выращен барьерный слой NiCr. Все исследования проводились в зоне двухпроволочной подачи.

Образцы для исследования вырезали из центральной части заготовки перпендикулярно направлению выращивания. Каждый из образцов был механически отшлифован и отполирован с помощью алмазных паст. Исследование фазового состава сплава проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3 (Буревестник). Для интерпретации дифракционных картин использовались программное обеспечение PowderCell и база данных PDF. Микроструктуру исследовали с помощью светового микроскопа Altami MET 1C и растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 (РЭМ), оснащенного приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС-детектор). Микротвердость измеряли методом Виккерса на микротвердомере AFFRI DM8 с нагрузкой на индентор 100 г (10 с).

На рисунке 1 представлена микроструктура образцов, полученных методом ЭЛАП. Образцы NiCr+Al (рисунок 1 а, б) и 3NiCr +Al (рисунок 1 в, г) обладают схожей дендритной микроструктурой, но морфология дендритов отличается: образец NiCr+Al (рисунок 1 б) имеет более тонкие дендритные ветви. Объемная доля дендритной фазы составляет 87 %, что выше, чем у образцов 3NiCr+Al (63 %). Междендритные прослойки в образцах NiCr+Al не всегда

гомогенны по составу, в некоторых участках они имеют полосчатое строение. В сплаве 3NiCr+Al они однородны, но межфазные границы «дендрит/междендрит» не гладкие, а «зубчатые».

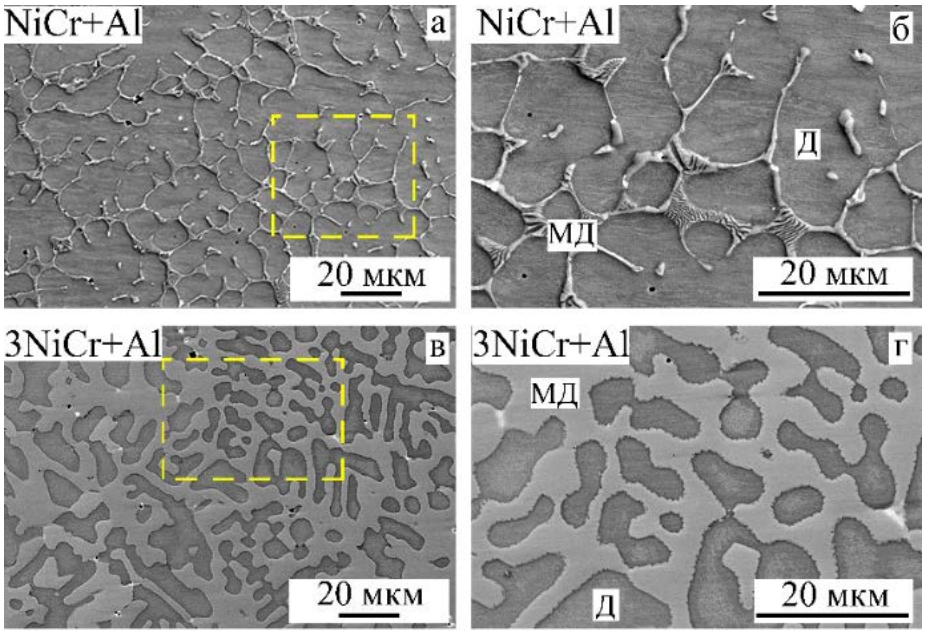


Рисунок 1. Микроструктура образцов NiCr+Al (а, б) и 3NiCr+Al (в, г), полученная методом РЭМ: Д – дендрит, МД – междендритная фаза

Согласно результатам ЭДС-анализа в образце NiCr+Al дендритная фаза преимущественно содержит Ni (54 %), а междендритная фаза – Cr (50 %). В образце 3NiCr+Al распределение элементов отличается. Наблюдается высокое содержание Ni как в дендритной, так и в междендритной фазах (до 62%). Преимущественное содержание Cr отмечается в междендритной фазе (26 %). Для сравнения, в дендрите образца 3NiCr+Al содержится до 9 % Cr. Более подробно результаты ЭДС-анализа приведены в работе [2].

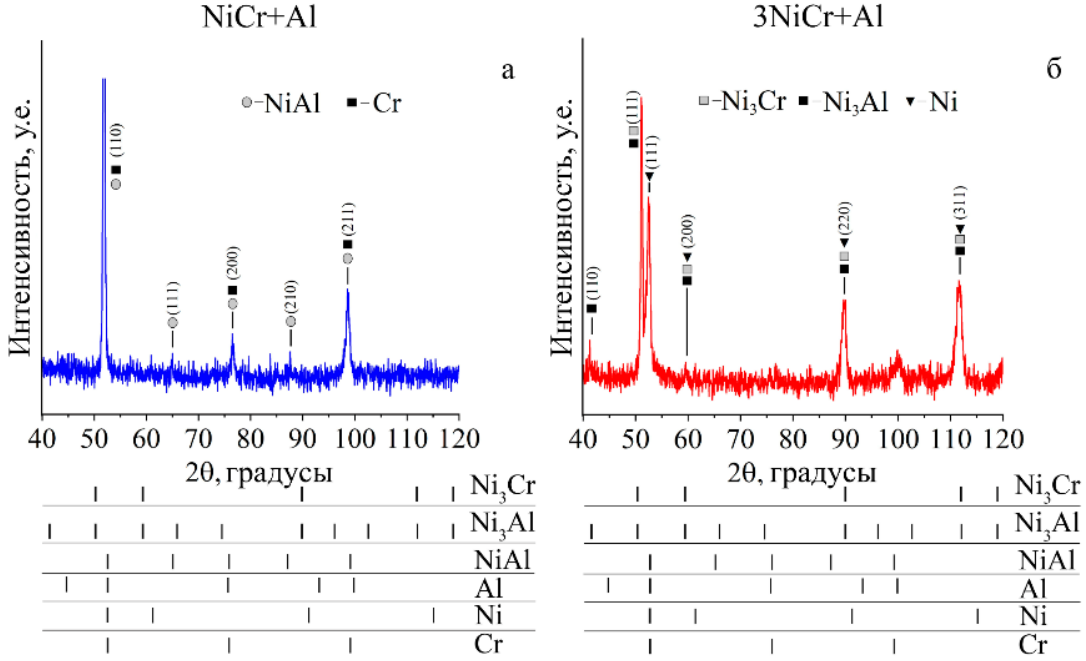


Рисунок 2. Рентгенограммы, полученные для соединений NiCr+Al (а) и 3NiCr+Al (б)

Полученные результаты ЭДС-анализа подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа. Рентгенограмма, полученная для образца NiCr+Al, представлена на рисунке 2 (а). Все интенсивные

и слабые рефлексы, представленные на рентгенограмме, соответствуют фазе B2-NiAl. Значения угловых положений наиболее интенсивных рефлексов на рисунке 2 (а) также соответствуют Cr. Обе фазы имеют ОЦК кристаллическую решетку. То есть, рентгенограмма свидетельствует об образовании фаз NiAl и Cr в структуре образца NiCr+Al. На рисунке 2 (б) представлена рентгенограмма, полученная для образцов 3NiCr+Al. Принимая во внимание фазовую диаграмму системы Ni-Al [4] и данные рентгеновского анализа структуру образца 3NiCr+Al можно интерпретировать как смесь фаз Ni_3Al+Ni и Ni_3Cr+Ni.

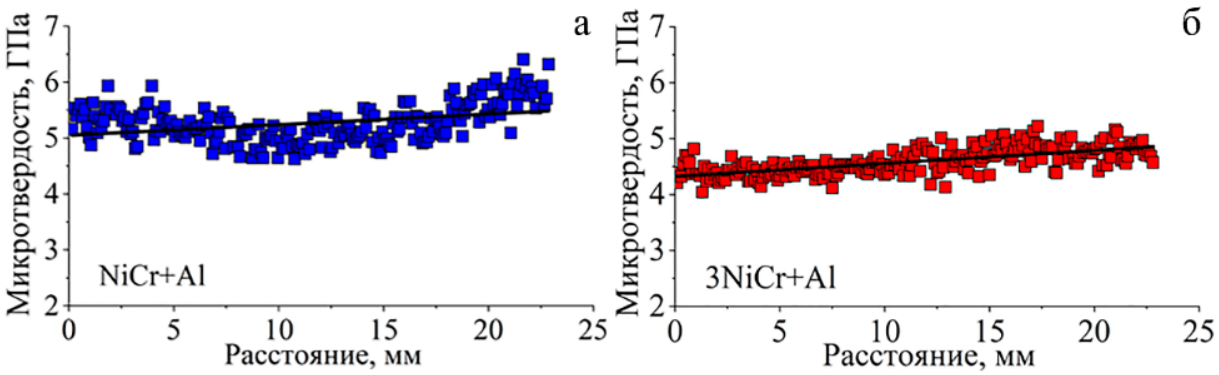


Рисунок 3. Зависимости микротвердости образцов NiCr+Al (а) и 3NiCr+Al (б) от расстояния до подложки

На рисунке 3 представлены профили распределения микротвердости, измеренной вдоль направления выращивания заготовки. В верхней части образцов значение микротвердости незначительно выше, что может быть связано с различиями в термической истории слоев заготовок. Средняя микротвердость образца NiCr+Al составляет 5,1 ГПа, что выше микротвердости образца 3NiCr+Al (4,3 ГПа).

Таким образом, с помощью метода электронно-лучевого аддитивного производства были получены образцы двух интерметаллических сплавов с разным соотношением компонент: NiCr+Al и 3NiCr+Al. Установлено, что оба сплава имеют дендритную микроструктуру. С помощью EDS-анализа и рентгеноструктурного анализа установлен фазовый состав образцов: смесь фаз NiAl и Cr в образцах NiCr+Al и Ni_3Al, Ni_3Cr и Ni в 3NiCr+Al. Согласно результатам распределения микротвердости, значения микротвердости NiCr+Al выше (5,1 ГПа), чем значение микротвердости в образцах 3NiCr+Al (4,3 ГПа). Разработанные материалы могут найти применение в качестве жаростойких и жаропрочных покрытий.

Исследование проведено в рамках проекта государственного задания FWRW-2022-0005. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН. Авторы благодарны д.т.н. Е. А. Колубаеву, к.ф.-м.н. В. Е. Рубцову и к.ф.-м.н. С. Ю. Никонову.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационнных двигателей настоящего и будущего // Автоматическая сварка. – 2013. – № 10–11. – С. 23–32.

2. Astafurova E.G., Zagibalova E.A., Astapov D.O., и др., Microstructure and phase composition of Ni-Cr-Al-based intermetallics obtained by a dual-wire electron beam additive manufacturing // Russian Physics Journal. – 2024. – V. 67. – P. 1125–1132.

3. Osipovich K., Kalashnikov K., Chumaevskii A., et al., Wire-feed electron beam additive manufacturing: A Review // Metals. – 2023. – Vol. 13, №. 2 – P. 279. doi.org/10.3390/met13020279

4. Ковтунов А.И., Интерметаллидные сплавы: электронное учебное пособие / А.И. Ковтунов, С.В. Мямин. – Тольятти: изд-во ТГУ, 2018. – 1 оптический диск.

3D-ПЕЧАТЬ МАЛОУСАДОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

А.В. МЕЖЕНИН[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: avm106@tpu.ru

Высокоглиноземистые алюмосиликатные огнеупоры на основе муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и корунда Al_2O_3 широко распространены в промышленности благодаря доступности исходного сырья и сравнительно высокими показателями огнеупорности, термостойкости, прочности и химической стойкости [1]. Актуальными являются исследования, посвящённые 3D-печати данных материалов методом Direct Ink Writing (DIW), который основан на экструзии пластичной массы печатающей головкой, движущейся по заданным в цифровом виде траекториям [2–5]. Известные материалы для печати основаны либо на смесях на основе глин и каолинов [2, 3], либо на водных суспензиях с добавками полимерных или неорганических связующих [4, 5]. К числу недостатков этих материалов относятся наличие компонентов-плавней (CaO, Na_2O, P_2O_5, Fe_2O_3 и других), снижающих эксплуатационные свойства изделий, и достаточно высокая усадка (до 20 %) печатных масс.

Альтернативный разрабатываемый подход для 3D-печати алюмосиликатных огнеупоров заключается в использовании композиций на основе электрокорунда и высококонцентрированной вяжущей суспензии (ВКВС) кварцевого стекла, которые отличаются наличием вяжущих свойств и высокой текучестью при высокой концентрации твёрдой фазы (более 80 % мас.). Вибролитьём данных композиций с содержанием Al_2O_3 (~ 250 мкм) 44 – 49 % в силиконовые формы ранее были получены пористые керамические огнеупоры, не уступающие по свойствам промышленным аналогам и отличающиеся общей усадкой при сушке и обжиге менее 5 % [6]. Однако применение данных материалов для 3D-печати затруднено вследствие их неудовлетворительных реологических характеристик (предел текучести менее 1 Па, дилатантный характер течения) [7], что требует дополнительной коррекции их составов, например, за счёт использования полимерных пластификаторов. Актуальность текущих исследований обусловлена необходимостью улучшения печатных свойств композиций из ВКВС кварцевого стекла с электрокорундом с целью разработки технологии 3D-печати алюмосиликатных огнеупоров на их основе.

В работе использовались водные суспензии кварцевого стекла (трубки кварцевые ТК, > 99,95 % SiO_2) с влажностью 20 %, полученные по методике, изложенной в [6, 7]. В качестве наполнителей использовались электрокорунд марки 25А зернистости F150 (~ 75 мкм) и F1200 (~ 3 мкм), взятые в соотношении 9:1 по массе, и магнезиальная шпинель (синтез из $MgCO_3$ и Al_2O_3 с добавкой 1 % TiO_2 при 1600 °С, фракция 80 – 125 мкм). В качестве модифицирующих добавок применялись полиэтиленгликоль (ПЭГ-400), гидроксипропилметилцеллюлоза (HPMC 20000) и пирогенный SiO_2 (XYSIL 300).

Исследование свойств материалов проводилось на кубических образцах размером 10×10×10 мм, полученных литьём ВКВС кварцевого стекла с введёнными наполнителями в силиконовые формы. Реологические характеристики композиций определялись на ротационном вискозиметре RVDV-II+ Pro (Brookfield, США) с использованием степенной модели Гершеля-Балкли (1), в которой индекс поведения потока n определяет ньютоновский ($n = 1$), дилатантный ($n > 1$) или псевдопластичный ($n < 1$) характер течения, а коэффициент консистенции K характеризует кажущуюся вязкость неньютоновской жидкости.

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; τ_0 – предел текучести, Па; K – коэффициент консистенции, Па·с^n; γ – скорость сдвига, с$^{-1}$; n – индекс поведения потока [8].

Для печати композиций был использован 3D-принтер оригинальной конструкции с подвижным в трёх измерениях столиком и неподвижной печатающей головкой, которая

состоит из поршня, приводимого в движение за счет шагового двигателя, и цилиндрического шприца с рабочим объёмом до 250 см^3 со сменным соплом с углом конуса 20 °.

Полученные вибролитьём из наполненных ВКВС кварцевого стекла материалы характеризуются максимальным содержанием Al_2O_3 до 55,6 % и после обжига при 1400–1600 °С сложены в основном фазами кристобалита, образовавшегося при кристаллизации кварцевого стекла, и корунда. При температурах 1500–1600 °С на поверхности зёрен Al_2O_3 наблюдается образование муллита $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, который при 1590 °С образует эвтектический расплав с кристобалитом состава 94,5 % SiO_2, 5,5 % Al_2O_3. Открытая пористость полученных композитов до обжига составляет 15 % при кажущейся плотности 2,3–2,4 г/см^3 и прочности при сжатии 9–10 МПа. Материалы спекаются до пористости 0,5–1,5 % и кажущейся плотности 2,6 г/см^3 при температуре обжига 1600 °С, их общая усадка не превышает 2–4 %. Замена до 9 % электрокорунда шпинелью $MgAl_2O_4$ при обжиге приводит к синтезу кордиерита $2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$, который обеспечивает образование жидкой фазы за счёт плавления эвтектической смеси с кристобалитом при температуре 1440 °С. Это приводит к улучшению спекания материалов, увеличению их прочности при сжатии при нормальных условиях с 70–80 МПа до 90–100 МПа и повышению выхода муллита за счёт его кристаллизации из расплава $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$.

Исходная ВКВС кварцевого стекла представляет собой нелинейно-вязкопластичную жидкость (n = 0,7) с пределом текучести порядка 0,7 Па. При введении в неё электрокорунда в количестве более 30 % полученная композиция приобретает дилатантный характер течения (n = 1,1 – 1,3), при этом её вязкость (K < 2 Па·с^n) и предел текучести (порядка 0,5 Па) остаются достаточно низкими. Дилатансия композиций резко усиливается (n > 1,5) при введении $MgAl_2O_4$, что обусловлено уменьшением количества свободной воды суспензии за счёт повышения её pH и адсорбции воды пористой поверхностью частиц шпинели. Улучшению свойств композиций способствует введение в них распространённых в технологии 3D-печати водорастворимых полимерных добавок, таких как ПЭГ и HPMC, обладающих пластифицирующими и водоудерживающими свойствами [8]. Установлено, что композиция, содержащая 67,7 % ВКВС, 5,1 % ПЭГ-400, 0,2 % HPMC 20000 и 27 % Al_2O_3 является псевдопластичной (n = 0,8), имеет предел текучести 25 Па и коэффициент консистенции 25 Па·с^n, что, однако, недостаточно для эффективного сохранения формы и стабильного потока материалов при печати.

Значительное улучшение печатных свойств композиций достигается при использовании комплексного водно-полимерного пластификатора (ВПП) на основе раствора из ПЭГ-400, HPMC 20000 и XYSIL 300 в качестве стабилизатора и загустителя (соотношение компонентов 10:1:1 по массе, влажность пластификатора 75 %). Для более равномерного распределения полимерных добавок приготовление ВПП производится отдельно, после чего готовый пластификатор смешивается с ВКВС кварцевого стекла до образования однородной суспензии, в которую впоследствии вводится электрокорунд. Оптимальное соотношение ВКВС к ВПП составляет приблизительно 70:30, увеличение количества пластификатора является нерациональным, поскольку полимерные добавки ингибируют вяжущие свойства суспензии. Использование ВПП позволяет значительно увеличить возможное содержание Al_2O_3 в печатной массе (до 64 –68 %) и обеспечить необходимые для 3D-печати реологические характеристики композиции (n = 0,2–0,3, K = 120–250 Па·с^n).

Определение параметров 3D-печати проводилось с использованием композиции состава 65 % Al_2O_3, 24,5 % ВКВС и 10,5 % ВПП (содержание твёрдой фазы композиции порядка 85 %, соотношение Al_2O_3:SiO_2 в прокалённом материале 76,7:23,3). Изображение процесса печати и внешний вид полученных образцов представлены на рисунке 1. Использование сопла диаметром 5 мм приводит к приводит к деформации изделий при печати вследствие низкой скорости твердения слоёв. Стабильная геометрическая форма изделий достигается при использовании сопла диаметром 3 мм. Уменьшение диаметра сопла до 2,5 мм позволяет

повысить разрешение печати, однако приводит к нестабильности потока материала на начальном этапе печати из-за возрастания сил трения между материалом и экструдером.

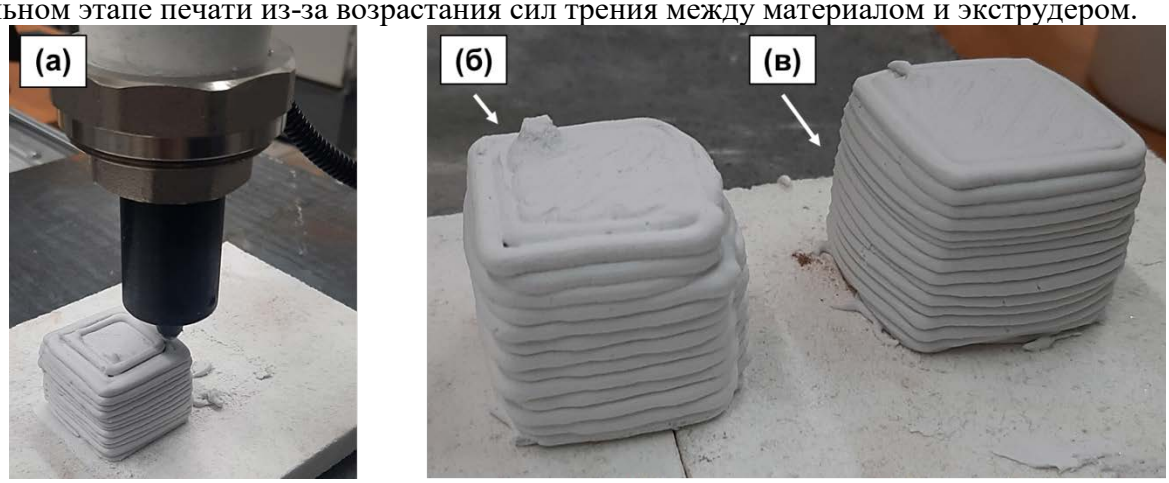


Рисунок 1. Процесс 3D-печати (а) и внешний вид кубических образцов, полученных с использованием сопла диаметром 3 мм (б) и 2,5 мм (в)

Таким образом, предложенный подход позволяет реализовать технологию 3D-печати методом DIW алюмосиликатных огнеупоров с содержанием Al_2O_3 до 76,7 % из печатных масс на основе электрокорунда на связке из ВКВС кварцевого стекла. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию рабочих параметров и конструкции печатающей головки 3D-принтера, а также на исследование процессов спекания и физико-механических свойств материалов, полученных с применением предложенной технологии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00471).

Список литературы

1. Dana K., Sinhamahapatra S., Tripathi H.S., Ghosh A. Refractories of Alumina-Silica System // Trans. Ind. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 73. – No. 1. – P. 1–13.

2. Revelo C.F., Colorado H.A. 3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44. – No. 5. – P. 5673–5682.

3. Ordoñez E., Neves Monteiro S., Colorado H.A. Valorization of a hazardous waste with 3D-printing: Combination of kaolin clay and electric arc furnace dust from the steel making industry // Mat. & Des. – 2022. – Vol. 217. – P. 110617.

4. Zhu K., Yang D., Yu Z. et al. Additive manufacturing of SiO_2–Al_2O_3 refractory products via Direct Ink Writing // Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46. – No. 17. – P. 27254–27261.

5. Yu Z., Yang D., Wang R. et al. Investigation on properties of Al_2O_3–SiO_2 complex shaped refractory fabricated by layered extrusion forming // Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46. – No. 11. – P. 18985-18993.

6. Sharafeev S.M., Kazmina O.V., Gubanov A.V. et al. Influence of Refractory Fillers on the Properties of Ceramics Based on Highly Concentrated Silica Glass Suspensions // Glass Ceram. – 2024. – Vol. 81. – No. 1–2. – P. 17–23.

7. Шарафеев Ш.М., Казьмина О.В., Губанов А.В. и др. Реологические характеристики высококонцентрированных суспензий на основе кварцевого стекла для 3D-печати огнеупорных изделий // Новые огнеупоры. – 2023. – № 11. – С. 25–30.

8. del-Mazo-Barbara L., Ginebra M.-P. Rheological characterisation of ceramic inks for 3D Direct Ink Writing: A review // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – Vol. 41. – No. 16. – P. 18–33.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНИЕВОЙ БРОНЗЫ БрКМц3-1, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.В. НИКОЛАЕВА, А.О. ПАНФИЛОВ, А.В. ВОРОНЦОВ, В.М. СЕМЕНЧУК
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: nikolaeva@ispms.ru

Аддитивные технологии значительно сокращают процесс производства и затраты материала для изготовления конструкционных деталей, что особенно важно при производстве компонентов из дорогостоящих металлов, таких как медь и медные сплавы. Электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП) и электродуговое аддитивное производство (ЭДАП) являются перспективными высокопроизводительными методами производства трехмерных металлических деталей и находят все большее применение в промышленности. Процесс ЭЛАП проводится в вакуумной камере, что позволяет получать непористые структуры высокой чистоты, а также обеспечивает in situ контроль тепловых условий при направленной кристаллизации [1]. Технология ЭДАП по сравнению с технологией ЭЛАП характеризуется значительно более высокой скоростью затвердевания и производительностью, а также отсутствием необходимости в вакуумном оборудовании [1].

Кремниевые бронзы характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к коррозии в морской воде, что делает их пригодными для изготовления деталей оборудования в судостроительной, химической и машиностроительной отраслях промышленности. В настоящее время детали и узлы из кремниевой бронзы по-прежнему изготавливаются методом литья, но популярность аддитивных методов растет, особенно для никель-алюминиевых [2] и алюминиевых бронз [3], в то время как лишь в немногих источниках сообщается об аддитивном производстве сплава БрКМц3-1 или биметаллов сталь- БрКМц3-1 [4]. Поэтому целью данной работы было изучение особенностей структурно-фазового состояния и механических характеристик кремниевой бронзы БрКМц3-1, полученной методом ЭДАП.

Вертикальные стенки сплава БрКМц3-1 были получены методом электродугового аддитивного производства на 6-осевом промышленном роботе FANUC Robot ARC Mate 100iD, оснащенного сварочной горелкой и инвертором EWM Titan XQ R 400 Pulse, работающим в режиме «ColdArc». Проволоку марки БрКМц3-1 диаметром 1,2 мм наплавляли в среде защитного газа (Ar-100 %) на прямоугольную подложку толщиной 5 мм из нержавеющей стали марки AISI 321. Процесс 3D-печати методом электродуговой аддитивной технологии осуществляли со скоростью наплавки слоев – 0,65 м/мин и скоростью подачи проволоки – 4 м/мин. Напряжение и ток электрической дуги составляли 17 В и 110 А, соответственно. Тепловложение составило 173,6 Дж/мм.

Таким образом был изготовлен образец в форме стенки размером 100х70х5 мм^3, состоящий из 70 слоев. Рентгенофлуоресцентный элементный состав стенки был следующим (вес. %): 3 % Si, 1,4 % Mn, 0,1 % Fe, 0,1 % Co, 0,1 % Ni, 0,4 % Zn, остальное Cu. Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере ТВМ 5215А Tochline. Механические характеристики определяли на разрывной машине УТС-110М-100-1У на стандартных образцах в форме собачьей кости с размерами рабочей части 12х2,5х2,5 мм^3.

Микроструктура сплава БрКМц3-1, полученного ЭДАП, представлена дендритной структурой, состоящей как из столбчатых, так и равноосных зерен α-Cu. В междендритных пространствах происходит сегрегация Mn и Si и образование частиц Mn_5Si_3 и $MnFe_2Si$ (рисунок 1, а, б). Нижняя часть стенки характеризуется средним параметром соотношения сторон l/d = 6,7 ± 3,2 и средним размером зерен $D_{ср}$ = 0,17 мм, соответственно. Данные характеристики для зерен средней части стенки составляют 4,71 ± 2,5 и 0,24 ± 0,15 мм, а для верхней части - 9,5 и 0,17 ± 0,09 мм. Установлено, что в областях, обогащенных силицидами, образовывались горячие трещины (рисунок 1, в, г).

Сравнивая экспериментальные данные, полученные в этой работе, с данными, представленными в статье [5], можно сделать вывод, что в образцах БрКМц3-1, полученных ЭДАП и ЭЛАП, сформировались различные микроструктуры, несмотря на близкие значения тепловложения - 173,6 Дж/мм и 190 Дж/мм, соответственно. Образцы БрКМц3-1, полученные ЭЛАП, были однофазными (α-Cu) с зигзагообразными зернами, чередующимися с четко выраженными полосами термического воздействия и измельченными равноосными зернами между ними. В то время как зерна сплава БрКМц3-1, полученного ЭДАП, имеют дендритную структуру с сегрегациями Mn и Si между ветвями дендридов, а также силицидными частицами.

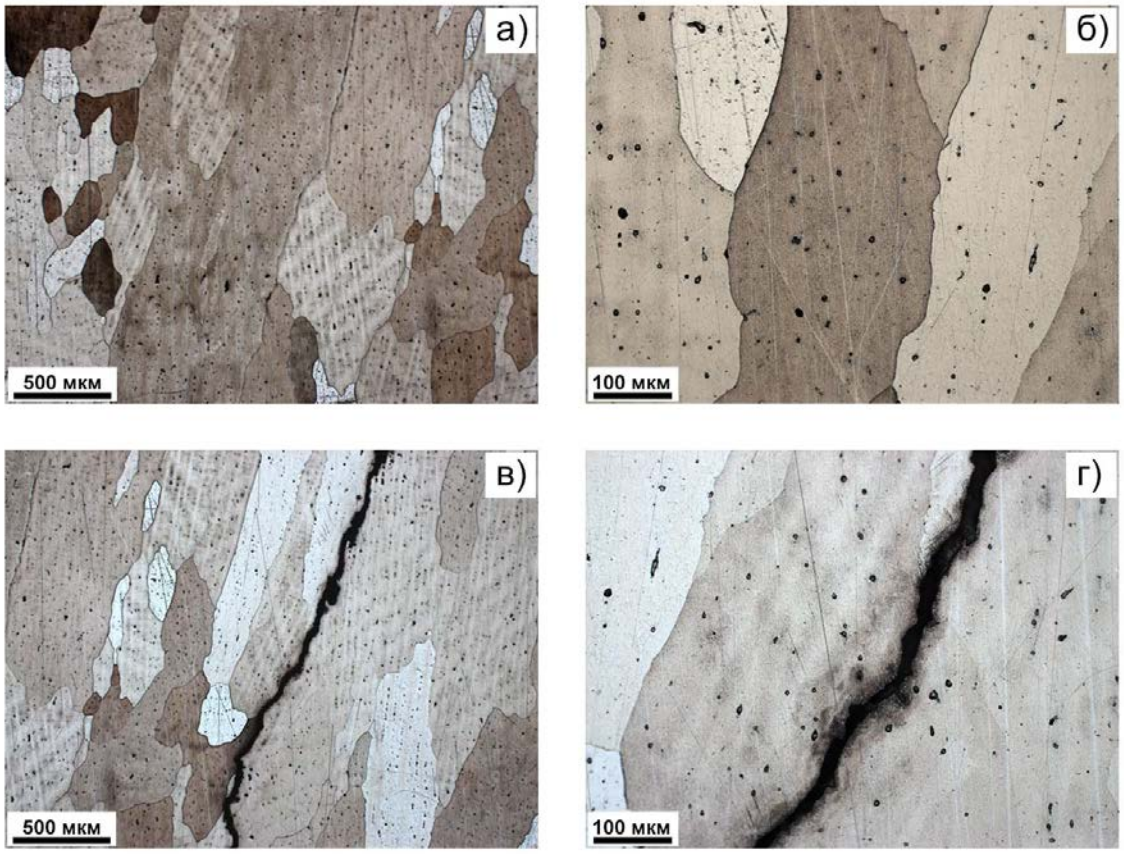


Рисунок 1. Микроструктура сплава БрКМц3-1, полученного ЭДАП

Измерение микротвердости по методу Виккерса по высоте стенки показало высокие значения микротвердости для нижней части стенки, что может быть связано с растворением бронзы в подложке из нержавеющей стали. Средняя микротвердость оказалась на уровне 0,98±0,19 ГПа.

Испытания на растяжение проводились на образцах, оси растяжения которых были ориентированы по высоте стенки (рисунок 2, позиции 1, 2) и по направлению осаждения слоев (рисунок 2, позиции 3, 4). Образцы 1 и 2 продемонстрировали предел прочности при растяжении и относительное удлинение ~343±14 МПа и ~87±5 %, соответственно, по сравнению с ~158±10 МПа и ~10±2 % для образцов 3 и 4. Такая анизотропия механических характеристик может быть объяснена наличием горячих трещин, вершины которых являются концентраторами напряжений, легко распространяющимися под действием растягивающих напряжений. Таким образом, необходима дополнительная гомогенизация сплава БрКМц3-1 для устранения сегрегаций и растворения как Mn, так и Si в α-Cu.

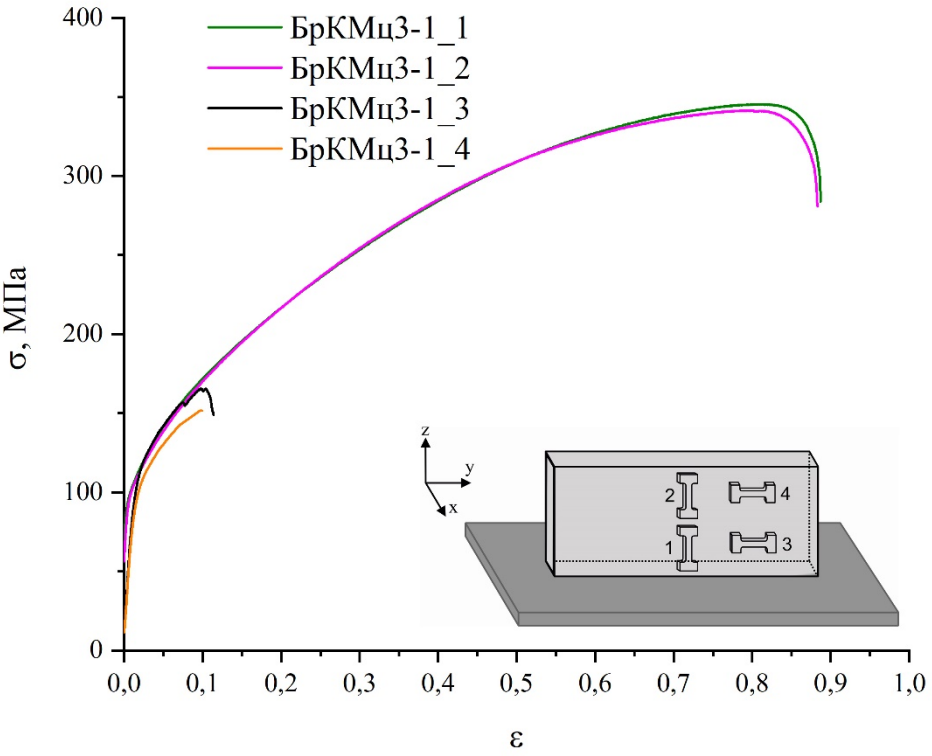


Рисунок 2. Кривые напряжение-деформация, полученные в условиях статического растяжения образцов сплавов БрКМц3-1

В работе продемонстрирован способ электродугового аддитивного производства сплава БрКМц3-1 с формированием дендритной микроструктуры, состоящей как из столбчатых, так и равноосных зерен α-Cu, в промежутках между которыми образовались зоны, обогащенные Mn и Si. Также в междендритных пространствах происходит образование частиц Mn_5Si_3 и $MnFe_2Si$. В областях, обогащенных силицидами, образовывались горячие трещины, что значительно повлияло на предел прочности образцов с осью растяжения, ориентированной по высоте стенки (~343±14 МПа) и с осью растяжения, ориентированной по направлению осаждения (~158±10 МПа).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Singh S.R., Khanna P., Wire arc additive manufacturing (WAAM): A new process to shape engineering materials // P. Mater. Today: Proc. – 2021. – V. 44. – P. 118–128.
2. Shakil S.I., Dharmendra C., Amirkhiz B.S., et al. Micromechanical characterization of wire-arc additive manufactured and cast nickel aluminum bronze: Ambient and intermediate temperatures // Mater. Sci. Eng. A. – 2020. – V. 792. – P. 139773.
3. Wolf T., Fu Z., Körner C. Selective electron beam melting of an aluminum bronze: Microstructure and mechanical properties // Lett. Mater. – 2019. – V. 238. – P. 241–244.
4. Liu L., Zhuang Z., Liu F., et al. Additive manufacturing of steel–bronze bimetal by shaped metal deposition: interface characteristics and tensile properties // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2013. – T. 69. – P. 2131–2137.
5. Filippov A., Shamarin N., Moskvichev E., et al. The Effect of Heat Input, Annealing, and Deformation Treatment on Structure and Mechanical Properties of Electron Beam Additive Manufactured (EBAM) Silicon Bronze // Materials. – 2022. – T. 15(9). – P. 3209.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СПЛАВОВ CU-AL-FE МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

М. ПАНЬ[1], *Ц. ЧЖАН*[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: menhua1@tpu.ru

Сплавы с памятью формы – это интеллектуальные металлические материалы, которые претерпевают фазовые изменения при механическом напряжении или изменении температуры. Сплавы с памятью формы обычно состоят из двух или более элементов, в основном это сплавы с памятью формы на основе Ni-Ti, сплавы с памятью формы на основе Cu и сплавы с памятью формы на основе Fe. Среди них сплавы с памятью формы на основе Cu привлекают внимание благодаря хорошему эффекту памяти формы, хорошей электро- и теплопроводности, контролируемому фазовому переходу и низкой цене (всего 10 % от сплавов на основе Ni-Ti). Эти уникальные свойства привелы к широкому использованию этого сплава в медицине, аэрокосмической, автомобильной и других областях.

В последние годы некоторые ученые пытались ввести элементы Fe в сплавы Cu-Al с памятью [1, 2] и обнаружили, что элементы Fe оказывают положительное влияние на улучшение свойств сплавов с памятью формы на основе Cu-Al, таких как высокая устойчивость к деформации, высокая температура фазового превращения и т. д. Однако на данном этапе не проводилось систематического исследования влияния элементов Fe на сплавы с памятью формы на основе Cu-Al и механизма их действия, что в определенной степени ограничивает развитие этого нового типа сплавов. Таким образом, поиском наиболее подходящих методов плавки этого сплава является важная задача.

Цель работы – представить результаты по созданию сплавов методом электронно-лучевой плавки из металлических материалов Cu, Al и Fe.

Электронно-лучевая плавка – это технология, которая преобразует кинетическую энергию высокоскоростных электронных лучей в тепловую энергию и использует тепловую энергию в качестве источника тепла для плавления металла в высоком вакууме. В условиях высокого вакуума катод нагревается высоковольтным электрическим полем и испускает электроны, которые собираются в пучок. После прохождения через анод электронный пучок с помощью фокусирующих и отклоняющих катушек точно бомбардирует слиток и материал внутри кристаллизатора, заставляя металл плавиться и образовывать расплавленный бассейн. Затем металл застывает, и получается непосредственно металлическая деталь или заготовка. Метод электронно-лучевой плавки характеризуется высокой температурой плавления (до 3000 °C в вакууме), регулируемой мощностью печи и скоростью нагрева, а также высокой способностью к удалению примесей с высокой и низкой плотностью, благодаря чему слитки не расслаиваются. Таким образом, данная технология может быть использована для получения многокомпонентных расплавов с тугоплавкими и высокоплавкими металлами.

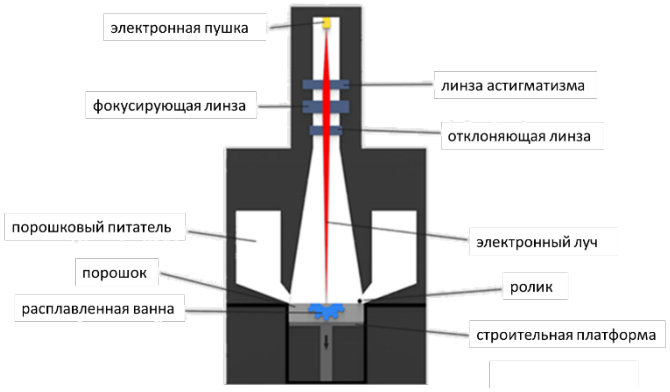


Рисунок 1. Схема электронно-лучевой плавильной печи

В отличие от печного сплавления компонентов смеси в виде лигатуры, изученного нами ранее [3] в данном случае использовались порошковые материалы. Медный порошок чистоты 99,5 % (марка ПМС-1, по ГОСТ 4960-2009), алюминиевый порошок чистоты 99,99 % (марка ПА-ВЧ, по ТУ 1791-99-020-98), и железный порошок чистоты 99,99 % (марка ОСЧ 6-2, по ТУ 6-09-058-08-009-262-92) используются в качестве сырья при электронно-лучевой плавке. Сначала смешанный металлический порошок 82Cu-13Al-5Fe загружается в тигель и помещается в камеру для плавления, после чего происходит охлаждение и затвердевание металла, получается слиток сплава. В процессе электронно-лучевой плавки материал расплавляется в вакууме электронно-лучевой установки (ООО "НПК ТЭТА" 6E250) с током пучка 70 мА, при ускоряющем напряжении 60 кВ и рабочем вакууме $5*10^{-2}$ Па. Процесс плавления осуществлялся послойно при сканировании со скоростью 10 мм/с.

Испытание на микротвердость проводилось на разных высотах слитка, и результат показал, что средняя твердость верхнего слоя составила 397 HV, а твердость нижней части - 341 HV. Из рисунка 2 видно, что верхний слой слитка содержит больше темных структур со значением микротвердости 540 HV, тогда как в нижней части меньше темных структур, а светлые структуры имеют твердость 299 HV, что более высокое значение твердости верхнего слоя.

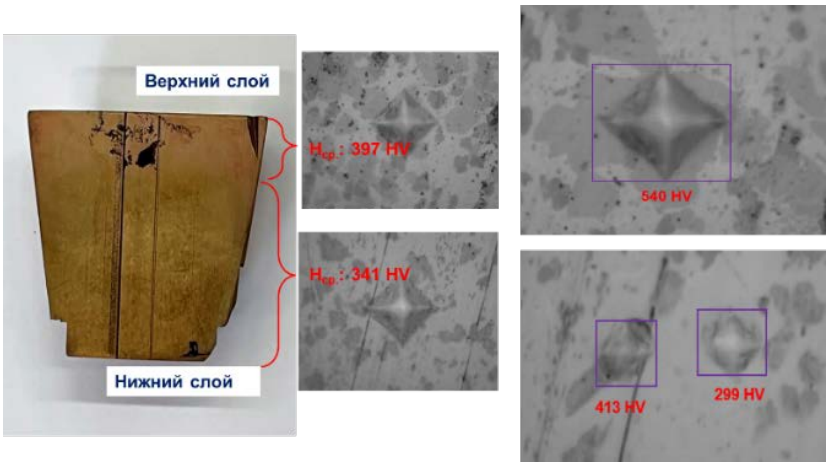


Рисунок 2. Твердость на разных высотах и в разных структурах

На рисунке 3 показаны оптические микроструктуры и распределения по размерам зерен образцов на разных высотах. Из рисунков 3(а) и (в) также видно, что верхний слой содержит больше темных структур, и наблюдается значительное изменение структуры от верхней части слитка к нижней, с переходом от крупных равноосных кристаллов в нижней части к более мелким равноосным кристаллам в верхней части. Это связано с низкой температурой поверхности подложки и быстрой скоростью охлаждения во время начального процесса осаждения, что препятствует эвтектоидному распаду β-фазы, α-фаза перекристаллизовывается и растет в ходе повторяющихся термоциклов. По мере продолжения процесса осаждения, в результате постепенного накопления тепла, температура в камере повышается, а скорость охлаждения в верхней части уменьшается, что способствует эвтектоидному распаду β-фазы → α+γ-фазы и образованию мелких равноосных кристаллов в верхней части. При этом средний размер зерна в верхнем слое составляет 157±41 мкм, а средний размер зерна в нижней части – 265±47 мкм.

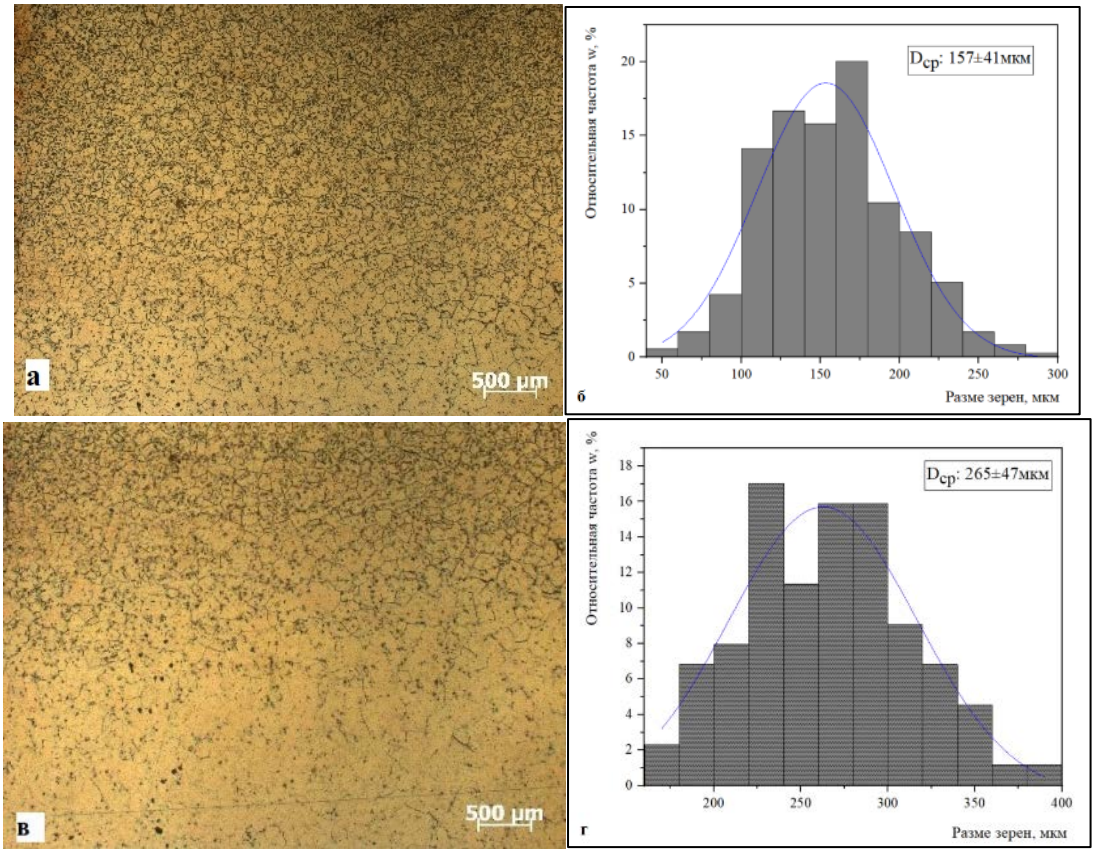


Рисунок 3. Микроструктура верхнего слоя образца (а), распределение размеров зерна верхнего слоя (б), микроструктура в нижней части образца (в), распределение размеров зерна в нижней части образца (г)

Получение сплава системы Cu-Al-Fe и изучены особенности структуры и свойства сплава в условиях послойного электронно-лучевого сплавления.

Работа выполнена по проекту Томского политехнического университета ПИШ НИР-2024-016. Авторы благодарны В.А Клименову, А.А. Клопотову, О.М. Утьеву, М.А. Химич, И.Л. Стрелковой, М.П. Моторину.

Список литературы

1. Raju T., Sampath V. Effect of ternary addition of iron on shape memory characteristics of Cu-Al alloys // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2011. – Vol. 20. – P. 767–770.
2. Yang S., Su Y., Wang C., LiuX. Microstructure and properties of Cu-Al-Fe high-temperature shape memory alloys // Materials Science and Engineering B. – 2014. – Vol. 185. – P. 67–73.
3. Пань М., Клопотов А.А., и др. Изготовление сплавов с памятью формы Cu-Al-Fe методом традиционного сплавления и литья и методом электронно-лучевой плавки // Сборник трудов Международной конференции, Томск, 09-12 сентября 2024 года. –Томск, – 2024. – С. 512–514.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ 3Ti-1.15Al В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

В.Д. ПАСЬКО[1], Д.А. ОСИПОВ[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: vladimirpasko84@mail.ru

Механическая активация (МА) является эффективным способом получения прекурсоров из порошков металлов и их смесей. Помимо диспергирования, данный метод позволяет осуществлять перемешивание плохо взаимодействующих или несмешиваемых при обычном сплавлении компонентов. Применение высокоэнергетической МА приводит к формированию высокодефектных субмикро- и нанокристаллических состояний в порошковых материалах, подобно методам интенсивных пластических деформаций [1]. Увеличение концентрации дефектов, в свою очередь, повышает запасенную энергию системы, что приводит к значительному увеличению ее реакционной способности и снижению температуры синтеза соединений [2, 3, 4].

Понимание механизмов формирования высокодефектных состояний в прекурсорах во время механической активации (МА) является неотъемлимой частью как развития фундаментальных научных представлений, так и для создания новых и совершенствования существующих технологий получения и синтеза порошковых материалов. Исследования в этой области занимают основополагающие место в актуальных задачах физики и химии твердого тела.

Целью настоящей работы является изучение структурно-фазовой трансформации и характер изменения значений микротвердости прекурсоров из порошковой смеси 3Ti–1.15Al в условиях высокоэнергетической МА разной продолжительности.

Исследование проводилось на смеси порошков 3 Ti (99.9 %, марки ПТОМ-2) – 1.15 Al (98 %, марки ПА-4), механически активируемой в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным контуром охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы – 160 см^3. Диаметр шаров – 8 мм, масса шаров в каждом барабане – 200 г, масса образца – 10 г. Центробежное ускорение шаров – 400 м/с^2 (40 g). Для предотвращения окисления обработку и выгрузку образцов осуществляли в атмосфере аргона. Продолжительность МА составляла 1.5, 3.5, 5.5 и 7.5 минут, при этом на заключительном этапе (0.5 минуты) перед выгрузкой смеси обработка производилась с добавлением спирта для предотвращения слипания порошковой смеси.

Морфология и энергодисперсионный (EDX) анализ химического состава с построением карт распределения элементов прекурсоров исследована на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (30 кВ) с приставкой Xplore 30 и программным обеспечением для анализа Aztec. Исследования методом рентгеноструктурного анализа выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием излучения Cu K_α. Полнопрофильный рентгенофазовый анализ проведён модифицированным методом Ритвельда (функцией «псевдо–Войта») в программном обеспечении Powder Cell 2.4 и “Match!” с использованием базы данных PDF-4 (The Powder Diffraction File 4).

Микротвердость (H_v) определяли методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0.5 Н с выдержкой не менее 10 с. После механической активации измерения проведены на отдельных частицах порошка и их конгломератах, для чего изготовляли компакты на основе смеси порошков 3Ti-1.15Al с эпоксидным клеем.

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические изображения и карты распределения элементов порошковой смеси 3Ti-1.15Al после 1.5 и 7.5 мин МА. После 1.5 мин МА отсутствуют порошки первоначальной морфологии исходных элементов. Наблюдается

объединение частиц в крупные конгломераты, размеры которых не превышают 150 мкм, рисунок 1 а. На картах распределения элементов после 1.5 мин МА наблюдается активация процессов перемешивания, при этом частицы моноэлементного состава локализованы неоднородно, рисунок 1 б, в. Процесс трансформации порошковой смеси в случае МА продолжительностью 3.5 мин характеризуется образованием конгломератов различной формы. На фоне крупных (до 150 мкм) конгломератов овализированной формы встречаются более мелкие конгломераты пластинчатой формы. Данные элементного анализа свидетельствуют о более однородном распределение элементов по объему по сравнению с МА меньшей продолжительности. После МА продолжительностью 5.5 мин происходит дробление крупных конгломератов, вследствие чего, размер частиц прекурсора варьируется от нескольких мкм до 70 мкм. На данном этапе карты распределения свидетельствуют о преимущественно однородном распределении элементов между собой, а размер одноэлементных областей не превышают 10 мкм. Увеличение продолжительности МА до 7.5 мин сопровождается дальнейшим диспергированием и овализацией конгломератов, размеры которых не более 50 мкм, рисунок 1 г. На картах распределения элементов области одноэлементного состава почти не встречаются, их размеры составляют несколько (1-3) мкм, рисунок 1 д, е. Наглядное изменение морфологии и распределения элементов в зависимости от продолжительности МА представлены на рисунке.

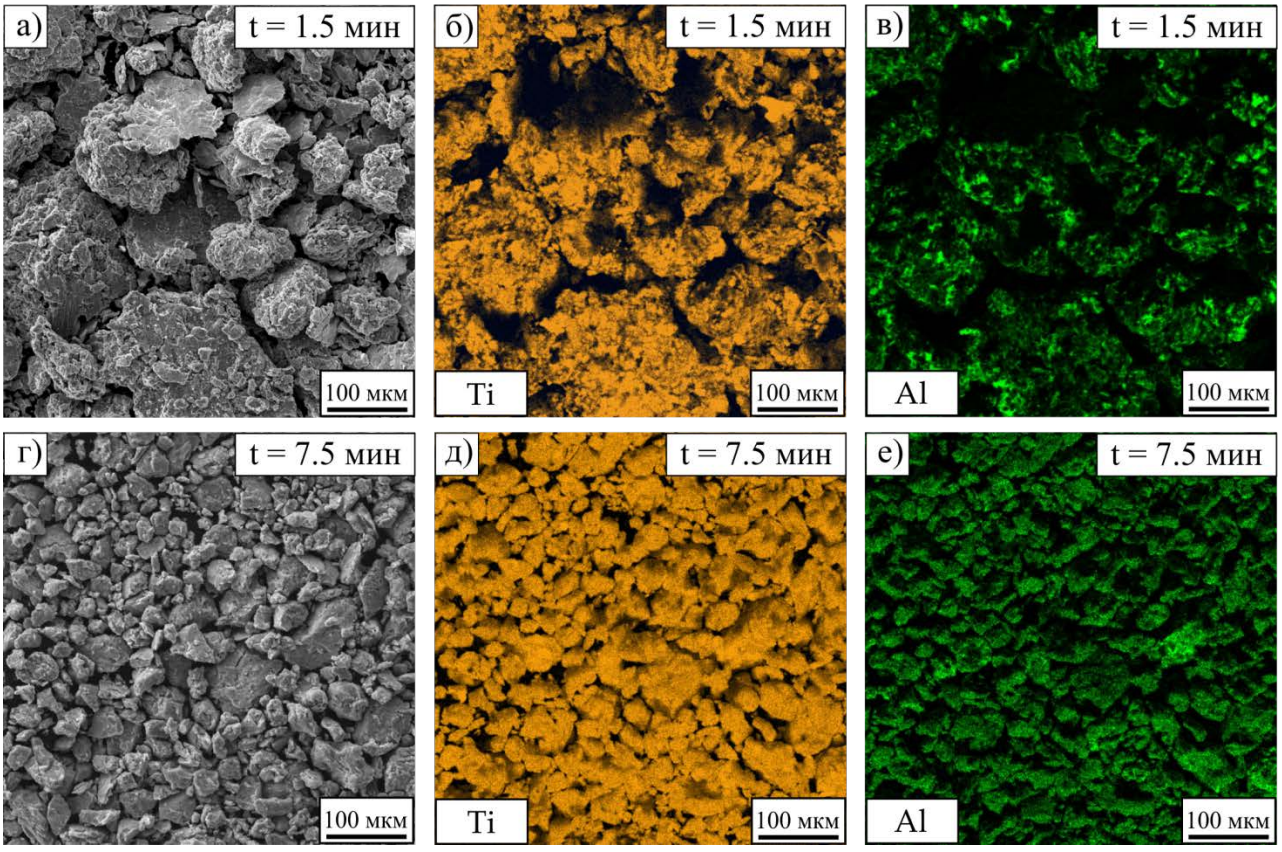


Рисунок 1. Морфология порошковой смеси 3Ti-1.15Al после МА продолжительностью а) 1.5 мин, г) 7.5 мин; б, в) карты распределения элементов Ti и Al после 1.5 мин МА; д, е) после 7.5 мин МА

По данным рентгенофазового анализа в порошковой смеси 3Ti-1.15Al после МА продолжительностью 1.5 мин помимо фаз исходных компонентов (α-Ti, Al) были обнаружены следы оксидных фаз TiO_2 и Al_2O_3. При увеличении продолжительности МА до 3.5 мин наблюдается формирование до 4 % фазы Ti_3Al. По мере увеличения продолжительности МА

до 5.5 и 7.5 мин, наблюдается увеличение объемной доли Ti_3Al (до 6 % и 14 % соответственно), и появление, помимо указанных ранее фаз, β-Ti и TiAl, объемные доли которых составляет 7 % после 7.5 мин МА.

Установленные изменения структурно-фазовых состояний порошковой смеси 3Ti-1.15Al сопровождаются плавным увеличением значений микротвердости от 2.77 до 4.66 ГПа, таблица 1. С увеличением продолжительности МА наблюдается уменьшение и частичная овализация конгломератов, которая сопровождается резким увеличением протяженности границ сопряжения титана и алюминия, фрагментацией кристаллической решетки и образованием высокодефектного структурного состояния. Такие изменения, как известно [5], способствуют синтезу упорядоченных фаз. Формирование интерметаллидных фаз и увеличение их объемной доли, по-видимому, и обеспечивают повышение значений микротвердости прекурсора из порошковой смеси 3Ti-1.15Al.

Таблица 1 – Микротвердость прекурсоров порошковой смеси 3Ti–1.15Al в зависимости от продолжительности(t) МА

t, мин	1.5	3.5	5.5	7.5
H_v, ГПа	2.97±0.25	3.81±0.28	4.34±0.34	4.66±0.36

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа было проведено исследование изменения морфологии и структурно-фазового состояния порошковой смеси 3Ti-1.15Al в условиях высокоэнергетической МА разной продолжительности. Установлено, что при высокоэнергетической МА частицы порошковой смеси подвергаются перемешиванию и объединению в конгломераты, размеры которых уменьшаются с увеличением времени обработки. Кроме того, высокоэнергетическая МА приводит к увеличению плотности дефектов в кристаллической структуре порошковой смеси, что, в свою очередь, обеспечивает условия для синтеза соединений при температурах, значительно ниже, по сравнению с температурой их образования в соответствии с фазовой диаграммой состояний. Указанные изменения структурно-фазового состояния обеспечивают поэтапное увеличение уровня микротвердости, максимальное значение которой достигает 4.66 ГПа после 7.5 мин МА.

Авторы выражают благодарность к.т.н. И.В. Смирнову, К.В. Гриняеву и д.ф.-м.н. И.А. Дитенбергу за содействие в получении и интерпретации научных результатов.

Результаты получены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Список литературы

1. Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Korotaev A.D., [et al.] Lattice curvature evolution in metal materials on meso- and nanostructural scales of plastic deformation // Phys. Mesomech. – 2013. – V. 16. – P. 319–334.
2. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science – 2001. – № 46 – P. 1–184.
3. Lü L. Mechanical alloying. / L. Lü, M. O. Lai. – NY: Springer Science & Business Media, 2013. – 276 p.
4. Filimonov V.Y., Korchagin M.A., Dietenberg I.A., [et al.] High temperature synthesis of single-phase Ti_3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technol. – 2013. – V. 235. – P. 606–613.
5. Ditenberg I.A., Osipov D.A., Korchagin M.A., [et al.] Influence of ball milling duration on the morphology, features of the structural-phase state and microhardness of 3Ni-Al powder mixture // Advanced Powder Technology. – 2021. – V. 10. – P. 3447–3455.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ МАРКИ 316L С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРУЗИОННОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е.Е. РЮМИН[1], *М.Г. КРИНИЦЫН*[1]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: ryuminee@ispms.ru

Аддитивное производство (АП) – процесс изготовления деталей, основанный на создании физического объекта по электронной модели путем добавления материала «слой за слоем». Первые аддитивные системы производства работали главным образом с полимерными материалами, но на сегодняшний день номенклатура используемых материалов значительно увеличилась (композитные порошки с различными типами металлов и керамикой).

В настоящее время, разработаны десятки технологий АП, но одним из перспективных направлений является экструзионная аддитивная технология.

Существует ряд эмпирических подходов к определению оптимальных параметров экструзионной печати. В основном параметры задаются в специализированном ПО – слайсере. В настоящей работе использовался наиболее современный на сегодняшний момент слайсер – Orcaslicer, который позволяет провести ряд калибровочных сеансов печати, позволяющих выявить и оптимизировать параметры печати [1]. В работе рассматривался материал для экструзионной печати на основе стали 316L [2, 3].

Вкратце процедуру подбора оптимальных параметров, использованной в работе, можно описать следующим образом: сначала подбирается температура печати, поскольку она зависит от используемого полимерного связующего. Затем подбирается коэффициент экструзии, то есть величина экструзии, при которой диаметр экструдируемой линии будет совпадать с диаметром, задаваемым в слайсере. И последним регулируется поток, то есть объемная скорость печати. Поток включает в себя и скорость перемещения головки, скорость экструдирования, ширину экструзии, а также другие параметры, отвечающие за качество печати.

Если подобрана правильно температура и коэффициент экструзии, то оптимальный объемный поток материала может быть вычислен с достаточной точностью. Выбор правильной температуры осуществлялся на этапе разработки фидстока на первом году выполнения проекта. Оптимальная рабочая температура определяется свойствами полимерного связующего. Значение рабочей температуры и предельная температура полимерного связующего определена производителем. В нашем случае при определении ПТР использовалась температура 150 °C. При проведении экспериментов по печати эта температура также показала себя как оптимальная.

Коэффициент экструзии вычисляется на образцах, которые автоматически генерируются в OrcaSlicer, рисунок 1. Образцы – прямоугольные пластины, в которых изменяется коэффициент экструзии. Необходимо выбрать такой коэффициент экструзии, при котором отсутствуют внутренние макродефекты и достигается соответствие внешней геометрии детали (отсутствует существенная переэкструзия).

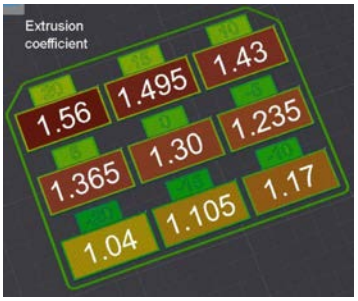


Рисунок 1. Образцы для проверки коэффициента экструзии

На образцах, сгенерированных слайсером, написаны отклонения от заданного значения коэффициента экструзии в процентах. В работе коэффициент 1.3 использовался в качестве исходного. Таким образом, коэффициент варьировался от 1.04 до 1.56 с шагом 0.065. Было установлено, что при значении коэффициента 1.43 (образец +10) образуется наиболее плотная структура в поперечном сечении, рисунок 2. Дальнейшее увеличении экструзии приводит к существенному провисанию боковых граней, а также к ухудшению качества верхней поверхности образцов.

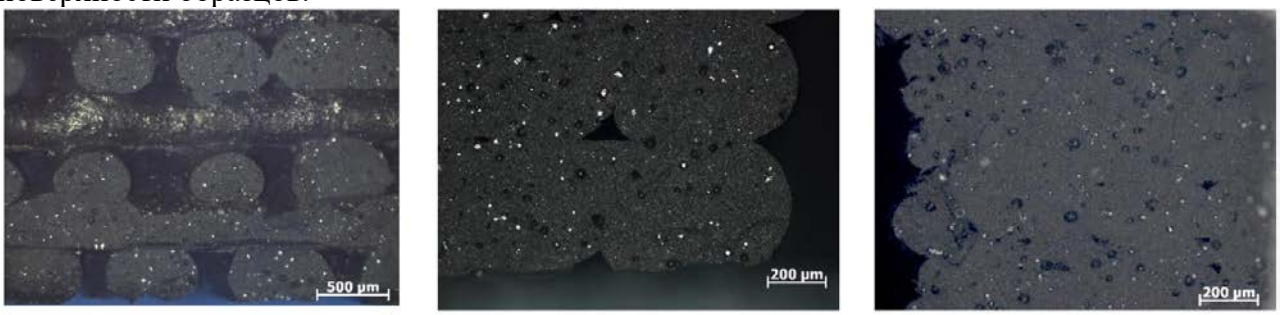


Рисунок 2. Поперечное сечение образцов, полученных при разных значениях коэффициента экструзии

Для определения оптимального потока использовался стандартный тест OrcaSlicer, в ходе которого печаталась калибровочная деталь, в которой на каждом слое изменялся объемный поток материала. При подготовке теста задается начальный поток f0, конечный поток f1, и шаг по потоку Δf. После осуществления печати визуально находится наиболее гладкий слой, в котором отсутствуют дефекты печати, в частности недоэкструзии или переэктрузии, рисунок 3.

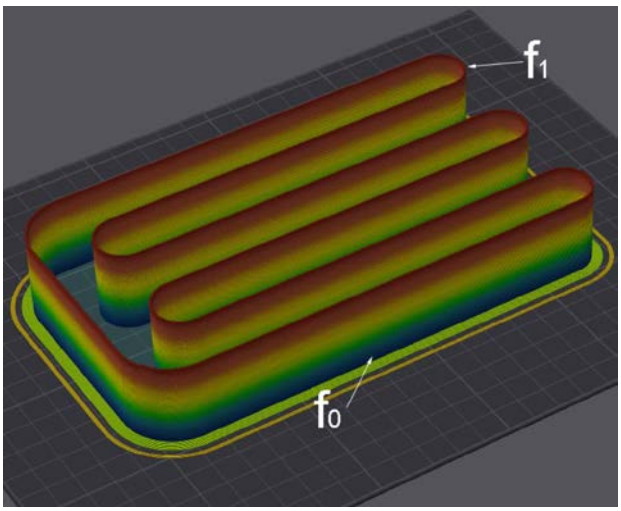


Рисунок 3. Модель для определения максимального потока

Вычисляется высота h от подложки до слоя в миллиметрах и оптимальный поток f вычисляется по формуле $f = f_0 + h\Delta f$. Для калибровки потока использовались параметры f_0 = =1 мм^3/с, f_1 = 10 мм^3/с, Δf = 0,25 мм^3/с. Проведенный тест показал, что пропуски начинаются на высоте 18 мм, что дает значения потока f = 5.5 мм^3/с. В работе использовался запас 10 % по потоку, таким образом использовался поток f = 5.0 мм^3/с. Задать коэффициент экструзии и поток достаточно для слайсера чтобы сформировать остальные параметры печати. При необходимости высокоточной печати образцов необходимо дополнительно проводить калибровку Pressure advance, Tolerance test и других, однако они не оказывают влияния на структуру bulk образцов и в этой работе не исследовались. В работе использовались

следующие фиксированные параметры печати: диаметр сопла 0.8 мм, толщина слоя 0.2 мм, подогрев стола не использовался.

В процессе исследования было рассмотрено влияние условий 3Д-печати на образование макродефектов и прочности «зеленых» образцов посредством испытания образцов на изгиб, рисунок 4.

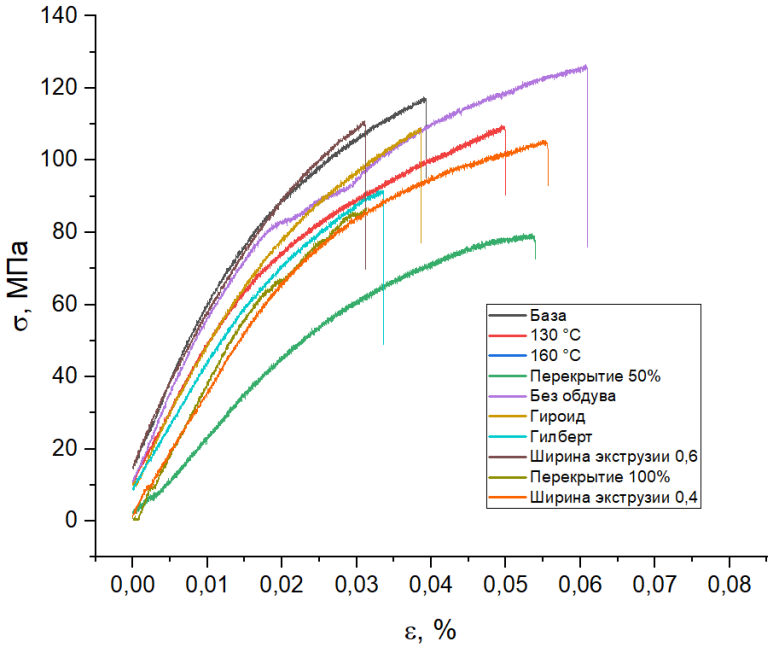


Рисунок 4. Кривые нагружения образцов при испытании на изгиб

Работа выполнена по Государственному заданию ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0007.

Список литературы

1. Bhagat V. Experimental Investigations on Biodegradable Polymer Fabricated Using Extrusion-Based Additive Manufacturing // Int. Conf. on Prod. and Ind. Eng. – Singapore, 2023. – С. 137–145.

2. Quarto M., Carminati M., D'Urso G. Density and shrinkage evaluation of AISI 316L parts printed via FDM process // Mat. and Man. Proc. – 2021. – Т. 36. – № 13. – С. 1535–1543.

3. Carminati M. A comprehensive analysis of AISI 316L samples printed via FDM: structural and mechanical characterization // Key Eng. Mat. – 2022. – Т. 926. – С. 46–55.

РАЗРАБОТКА ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ МЕТАЛЛА В ВАКУУМЕ

А.А. САВЛУК, Д.А. САВЛУК, Г.В. ЛЫСАК, И.А. ЛЫСАК
Томский политехнический университет
E-mail: aas293@tpu.ru

В последние три десятилетия происходит становление и активное развитие послойных аддитивных технологий (АТ). АТ – это совокупность методик (технологий), позволяющих создавать трехмерные изделия в едином технологическом процессе по данным компьютерных моделей. Интенсивность их развития не имеет аналогов, при этом внедрение их промышленностью называют «Третьей индустриальной революцией» [1]. Эти технологии принципиально изменили этапы проектирования и конструирования изделий, превратив их в процессы непрерывного создания изделий. Модели создаются путем наслаивания вещества, и при малой толщине слоя они очень близки к своему прототипу. Во многих отраслях, например, для ряда изделий в ракетно-космической отрасли, альтернативы аддитивным технологиям уже сегодня нет. Сейчас АТ стали мощным инструментом в ракетостроении. Разрабатываются инновационные процессы, позволяющие создавать модели со все более высокой точностью, скоростью, с уникальными свойствами и с новыми экономическими преимуществами.

На сегодняшний день аддитивные технологии занимают особое место среди научных исследований. Это обусловлено следующими факторами, которые доступны для 3D-печати:

- технологичность: широкий спектр материалов для 3D-печати;
- материалоёмкость: практически полное отсутствие механической обработки со съёмом материала в связи с «наращиванием» изделий;
- экономичность: снижение затрат на материалы;
- экологичность: отсутствие твёрдых отходов производства (стружка, опилки металла).

В связи с активными проведениями научных исследований в области аддитивных технологий всё больше различных видов технологий аддитивного производства становится доступным из года в год.

Наиболее известная и изученная технология – порошковый метод с источниками нагрева в виде лазера или электронного пучка. Технология актуальна для изготовления мелких деталей, требующих высокой точности.

Что касается крупногабаритных деталей, то наиболее перспективными являются проволочные методы прямого осаждения материалов, такие как электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП) [2].

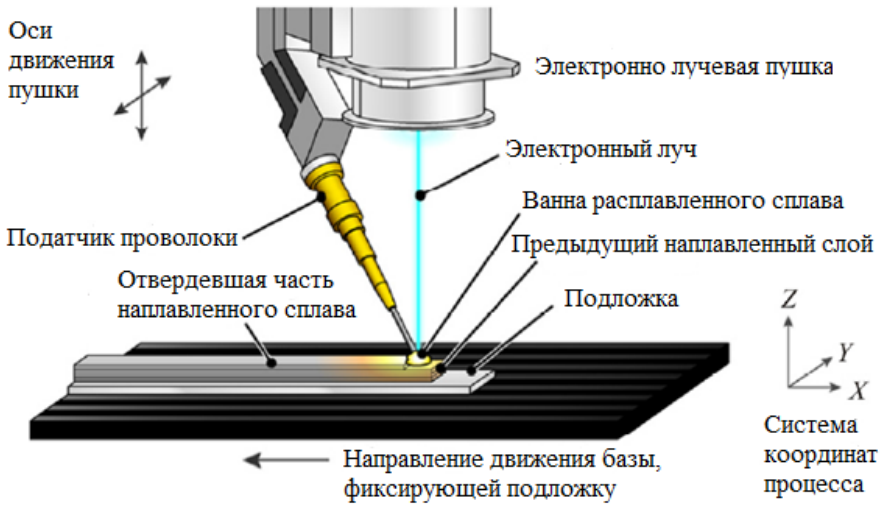


Рисунок 1. Схема формообразования методом ЭЛАП

В статье [3] ЭЛАП описывается как метод, который относится к подгруппе технологий прямого энергетического осаждения. ЭЛАП включает в себя процессы плавления и затвердевания металлической проволоки с использованием источника электронного луча для формирования геометрии детали послойным способом. Коллегами [3] разработана трехмерная переходная полностью связанная термомеханическая модель для ЭЛАП с использованием программного обеспечения ABAQUS™ для исследования и планирования методологии и процесса осаждения титанового сплава. Данная модель была откалибрована для вычислительной эффективности с помощью серии исследований чувствительности сетки конечных элементов. Разработанная модель также проверена с помощью нескольких экспериментов ЭЛАП. Fatih Sikan и др. [3] исследовали прогнозируемые остаточные напряжения и температуру, влияющую на глубину ванны расплава подложки, достигнута удовлетворительная степень соответствия прогнозируемых и экспериментальных результатов. Однако задача полного математического описания процессов, протекающих при электронно-лучевой наплавке металлов еще требует своего решения.

Целью настоящей работы является разработка цифрового двойника формообразования изделий из титана методом электронно-лучевой наплавки проволоки в вакууме. Планируется разработка модели для исследований процессов, происходящих при послойном нанесении титанового сплава на подложку с использованием программного комплекса ANSYS. Программный продукт дает возможность моделировать и анализировать различные физические процессы, происходящие при электронно-лучевой наплавке титановой проволоки, а также выполнять расчет остаточных напряжений и деформаций изделия.

Математическая модель включает в себя модель источника теплового воздействия и подложку из титанового сплава (рисунок 2).

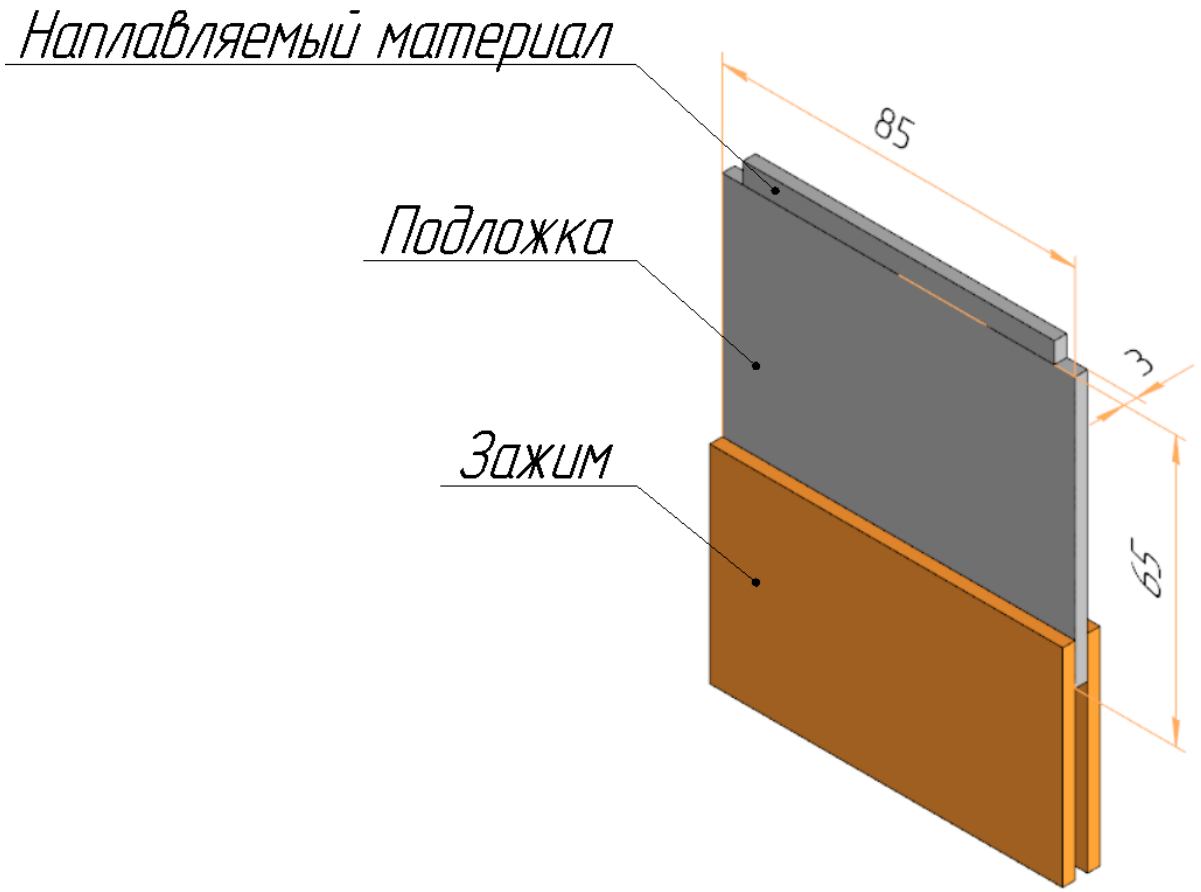


Рисунок 2. Схема геометрии образца

При моделировании процесса ЭЛАП в качестве подложки планируется использовать пластину из титанового сплава марки Ti-6Al-4V, размеры которой составляют 85 мм в ширину, 65 мм в высоту и 3 мм в толщину, рисунок 2. Наплавляемый материал – проволока Ø0,9 мм из титанового сплава той же марки (Ti-6Al-4V). В качестве зажима используется медные пластины. Подложка, установленная в зажиме, охлаждается до температуры окружающей среды под вакуумом.

В работе планируется использовать стратегию двунаправленного сканирования, при которой следующие слои будут иметь противоположные направления сканирования. Скорость перемещения и скорость подачи проволоки будет принята 3,81 мм/с и 8,5 мм/с соответственно, согласно [3].

В основе решения поставленной задачи лежит численная аппроксимация дифференциального уравнения теплопроводности, которое в общем случае имеет вид

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial \tau} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q,$$

где $T = T(x,\tau)$ – температура; C – теплоемкость единицы массы; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; $Q = Q(x, \tau)$ – плотность тепловых источников, т. е. количество тепла, выделяющееся в единицу времени в единице объема; τ – время.

Коэффициент теплопроводности, теплоемкость и плотность могут зависеть от температуры, времени и координат.

Основным результатом проекта станет разработка новых подходов к автоматизации и управлению процессов аддитивного производства с целью их интеграции в сложные системы, предназначенные для послойного формообразования высокопрочных изделий. На основе полученных фундаментальных результатов будет разработана численная модель процессов многопроходной вакуумной электронно-лучевой наплавки титанового сплава, позволяющей создавать детали с заданными свойствами с высокой скоростью, точностью и экономическим преимуществом. Будет разработан алгоритм для проведения численного анализа процессов послойного формирования изделий из титана методом электронно-лучевой наплавки проволоки. Будет проведена многофакторная оптимизация по основным параметрам технологического процесса послойной электронно-лучевой наплавки в вакууме и установлены предпочтительные режимы формообразования. Результаты будут способствовать интенсивному внедрению цифровых технологий в аддитивное производство.

Тестирование стратегии расчета будет осуществляться методом сравнения результатов решения задачи с известными из литературы результатами экспериментов. Достоверность результатов будет подтверждаться их непротиворечивостью с данными других авторов.

Список литературы

1. Haradhan K.M. Third Industrial Revolution Brings Global Development / K.M. Haradhan // Journal of Social Sciences and Humanities. – 2021. – № 4. – С. 239-251.

2. Byron Blakey-Milner. Metal additive manufacturing in aerospace: A review / Byron Blakey-Milner, Paul Gradl, Glen Snedden, Michael Brooks, Jean Pitot, Elena Lopez, Martin Leary, Filippo Berto, Anton du Plessis // Materials & Design. – 2021. – № 209.

3. Sikan F., Wanjara P., Gholipour J., Kumar A., Brochu M. Thermo-Mechanical Modeling of Wire-Fed Electron Beam Additive Manufacturing / F. Sikan, P. Wanjara, J. Gholipour, A. Kumar, M. Brochu // Materials. – 2021. – № 14. – С. 911.

ОСОБЕННОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ23, ПОЛУЧЕННОГО ПРЯМЫМ ЛАЗЕРНЫМ ВЫРАЩИВАНИЕМ

Д.Э. САФАРОВА, К.О. БАЗАЛЕЕВА, Ю.Ю. ПОНКРАТОВА
Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
E-mail: safarova_de@pfur.ru

Титановые сплавы нашли широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим высоким прочностным характеристикам, отличным механическим свойствам при комнатной и повышенных температурах, а также превосходной коррозионной стойкости [1-2]. Комплексно легированный сплав универсального применения ВТ23 относится к (α+β)-сплавам [3].

Сплавы на основе титана являются перспективными кандидатами для их применения в аддитивном производстве, однако большинство исследований направлены на небольшой спектр систем легирования [4-6]. Таким образом, анализ структуры и свойств комплексно легированных титановых сплавов является перспективным направлением исследований.

Цель работы заключалась в исследовании структуры и свойств титанового сплава ВТ23, полученного аддитивными технологиями.

В данной работе объектами исследования являлись заготовки, полученные методом прямого лазерного выращивания из порошка титанового сплава ВТ23. Состав порошка определялся при помощи рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав титанового порошка ВТ23

Массовая доля химических элементов, %									
Ti	*Al*	*V*	*Mo*	*Cr*	*Fe*	*O*	*H*	*N*	*C*
осн.	4.8	4.5	2.6	1.2	0.4	0.12	0.004	0.018	0.03

Процесс выращивания осуществлялся на лазерном принтере *InssTek MX-Grande* при мощности лазера 1100 Вт, скорости перемещения лазера 1,0 м/с и перекрытии между единичными треками 0,7*L* (*L* – ширина единичного трека).

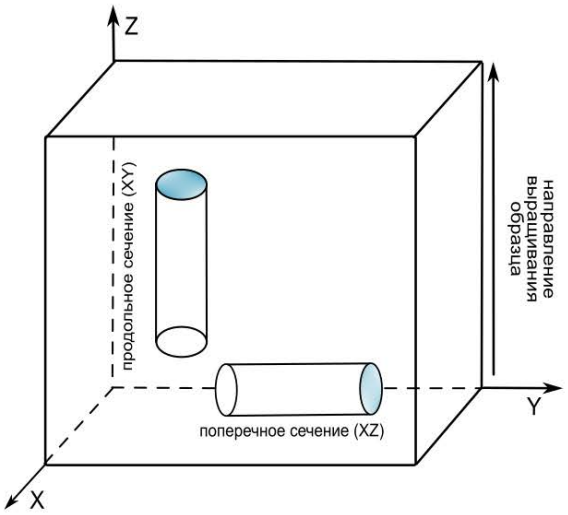
Особенности структуры полученных образцов исследовались с помощью оптической металлографии на микроскопе *Olympus GX*-51. Для выявления структуры применялось химическое травление в водном растворе плавиковой и азотной кислот: 3 мл HF, 15 мл HNO_3, 82 мл H_2O.

Фазовый состав определялся на дифрактометре D8 *Advance* (*Bruker*) со схемой фокусировки по Брэггу-Брентано, в интервале углов $2\theta = 30 – 107°$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02°$ и экспозицией 2 сек.

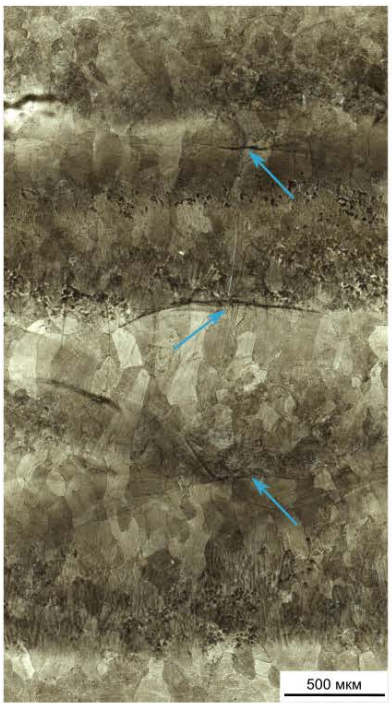
Микротвердость выращенных образцов определялась на микротвердомере Pruftechnik *KB*50 *SR* при нагрузке 200 г (~ 2 Н).

На рисунке 1 представлены снимки микроструктуры исследуемого материала в двух сечениях – продольном (YZ) и поперечном (XY). Следует отметить, что в полученных образцах отсутствуют такие дефекты как трещины и крупные поры (более 1-2 мкм). На снимках 1б и 1в показаны два типа полос, характеризующихся различным травлением. Согласно литературным источникам широкие темные области – это полосы термического воздействия, а узкие линии – это межслоевые полосы, показанные на снимках синими стрелками [6-7]. Полосы термического воздействия присутствуют в перекрытии двух слоев, где происходит повторное термическое воздействие во время последовательного выращивания. Такое термическое воздействие приводит к перекристаллизации, что объясняет различие в травимости структурных составляющих. Межслоевые полосы распределены равномерно и представляют собой границы ванн расплава.

Согласно исследованию *B. He* формирование межслоевых полос зависит от степени легирования титанового сплавов и скорости диффузионных процессов в них [7].



а



б

в

Рисунок 1. Микроструктура сплава ВТ23, полученного ПЛВ:
а – схема, б – направление YZ, в – направление XY

Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный материал имеет характерный состав представленный α- и β-фазами (рисунок 2). Уровень микротвердости полученного материала незначительно отличается в зависимости от направления выращивания и равен 485±5 $HV_{0.2}$ в направлении XY и 490±20 $HV_{0.2}$ в направлении YZ.

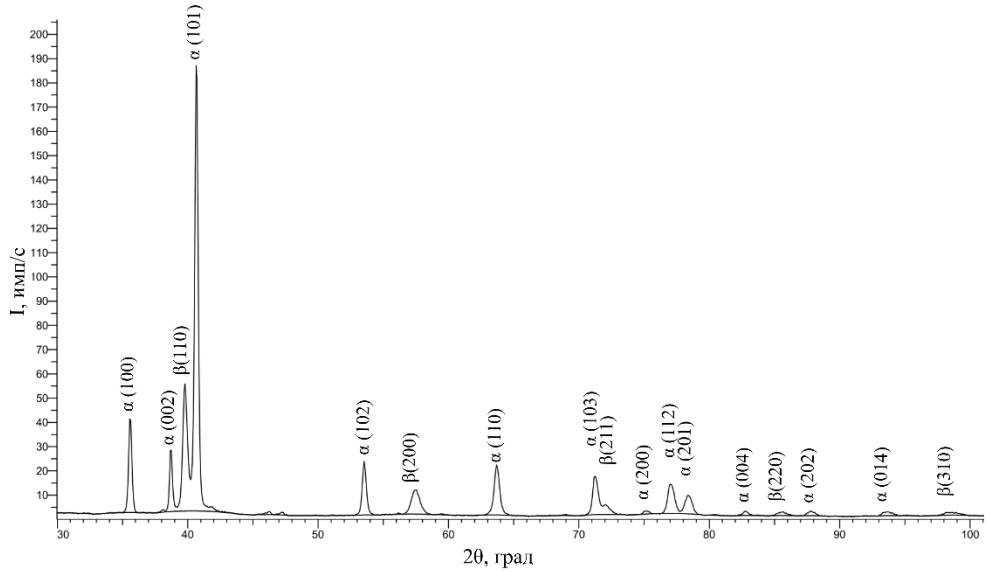


Рисунок 2. Дифрактограмма сплава ВТ23, полученного прямым лазерным выращиванием

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Технология прямого лазерного выращивания позволяет формировать бездефектные объекты из титанового сплава ВТ23.
2. Структура полученного сплава характеризуется областями различной травимости, что вероятно указывает на прошедший процесс перекристаллизации сплава.
3. Методом рентгенофазового анализа установлено, что выращенный сплав состоит из α- и β-фазы.
4. Средний уровень микротвердости, полученного материала составляет 488±10 $HV_{0.2}$

Работа выполнена в рамках проекта НИР № 202514-0-000 Системы грантовой поддержки научных проектов РУДН.

Список литературы

1. Металловедение титана и его сплавов / С.П. Белов, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов, Б.А. Колачев; под общ. ред. С.Г. Глазунова и Б.А. Колачева. – М.: Металлургия. – 1992. – 352 с.
2. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals // Acta Materialia. – 2016. – Т. 117. – С. 371-392.
3. Хорев А.И. Разработка конструкционных титановых сплавов для изготовления деталей и узлов авиакосмической техники //Сварочное производство. – 2009. – Т. 3. – С. 13-23.
4. Nguyen H. D., Pramanik A., Basak A. K., Dong Y., Prakash C., Debnath S., Buddhi D. A critical review on additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy: Microstructure and mechanical properties // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Т. 18. – С. 4641-4661.
5. Wang K., Fang Z., Li H., Yang, S. Special interlayer pause strategy for controlling grain morphology and tensile property anisotropy of TC11 alloys fabricated by directed energy deposition technology // Materials Science and Engineering: A. – 2024. – Т. 896. – С. 146273.
6. Liu Z., He B., Lyu T., Zou Y. A review on additive manufacturing of titanium alloys for aerospace applications: directed energy deposition and beyond Ti-6Al-4V // Jom. – 2021. – Т. 73. – С. 1804-1818.
7. He B., Li J., Cheng X., Wang H.M. Brittle fracture behavior of a laser additive manufactured near-β titanium alloy after low temperature aging // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Т. 699. – С. 229-238.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ВТ6СВ

Ц. ХАНЬ[1], *М. ЦИ*[1], *М. ПАНЬ*[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: czeli1@tpu.ru

В этом исследовании использовалась технология аддитивного производства – технология электронно-лучевой сплавления (EBM) для изготовления деталей из титанового сплава ВТ6св, который после электронно-лучевого сплавления соответствует составу Ti-4Al-3V. Были исследованы с помощью оптического микроскопа и твердомера фазовый состав, микротвердость деталей из титановых сплавов Ti-4Al-3V, которые термообработанны при различных температурных условиях. Результаты экспериментов показали, что микроструктура образца, полученного методом EBM, в основном состоит из пластинчатой α фазы и небольшого количества фазы β-Ti с объемноцентрированной кубической структурой (ОЦК), и ее состав неоднороден. А после термообработки в области α фазы ширина зерна увеличилась. При более высоких температурах это явление еще более выражено. Температурный режим существенно воздействует на механические свойства и фазовый состава сплава Ti-4Al-3V, полученного методом аддитивного производства.

Титановые сплавы в настоящее время всё шире разрабатываются и используются в гражданских отраслях, таких как биомедицинская область, оптическая индустрия, ювелирные изделия, мобильные телефоны и компьютеры, и каждый год их количество растет с определенной скоростью. Всё это связано с хорошей биосовместимостью, высокой удельной прочностью, низкой плотностью и другим преимуществам титанового сплава. В о всех перечисленных областях применения титановых сплавов проявляется повышенный интерес к аддитивным технологиям. При этом эффективность использования аддитивных технологий связано с получением титанового сплава высокого качества при хорошей производительности процесса печати. Всё это можно реализовать в условиях аддитивного производства EBM, осуществляемого в вакуумной камере при высоких температурах, близких к 700°C, что снижает остаточные напряжения из-за температурных градиентов и локальных скоростей охлаждения и при использовании печати проволокой [1, 3]

В настоящее время, как показывают исследования, материалам, полученным с помощью аддитивного производства, требуется последующая термическая обработка для повышения механических свойств. Целью этих термомеханических обработок является управления микроструктурой для получения желаемого сочетания статических и механических свойств.

В данном исследовании образцы были напечатаны методом электронно-лучевого сплавления с использованием сварочной проволоки ВТ6св [3], механические свойства и химических составов этой проволоки соответствуют ГОСТ 27265-87 [4]

Измерения микротвердости исследуемых образцов проводили с помощью твердомера Durascan-10 G5 после тонкой шлифовки и полировки. нагрузка – 1 кг, время непрерывного нагружения – 3 секунды. Образцы травились смесью 2% плавиковой кислоты HF, 10% азотной кислоты HNO_3 и дистиллированной воды. Металлографические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе «Axio Observer A1m». Механические характеристики при растяжении получены на испытательной машине ГОСТ МИМ.4, в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84, образцы вырезаны на электроэрозионной машине, размеры образца 34 мм x 3 мм x 2 мм.

Термическая обработка выполнена на следующий режим (таблица 1).

Таблице 1 – Режимы термической обработки

Температура, °C	350	450	550	650	750	850	950	1010
Время выдержки, h	1	1	1	1	1	1	1	1
Способ охлаждения	*	*	*	*	*	*	*	*

*: охлаждение на воздухе

При оптической микроскопии образцов, полученных методом аддитивного производства EBM, были обнаружены изначальные крупные столбчатые зерна β-фазы и пластинчатые вторичные α_s-фазы. В процессе термической обработки наблюдалась перераспределение легирующих элементов Al и V по диффузионному механизму. При этом изменялись размеры пластинчатых слоев вторичной α_s-фазы. С увеличением температуры термообработки происходит увеличение ширины α_s-зерен, границы зерна становится виднее, и размер первичной β-фазы уменьшился. На рисунке 1 представлено влияние термообработки на механические свойства сплава Ti-4Al-3V.

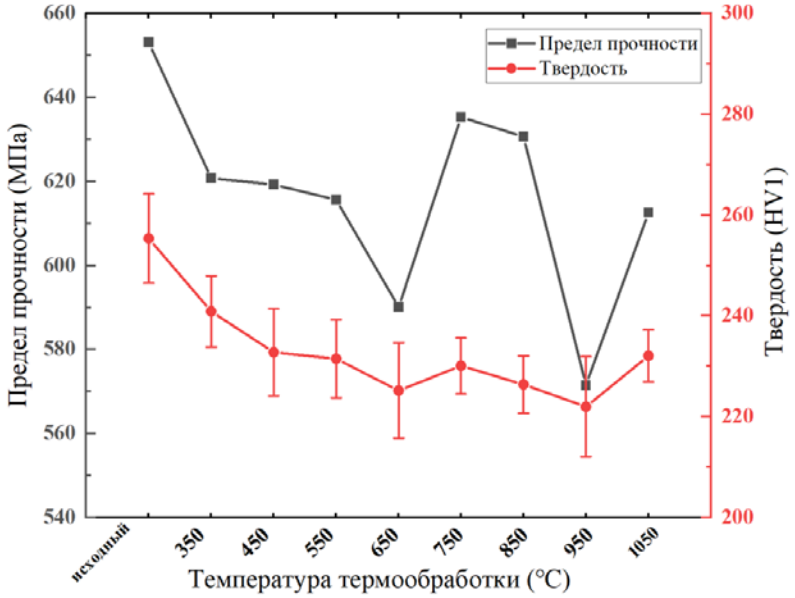


Рисунок 1. Механические свойства сплава Ti-4Al-3V после термообработки

Анализ представленных результатов показывает, что с повышением температуры термообработки прочность на разрыв и твердость демонстрируют флуктуации, не являясь монотонно возрастающими или убывающими функциями. В некоторых температурных диапазонах оба показателя достигают пиковых значений, в то время как в других наблюдается снижение.

При этом установлено, что можно выделить наличие определённая корреляции между прочностью на разрыв и твердостью, которая заключается в том, что при высоких значениях прочности на разрыв, как правило, наблюдаются и высокие значения твердости. Однако эта связь не является строго линейной, и в отдельных областях наблюдаются отклонения.

При низкой термической обработке приводит к снижению уровня остаточных напряжений, соответственно уменьшается дисслокация в материале, и твердость снижается. Исследования показали, что твердость термообработанных образцов определяется балансом между α- и β-фазами при температуре обработки, составом этих фаз и распадом мартенсита при закалке

[5, 6]. Методом медленного охлаждения (охлаждение в печи) можно сформировать упорядоченную структуру, имеющую более высокую прочность и твердость при комнатной температуре, но меньшую пластичность [7, 8]. Мартенситные фазы α' и α″ в титановом сплаве с двухфазной структурой считаются промежуточными фазами и в процессе отжига (отпуска) превращаются в пластинчатую микроструктуру α+β, придавая ему высокие механические свойства [9, 10]

Исследовано воздействие термообработки на микроструктуру и механические характеристики титанового сплава Ti-4Al-3V, полученного аддитивной технологии EBM. Микроструктура данного сплава характеризуется преимущественным присутствием α-фазы и ограниченным объемом β-фазы.

Термическая обработка оказывает воздействие на механические свойства как прочность и твердость сплава Ti-4Al-3V, полученного методом аддитивного производства. С повышением термического температуры происходит начальное снижение твердости, а затем повышается, но не получилось упрочнять данного материал при заданном термическом условии, требуется дальнейшее исследование. Например, увеличить время выдержки в печи. Эти результаты важны для более глубокого понимания структурно-механических взаимосвязей в титановых сплавах, произведенных методом аддитивного производства, и могут быть полезны для дальнейшего совершенствования технологических процессов изготовления и применения таких сплавов в современных инженерных приложениях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта ПИШ НИР-2024-016.

Список литературы

1. Kiel-Jamrozik. M., Jamrozik. W., Witkowska. I. In Innovations in Biomedical Engineering // Springer. – 2013. –319 с.
2. Kumar, Anoop и др. Influences of Temperature of Thermo Mechanical Working on Hardness of Titanium Alloy // Advanced Materials Research. ‑ 2012. – № 585. – С. 381–386.
3. Klimenov V., Kolubaev E., Anatoly K., Chumaevskii A., Ustinov A., Strelkova I., Rubtsov V., Gurianov D., Han Z., Nikonov S., et al. Influence of the Coarse Grain Structure of a Titanium Alloy Ti-4Al-3V Formed by Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing on Strain Inhomogeneities and Fracture// Materials. – 2023. – № 16. – С. 3901.
4. ГОСТ 27265-87 проволока сварочная из титана и титановых сплавов, технические условия
5. Vrancken B, Thijs L, Kruth JP, Humbeeck JV. Heat treatment of Ti6Al4V produced by selective laser melting: microstructure and mechanical properties. // J Alloys Compd. – 2021. – С. 177.
6. Fopiano P.J., Hickey Jr C.F. Comparison of the heat treatment responses of three commercial titanium alloys// J Test Eval. – 1973. – № 1. – С. 514-519.
7. Rocha, S.S.D., Adabo, G.L., Henriques, G.E.P., Nóbilo, M.A.D.A. Vickers Hardness of Cast Commercially Pure Titanium and Ti-6Al-4V Alloy Submitted to Heat Treatments // Braz. Dent. J. – 2006. – № 17. – С. 126–129.
8. Semiatin, S.L. An overview of the thermomechanical processing of α/β titanium alloys: Current status and future research opportunities // Metall. Mater. Trans. A. – 2020. – № 51. – С. 2593–2625.
9. Motyka, M. Martensite Formation and Decomposition during Traditional and AM Processing of Two-Phase Titanium Alloys–An Overview // Metals. – 2021. – № 11. – С. 481.
10. Peters, M., Lütjering, G., Ziegler, G. Control of microstructures of (α+β) titanium alloys // Z. Metallkd. – 1983. – № 74. – С. 274–282.

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ 3D-ПЕЧАТИ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 40Х13, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ЕВМ

М.ЦИ[1], *С.В. ПАНИН*[1,2], *Ц. ЧЖАН*[1]
[1]Томский политехнический университет
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: mensyuy1@tpu.ru

Последние годы аддитивные технологии (АТ) производства находят все более широкое применение в промышленности. Использование аддитивных технологий открывает новые возможности для изготовления металлических деталей. Нержавеющие стали широко используются в большинстве отраслей промышленности благодаря высокой прочности, ударной вязкости и хорошей коррозионной стойкости. В отличие от ферритных и аустенитных сталей, мартенситная нержавеющая сталь может быть упрочнена в результате термической обработки. Мартенситные нержавеющие стали обладает высокой прочностью, твердостью и коррозионной стойкостью и широко используются для изготовления лопаток паровых турбин, корпусов оборудования в нефтегазовой промышленности, изделий хирургического назначения. Кроме того, данный вид сталей относительно недорог по сравнению с коррозионностойкими высоколегированными сталями других классов [1].

Согласно изотермической кривой TTT (температурно-временной-преобразования) и кривой CCT (превращение при непрерывном охлаждении) для стали 40Х13 твердость значительно зависит от условий охлаждения и находится в диапазоне 200-650 HV [2, 3]. При этом конкретный вид АТ, материал фидстока (филамента), размер детали и стратегия 3D-печати оказывают определяющее влияние на формирование структуры и свойств.

Образцы были напечатаны на электронно-лучевой установке (ЭЛС) наплавки проволокой. Установка разработана и изготовлена в Томском политехническом университете [4]. Для проведения механических испытаний было изготовлено 2 партии образцов. Вертикальные и горизонтальные, рисунок 1. Размеры траектории печати из горизонтальных образцов составляли 70×15×14 мм. Размер траектории печати из вертикальных образцов составляли 14×15×70 мм.

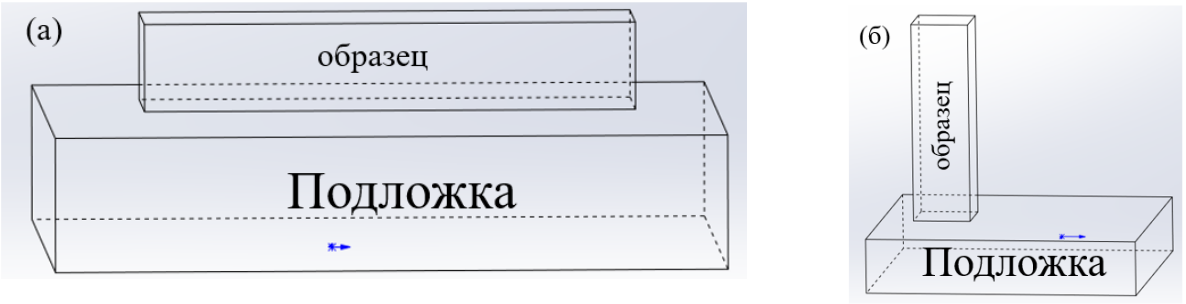


Рисунок 1. Схема исследования микроструктуры образцов: a – горизонтальных образцов; b– вертикальных образцов

Фотографии образцов стали 40Х13 исследовали на оптическом микроскопе Axio Observer. На основании представленных на рисунке 1 оптических изображений, морфология и размер мартенситных ламелей (похожие на мартенсит закалки).

Микротвердость измеряли с помощью автоматического комплекса «EMCO-TEST DuraScan-10». Измерения проводились с помощью пирамидки Виккерса при нагрузке 1 кгс и времени выдержки 10 секунд. Микротвердость определяли путем усреднения значений, измеренных в десяти различным точкам. Использовали электромеханическую испытательную машину «UTS-110M-100». Скорость перемещения подвижного захвата составляла 2 мм/мин.

Результаты испытаний образцов на одноосное растяжение и микротвёрдость приведены в таблице 1.

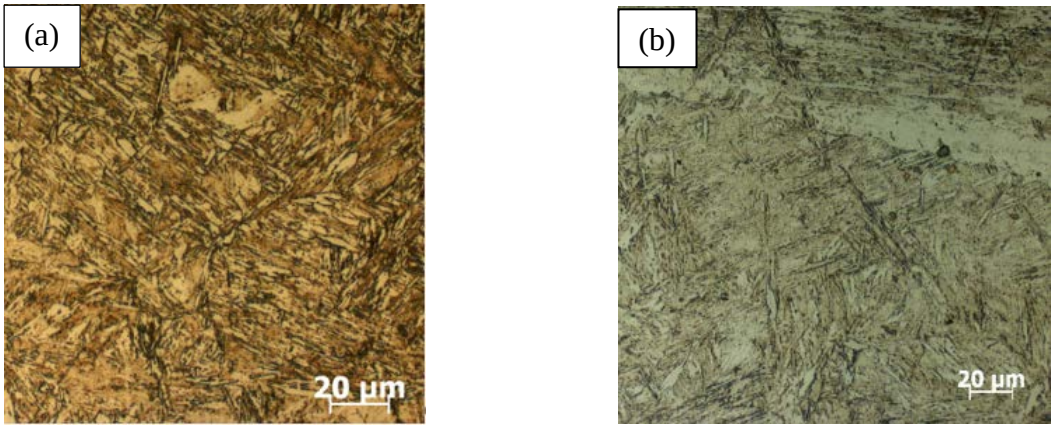


Рисунок 2. Микроструктура образцов: a – горизонтальных образцов;
b – вертикальных образцов

Видно, что вертикально выращенные образцы EBM 40X13 показали предел прочности при растяжении UTS = 1591±20 МПа и относительное удлинение ε = 12±1%. Горизонтально выращенные заготовки EBM 40X13 отличалась чуть меньшим пределом прочности и в 33 % раза меньшей величиной удлинения до разрушения: показали UTS = 1550±10 М, и ε = 8±1%.

Таблица 1 – Значение микротвёрдости, предела прочности и относительное удлинение.

Тип образца	Твёрдость, HV	Предел прочности UTS, МПа	относительное удлинение ε, %
EBM 40X13 Вертикальных	540±10	1591± 20	12±1
EBM 40X13 Горизонтальных	550±10	1550± 20	8±1

Для лучшего понимания причин выявленного различия пластичности исследованных образцов, их поверхности разрушения (после испытаний на растяжение) были проанализированы с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), рисунок 3. На рисунке 3, а для горизонтально выращенного образца EBM420HD видно развитие межзеренного растрескивания, которое способствовало хрупкому разрушению, что заметно

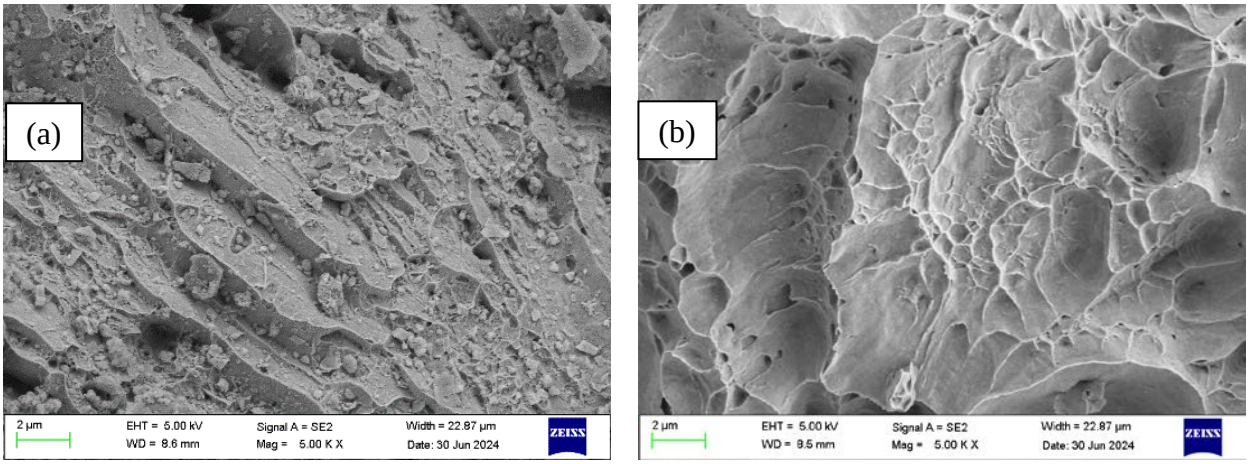


Рисунок 3. РЭМ-микрофотографии поверхностей разрушения при растяжении:
a – горизонтальных образцов; b – вертикальных образцов

снижало величину удлинения при разрушении, ε = 8±1%. В случае вертикального выращивания на поверхности разрушения одновременно выявляются зоны с ямочным изломом и плоскостями хрупкой спайности, что указывает на смешанный хрупко/вязкий характер разрушения, рисунок 3, b.

При воздействии электронно-лучевого на проволочный филамент происходит его быстрое плавление и затвердевание, что аналогично процессу закалки. В процессе послойного формования заготовки ранее нанесенный слой претерпевает нагрев и охлаждение, что идентично процессу (локального) отпуска [5]. Таким образом, по мнению авторов, горизонтально и вертикально выращенные детали подвергаются идентичной закалке, но (в силу отличия условий теплоотвода) разной степени отпуска. Предполагается, что отпуск в большей степени развивается в вертикально выращенном образце.

Список литературы

1. Kostina M.V. et al. Corrosion-resistant steels based on Fe–~ 13% Cr: Heat treatment, corrosion-and wear resistance. Review // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2023. – V. 66. – № 1. – P. 8-26.
2. LF A, Garcia C., Lopez V. Continuous cooling transformations in martensitic stainless steels // ISIJ international. – 1994.–V. 34(6). – P. 516–521.
3. Saeidi K. et al. Ultra-high strength martensitic 420 stainless steel with high ductility // Additive Manufacturing. – 2019. – V. 29. – P. 100803.
4. Klimenov V. A. et al. Microstructure and compressive behavior of Ti-6Al-4V alloy built by electron beam free-form fabrication // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2020. – V. 29. – P. 7710-7721.
5. Krakhmalev P. et al. In situ heat treatment in selective laser melted martensitic AISI 420 stainless steels // Materials & Design. – 2015. – V. 87. – P. 380-385.

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Микроструктура и механические свойства ламинированных композитов $Ta/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3
Абдульменова А.В.…… 4

Температурная зависимость механизмов деформации в эквиатомных сплавах системы CoCrFeMnNi
Астапов Д.О., Астафурова Е.Г.……..... 7

Влияние холодной прокатки на микроструктуру и свойства сплава Al-Mg-Si-Cu
Чистюхина Э.И., Бодякова А.И., Зуйко И.С……..... 10

Исследование влияния УФ-излучения на деградацию стекло-базальтопластиков с использованием разработанной УФ-камеры
Васильева Е.Д., Лукачевская И.Г., Кычкин А.К., Кычкин А.А., Иванов А.Н., Сивцев С.И., Марков А.Е…… 13

Влияние температуры отжигов на параметры зеренной структуры и уровень микротвердости сплава V–Ta–Cr–Zr, подвергнутого деформационному этапу термомеханической обработки
Гомоля Б.В., Смирнов И.В.…… 16

Образование дефектов ряда примесей в α-Ti
Горев Н.Д., Бакулин А.В., Кулькова С.Е.……. 19

Мезоструктурная механическая модель спеченного огнеупорного материала на основе алюмомагниевой шпинели
Григорьев А.С., Шилько Е.В., Дмитриев А.И., Заболотский А.В. Андреев К.П.…… 22

Микроструктура, фазовый состав и механические свойства эквиатомных и неэквиатомных многокомпонентных сплавов системы FeMnCoCrNi
Гуртова Д.Ю., Лучин А.В., Астафурова Е.Г...... 25

Акустический неразрушающий контроль слоисто-неоднородных сред с применением матричных антенных решеток с неэквидистантным расположением элементов
Долматов Д.О.…….. 28

Оценка вязкости разрушения композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц и влияния различных факторов на ее величину
Игнатьев С.Д, Степашкин А.А.……... 31

Изменение коэффициента пластической анизотропии при растяжении алюминия
Исхакова П.В., Баранникова С.А……. 34

Механическое поведение слоистых композитов на основе полиэфирэфиркетона с гибридным армированием углеродными нанотрубками
Кононова А.А., Бурков М.В., Еремин А.В..……..... 37

Исследование поведения многослойных композитов ZrO_2/Ti при ударном воздействии
Кузнецова А.Е., Гоморова Ю.Ф., Буякова С.П., Карпов С.М., Шмаков В.В..... 40

Влияние величины противодавления и температуры на особенности истечения композита Al-7Fe-38Sn при одноосной осадке в закрытой пресс-форме
Лихарев В.Е., Русин Н.М., Скоренцев А.Л……... 43

Влияние электронно-пучкового поверхностного Ti-Ta легирования на деформационное поведение и разрушение сплава TiNi при нагружениях кручение
Дьяченко Ф.А., Лобань В.В., Чепелев Д.В., Мейснер Л.Л..……..... 46

Влияние экстремальных условий и биологических факторов на полимерные композиционные материалы
Лукачевская И.Г., Салтыкова А.Л., Кычкин А.К., Ерофеевская Л.А……... 49

Влияние h-BN на трещиностойкость композитов системы ZrB_2-TiB_2-SiC
Лукьянец М.П., Фотин И.А., Шмаков В.В., Буяков А.С……... 52

Влияние легирования азотом на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства многокомпонентного сплава Fe40Mn40Co10Cr10
Лучин А.В., Гуртова Д.Ю, Астафурова Е.Г……... 55

Физико-механические и диэлектрические свойства конструкционного стеклокерамического материала стронцийалюмосиликатного состава
Северенков И.А., Алексеев М.К., Зайчук Т.В., Спиридонов Ю.А……... 58

Особенности изменения текстуры сплава V-Cr-W-Zr при деформации кручением под высоким давлением на наковальнях бриджмена
Смирнов И.В……. 61

Термическая стабильность зеренной структуры сплава V-Cr-W-Zr после деформации кручением под высоким давлением
Толстихин В.И., Смирнов И.В…….. 64

Анализ компьютерного моделирования изгиба и деформации металлических материалов
Ши Фэньюй……... 67

СЕКЦИЯ 2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ультразвуковая консолидация препрегов на основе полиэфиримида и углеткани с различным содержанием связующего
Алексенко В.О., Панин С.В.…….. 71

Структурные, газочувствительные и фотоэлектрические свойства композитных пленок на основе оксидов индия и галлия
Алмаев Д.А., Алмаев А.В., Копьев В.В., Цымбалов А.В...... 74

Структура и свойства керамики на основе оксида алюминия, содержащей добавки оксида бария и диоксида циркония
Антропова К.А., Буров В.Г., Дик Д.В.…… 77

Фотонные кристаллы на основе пористого анодированного оксида алюминия
Ашмарина М.В., Айрих С.А., Гадиров Р.М.…… 80

Синтез порошка карбида кремния для получения композиционных полимерных материалов
Власов А.В., Белова А.С...... 83

Влияние структуры нанокристаллического сплава TiNi на механоциклическую стабильность
Биттер С.М., Гирсова С.Л., Полетика Т.М...... 86

Изменение проводимости графена при высыхании водных капель на его поверхности
Богомолова А.И., Андрющенко В.А., Бетке И.А., Смовж Д.В…….. 89

Контроль степени черноты меди при помощи графенового покрытия
Бойко Е.В., Смовж Д.В., Бердников В.С., Михайлов А.В. …… 92

Морфология, механические и антибактериальные свойства нетканых скаффолдов, содержащих амикацин
Букал В.Р., Бадараев А.Д., Твердохлебов С.И., Свен Рутковский…… 95

Структура и трибологические свойства композита полиэфиримид /политетрафторэтилен, наполненного частицами вольфрамата циркония с отрицательным тепловым расширением
Буслович Д.Г., Тарасов С.Ю., Панин С.В., Корниенко Л.А., Савченко Н.Л., Москвичев Е.Н., Филатов Е.Ю.……..... 98

Создание экологичных композитов на основе полиэтилена низкой плотности путем добавления натурального каучука с целью ускоренного биоразложения
Варьян И.А., Тюбаева П.М., Попов А.А.……... 101

Анализ влияния углерода на механические свойства дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе порошковой меди
Владимирова Ю.О., Шалунов Е.П...... 104

Наноструктурные частицы CuO/ZnO с высокой антибактериальной активностью
Ворнакова Е.А., Чжоу В.Р., Бакина О.В...... 107

Влияние модифицирования наночастицами диоксида кремния на оптические свойства полиметилфенилсилоксанового лака
Михайлов М.М., Горончко В.А., Юрьев С.А., Лапин А.Н., Федосов Д.С...... 110

Влияние малых концентраций фторида лития на оптические характеристики керамики на основе алюмомагниевой шпинели
Деулина Д.Е., Хуан Ф., Шевченко И.Н., Пайгин В.Д...... 112

Двухслойные электретные покрытия на основе фосфата кальция и оксинитрида титана: заряд поверхности и физико-механические свойства
Джамбулова Т.Д., Просолов К.А., Попова К.С., Конищев М.Е., Евдокимов К.Е., Шаркеев Ю.П...... 115

Структура и коррозионная стойкость CaP покрытий, полученных высокочастотным распылением
Дубовиков К.М., Марченко Е.С., Байгонакова Г.А...... 119

Графовые нейронные сети в оценке термодинамических свойств разупорядоченных кристаллов
Еремин Р.А., Хумонен И.С., Кравцов А.В., Буденный С.А...... 122

Прочность ауксетических механических метаматериалов: обзор факторов влияния
Ермиенко И.Ю...... 125

Влияние расположения топологического дефекта в элементарной ячейке метаматериала на ее механическое поведение
Исмаилова Ч., Ахметшин Л.Р...... 128

Влияние параметров деформирования на структуру и механические свойства сплава системы Co-Cr-Mo при радиально-сдвиговой прокатке
Кин Т.Ю., Гамин Ю.В., Махмуд Алхаж Али А., Галкин С.П...... 131

Разработка и исследование подходов формирования нанонитей $BaTiO_3$ для формирования на их основе методом электроспиннинга тонкопленочных пьезоэлектрических элементов
Кондратьева С.А., Тарасов А.М., Рязанов Р.М., Волкова Л.С., Кисилев Д.А., Дубков С.В...... 134

Получение композитов $TiO_2/SrTiO_3$ гидротермальным методом синтеза для применения в фотокатализе
Кружалина М.Д., Тарасов А.М., Дронова Д.А., Волкова Л.С., Трегубов А.В., Шабаева Е.Н., Дубков С.В., Громов Д.Г...... 137

Физико-механические свойства керамики на основе карбонитрида циркония, полученной методами искрового плазменного спекания и горячего прессования
Кузьменко Е.Д., Матренин С.В. 140

Синтез и исследование коррозии гелевых электролитов на основе хитозана для оценки коррозии медицинских сплавов
Ли Х., Гоу П., Чжан Ч., Логинова А.С...... 143

Анализ моделирования нанометаллических материалов на основе компьютерных технологий
Ли Шуцзя, Жань Сюйтун..... 146

Механолюминесценция композиционного материала на основе эпоксидной смолы и порошка $SrAl_2O_4$: Eu, Dy
Лукин С.Э., Брусенцева Т.А...... 149

Механические параметры композитов Al_2O_3–$BaTiO_3$
Мартемьянова И.А., Фотин И.А., Буяков А.С., Буякова С.П...... 152

Моделирование нагружения элементраной ячейки композита ZrB_2-TaB_2 с температурными остаточными напряжениями
Мартышина И.П., Смолин А.Ю...... 155

Формирования ГКР-активных структур на основе многокомпонентных плёнок с использованием плазмостимулированного осаждения из газовой фазы
Меденков Г.А., Дубков С.В., Новиков Д.В...... 158

О деформационном поведении компактированного порошка из скорлупы куриных яиц, как ресторативного матрериала для стоматологии
Панфилов П.Е., Меженов М.Е., Зайцев Д.В...... 161

Получение интерметаллического соединения TiFe механохимическим сплавлением элементарных порошков Fe и Ti
Михня М.Ю., Абдульменова Е.В...... 164

Выбор механических материалов в процессе механического проектирования
Мэн Шиюй, Цзинь Чжи...... 167

Исследование структуры боридов молибдена, полученных электродуговым безвакуумным методом
Васильева Ю.З., Некля Ю.А. 170

Влияние зернограничной σ-фазы на характер излома хрупкой водородоиндуцируемой зоны многокомпонентного сплава кантора
Нифонтов А.С...... 173

Исследование возможности формирования ГКР-активных сенсоров самораспространяющимся высокотемпературным синтезом
Новиков Д.В., Лебедев Е.А., Новосельцев А.И., Рязанов Р.М., Гришин Т.С., Дубко С.В...... 176

Влияние продолжительности синтеза нанопорошка алюмомагниевой шпинели на усадку керамики при электроимпульсном плазменном спекании
Пайгин В.Д., Хуан Ф., Деулина Д.Е., Шевченко И.Н., Лю Ц.…… 179

Вовлечение вторичного сырья из нефтяных отходов в процесс получения материалов на основе карбида кремния
Поваляев П.В., Франдина Е.В., Егорова В.В., Ивлев П.Н.……. 182

Синтез и структурные особенности стержнеобразных наночастиц Ni-SnO_2 для эффективной фотокаталитической деградации загрязнителей
Подурец А.А., Агапов И.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.……..... 185

Исследование и оптимизация состава полимерного композита для применения в резистивных сенсорах давления
Прудникова М.Ю., Бутманов Д.Д., Савчук С.А.……..... 188

Влияние технологии изготовления углекомпозитов на основе полиэфиримида на механические свойства
Пэн Ц., Алексенко В.О., Панин С.В.……. 191

Модифицированные углеродом наносферы $ZnFe_2O_4$ с повышенной электрохимической стабильностью: синтез, характеризация и свойства
Рашитова К.И., Волков Ф.С., Глумов О.В., Осмоловская О.М., Елисеева С.Н...... 194

Модифицированный неорганическими наночастицами хитозан в качестве сорбента для стабилизации яблочного вина
Рашитова К.И., Павлова О.В., Трусова М.М., Осмоловская О.М.……... 197

Фунционально активный полимерный протез сосуда малого диаметра: результаты преклинических испытаний на модели примата
Сенокосова Е.А, Кривкина Е.О., Миронов А.В., Сардин Е.С., Матвеева В.Г., Ханова М.Ю., Торгунакова Е.А., Мухамадияров Р.А., Антонова Л.В...... 200

Деформационное поведение композита керамика-полимер ZrO_2-PLA при сжатии
Сенькина Е.И., Дроздов Ф.С., Буяков А.С., Ложкомоев А.С., Буякова С.П.….. 203

Графен для повышения водородостойкости циркониевого сплава Е110
Сорокин Д.В., Смовж Д.В., Кудияров В.Н.……..…. 206

Биоактивные кальций-фосфатные покрытия, сформированные методом ВЧМР в смеси рабочих газов
Соснина А.В., Твердохлебов С.И.……..…. 209

MAX-фаза Ti_3SiC_2 как возможный материал защитного покрытия оболочек ТВЭЛ на атомных ледоколах и в арктическом судостроении
Сподина А.В., Свинухова А.А...... 212

Исследование влияние фазового состава нанонитей TiO_2 и температуры реактора на фотокаталитическое восстановление CO_2 в парах H_2O
Тарасов А.М., Пак К.И., Журина Е.С., Шабаева Е.Н...... 215

Эффект увеличения радиационной стойкости различных соединений при модифицировании наночастицами диоксида кремния
Михайлов М.М., Федосов Д.С., Лапин А.Н., Горончко В.А., Юрьев С.А.…….. 218

Гибкий полимерный композит на основе сегнетоэлектрика для применения в аддитивных технологиях
Фролова Д.А., Пидотова Д.А., Бадьин А.В., Кулешов Г.Е.……. 221

Влияние добавки оксида бора на процесс электроимпульсного плазменного спекания алюмомагниевой шпинели
Хуан Ф., Деулина Д.Е, Шевченко И. Н, Пайгин В.Д.……... 224

Влияние наночастиц на трибологические свойства композитов на основе полиэфирсульфона (ПЭС) армированинных углеродным волокном
Чанцзюнь Хэ., Буслович Д.Г., Корниенко Л.А., Панин С.В...... 227

Наночастицы ZnO/Ag для модификации полипропилена
Чжоу В.Р., Бакина О.В.…..... 230

Исследование электро-формируемого ГКР-активного слоя на основе Ag-Nb
Чумаченко Ю.В., Новиков Д.В., Дубков С.В., Громов В.Д., Волкова Л.С., *Гаврилов С.А.*……..... 233

Плазмодинамический синтез ультрадисперсных материалов системы Al-Mg-O в среде углекислого газа
Шаненков И.И., Насырбаев А., Шаненкова Ю.Л., Никитин Д.С.……... 236

Разработка антикоррозионного покрытия на основе сополимеров акриламида и метакриловой кислоты с добавкой наночастиц оксида цинка
Шевченко И.Н., Лямина Г.В., Илела А.Э.…..... 239

Морфология и цитосовместимость пористых сплавов никелида титана с макроциклическими соединениями
Шишелова А.А., Байгонакова Г.А., Гарин А.С. …..... 243

Синтез карбида молибдена на трехфазной электродуговой установке
Болатова Ж.С., Поваляев П.В., Некля Ю.А., Шляхов Т.С., Корытов Д.А...... 246

Исследование фрактальной размерности композитов системы ZrB_2-SiC-TaB_2 при абразивном изнашивании
Шмаков В.В., Буяков А.С., Буякова С.П...... 249

Трибологические свойства волоконно-армированных ППА-композитов при линейном трибоконтакте в условиях сухого трения и смазки
Шэнь Ю., Буслович Д. Г., Панин С.В...... 252

Nano lead oxide for radiation shielding
Ibrahim M., Laptev R...... 255

Металлические материалы, используемые в производстве автомобилей
Пэй Цзясинь, Цзинь Чжи...... 257

Процесс формования порошковой стали ЭП-823: роль легирующих элементов и давления прессования
Горобец П.А., Рудаков А.Д., Васильева И.Э., Ваулина О.Ю. 260

СЕКЦИЯ 3. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Non-destructive techniques on zirconium alloy E110 with chromium coatings for the production of emergency-resistant core components of nuclear reactors
Salman A.M., Kudiiarov V.N., Lider A.M. 264

Non-destructive testing of a Zr–1Nb zirconium alloy with a protective Cr/Mo thin layers coating for the production components of corrosion-resistant for nuclear reactors
Salman A.M., Syrtanov M.S., Lider A.M. 267

Изучение химического состава 5-фторурацил-содержащих микродуговых кальций-фосфатных покрытий на титане
Акимова Е.Б., Комарова Е.Г. 270

Влияние комбинированного модифицирования на поверхностные свойства скаффолдов полилактида для целевой доставки биологически активных веществ
Брюзгина А.А., Лапуть О.А., Воронова Г.А 273

Микроструктура и механические свойства покрытий на основе системы Ti-Al-Ta-N, полученных методом сильноточного импульсного магнетронного распыления
Дербин А.Ю., Кузьминов Е.Д., Шугуров А.Р. 276

Качественная и количественная оценка обработки углеродных волокон атмосферной воздушной плазмой
Зыонг В.Ш., Космачев П.В., Панин С.В. 279

Фазово-структурное состояние поверхностных слоев сплава ВТ6, обработанного сильноточным электронным пучком
Иргизцев Д.Р., Семин В.О. 282

Функционализация поверхности политетрафторэтилена медицинского назначения дуговым разрядом азота
Коржова А.Г., О.А. Лапуть, Воронова Г.А. 285

Углеводородные покрытия с кремнием и кислородом, легированные металлом
Гренадёров А.С., Маджара Н.Е., Соловьев А.А., Оскомов К.В. 288

Исследование процесса самоформирования наночастиц металлов в результате горения многослойных термитных материалов Al/CuO
Новосельцев А.И., Лебедев Е.А., Рязанов Р.М., Сыса А.В. 291

Структура и свойства системы «оксидное покрытие / (ВТ6) подложка», сформированной вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом
Прокопенко Н.А., Иванов Ю.Ф., Петюкевич М.С., Петрикова Е.А., Толкачев О.С...... 294

Механические характеристики заэвтектического силумина, модифицированного ступенчато импульсным электронным пучком
Рыгина М.Е., Иванов Ю.Ф., Прудников А.Н., Петюкевич М.С., Петрикова Е.А., Москвин П.В., Воробьев М.С., Толкачев О.С...... 297

Применение химических и ионно-пучковых способов повышения коррозионной стойкости стали ВНС-5
Хабибова Е.Д., Семин В.О...... 300

Модифицирование волокнистые материалы на основе полилактида с иммобилизованными на поверхность биоактивными молекулами гиалуроновой кислоты
Хомутова У.В., Лапуть О.А., Воронова Г.А. ……..... 303

Деформационное поведение и механические свойства поверхностного Ti-Ni-Ta сплава, синтезированного на поверхности сплава TiNi, при испытаниях на микротвёрдость и изгиб
Чепелев Д., Дьяченко Ф.А., Лобань В.В., Мейснер Л.Л. ……... 306

Повышение адгезии TiN покрытий на твердом сплаве МС221 методом предварительной обработки мощным ионным пучком
Чжао Чжэнчуань, Корнева О.С., Гурулев А.В., Тарбоков В.А......……..... 309

Анализ структурно-фазового состояния сплава TiNi после ионной имплантации танталом и ниобием
Южакова С.И., Остапенко М.Г., Семин В.О., Мейснер Л.Л......……..... 312

Магнетронное осаждение твёрдых и износостойких покрытий
Крайнова Е.О., Гренадёров А.С., Работкин С.В., Семёнов В.А., Соловьёв А.А….... 315

Влияние многоцикловой фрикционной перемешивающей обработки на формирование структуры, механические и трибологические свойства медного сплава БрОФ6,5-0,15
Черемнов А.М., Чумаевский А.В., Княжев Е.О......…… 318

Исследование структуры стали 40Х после электрофрикционной обработки
Болатов С., Бердимуратов Н., Маулет М.……..... 321

Создание биомиметических материалов для ускоренного заживления ран на основе поли-3-гидроксибутирата, гемина и фибриногена
Тюбаева П.М., Варьян И.А., Попов А.А. …… 324

Tribo-mechanical behavior of TiC/NbC-reinforced laser-clad FeNiCr coatings
Okulov A., Iusupova O., Kun Liu, Jie Li, Stepchekov A., Zavalishin V., Korkh Y., Kuznetsova T., Krishna Kishore Mugada, Arivarasu Moganraj……... 327

СЕКЦИЯ 4. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Разработка диэлектрических паст для аддитивной технологии изготовления печатных плат
Труфанова Н.С., Артищев С.А...... 331

Исследование процесса 3D-печати FGF-методом и анализ влияния различных вариантов граничных условий на нагрев и плавление материала гранул
Вдовин Р.А., Гиорбелидзе М.Г...... 334

Математическое моделирование процессов нагрева и плавления полимерных гранул, наполненных коротким стекловолокном, применительно к аддитивной технологии печати FGF-методом
Вдовин Р.А., Гиорбелидзе М.Г...... 337

Особенности формирования структуры и свойств жаропрочных сплавов в процессе проволочного электронно-лучевого аддитивного производства
Гурьянов Д.А., Фортуна С.В., Никонов С.Ю., Черемнов А.М. 340

Ультразвуковая сварка разно- и одноименных композитов из ламинатов PEEK и PEI
Тянь Д., Алексенко В.О., Буслович Д.Г., Панин С.В...... 343

Влияние продолжительности высокоэнергетической механической активации на микротвёрдость порошковой смеси Nb-Al
Ишков А.Д., Осипов Д.А...... 346

Структурно-фазовые превращения в образце из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученном проволочной аддитивной технологией, при газофазном наводораживании
Камелина К.Д...... 349

Термическая обработка 3D-напечатанных α+β титановых сплавов
Лобова Т.А..... 352

Анализ микроструктуры и микротвердости интерметаллического материала системы Ni-Cr-Al, полученного методом электронно-лучевого аддитивного производства
Лысунец М.А., Загибалова Е.А., Астапов Д.О...... 355

3D-печать малоусадочных алюмосиликатных огнеупоров на основе вяжущей суспензии кварцевого стекла
Меженин А.В...... 358

Особенности формирования микроструктуры и механических характеристик кремниевой бронзы БрКМц3-1, полученной методом электродугового аддитивного производства
Николаева А.В., Панфилов А.О., Воронцов А.В., Семенчук В.М...... 361

Изготовление сплавов CU-AL-FE методом электронно-лучевой плавки
М. Пань, Ц. Чжан..... 364

Структурно-фазовая трансформация в порошковой смеси 3Ti-1.15Al в зависимости от продолжительности высокоэнергетической механической активации
Пасько В.Д., Осипов Д.А...... 367

Исследование технологических характеристик процесса создания изделий из стали марки 316L с применением экструзионной аддитивной технологии
Рюмин Е.Е., Криницын М.Г...... 370

Разработка цифровых двойников формообразования изделий из титана методом электронно-лучевой наплавки металла в вакууме
Савлук А.А., Савлук Д.А., Лысак Г.В., Лысак И.А.…….. 373

Особенности титанового сплава ВТ23, полученного прямым лазерным выращиванием
Сафарова Д.Э., Базалеева К.О., Понкратова Ю.Ю.…… 376

Влияние термообработки на микроструктуру и механические свойства сплава ВТ6СВ
Хань Ц., Ци М., Пань М.……... 379

Влияние направления 3D-печати на структуру, механические свойства стали 40Х13, изготовленной ЕВМ
Ци М., Панин С.В., Чжан Ц.……. 382

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КОНСТРУКЦИОННОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Сборник научных трудов
Международной научно-технической молодёжной конференции

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка и дизайн обложки *И.Э. Васильева*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ