

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. А.А. БАЙКОВА РАН

*VII Российская ежегодная конференция
молодых научных сотрудников
и аспирантов
«Физико-химия и технология неорганических материалов»*

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

8-11 ноября 2010 г.

Интерконтакт Наука
Москва
2010

УДК 620:539.4:669.017:669.001

VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов.
Москва. 8-11 ноября 2010 г. / Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова
и др. – М: Интерконтакт Наука, 2010, 540 с.

Конференция поддержана фондом РФФИ (грант № 10-03-06821-моб_г), ОХНМ РАН и Президиумом РАН.

Организаторы конференции:

Российская академия наук,

Отделение химии и наук о материалах

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова РАН.

Совет молодых ученых РАН

Организационный комитет конференции:

Председатель - академик Ю.В. Цветков (ИМЕТ А.А. Байкова РАН)

Заместитель председателя – член-корр. С.М. Баринов (ИМЕТ А.А. Байкова РАН)
д.ф.-м.н. В.Т. Заболотный (ИМЕТ А.А. Байкова РАН)
д.т.н. А.Г. Колмаков (ИМЕТ А.А. Байкова РАН)

Члены оргкомитета:

академик О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)
академик В.М. Бузник (ИМЕТ РАН, Москва)
академик В.М. Иевлев (ВГУ, г.Воронеж)
академик В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)
академик М.Ф. Чурбанов (ИХВВ РАН, г.Нижний Новгород)
академик НАНБ П.А. Витязь (Президиум НАН, Беларусь)
член-корр. М.И. Алымов (ИМЕТ РАН, Москва)
член-корр. В.Ф. Балакирев (Ин-т металлургии УрО РАН)
член-корр. Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН, Москва)
член-корр. К.В. Григорович (ИМЕТ РАН, Москва)
член-корр. Ф.В. Гречников (СГАУ, г.Самара)
член-корр. Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)
член-корр. В.В. Гусаров (СПбГТИ(ТУ), С.-Петербург)
член-корр. Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)
член-корр. А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)
д.т.н. Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН, Москва) - ответственный секретарь
д.х.н. С.В. Гнеденков (Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток)
д.х.н. А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)
д.т.н. В.С. Земсков (ИМЕТ РАН, Москва)
д.т.н. А.В. Панин (ИФПМ СО РАН, г.Томск)
к.т.н. О.Н. Фомина (ИМЕТ РАН, Москва)

ISBN 978-5-902063-48-3

Материалы публикуются в авторской редакции

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ВЫСОКОПРОЧНЫХ
И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Fe-P-Si-MN-V-C В МОДЕЛИРОВАННОЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ 0,1 М Na₂SO₄

Аносова М.О.

Россия, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова, masha_anosova@mail.ru

Приготовленный с использованием феррофосфора магнитно-мягкий аморфный сплав оптимального состава Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}, согласно рассчитанным диаграммам Пурбэ, склонен к пассивации в среде 0,1 М Na₂SO₄ при температуре 298 К, но оказывается в области термодинамически разрешенной коррозии при температурах 323 и 373 К. В настоящей работе исследованы электрохимические характеристики сплава при T=298 К в аморфном и релаксированном состоянии после отжига при 523 К ($\tau_{от}$ =10 мин). Полученные данные сопоставлены с данными для сплава типа Finemet.

Выбранный состав сплава, склонный к образованию нанокристаллического состояния при отжиге, характеризовался размером микрокристаллитов ~2 нм ($T_{от}$ =643 К) и кристаллизовался в четыре стадии с $T_{К1}$ =723 К и выделением большого числа фаз с ферромагнитными свойствами: α -Fe, α -Fe(P, Si), Fe₃P, Fe₃C и следов фаз с парамагнитными свойствами на основе Fe₂P и фазы Δ (Fe₄₄V_{26,5}Si_{29,5}).

Процесс коррозии приводит к перераспределению атомов в поверхностном слое и растворению железа, а также увеличению количества фазы на основе Fe₂P, которая на спектрах проявляется одиночной линией, а не дублетом, характерным для этой фазы. Кроме того, одиночная линия сдвинута в сторону железа, что изменяет состав фазы, но ее количество не превышает 1-2 об.% и, таким образом, не меняет магнитных свойств сплава.

Полученные аморфные и нанокристаллические сплавы предлагаются для использования в качестве обмотки трансформаторов и других преобразователей, работающих в условиях нагрева при переключении до температуры 373 К. В связи с этим коррозионные испытания проводили, как в аморфном состоянии, так и после отжига при 523 К в течение 10 мин.

Перед началом исследования коррозионной стойкости была проведена её теоретическая оценка с построением диаграмм Пурбэ (рис.1).

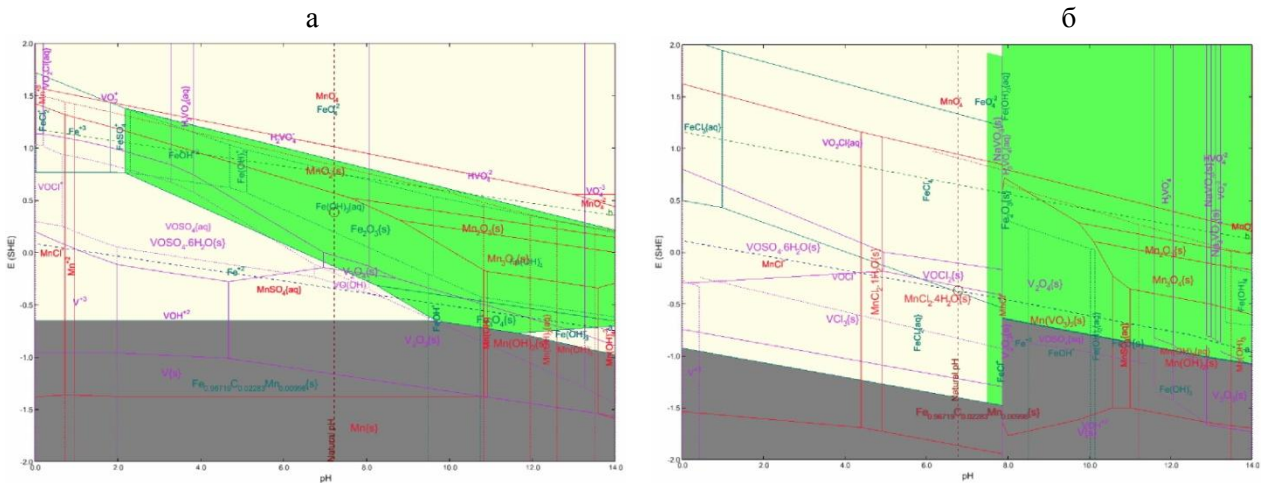


Рис.1 Диаграммы Пурбэ для системы Fe+Mn+V+C в растворе 0,1 М Na₂SO₄: при T=293 К (а), при T=373 К (б).

Анализ диаграмм Пурбэ свидетельствует о температурных ограничениях применяемого сплава. До и после испытания сплава на коррозию были проведены мессбауэровские исследования.

В соответствии с данными мессбауэровской спектроскопии, среди большого числа нанокристаллических материалов в сплаве после отжига при 643 К не было обнаружено выделения парамагнитных фаз. Исследования показали, что кремний при введении 2,5 ат.% С оказывается связанным в фазу FeSiC, а оставшееся содержание его оказывается недостаточным для образования сложных силицидных фаз (рис.2).

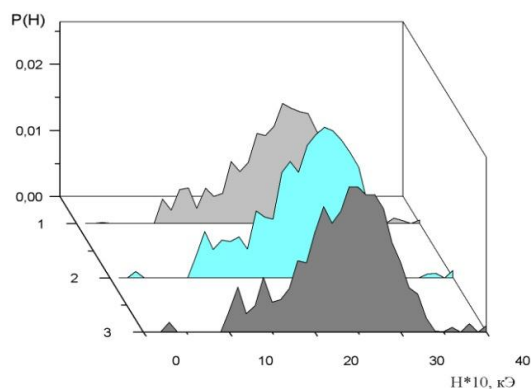


Рис.2 Распределение сверхтонких магнитных полей сплава $Fe_{75,6}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ после отжига при 523 К ($\tau_{от}=10$ мин) (1) , после коррозионных испытаний исходного (3) и отожженного при 523 К ($\tau_{от}=10$ мин) образцов (2).

Анализ электрохимических данных (рис.3) показывает, что сплавы растворяются при анодной поляризации, а релаксация отжигом приводит к увеличению сопротивления коррозии. Вид поляризационной кривой исследуемого сплава показал, что скорость растворения заторможена по сравнению со сплавом Finemet. Отклонение от диаграммы Пурбэ может быть объяснено метастабильным состоянием сплава, тем не менее эти данные сопоставимы с характеристиками для этой же среды сплава Finemet.

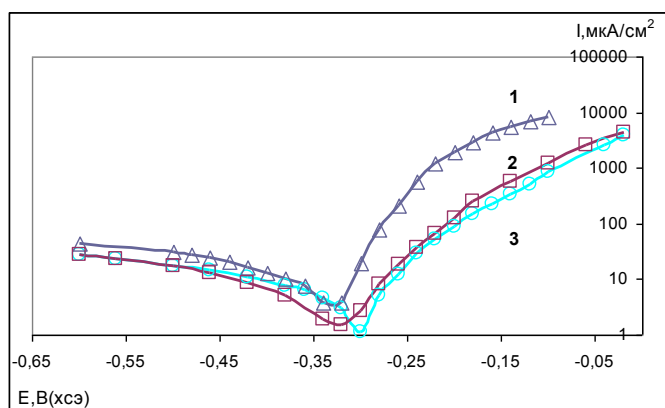


Рис.3 Поляризационные кривые сплавов в растворе 0,1 М Na_2SO_4 : 1 – сплав типа Finemet, 2 – сплав $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ в исходном аморфном состоянии, 3 – сплав $Fe_{75,6}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ после отжига при 523 К ($\tau_{от}=10$ мин).

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Теоретические расчеты с построением диаграмм Пурбэ показали, что фигуративная точка для среды 0,1 М Na_2SO_4 при 298 К находится в области пассивации, но повышение температуры до 373 К перемещает ее в зону термодинамически возможной коррозии.
2. Электрохимические исследования показали, что в растворе 0,1 М Na_2SO_4 (pH=6,25) исследованный сплав сопоставим с Finemet, при меньшей стоимости аморфного и нанокристаллического сплава из феррофосфора. Отклонения данных от диаграммы Пурбэ определяются неравновесным состоянием сплава.
3. Мессбауэровские исследования показали, что в исходном состоянии и после релаксации, а также после коррозии происходит перераспределение элементов с образованием фазы Fe_2P с измененным составом $Fe_{2+\chi}P_{1-\chi}$ и которая характеризуется одиночной линией в интервале $H_{эф}$ от 0 до 80 кЭ. Количество образовавшейся фазы увеличивается после коррозии до 0,5 об.% по сравнению с исходным состоянием при 0 об.%, но снижается при релаксации и не меняет магнитных свойств сплава при сохранении значения $H_{эф}$ в пределах 219,7-223,7 кЭ.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.х.н. В.В.Вавилову, д.ф.-м.н. В.Т.Заболотного, к.ф.-м.н. В.П.Корнеева, к.ф.-м.н.Ю.В.Балдохина.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТАЛОСТНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ TiNi

Асмолова Ю.О.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, cmakp@mail.ru

Введение

В последнее время широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы, благодаря особому комплексу свойств, рассматриваются как функциональные материалы для нестандартного решения важных технических задач. Сплавы с памятью формы используются в различных областях техники (энергетика, машиностроение, робототехника, сельское хозяйство, бытовая и авиа-космическая техника и др.), медицине и др.

В данной работе проведены исследования усталостных и механических свойств TiNi (нитинола).

Материалы и методики

Объектом исследования была проволока диаметром 290 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 29 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов. Усталостные испытания проводили на специальной установке в условиях чистого изгиба с вращением.

Фрактографические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-430i.

Результаты и их обсуждение

В исходном состоянии нитинол имеет прочностные характеристики: предел прочности (σ_b) 1547 МПа, предел текучести ($\sigma_{0,2}$) 472 МПа, а характеристика пластичности: относительное удлинение (δ) 9,03%.

Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки (рисунок 1). Поверхность представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. В глубине наиболее крупных «чашек» при большом увеличении можно заметить осколки частиц выделений. Местом зарождения приводящей к разрушению магистральной поперечной трещины, в которую сливаются образующиеся поры, являются наиболее крупные дефекты на поверхности образца в зоне шейки.

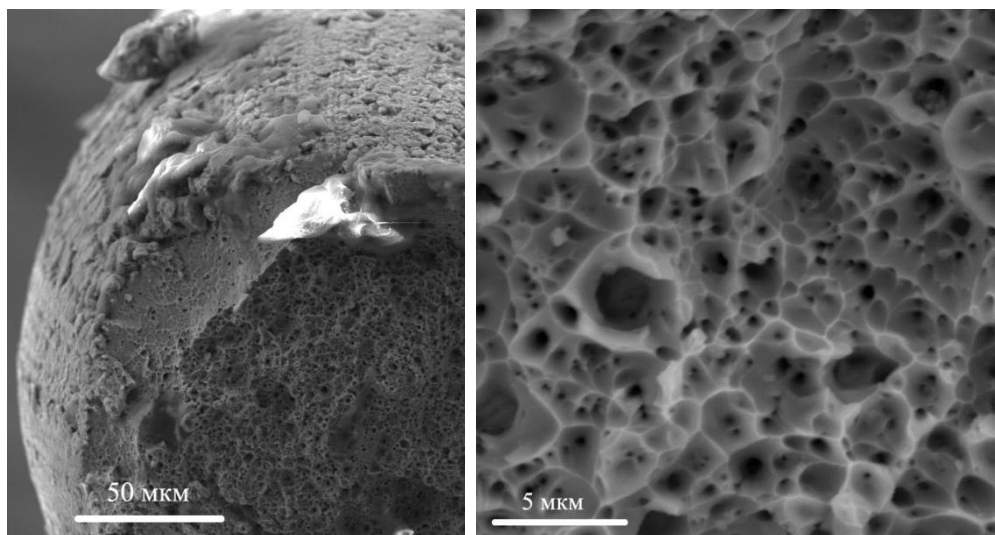


Рисунок 1. Вид поверхности разрушения излома.

Данные по усталостной прочности нитинола в исходном состоянии представлены на рисунке 2. На рисунке 3 представлены фрактографические картины усталостного разрушения исходного образца при напряжении 200 МПа.

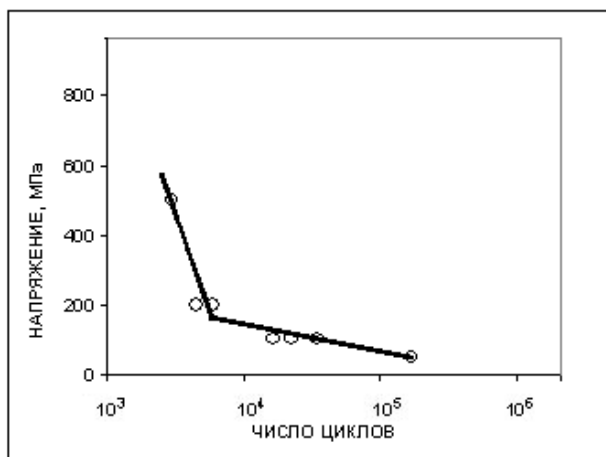


Рисунок 2. Усталостная кривая напряжение-число циклов

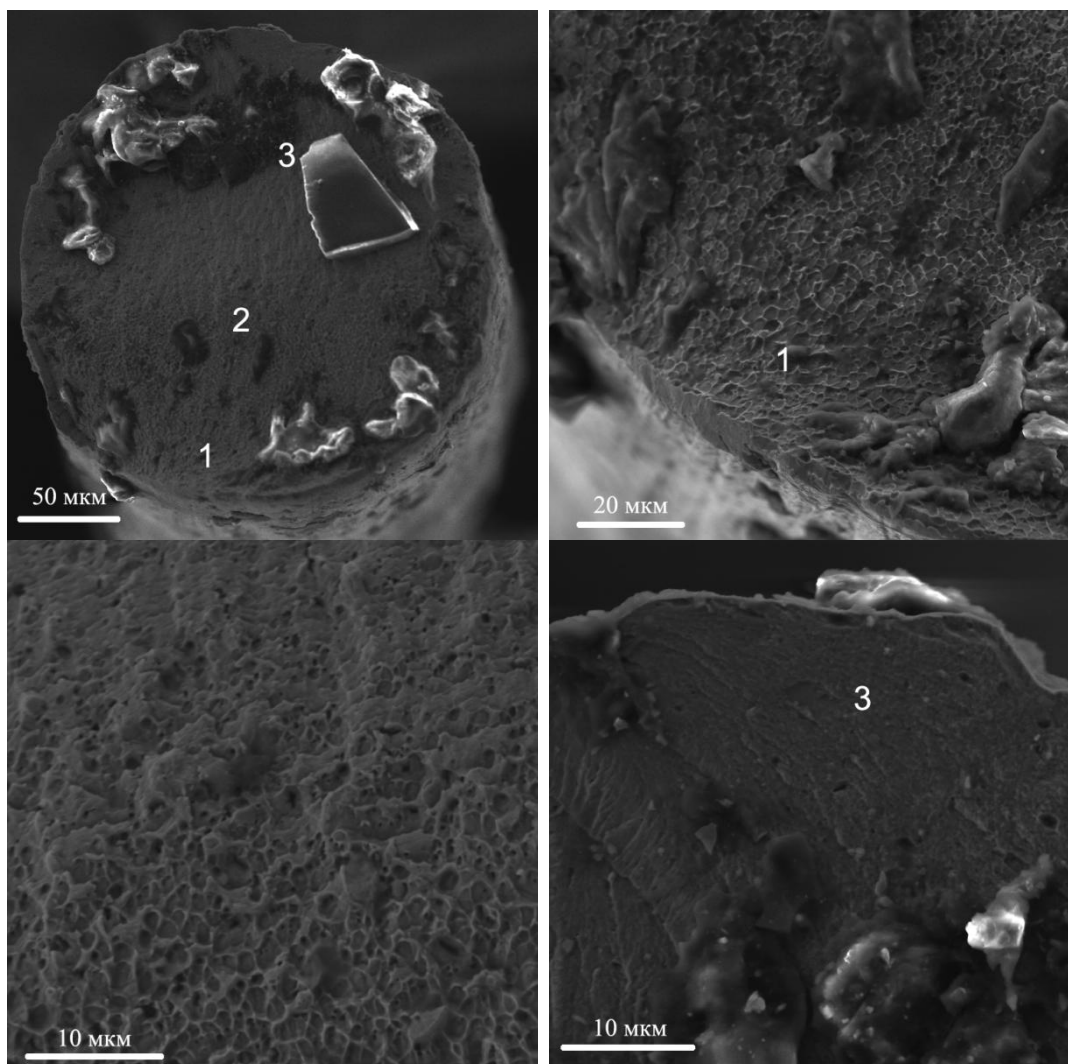


Рисунок 3. Фрактография усталостного разрушения: 1-зона зарождения трещины, 2-зона распространения усталостной трещины, 3-зона статического долома

Выводы

1. Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки.
2. На фрактографии изломов после усталостного разрушения хорошо видны 3 зоны.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову и М.А. Севостьянову

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ – 02, П-18, П-21 и РФФИ 09-08-00736А

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ ДИСПЕРСНОАРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Байкалов К.О

РФ, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, baykalovkirill@rambler.ru

В работе предпринята попытка оценить возможность повышения свойств КМ при воздействии интенсивной пластической деформации. Предполагается, что наличие в составе КМ твердых керамических частиц должно способствовать локализации пластической деформации, тем самым усиливая эффективность наноструктурирования при ИПД. Помимо этого, дисперсные керамические включения могут стабилизировать СМК структуру, полученную при ИПД, что расширяет возможность ее практического использования

КМ получали путем механического замешивания частиц SiC размером 14 мкм в матричный сплав АЛ25 (состав в вес. %: 11-13Si, 1,5-3Cu, 0,8-1,3Mg, 0,8-1,3Ni, 0,3-0,6% Mn, 0,05-2Ti, до 0,5Zn, до 0,2Cr, до 0,1Pb, до 0,02Sn, Al-остальное). Для проведения ИПД были изготовлены КМ следующих составов: АЛ25+4%SiC₁₄, АЛ25+8%SiC₁₄ и АЛ25+16%SiC₁₄.

Интенсивную пластическую деформацию проводили на установке типа наковален Бриджмена, где применяли бойки со специальным углублением на нижней наковальне. Образцы КМ в виде дисков толщиной 2 мм и диаметром 20 мм деформировали при комнатной температуре по методу кручения под высоким давлением. Образец помещали между двух пуансонов: вращающегося нижнего и неподвижного верхнего. Приложенное давление составляло 6 ГПа, температура образцов составляла 20⁰С, скорость вращения 1 об/мин. Степень деформации определялась числом поворотов пуансона N. При этом истинная логарифмическая степень деформации $\gamma = \ln(2\pi RN/l) \approx 5$ (R и l – радиус и толщина образца соответственно, N=3). Температура образца при деформации вследствие большой массы пуансонов не поднималась выше 50⁰С. После воздействия ИПД образцы КМ имели форму дисков толщиной 0,8 мм.

Микроструктуру КМ анализировали на оптическом микроскопе Лейка DM PLM, оснащенный программой Qwin для определения объемного содержания и размера фаз. Механические свойства КМ в крупнокристаллическом (исходном) состоянии и после ИПД определяли путем измерения твердости и микротвердости. Твердость определяли на твердомере ТШ-3 металлическим шариком диаметром 2,5 мм, прилагаемая нагрузка 6,25 МПа. Измерения проводили в пяти точках по диаметру деформированной поверхности образца с шагом 5 мм. Микротвердость HV50 определяли методом вдавливания в испытываемый материал алмазного наконечника Виккерса в виде четырехгранной пирамиды с квадратным основанием, с углом в вершине 136°, под нагрузкой 50 г, время выдержки под нагрузкой 10 с. Измерения проводили с шагом 1 мм по диаметру деформированной поверхности образца.

Образцы из алюминиевого сплава АЛ25 и КМ (до и после ИПД), испытывали в условиях сухого трения скольжения на установке МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004) по схеме осевого нагружения: втулка (контртело) из стали 45 (HRC>45) против шайбы (КМ) с коэффициентом перекрытия 1. Размеры стальной втулки: внутренний диаметр 11,8 мм, наружный диаметр 15,8 мм. Размер шайбы из КМ: диаметр 20 мм, толщина 0,8 мм. Скорость вращения втулки 540 об/мин (0,37 м/с). Осевую нагрузку изменяли в пределах от 0,212 до 0,59 МПа. Время испытаний при каждой нагрузке составляло 10 мин. Испытания проведены на воздухе при температуре 20±1⁰С и влажности 60±4%.

Микроструктура образцов до и после ИПД представлена на рис.1. Матричный сплав в литом состоянии содержит крупные равноосные кристаллы первичного кремния и иглообразные кристаллы эвтектического кремния диаметром около 2 мкм и длиной до 50 мкм, распределенные по границам ячеек или дендритов. После ИПД в матричном сплаве наблюдается существенное измельчение кристаллов эвтектического кремния (максимальный размер до ~10 мкм), появляется строчечность в направлении пластического деформирования.

Структура литых КМ характеризуется образованием скоплений из частиц SiC в междендритных пространствах. После интенсивной пластической деформации структура композиционного материала изменяется. Происходит сильное диспергирование структурных составляющих. Зерна матрицы от 30 мкм в крупнокристаллическом состоянии измельчаются до 10-30 мкм, после ИПД примерно на порядок уменьшается размер эвтектических кристаллов SiC. Происходит перераспределение частиц SiC и кристаллов кремния в строчки, структура становится полосчатой с дистанцией между строчками до 10 мкм.

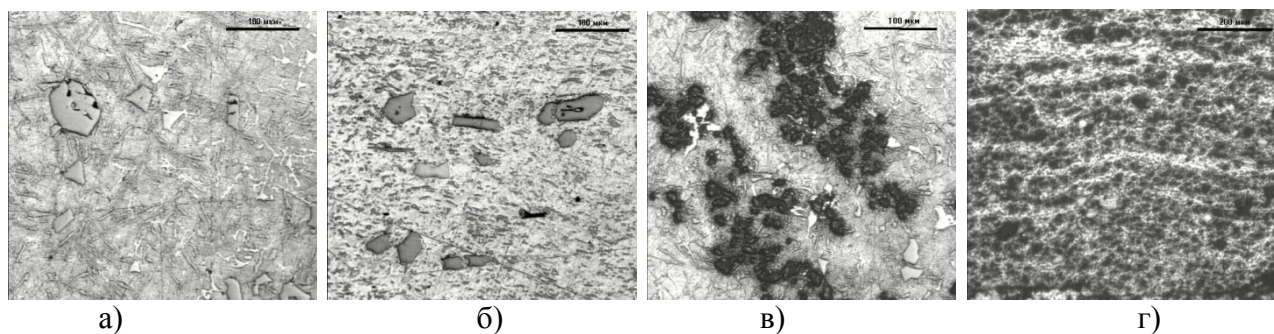


Рис. 1. Микроструктура матричного сплава и КМ: а) АЛ25 до ИПД; б) АЛ25 после ИПД; в) АЛ25+8%SiC₁₄ до ИПД; г,д) АЛ25+8%SiC₁₄ после ИПД.

Значения твердости НВ, достигнутые в результате ИПД, возрастают по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием, причем прирост НВ составляет 36,5% на образце из сплава АЛ25 и 64% на образце КМ АЛ25+4%SiC₁₄, далее обнаруживается слабая пропорциональность – с увеличением объемной доли армирующего компонента: 68% на образце АЛ25+16%SiC₁₄ 64%.

Микротвердость после ИПД также увеличивается. Для матричного сплава это увеличение составило 33%. Значения микротвердости образцов КМ возрастают от 57% до 65% при увеличении содержания частиц от 4% до 16%. Таким образом, и значения твердости НВ, и микротвердости НВ50 свидетельствуют о том, что в присутствии частиц SiC интенсивность упрочнения при ИПД возрастает. Несмотря на значительные различия по величине, характер изменения микротвердости по диаметру образцов матричного сплава и КМ идентичны. Обращает на себя внимание большая однородность значений микротвердости КМ после ИПД по сравнению с матричным сплавом, т.е. менее глубоким «провалом» значений НВ в центре образца. Это может быть объяснено тем, что в ходе пластической деформации сдвигом и в центральной части образца КМ происходит перераспределение армирующих частиц, которые захватываются дефектами структуры и выносятся преимущественно на границы зерен и их стыки, стабилизируя структурно-фазовое состояние КМ.

Испытания на трение и износ показали, что приобретенная в результате ИПД ультрамелкозернистая структура обеспечивает, снижение интенсивности изнашивания в 1,5 – 2,5 раза, коэффициента трения, а также приводит к значительному увеличению стабильности процесса.

Изменение температуры в зоне трибоконтакта при постоянной скорости скольжения зависит от прилагаемой нагрузки. При нагрузках, соответствующих установлению стабильного процесса трения, температура возрастает со временем и достигает максимума, оставаясь потом постоянной. При увеличении нагрузки требуется больше времени для установления термического равновесия.

Испытание на трение образцов из матричного сплава при нагрузке 0,460МПа сопровождалось непрерывным ростом температуры в зоне контакта, т.е. термическое равновесие не устанавливалось. То же наблюдается на образце из матричного сплава после ИПД. Введение в матричный сплав частиц керамики способствует выходу на стабильный режим трения, однако для образцов КМ после ИПД имеет место более раннее (через 300с) установление термического равновесия, сохраняющееся до конца интервала испытания. Измерения в зоне трибоконтакта показали, что образцы КМ подвергнутые ИПД характеризуются более низкими (в среднем на 10⁰С) температурами в режимах установившегося термического равновесия по сравнению с литыми КМ

Изучено влияние интенсивной пластической деформации кручением под давлением на структуру и механические свойства литых КМ на основе матричного сплава АЛ25, армированных частицами SiC размером 14 мкм. Показано, что после пластической деформации исследованные материалы обладают однородной высокодисперсной структурой, а также повышенными механическими и триботехническими свойствами. В присутствии керамических частиц эффекты наноструктурирования усилены.

Автор выражает благодарность:

Научному руководителю д.т.н, профессору Т.А. Чернышовой, д.т.н, профессору С.В. Добаткину

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Быков П.А.

Россия, Москва. Учреждение Российской академии наук

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. E-mail: pavel_imet@mail.ru

Введение. Применение алюминиевых сплавов в качестве матриц дисперсно армированных КМ, предназначенных для работы в условиях трения, вполне оправданно, так как для этих сплавов характерны не только высокие показатели теплопроводности, теплоемкости, совместимости с дискретными наполнителями, но и высокие технологические свойства, в том числе возможность широкого варьирования механических свойств и износостойкости за счет выбора систем легирования и режимов термических и термомеханических обработок, литейные свойства и обрабатываемость резанием. В общем случае наличие в пластичных металлических матрицах твердых дисперсных частиц повышает износостойкость сплавов. Увеличение содержания и размера армирующих частиц в КМ ведет к уменьшению в общей поверхности трения площади участков матрицы, склонной к схватыванию. Гетерогенность КМ способствует расширению области существования во фрикционном контакте так называемых вторичных структур, обеспечивающих нормальное протекание процессов трения и изнашивания в широком диапазоне параметров нагружения. Изучали влияние параметров трибонагружения на контактную температуру и смену режимов трения КМ различного состава на основе алюминиевой матрицы. Метод карт применяли для отображения изменений механизмов изнашивания.

Материалы и методы исследования. Исследования проводили на образцах из технически чистого алюминия и КМ на его основе, упрочненных частицами керамики и интерметаллидными фазами (таблица).

Состав образцов для испытаний

№ п/п	Состав по шихте
1	Al
2	Al +5% Ti
3	Al+5% SiC
4	Al+5% Ti+5% SiC

КМ Al +5% Ti изготавливали путем механического замешивания частиц карбида кремния зеленого средним размером 40 мкм (ГОСТ 26327-84). При изготовлении образцов КМ, армированных интерметаллидными фазами, в расплав алюминия вводили порошок титана размером 200-400 мкм, перемешивали и выдерживали 20 мин. Этого времени достаточно для протекания экзотермической реакции $3Al+Ti \rightarrow Al_3Ti$ с образованием in-situ блочных интерметаллидов Al_3Ti . Для изготовления полиармированных образцов Al+5%Ti+5%SiC в расплав вводили смесь порошков, где титан выступал носителем. Микроструктуру КМ анализировали на оптическом микроскопе Лейка DM ILM. Образцы КМ испытывали в условиях сухого трения скольжения на установке МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004) по схеме осевого нагружения: вращающаяся втулка (контртело) из стали 45 (HRC>45) против неподвижного диска (КМ) с коэффициентом перекрытия 1. Скорость вращения втулки составляла 280, 540 и 870 об/мин, что соответствует скоростям скольжения 0,19, 0,37 и 0,59 м/с. Осевую нагрузку изменяли от 18 до 140 Н (0,212 – 1,65 МПа). С помощью термопары, установленной на расстоянии 2 мм от зоны контакта, фиксировали изменение температуры процесса.

Результаты и обсуждение. Испытания на трение и износ показывают, что при всех скоростях скольжения интенсивность изнашивания возрастает с увеличением нагрузки. При достижении определенной (критической) нагрузки происходит резкое увеличение интенсивности изнашивания, причём при большей скорости скольжения для такого изменения требуется меньшая нагрузка. Резкое увеличение интенсивности изнашивания говорит об изменении режима изнашивания. Введение в матрицу армирующих частиц увеличивает критическую нагрузку во всем диапазоне скоростей.

Различия в величине износостойкости определяются объемным содержанием армирующих фаз, их размером, распределением в матрице, качеством связи с матрицей и твердостью. Твёрдые частицы SiC (≈ 3600 HV) размером 40 мкм в процессе трения выступают в качестве опор, эффективно воспринимающих осевую нагрузку и защищающих матрицу от схватывания и механического разрушения. С другой стороны, низкая прочность связи по межфазным границам SiC/матрица приводит к выкрашиванию керамических частиц, что отражается на уровне I_m . Интерметаллидные включения Al_3Ti (≈ 300 HV), образовавшиеся в результате реакции in-situ, при достижении размера

более 10 мкм также препятствуют изнашиванию алюминиевой матрицы. Их большое объёмное содержание, однородность распределения в матрице и прочная связь по межфазным границам обеспечивают низкий уровень интенсивности изнашивания при малых скоростях скольжения. Наиболее высокая износостойкость отмечена на полиармированных образцах.

По результатам испытаний процесс трения КМ можно разделить на два режима трения, а именно режим мягкого и жёсткого трения. Эти режимы могут быть представлены с помощью карты трения в координатах осевой нагрузки и скорости скольжения (рис. 1). Кривыми, построенными по значениям I_m , разделены режимы мягкого и жесткого трения при использовании КМ различного состава.

Изменение температуры в зоне трибоконтакта при постоянной скорости скольжения зависит от прилагаемой нагрузки. При невысоких нагрузках температура вначале возрастает, затем устанавливается термическое равновесие в зоне контакта, что является важным аспектом режима мягкого трения. При увеличении нагрузки требуется больше времени для установления термического равновесия. Влияние скорости скольжения на температуру в зоне контакта аналогично влиянию нагрузки, т.е. увеличение скорости скольжения при постоянной нагрузке ведёт к увеличению температуры в зоне контакта. При нанесении значений температур на карту видно, что смена режимов трения происходит при превышении критической температуры.

Заключение. Процесс сухого трения скольжения КМ против контртела из стали 45 характеризуется двумя основными режимами, определяемыми как мягкое и жёсткое трение. Об изменении режимов трения можно судить по изменению интенсивности изнашивания и температуры в зоне трибоконтакта поверхностей. При мягком режиме в зоне трибоконтакта устанавливается температурное равновесие. При жестком режиме трения температура в зоне трибоконтакта непрерывно растет. Определены области режимов трения и условия трибонагружения, которые предпочтительны при использовании КМ исследованных составов. Наибольшее сопротивление изнашиванию и наиболее высокие допустимые температуры в зоне трибоконтакта имеют образцы КМ с полиармированием.

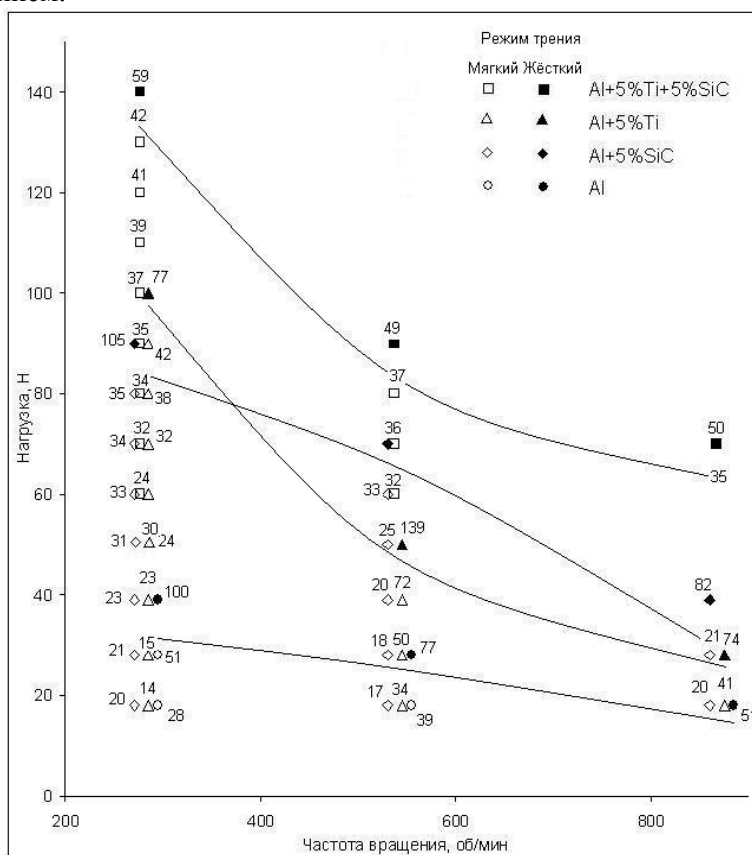


Рис. 1. Карта трения КМ. Цифры при точках на карте показывают величину интенсивности изнашивания I_m , ($\times 10^{-3}$ мг/м).

Автор выражает благодарность научному руководителю проф. д.т.н. Т.А. Чернышовой.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ «ТОНКИХ» И «ТОЛСТЫХ» АМОРФНЫХ ПРОВОДОВ СО-СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА

Воркачев К.Г.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vorkachevk@gmail.com.

Введение.

Аморфные и нанокристаллические провода, полученные методом Улитовского-Тейлора вызывают повышенный научный и практический интерес благодаря уникальному сочетанию механических и магнитных свойств [1,2]. Обычно диаметр таких проводов составляет 5-20 мкм. Недавно была показана возможность получения проводов с диаметром жилы от 0,8 до 120 мкм [3]. В этой связи важной задачей является проведение систематических исследований механических свойств таких проводов и характера разрушения. Цель данной работы – изучить особенности разрушения «тонких» и «толстых» аморфных металлических проводов модельного Со-сплава в условиях одноосного растяжения; выявить закономерности характера излома в зависимости от диаметра провода.

Методы получения и исследования.

Для исследования был выбран модельный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, обладающий высокой стеклообразующей способностью [4]. Быстрозакаленные провода $d = 10\text{-}850$ мкм были получены совместной вытяжкой расплава и стекла по методу Улитовского-Тейлора [3]. В процессе литья проводов увеличение диаметра достигали снижением температуры закалки расплава в интервале от 1300°C до 1220°C и уменьшением скорости вращения барабана от 10 м/с до полной его остановки. Соответствие структуры полученных проводов аморфному состоянию контролировали методами рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4) и термического анализа (микрокалориметр Setaram Setsys Evolution 1750). Испытания на одноосное статическое растяжение проводили на универсальной испытательной машине Instron 5848 со скоростью 2 мм/мин. Исследование изломов проводов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Leo 430i в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 20 кВ.

Результаты и их обсуждение.

На рис.1 приведены результаты ДСК-анализа быстрозакаленных проводов различных диаметров.

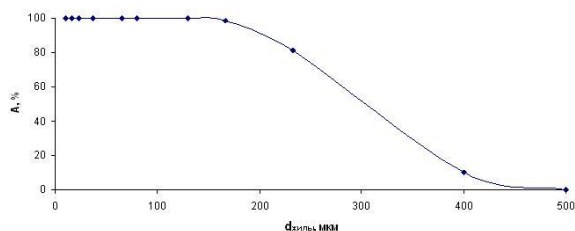


Рис.1. Зависимость доли аморфной фазы (А) от диаметра жилы (dж) быстрозакаленного провода сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$.

Из результатов калориметрического анализа следует, что доля аморфной фазы, определенная по тепловому эффекту кристаллизации, плавно снижается при увеличении диаметра провода выше 170 мкм. В исследуемом интервале 10-120 мкм провода являются полностью аморфными, что подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа.

На рис. 2 а,б показаны характерные изображения изломов «тонких» аморфных металлических проводов Со-сплава в стеклянной оболочке.

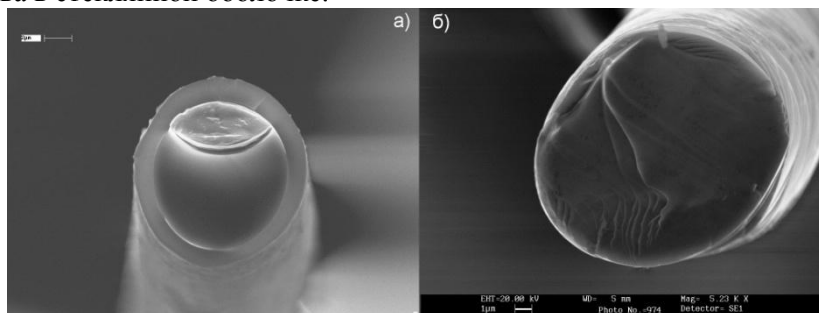


Рис. 2. Изломы жил «тонких» аморфных металлических проводов, РЭМ:

а) $d=10$ мкм; б) $d=16$ мкм.

Разрушение проводов происходит под 45° к оси растяжения. Характерной особенностью излома «тонких» аморфных проводов является наличие протяженной гладкой зоны сдвига, составляющей не

менее 50% площади излома. В проводе диаметром 10 мкм, рис. 2 а, в зоне отрыва не наблюдается характерного для аморфных материалов венозного узора. С увеличением диаметра жилы до 16 мкм в зоне отрыва формируются единичные магистральные вены, рис. 2 б. Основным вкладом в механизм разрушения «тонкого» аморфного металлического провода в стеклянной оболочке является сдвиг. Такой характер разрушения может быть обусловлен сильным влиянием напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой [5]. Образование трещины в стеклянной оболочке под действием неконтролируемых факторов инициирует появление единичной полосы сдвига и ее рост в металлической жиле аморфного провода.

С увеличением диаметра провода до 37 мкм влияние сдвиговой составляющей механизма разрушения снижается, рис. 3 а. В «толстых» проводах диаметром 60-120 мкм зона сдвига занимает не более 15%. Венозный механизм излома преобладает над сдвиговым, рис. 3 б.

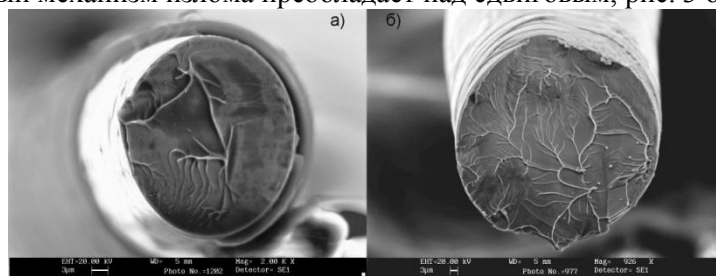


Рис. 3. Изломы жил «толстого» аморфного провода, РЭМ:

а) $d=37$ мкм; б) $d=80$ мкм.

Как следует из рис.3 а,б «толстые» аморфные провода имеют особый тип венозного излома. Характерным для этого типа является образование крупных обособленных магистральных и более мелкой сетки вторичных вен. Обычно излом аморфных полуфабрикатов, полученных другими методами закалки расплава, состоит из мелкой сетки равномерно распределенных вен [6]. Это свидетельствует о высокой микропластичности «толстых» быстрозакаленных проводов.

Заключение.

Результаты исследования показывают, что «толстые» аморфные провода Со-сплава диаметром 60-120 мкм без стеклянной оболочки имеют особый тип хрупко-вязкого венозного излома, свидетельствующий о повышенной микропластичности, и могут представлять практический интерес при использовании в качестве высокопрочных.

Выражаю благодарность моему научному руководителю к.т.н. Молоканову В.В..

Список литературы.

1. Zhukov, A.; González, J.; Vázquez, M.; Larin, V. and Torcunov, A. Nanocrystalline and Amorphous Magnetic Microwires, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / American Scientific Publishers, Valencia, USA, 2004; 6, pp 365-387.
2. A. Zhukov and V. Zhukova, Magnetic properties and applications of ferromagnetic microwires with amorphous and nanocrystalline structure /Nova science publishers, inc., New York, 2009,162 p..
3. П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Ю.С. Шалимов, Н.В. Умнова, Т.Р. Чуева, В.Т. Заболотный. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010 г., №2, с.87-91
4. В.В.Молоканов, П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Т.А.Свиридова, А.Н.Шалыгин, Ю.К. Ковнеристый. Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава. “Перспективные материалы”, 2006, № 2 с.5-14.
5. Chiriac H., Óvári T.A., Pop Gh. Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires // Phys. Rev. 1955. V. B52. N 14. P. 104-113.
6. И.И. Мохирев, Т.Р. Чуева, В.Т. Заболотный, П.П. Умнов, Н.В. Умнова, В.В. Молоканов. Прочностные и пластические свойства протяжённых аморфных проводов из Со-сплава, полученных с использованием различных методов быстрой закалки расплава. Деформация и разрушение,2010 г.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ 10 ПРИ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Воробьев Р.А.

Россия, Нижний Новгород

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

linuxjuicy@gmail.com

Магнитно-импульсная обработка (МИО, ОИМП) представляет собой комплексное воздействие на материал магнито - стрикционных процессов и механических деформаций, тепловых и электромагнитных вихревых потоков, а также систему процессов, направлено ориентирующих спин-характеристики внешних электронов атомов металла пограничной зоны контакта зерен [1]. В целом МИО предусматривает сочетание электромагнитного и термодинамического способов управления неравновесной структурой вещества. При этом взаимодействие импульсного магнитного поля с металлом обрабатываемого изделия тем интенсивнее, чем выше структурная и энергетическая неоднородность материала. При МИО имеет место локальная концентрация микровихрей внешнего поля в местах концентрации внутренних напряжений в материале изделия. Этим можно объяснить возможности низкоэнергетической МИО существенно влиять на структуру, структурные превращения, свойства металлов и сплавов.

В данной работе изучалось влияние ИМП на структурно - чувствительные характеристики стали 10, находящейся в упрочненном (наклепанном), то есть неравновесном состоянии.

Основная цель исследований - прогнозирование изменения свойств (плотности, величины микронапряжений) при ОИМП стали после предварительной холодной деформации.

В качестве объекта исследований были выбраны плоские образцы из стали 10 в нормализованном и холоднодеформированном (прокатка на 10%, 30%, 50%) состояниях.

Обработка импульсным магнитным полем осуществлялась на установке «ОИМП - 101». Варьировались следующие параметры: частота магнитного импульса $\nu = 0.5 - 10$ Гц, время воздействия $t = 1 - 4$ мин., напряженность магнитного поля $H = 12 - 42$ МА/м.

Измерение плотности проводилось методом гидростатического взвешивания на электронных лабораторных весах серии НТ\НTR-СЕ. Относительная погрешность измерений составила $\varepsilon = 0.01$ %.

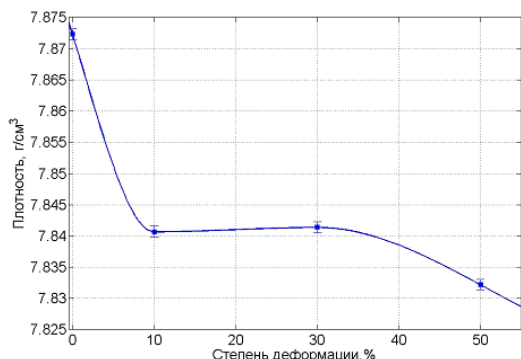


Рисунок 1 - Результаты измерения плотности после различных режимов пластической деформации

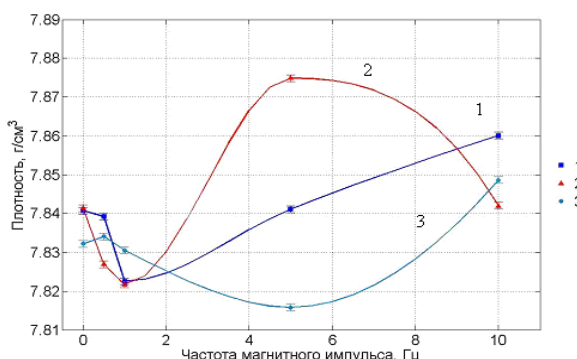


Рисунок 2 - Зависимость изменения плотности образцов после различных режимов ОИМП, предварительно деформированных на: 1 - 10 %, 2 - 30%, 3 - 50%

Определение величины микронапряжений проводилось методом аппроксимации, описанным С. С. Гореликом [2].

Деформируемое твердое тело является самоорганизующейся системой, в процессе эволюции которой происходит самоорганизация диссипативных структур (дислокационных структур на микро - и мезоуровнях) со спонтанной их перестройкой вблизи точек бифуркаций (при критических значениях скалярной плотности дислокаций). Увеличение плотности дислокаций при пластической деформации, эволюция структуры дефектов приводят к образованию фрагментированной структуры и появлению нового типа лидирующего дефекта - микронесплошностей [3], с чем может быть связано снижение плотности при увеличении степени пластической деформации, с 7.8723 г/см³ до 7.8322 г/см³ (рисунок 1). Плотность дислокаций быстро возрастает на первых стадиях пластической деформации, что сопровождается резким уменьшением плотности при деформации 10%. Следующее снижение плотности происходило после деформации более 30% и очевидно было связано с образованием микронесплошностей.

Как видно из представленных на рисунке 2 данных, влияние ОИМП на плотность холоднодеформированной стали может быть весьма эффективным. Если ХПД на 10 - 30% привела к снижению плотности на $0.0309 - 0.0316 \text{ г/см}^3$ (~ 0.4 %), ХПД на 50% - на 0.04 г/см^3 (~ 0.51 %), то максимальный эффект от ОИМП (частота $\nu = 5 \text{ Гц}$, время $t = 4 \text{ мин.}$, напряженность $H = 42 \text{ МА/м}$) – составил 0.0335 г/см^3 (0.43%) по отношению к пластической деформации 30% без ОИМП.

Немонотонность зависимости плотности стали от частоты отражает синергетическую триаду «порядок – беспорядок – порядок». В ряде работ [3, 4] доказывается, что при прочих равных условиях повышение плотности материала сопровождается ростом характеристик вязкости и сопротивления хрупкому разрушению, то есть ведет к повышению качества конструкционного материала.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что эффект ОИМП в отношении повышения плотности (0.43%) определяет целесообразность магнитно-импульсного воздействия при поиске оптимальных режимов обработки для конкретных случаев и изделий.

Величину микронапряжений, рассчитанных по величине относительной деформации (микродоформации), которую определяли по рентгенограммам, снятых на установке ДРОН-2М.

В зависимости от режимов магнитной обработки отмечалось как увеличение микронапряжений (до 158 МПа), так и их уменьшение (до 37 МПа) по отношению к исходному значению (75.5 МПа). С учетом неоднозначного влияния параметров МИО с помощью регрессионного анализа была построена математическая модель в кодовом масштабе с целью прогнозирования изменения свойств данной стали и выявления наиболее значимых факторов, оказывающих влияние на уровень микронапряжений:

$$Y = 77.074 + 22.401 * X_1 + 13.116 * X_2 + 16.124 * X_3 + 4.534 * X_1 * X_2 + 14.361 * X_2 * X_3 + 8.839 * X_1 * X_2 * X_3,$$

где X_1 – частота магнитного импульса, X_2 – время обработки, X_3 – напряженность магнитного поля.

Анализируя данную математическую модель, можно сделать вывод, что наиболее значимыми параметрами МИО являются частота импульса и напряженность магнитного поля. Таким образом, варьируя частоту магнитного импульса, время обработки и напряженность магнитного поля, можно регулировать уровень микронапряжений в продеформированной на 30% стали 10, как в сторону их увеличения, так и уменьшения.

Рентгенограммы, снятые с образцов после пластической деформации 50%, имеют отличия в расположении линий и распределении интенсивности от предыдущих образцов. Это может быть связано с усилением эффекта текстурирования с повышением степени деформации (большая часть плоскостей после разворотов начинает отражать рентгеновские лучи под сходными углами - как плоскость (211)). Этим можно объяснить, то что влияние ОИМП на микронапряжения после деформации на 50% не выявлено (все эффекты находятся в пределах погрешности).

Правильное сочетание параметров МИО с продолжительностью воздействия (в данном интервале варьирования факторов) позволяет, в соответствии с поставленными задачами, повышать прочностные характеристики холоднодеформированной малоуглеродистой стали.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. профессору Скуднову В.А. и научному консультанту к.т.н. доценту Дубинскому В.Н.

Список литературы

1. Постников, С. Н. Физические основы обработки материалов и изделий последовательностью импульсов слабого магнитного поля. доклады 3-го научно- технического семинара по технологии финишной обработки. Варне- София, 1988г. 199-207с.
2. Горелик, С. С., Расторгуев, Л. Н. Рентгенографический и электронографический анализ металлов./С. С. Горелик. –М.: Металлургиздат, 1963. 255 с.
3. Иванова, В. С. Синергетика и фракталы в материаловедении./ В. С. Иванова. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
4. Скуднов, В. А. Синергетика явлений и процессов в металловедении, упрочняющих технологиях и разрушении: учебное пособие для студентов ВУЗов./ В. А. Скуднов; НГТУ. – Нижний Новгород, 2007. – 191 с.

НОВЫЕ ГРАНУЛИРОВАННЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИСКОВ И ВАЛОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ГТД

Востриков А.В.

Россия, Москва, ОАО «Всероссийский Институт Легких Сплавов», Vostrikov@oavils.ru

Авиационная техника как в России, так и за рубежом на протяжении всего пути своего развития предъявляла максимально высокие требования к материалам, применяемым в двигателестроении. Это обстоятельство стимулирует развитие инновационных методов, процессов, технологий и появление новых перспективных материалов, которые являются мощным инструментом при поиске своего места на рынке.

Одной из таких технологий является метод металлургии гранул, по которому, за истекший тридцатипятилетний период промышленного производства в ОАО «ВИЛС» заготовок дисков и валов из жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП, ЭИ698П, ЭП962П, накоплен большой практический опыт и сформирован огромный научный и статистический материал.

Конструкция авиадвигателей сводит вместе множество дисциплин и технологий, но при этом вся система зависит от материалов с высокими рабочими характеристиками, призванными удовлетворить требования, которые предъявляют изготовители газотурбинных авиационных двигателей.

В авиационном материаловедении и газотурбинном авиадвигателестроении широкую известность как в России, так и за рубежом получила технология металлургии гранул [1-3]. Металлургия гранул основана на получении гранул (высокоскоростная кристаллизация) и последующем изготовлении заготовок деталей путем компактирования гранул (горячее изостатическое прессование (ГИП)) (Рис. 1) [4, 5].



Рис. 1 Формула металлургии гранул.

Перспективная технология открыла возможность получения новых высококачественных металлических материалов из различных сплавов [6-8] с ранее не достигавшимися свойствами, в том числе: повышенными значениями прочности и вязкости разрушения, малоциклового и многоциклового усталости, однородностью структуры, меньшей металлоемкостью и трудоемкостью изготовления готовых деталей.

Существующие в настоящее время серийные гранулируемые сплавы ЭП741НП, ЭИ698П и ЭП962П не полностью обеспечивают весь комплекс требований технических заданий моторостроителей к материалам для перспективных авиационных двигателей [8,9]. Поэтому в ОАО «ВИЛС» в вопросе дальнейшего совершенствования и разработки гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов намечилось два направления, обусловленные требованиями конструкторов газотурбинных двигателей: создание высокопрочных сплавов (предел прочности более 1600 МПа и предел текучести более 1200 МПа) с рабочей температурой до 700 °С и создание высокожаропрочных сплавов ($\sigma_{100ч}^{750^{\circ}\text{C}} = 750 \text{ МПа}$) для рабочих температур 750 °С и выше.

При разработке и освоении новых сложнлегированных никелевых сплавов в производстве деталей ГТД методом металлургии гранул учитывали специфику их производства, в частности процессов горячего изостатического прессования и термической обработки компактного материала [4, 9-11].

Определяющую роль в обеспечении требуемого уровня механических свойств современных гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов играют, в первую очередь, структурные факторы, такие как средний размер зерна, количество и дисперсность упрочняющей γ' -фазы, тип карбидной фазы и состояние границ зерен.

Четкое представление о влиянии каждого из перечисленных факторов отдельно и при их взаимном влиянии на показатели механических свойств, позволило обосновать оптимальную технологию горячего изостатического прессования (ГИП), термической обработки и назначать требуемые технологические параметры.

Создан ряд композиций перспективных гранулируемых никелевых сплавов класса ВВП (ВВ750П, ВВ751П, ВВ752П, ВВ753П), который обеспечивает высокий уровень требуемых характеристик материала дисков и рекомендован для внедрения в перспективные двигатели нового поколения.

Разработанные композиции новых сложнoleгированных гранулируемых сплавов на основе никеля защищены патентами РФ [12-16].

Базовым пунктом в оценке работоспособности материала является его паспортизация. Паспорт на авиационный материал определяет комплекс сведений о материале, необходимый для выбора его на стадии проектирования изделий, для установления его преимуществ перед ранее разработанными материалами как отечественных, так и зарубежных, с указанием условий и областей его применения [17].

Был получен Паспорт на гранулированный высокопрочный никелевый сплав марки ВВ751П, изготовленный методом металлургии гранул, с заявленными и подтвержденными характеристиками, удовлетворяющими требованиям конструкторов при создании перспективных изделий нового «5» и «5+» поколений авиационных газотурбинных двигателей.

В настоящее время ОАО «ВИЛС» совместно с ФГУП «ВИАМ» ведут работы по определению паспортных характеристик перспективного гранулированного высокожаропрочного никелевого сплава ВВ750П, изготовленного по схеме прямого ГИП. Предварительная проработка показала, что сплав ВВ750П может вполне удовлетворять требованиям к дисковым материалам для двигателей «5» и «5+» поколений, имеющих температуру газа на турбине 750 °С и выше [18].

В течение последних пяти лет в ОАО «ВИЛС» был выполнен большой объем работ в области теоретических и практических разработок жаропрочных гранулируемых никелевых сплавов для производства дисков и валов. Научно-исследовательские программы и работы по созданию и освоению перспективных сплавов, задействованных в производстве авиационных газотурбинных двигателей ведущих предприятий изготовителей ГТД, продолжают успешно развиваться и в настоящее время.

ОАО «ВИЛС» приступил к изготовлению и поставке опытно-промышленных партий турбинных и компрессорных дисков из гранул новых сплавов ВВ751П и ВВ750П. Также ведутся работы по исследованию новых гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов ВВ752П и ВВ753П и отработки параметров технологии их опытного производства, которые обеспечат еще более высокие служебные характеристики материала.

Выражение благодарности. Хочу выразить искреннюю благодарность моему уважаемому учителю и наставнику, известному ученому в области металлургии гранул жаропрочных сплавов д.т.н., профессору Гарибову Генриху Саркисовичу за неоценимую помощь и поддержку во всех моих научных начинаниях и творческих свершениях.

Список литературы

1. Белов А.Ф. Настоящее и будущее металлургии гранул. Выпуск 1, Москва, ВИЛС, 1983, с. 5-13.
2. Ричман С. и Чанг Д.С. Порошковая металлургия. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных установок. Под редакцией Симса Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагеля Х.К., том 2. Перевод с английского под редакцией Шалина Р.Е., Москва, Металлургия, 1995, с. 219-259.
3. Garibov G.S., Vostrikov A.V. Current Trends of PM Superalloys Discs Production Technology for Gas Turbine Engines. In book.: Proceeding of The 2005 International Conference on Hot Isostatic Pressing - Paris, France, 2005, May 22-25, p. 86-89.
4. Востриков А.В., Гарибов Г.С., Гриц Н.М. и др. Разработка нового жаропрочного гранулируемого дискового сплава на никелевой основе. – В кн: Новые материалы и технологии в авиационной и ракетно-космической технике. – Королёв, Московская область, ИПК «Машприбор», 2007, с. 3.
5. Востриков А.В., Гарибов Г.С. Крупногабаритные диски из новых сплавов типа ВВ для перспективных двигателей пятого поколения. -Тезисы докладов: Новые материалы и технологии в авиационной и ракетно-космической технике. – г. Королёв, Московская обл. ИПК «Машприбор», 2008, с. 39.
6. Гарибов Г.С. Новые материалы для дисков и лопаток газотурбинных установок систем перекачки нефти и газа. – Технология легких сплавов, 1997, № 6, с. 38-45.
7. Гарибов Г.С. Металлургия гранул – путь повышения качества ГТД и эффективного использования металла. – Газотурбинные технологии, 2004, № 5, с. 22-27.
8. Garibov G.S., Vostrikov A.V. New Russian P/M Nickel-Based Superalloys for Gas-Turbine Engines.- In book: Proceeding of the 2008 International Conference on Hot Isostatic Pressing. – Huntington Beach, California, USA, 2008, May 6-9, p. 197-199.
9. Гарибов Г.С., Востриков А.В., Новые материалы из гранул для дисков перспективных газотурбинных двигателей – Технология легких сплавов, 2008, №3, с.60 – 64.
10. Белов А.Ф., Аношкин Н.Ф., Фаткуллин О.Х. и др. Особенности легирования жаропрочных сплавов, получаемых методом металлургии гранул. – В кн.: Жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы на никелевой основе. Под редакцией Банных О.А. - М.: Наука, 1984, с. 31-40.
11. Гарибов Г.С., Востриков А.В., Гриц Н.М. и др. Создание нового высокопрочного сплава ВВ751П для перспективных газотурбинных двигателей– Технология легких сплавов, 2009, №1, с.34 – 39.
12. Гарибов Г.С., Востриков А.В., Гриц Н.М., Федоренко Е.А. и др. Жаропрочный порошковый сплав на основе никеля. -Патент РФ на изобретение №2348726. Оpubл. 10.03.2009.
13. Гарибов Г.С., Востриков А.В., Гриц Н.М. и др. Порошковый жаропрочный никелевый сплав. -Патент РФ на изобретение № 2368683. Оpubл. 27.09.2009.
14. Еременко В.И, Гриц Н.М., Федоренко Е.А и др. Жаропрочный порошковый сплав на основе никеля. - Патент РФ на изобретение № 2294393. Оpubл. 27.02.2007.

15. Гарибов Г.С., Востриков А.В., Гриц Н.М., Федоренко Е.А. и др. Жаропрочный порошковый никелевый сплав. -Патент РФ на изобретение № 2371495. Оpubл. 27.10.2009.
16. Гарибов Г.С., Гриц Н.М., Иноземцев А.А., Востриков А.В. и др. Жаропрочный порошковый сплав на основе никеля. Решение о выдаче патента РФ на изобретение по заявке № 2009139039/02(055287) от 23.10.2009.
17. Каблов Е.Н., Шевченко Ю.Н., Гриневиц А.В. и др. Проблемы паспортизации авиационных материалов на современном этапе. Авиационные материалы. – М.: ВИАМ, 2007, с. 388-396.
18. Гарибов Г.С., Гриц Н.М., Востриков А.В., Федоренко Е.А. Крупногабаритные диски из гранул нового высокожаропрочного сплава ВВ750П для перспективных ГТД. – Технология легких сплавов, 2008, №1, с.31-36.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВТОРНОГО ПЕРЕДЕЛА ТОЧНЫХ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ

Георгиаду М. В.

Украина, г. Донецк, Донецкий национальный технический университет, geote@mail.ru

Как часто приходится снимать с производства дорогостоящий быстрорежущий инструмент и другие ответственные детали из-за несоответствия размеров? Наверное, эта задача интересует многих машиностроителей и разработчиков технологий. Ведь дорогостоящее изделие уменьшило свои размеры всего на микроны, а для работы уже не пригодно. Как же быть? Отправить на металлолом и дальше в переплав? Безусловно, поиск альтернативных решений более заманчив. А если при сохранении в работе точных изделий еще и улучшить их эксплуатационные характеристики, вместе с экономической выгодой, то это может быть более чем привлекательным способом решения вышеназванной задачи.

Именно поиск путей восстановления рабочих размеров быстрорежущего инструмента и точных деталей гидравлических систем шахтных крепей является целью данной работы.

Одним из направлений восстановления размеров является термообработка [1 - 3], другим – химико-термическая обработка.

При рассмотрении условий работы основных деталей гидравлики шахтной крепи из стали 30ХГСА - плунжера, штока и цилиндра, видно, что их поверхность испытывают трение и износ, которые происходят по наружной поверхности штока, внутренней и внешней поверхности плунжера, а также внутренней поверхности цилиндра. На машиностроительном заводе «Эксперимент» были взяты производственные данные по характеристике износа размеров этих деталей. Из которых можно увидеть, что величина износа поверхности цилиндра меняется, в среднем, от 159,304 до 159,634 мм, при границах допуска 159,84 – 160,00 мм; поверхности штока от 109,227 до 109,564 мм при допуске в рамках 109,88 – 109,96 мм; внешнего диаметра плунжера – от 149,267 до 149,663 мм, при допуске 149,857 – 149,957 мм и внутреннего диаметра плунжера – от 109,291 до 109,64 мм при допуске 109,86 – 110,00 мм. Видно, что изделия изнашиваются от 0,22 % до 0,7 % от номинального рабочего диаметра.

Проблема повышения износостойкости и коррозионной стойкости трущихся поверхностей гидравлики шахтной крепи чаще всего решается путем химико-термической обработки, в частности применением азотирования, которое позволяет увеличить линейные размеры изделий и, следовательно, восстановить, рабочие размеры. При этом изменяются размеры деталей в зависимости от температуры процесса и толщины полученного слоя. Это происходит вследствие увеличения удельного объема фаз, перераспределения остаточных напряжений, при релаксации которых меняются размеры изделий.

В работе разработали метод восстановления размеров деталей и инструмента, а также повышения износостойкости, который осуществляли следующим образом.

Детали и инструмент, рабочие размеры которых уменьшились ниже нижней границы допуска из-за износа при эксплуатации, очищали, термически окисляли, и наносили покрытия содержащих: порошок алюминия – 49 – 52 %, порошок феррохрома – 35 – 45 %, окись алюминия – 3 – 8 % и жидкое стекло в качестве связующего – 3 – 5 % слоем 2 – 3 мм. В насыщающей смеси присутствовали нанопорошки с размерами частиц 20 – 30 нм в количестве 50 – 60 % от массы насыщающего. Затем изделие помещали в камеру, заполняли ее аммиаком и производили нагрев до температуры 520 ± 5 °С. После выдержки охлаждали на спокойном воздухе.

Температуру предварительного термического окисления выбирали в пределах 200 – 400 °С из расчета получения наибольшей толщины насыщенного слоя; при уменьшении или увеличении температуры предварительного окисления средняя толщина насыщенного слоя уменьшается. Al,

FeCr, входящие в состав насыщающей смеси, активизируют процесс насыщения поверхности азотом при наличии в рабочем пространстве печи азотосодержащей среды и образуют твердые азотсодержащие фазы. Наличие в смеси окиси алюминия способствует предотвращению спекания смеси, а жидкое стекло необходимо для связи смеси и удержания обмазки на поверхности изделий.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные после восстановления сверла из стали Р6М5К5 и плунжера из стали 30ХГСА, из которых видно, что размеры увеличились и находятся в середине допустимых пределов.

Таблица 1 - Параметры восстановленного инструмента и деталей

Марка стали	Изделие	Номинальный диаметр, мм	Допустимый размер, мм	Размер изношенного изделия, мм	Полученная глубина слоя, мм	Прирост размеров, мкм	Диаметр изделия после восстановления, мм
Р6М5К5	Сверло	11,8	11,757 – 11,800	11,759	0,23	11,5	11,770
					0,30	14,4	11,773
					0,41	20,9	11,779
					0,52	26,0	11,785
					0,60	28,8	11,787
30ХГСА	Плунжер	150,0	149,91 – 150,09	149,95	0,22	11,2	149,961
					0,35	17,5	149,967
					0,39	19,1	149,969
					0,50	24,0	149,974
					0,58	30,1	149,980

Таким образом, структурные повреждения в металле под действием эксплуатационных нагрузок могут быть использованы для увеличения срока службы быстрорежущего инструмента путем восстановления его рабочих размеров.

Химико-термическая обработка по такой технологической схеме позволяет повысить скорость насыщения поверхности легирующими элементами, снизить температуру обработки и получить необходимые максимальные остаточные сжимающие напряжения на поверхности которые приводят к изменению рабочих размеров и повышают коррозионно-абразивную стойкость восстанавливаемых изделий из-за образования более твердых карбонитридных фаз.

Авторы выражают благодарность научному руководителю профессору, доктору технических наук В. И. Алимову за идею исследований и консультационную помощь, а также ст. Желтобрюх Л.О. за помощь в проведении исследований.

Литература

1. Відновлення інструменту зі швидкорізальної сталі. Алімов В. І., Єгоров М. Т., Афанасьєва М. В. // Зб. Матеріалів XI Міжнародної науково-технічної конференції. Запоріжжя, 2008. – С. 143 – 145.
2. Алімов В. І. Патент України № 12538. С21D9/22, В27В33/00. Опубл. 15.02.2006. Бюл. № 2 / В. І. Алімов, А. В. Оліфіренко, О. І. Шевелєв // Спосіб відновлення інструменту з швидкорізальної сталі.
3. Алімов В. І. Патент України № 37861. С21D9/22, С04В35/26. Опубл. 10.12.2008. Бюл. № 23 / В. І. Алімов, М. В. Георгіаду, З. А. Дурягіна // Спосіб відновлення поверхні інструменту зі швидкорізальної сталі.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ ВОЛОКНА НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНПЛАСТИКОВ, АРМИРОВАННЫХ ВВПЭ-ВОЛОКНОМ

Геров М.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, zodom@mail.ru

Введение. Известно, что применяя такие методы активации как обработка высокочастотной плазмой и химическим модификатором, возможно добиться увеличения прочности соединения инертного ВВПЭ-волокна с матричным материалом в 3-4 раза [1,2]. Однако, эти данные были получены на элементарных моделях композиционного материала (КМ) по методу wet pull-out. Целью данной работы являлось изучение влияния вышеуказанных типов активации на прочность полиэтиленпластиков, армированных ВВПЭ-волокном.

Материалы. Методы изучения. Образцы на разрыв представляли собой кольца из композитного материала. Образцы КМ получали методом однонаправленной намотки пропитанных матрицей ВВПЭ-волокон на кольцевую оправку диаметром 150 мм.

Волокно, используемое для создания композита: SK-75. Матричный материал: смола ЭПИКОТ828. Применяемые методы активации волокна: 1) активация высокочастотной низкотемпературной плазмой (проводилась в КГТУ); 2) активация химическим модификатором в жидком состоянии (проводилась в ИМЕТ им. Байкова).

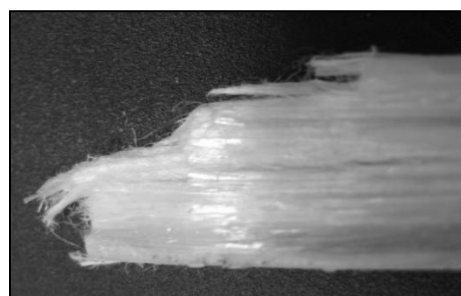
Испытания при растяжении КМ проводили с помощью жёстких полудисков по методу NOL-RING. Раздвигая полудиски, разрушали КМ в диапазоне нагрузок 0–5 тонн и определяли его прочность при растяжении $\sigma_{\text{раст.}}$.

Результаты и обсуждения. Исследование механических характеристик образцов показало, что результаты, полученные по методу wet-pull-out [1,2], подтверждаются на образцах КМ. Прочность КМ, упрочненного активированным волокном на 27% в случае обработки плазмой и на 33% для обработки модификатором, выше прочности КМ из необработанного волокна.

Характер разрушения КМ, армированного активированным волокном, резко отличается от разрушения КМ, в котором для армирования применяли необработанное волокно. Кольцо, армированное необработанным волокном, деформируется и разрушается в результате образования продольных трещин и отслаивания волокна от матрицы, с которой оно слабо связано. В результате отслаивания образуются также и поперечные трещины. Эти трещины свидетельствуют о большей, чем у волокна, деформации матрицы, которая вследствие слабой связи с волокном, не способна передать на него нагрузку. В местах, где произошёл разрыв нагруженных волокон, они выдёргиваются из матрицы и распушаются. Накопившиеся отслоения матрицы, сливаясь, вызывают расщепление кольца вдоль направления армирования, вызывая полную потерю его формы (рис.1).



а)



б)

Рис.1. Кольцо из композиционного материала на основе активированного (б) и неактивированного (а) волокна в месте разрушения.

Характер разрушения КМ принципиально меняется, если композит армирован активированным волокном. Такой КМ становится монолитным материалом. Он разрушается поперёк кольца (рис.2) в одном месте, а не путём расслоения вдоль всего кольца. В месте разрушения происходит наибольшая деформация КМ. На поверхности КМ перед разрушением возникают поперечные и продольные трещины, которые хорошо видны на разрушенном конце КМ. Эти короткие трещины не вызывают протяженного продольного разрушения и отслоения матрицы с распушением волокон.



а)



б)

Рис.2. Кольцо из композиционного материала на основе неактивированного (б) и активированного (а) волокна.

Таблица 1. Влияние активирующей обработки волокна на свойства однонаправленного композиционного материала. Испытание на растяжение колец.

Образец	Содержание волокна $V_{\text{волокна}}$	Прочность при растяжении МПа.	Кoeffициент использования прочности волокна, % $K\sigma = \frac{\sigma_{\text{в}} * 100\%}{V_{\text{волокна}} * \sigma_{\text{в.вол.}}}$
Образец 1. SK-75, активация - исходное, смола ЭПИКОТ828, 10% ПЭПА, т/о 90 С - 2-3 часа	0,40	697,1	57,1
Образец 2. SK-75, активация - модификатором, смола ЭПИКОТ828 10% ПЭПА, т/о 90С - 2-3 часа	0,42	928,7	81,8
Образец 3. SK-75, активация - плазма, смола ЭПИКОТ828 10% ПЭПА, т/о 90 С - 2-3 часа	0,43	890,1	91,9
Образец 4. SK-75, активация - модификатором, смола ЭПИКОТ828 10% ПЭПА, т/о 90 С - 2-3 часа - ориентирующее нагружение.	0,40	1088,3	87,7

Таким образом, экспериментально было получено, что активация волокна высокочастотной плазмой и модификатором позволяет получать образцы однонаправленного КМ со свойствами выше на 27-33%, чем таковые у образцов с необработанным волокном. Применение ориентирующих нагружений волокна позволяет увеличить прочность КМ еще на 17%. При этом было установлено, что такие ориентирующие нагружения эффективны в применении и к образцам самого КМ. Наблюдалось такое же повышение свойств КМ без появления повреждений в композите. Увеличивался коэффициент реализации прочности волокна по сравнению с образцами из необработанного волокна (таблица 1). В результате активирующей обработки низкотемпературной плазмой и модификатором, нам удалось получить опытные образцы полиэтиленпластиков, обладающих низкой плотностью около $1,1 \text{ г/см}^3$, превосходящие стали по удельной прочности в 10 раз, титановые сплавы в 5 раз, стеклопластик в 2 раза, и отличающийся от стеклопластика, например, пластичностью при испытаниях. Такие полиэтиленпластики уже не расслаиваются под нагрузкой, как образцы, армированные необработанным волокном. Благодаря активации удалось добиться значения коэффициента реализации прочности волокна 91,9%.

Список используемой литературы:

1. В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей методом wet-pull-out при получении композиционных материалов. // Физика и химия обработки материалов. – 2007. - № 6. – С.68-72.
2. М.В. Геров «Влияние различных типов активации на адгезионную прочность между ВВПЭ-волокном и матрицей.» VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 17-19 ноября 2009 г./ Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др.-М: Интерконтакт Наука, 2009.

Автор благодарит научных руководителей д.т.н. Кудинова В.В. и д.т.н. Терентьева В.Ф. и коллег: Крылова И.К., Мамонова В.И., Корнееву Н.В. за помощь в работе. Отдельную благодарность автор выражает д.т.н. Колмакову А.Г.

ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ МНОГОЦИКЛОВЫХ УСТАЛОСТНЫХ НАГРУЗКАХ

Горбунов С.В.

Россия, г. Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
nevskiy_sa@physics.sibsiu.ru

Целью работы являлся анализ результатов, полученных при качественных и количественных исследованиях, выполненных методами металлографии травленого шлифа зеренной структуры стали 08X18H10T, находящейся в исходном состоянии и после различных стадий усталостных испытаний. А именно, усталостно нагруженном (промежуточная стадия испытания, $N_1 = 1 \cdot 10^5$ циклов) и разрушенном ($N_2 = 1,7 \cdot 10^5$ циклов). В качестве параметров, характеризующих состояние зеренного ансамбля, использовали средние размеры зерен, средние поперечные и продольные размеры зерен, степень развития двойникования зерен (объемная доля зерен, содержащих микродвойники), величину коэффициента анизотропии размеров зерен и угол разориентации зерен по отношению к продольной оси образца (направлению прокатки стали). Последние два параметра зеренной структуры стали являются характеристиками вектора структурной текстуры – модуль данного вектора задается коэффициентом анизотропии зерен, направление вектора в плоскости шлифа – углом разориентации зерен по отношению к продольной оси образца.

Исследуемая сталь в исходном состоянии представляет собой поликристаллический агрегат с зернами неправильной формы, которые по величине коэффициента анизотропии могут быть разбиты на три класса: высокоанизотропные ($k \geq 5$), среднеанизотропные ($2 \leq k \leq 5$) и изотропные ($k < 2$). Последнее означает, что зеренную структуру стали следует характеризовать как средними параметрами, так и параметрами, отнесенными к каждому из выделенных классов. В основной массе зерна можно отнести к разряду квазиизотропных, т.е. к таким, коэффициент анизотропии которых мало отличается от коэффициента анизотропии изотропных зерен.

Детализируя зеренную структуру стали, рассмотрим характеристики высокоанизотропных, среднеанизотропных и изотропных зерен: основной объем стали δ занимают (в равных пропорциях) среднеанизотропные и изотропные зерна; высокоанизотропные зерна составляют незначительную часть зеренного ансамбля. Наиболее высок уровень рассеяния вектора структурной текстуры относительно продольной оси образца, характеризующийся углом φ , у изотропных зерен; минимален – у высокоанизотропных зерен. Последнее означает, что причиной присутствия высокоанизотропных зерен являются динамические условия формирования структуры стали, при которых реорганизация зеренной структуры протекает в условиях действующей нагрузки.

Структура исходного состояния исследуемой стали характеризуется карбидной строчечностью, связанной с ликвационной неоднородностью стали. Как правило, строчки карбидов выстраиваются закономерным образом вдоль направления проката, формируя квазипериодическую полосчатую структуру.

Усталостное нагружение стали при $N_1 = 1 \cdot 10^5$ циклов привело к значимому изменению зеренной структуры. Прежде всего, заметно уменьшились средние продольные (L) и поперечные (D) размеры зерен. При этом коэффициент анизотропии (k) среднего зерна стали не изменился, но существенно возрос угол разориентации (φ) продольной оси среднего зерна относительно продольной оси образца по сравнению с исходным состоянием.

Изменение средних размеров зерен сопровождается определенной эволюцией распределения зерен по размерам - усталостное нагружение стали приводит к заметному расширению спектра значений размеров зерен. Если в исходном состоянии размер реальных зерен изменялся в пределах до 43 мкм, то после нагружения размер зерен существенно расширился в сторону больших значений, при этом максимальные размеры зерен достигли значения ~60 мкм. С другой стороны, распределение зерен по размерам после усталостного нагружения стало более компактным, основное количество зерен сосредоточено в интервале ~15-30 мкм.

Одновременно с этим уменьшились средние продольные и поперечные размеры всех трех классов зерен – высокоанизотропных, среднеанизотропных и изотропных, существенно уменьшилась объемная доля (δ) высокоанизотропных и несколько возросла (за счет этого) объемная доля среднеанизотропных и изотропных зерен, значимо увеличился угол разориентации продольной оси всех типов зерен относительно продольной оси образца по сравнению с исходным состоянием. Усталостное нагружение привело к увеличению объемной доли зерен, содержащих микродвойники. Если в исходном состоянии микродвойники наблюдались лишь в 21,6% зерен, то после усталостных испытаний количество зерен, содержащих микродвойники, увеличилось до 27%.

Усталостное нагружение способствовало разрушению карбидной строчечности стали - увеличилось расстояние между карбидными строчками, а также между карбидными частицами, расположенными в пределах одной строчки.

Усталостное нагружение стали по непрерывному режиму привело к разрушению образца после $N_2 = 1,7 \cdot 10^5$ циклов испытания. Можно отметить, что циклическое воздействие на материал способствовало дальнейшему (по отношению к результатам исходного состояния и промежуточных испытаний) измельчению зеренной структуры стали. Действительно, средние размеры зерен уменьшились более чем в два раза по сравнению с состоянием зеренной структуры исходного материала. Несколько уменьшился коэффициент анизотропии зерен, свидетельствуя о том, что в результате усталостного нагружения в первую очередь разрушаются высокоанизотропные зерна. Существенно, практически в два раза, увеличился средний угол разориентации зерен относительно продольной оси образца. Последний факт также указывает на увеличение степени изотропности зерен.

Изменение состояния ансамбля зерен при усталостных испытаниях в полной мере иллюстрируется эволюцией характера распределения зерен по размерам – в разрушенном состоянии спектр размеров зерен, во-первых, смещен к левому краю гистограммы и, во-вторых, ограничен с правой стороны размерами зерен ~ 45 мкм. Последнее свидетельствует о преобразовании наиболее крупных зерен, очевидно, путем их деления поперечными границами, возникающими в результате эволюции дислокационной субструктуры при усталостном нагружении стали.

Детализация изменения зеренной структуры стали при усталостных испытаниях возможна также в результате анализа поведения выявленных классов зерен - высокоанизотропных, среднеанизотропных и изотропных. К моменту разрушения уменьшаются средние размеры изотропных и среднеанизотропных зерен; средние размеры высокоанизотропных зерен остаются практически неизменными по сравнению с исходным состоянием. Возрастает рассеяние вектора структурной текстуры изотропных и среднеанизотропных зерен на всем протяжении усталостных испытаний. В случае высокоанизотропных зерен рассеяние вектора структурной текстуры изменяется более сложным образом – на промежуточной стадии нагружения угол разориентации вектора структурной текстуры увеличивается, в разрушенном материале – снижается, оставаясь, однако, почти в два раза большим по отношению к исходному состоянию. Последнее может означать, что в процессе усталостного нагружения максимальным образом трансформировались зерна наибольших размеров, не зависимо от ориентации их вектора структурной текстуры. Данный процесс привел к снижению средних размеров и объемной доли высокоанизотропных зерен. Увеличение средних размеров и снижение угла рассеяния вектора структурной текстуры высокоанизотропных зерен на стадии разрушения образца связано, очевидно, с процессами динамической рекристаллизации стали, выражающимися в избирательном росте наиболее крупных, удачно ориентированных зерен.

Усталостное разрушение стали сопровождается практически полным исчезновением карбидной строчечности. В разрушенном материале обнаруживаются лишь отдельно расположенные сравнительно крупные частицы и, гораздо реже, короткие, слабо выраженные цепочки карбидных частиц.

Структура разрушенного образца характеризуется существенным снижением объемной доли зерен, содержащих микродвойники. Если на промежуточной стадии нагружения объемная доля зерен с микродвойниками составляла 26,8 %, в разрушенном материале доля таких зерен снизилась до 18,8 %. При этом, по мере приближения в поверхности разрушения объемная доля зерен, содержащих микродвойники снижается с 24,2 % на расстоянии 4 мм от поверхности разрушения до 13,4 % - вблизи от поверхности разрушения. Данные факты означают, что в процессе усталостного нагружения некоторая часть границ двойникового типа трансформировалась в большеугловые границы зерен. С одной стороны, это привело к снижению размеров зерен, с другой – к снижению объемной доли зерен, содержащих микродвойники.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м. н., профессору Громову В.Е. и к.т.н., доценту Воробьеву С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (гос. контракт №02.740.11.0538).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ НАНОСТРУКТУРНОЙ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА УГЛОВОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИИ

Давиденко А.А.

Украина, Донецк, Донецкий физико-технический институт им.А.А.Галкина НАН Украины, dav76@ukr.net

Чистая бескислородная медь имеет высокую электрическую проводимость - в эталонном отожженном состоянии 100% IACS (International Annealed Copper Standard), но не очень высокую прочность (порядка 300...400 МПа). Для обеспечения высокой прочности медных проводников используют разные сплавы на основе меди. При таком подходе можно достичь максимальной прочности порядка 800 МПа. Однако при этом резко падает электрическая проводимость до 10...35% IACS в разных сплавах. Выходом из имеющейся ситуации может быть использование субмикро- или наноструктурной технически чистой меди. В этом случае возможно достижение значительного упрочнения меди при незначительном падении ее электропроводных свойств.

Для формирования субмикро- и наноструктурного состояния материалов в объемных заготовках наиболее широкое применение получил метод равноканального углового прессования. Недостатком этого метода являются высокие давления прессования, которые существенным образом ограничивают его технологические возможности, в частности обработку длинномерных заготовок (обычно в холодную обрабатываются заготовки с отношением длины l к диаметру d равным 4...6).

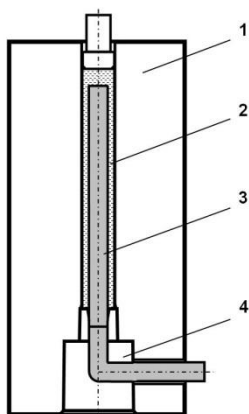


Рис. 1. Схема УГЭ:

- 1 - контейнер,
- 2 - жидкость,
- 3 - заготовка,
- 4 - угловая матрица.

Для обработки длинномерных ($l/d \geq 10$) заготовок в Донецком физико-техническом институте был предложен и разработан метод угловой гидроэкструзии (УГЭ). При УГЭ (рис. 1) выдавливание заготовки из контейнера осуществляется через угловую матрицу с помощью жидкости высокого давления. Вследствие предотвращения трения заготовки о стенки контейнера существенным образом снижается уровень давлений выдавливания, появляется возможность обработки более прочных материалов, прутковых заготовок неограниченной длины, снижаются к минимуму отходы. Это делает данный метод привлекательным для коммерческого использования, поскольку появляется возможность включения УГЭ в технологическую цепочку производства высококачественной продукции, например, медной проволоки с повышенными физико-механическими характеристиками.

Горячепрессованные прутки диаметром 60 мм из меди марок М1 (99.95%) и М0б (99.98%) были обработаны методами прямой гидроэкструзии (ГЭ), УГЭ и волочения (В), как показано на рис. 2. Последовательность обработки и накопленная при этом эквивалентная деформация заготовок представлены в таблице 1.

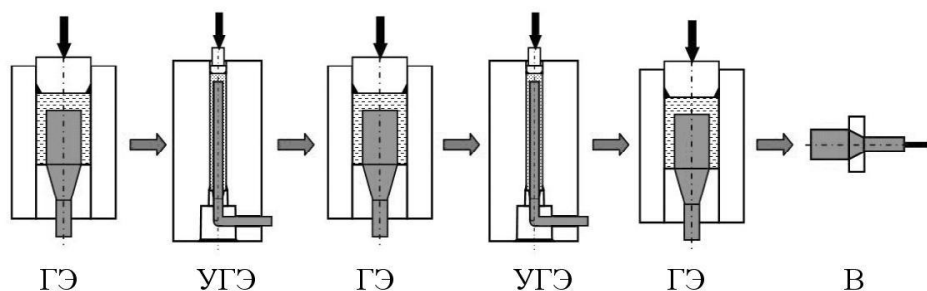


Рис. 2. Многократное чередование монотонных и немонотонных схем деформаций при комбинированной обработке медных заготовок методами ГЭ, УГЭ и В.

Таблица 1. Накопленная эквивалентная деформация медных заготовок.

Медь	ГЭ	УГЭ	ГЭ	УГЭ	ГЭ	В	Общая
М1	2.3	-	0.8	-	1.9	4.6	9.6
	2.3	1.2	0.8	4.6	1.9	4.6	15.4
М0б	2.0	3.5	0.8	4.6	2.4	4.6	17.9

В результате использования комбинированной деформации методами ГЭ и УГЭ были получены высокопрочные заготовки для волочения проволоки. Твердость по Виккерсу заготовок из меди М1 диаметром 7 мм составила HV=1450 МПа (рис.3 а), предел прочности $\sigma=546$ МПа (рис.3 б). Заготовки, полученные без применения УГЭ имели соответственно HV=1320 МПа (рис.3 а) $\sigma=473$ МПа (рис.3 б).

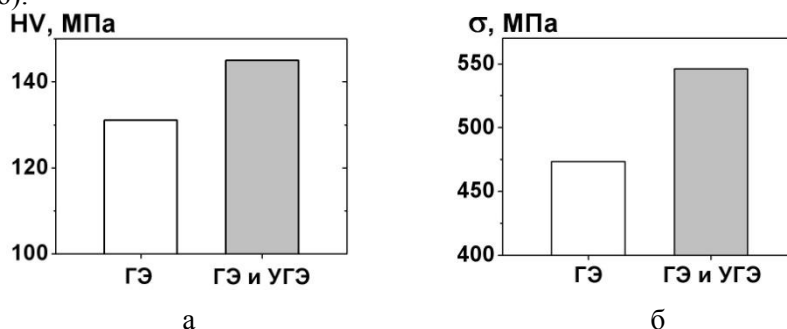


Рис. 3. Твердость по Виккерсу (а) и предел прочности (б) медных (М1) прутков диаметром 7 мм после различных вариантов обработки.

Волочением полученных высокопрочных заготовок была получена медная проволока диаметром 0,5 мм. Комбинированная деформация, включающая УГЭ, ГЭ и В, обеспечила в медной (М1) проволоке диаметром 0,5 мм предел прочности $\sigma=686$ МПа, относительное удлинение $\delta=2\%$, в проволоке диаметром 0,5 мм из меди М0б $\sigma=576$ МПа, $\delta=2\%$ (рис.4). В случае получения проволоки диаметром 0,5 мм из меди М1 без использования УГЭ предел прочности составлял $\sigma=556$ МПа, а относительное удлинение $\delta=1,4\%$

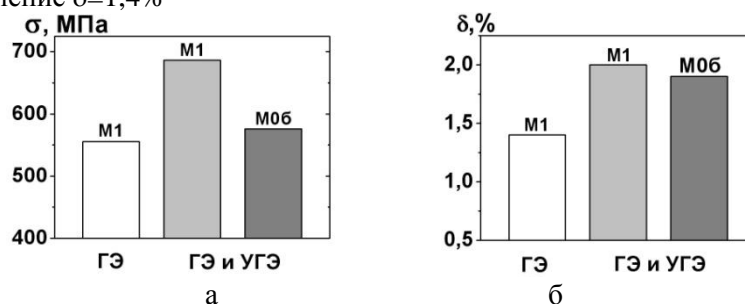


Рис. 4. Предел прочности (а) и относительное удлинение (б) медной проволоки диаметром 0,5 мм.

Электросопротивление упрочненной медной проволоки, полученной с применением УГЭ и без нее – отличается незначительно (Таблица 2).

Таблица 2. Электрическое сопротивление медной проволоки диаметром 0,5 мм.

Медь	Вариант обработки	ρ_{293} , μОм×см	ρ_{77} , μОм×см	ρ_{293}/ρ_{77}
М1	ГЭ	1.972	0.512	3.852
	ГЭ и УГЭ	1.995	0.537	3.715
М0б	ГЭ и УГЭ	1.782	0.314	5.675

Вывод

Многочисленное чередование монотонных и немонотонных схем деформаций в технологической цепочке обработки меди и оптимальные степени деформации привели к формированию уникального комплекса физико-механических свойств меди, таких как предел прочности $\sigma=686$ МПа при электрической проводимости на уровне 86.4% IACS – для меди М1, и предел прочности $\sigma=576$ МПа при электрической проводимости на уровне 96.7% IACS – для меди М0б. Такой комплекс свойств является рекордным для меди и медных сплавов.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Спусканюку Виктору Захаровичу, с которым выполнена значительная часть работы.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТАНТАЛОМ И ГАФНИЕМ НА МНОГОЦИКЛОВУЮ УСТАЛОСТЬ ПРИ 900°C ЛИТЕЙНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni₃Al

Дроздов А.А.

Россия, г. Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, drozdov@imet.ac.ru

Литейные гетерофазные ($\gamma'+\gamma$) сплавы на основе γ' -Ni₃Al типа ВКНА являются наиболее продвинутыми из существующих на сегодня сплавов на основе интерметаллидов. Они лишены таких недостатков, свойственных интерметаллидам, как низкая пластичность и вязкость разрушения при комнатной температуре. Структура сплавов (~85об.% γ' +~15об.% γ) представляет собой выделения γ -фазы которые равномерно распределены в γ' -матрице и образуют сетку прерывистых прослоек. Могут встречаться равномерно расположенные по сечению участки γ' -фазы (первичные выделения, формирующиеся при кристаллизации), свободные от γ -прослоек, что связано с возможным отклонением состава от эвтектического (рис. 1).

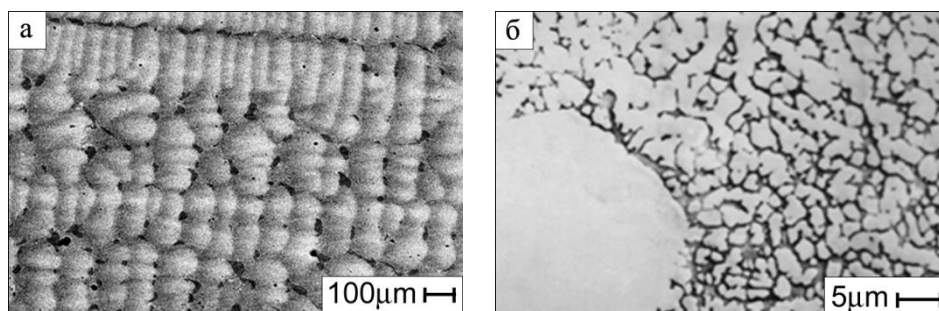


Рис. 1 Характерные микроструктуры ($\gamma'+\gamma$) сплава на основе Ni₃Al.

От никелевых жаропрочных сплавов их отличает, в лучшую сторону, более низкая плотность, экономичный состав, более высокая температура плавления и термостабильность структуры, высокое сопротивление окислению на воздухе и в продуктах сгорания авиационных топлив (не нуждается в защитных покрытиях). Эти сплавы не нуждаются в длительной термической обработке (ТО) для создания в них специальных структур, обеспечивающих высокую жаропрочность. Структура гетерофазных сплавов на основе Ni₃Al формируется в процессе кристаллизации, и им необходима только кратковременная высокотемпературная ТО для снятия литейных напряжений. Самоорганизующаяся при направленной кристаллизации расплава структура является термостабильной вплоть до предплавления температур, поскольку в материалах эвтектического состава, к которым относятся данные сплавы на основе Ni₃Al, соотношение фаз и структурных составляющих с повышением температуры меняется мало, ослаблены или отсутствуют процессы взаимного растворения фаз при рабочих температурах, являющиеся основной причиной деградации структуры и разупрочнения Ni суперсплавов [1]. Сплавы типа ВКНА-1В разработаны ФГУП ВИАМ при участии ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. В настоящее время активно проводятся работы по оптимизации их составов с целью дальнейшего повышения механических свойств. В настоящей работе сделана попытка повысить многоцикловую усталость (на базе 10⁷ циклов) при 20-1100°C сплава за счет дополнительного легирования танталом и гафнием [2].

Для исследования влияния дополнительного легирования на многоцикловую усталость при 900°C сплава на основе Ni₃Al в качестве базового был взят сплав следующего химического состава (масс.%): Ni-8,2Al-5,8Cr-3,1W-4,0Mo-0,6Ti-0,02C-0,25Zr-0,13La-4,9Co-1,5Re. Сплав дополнительно легировали 0,1-1,0 Та и 0,2 Hf. Сплавы выплавляли из чистых шихтовых материалов в вакуумной индукционной печи с тиглем из основной футеровки. Перед последующими операциями шихтовую заготовку протачивали по поверхности на глубину 1-2 мм для удаления слоя контактирующего с чугуном, затем разрезали на мерные заготовки весом по 2 кг для последующего переплава. Образцы D=16 мм и длиной 150 мм получали методом направленной кристаллизации в вакууме 1,5-2,5 x 10⁻³ мм рт. ст. Микроструктуру сплавов до и после испытаний на многоцикловую усталость исследовали на оптическом микроскопе Olympus GX51 на сканирующем электронном микроскопе LEO-430. Испытания на многоцикловую усталость проводили в ФГУП ВИАМ. Поверхности усталостного разрушения исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-430.

Проведенные исследования показали, что многоцикловая на базе 2×10^7 цикла выносливость при 900°C сплава, дополнительно легированного Ta и Hf, выше на $\sim 25\%$, чем у исходного сплава. Это обусловлено тем, что тугоплавкие тантал и гафний легирует γ' -фазу и растворяются в никеле, упрочняя γ -твердый раствор, тем самым снижая скорость развития диффузионных процессов в объеме и на межфазных границах и стабилизируют их. Кроме того, введение Ta и Hf в количестве 0,1-1,0 масс. % в сплав способствует формированию термодинамически стабильных карбидов типа MeC, также стабилизирующих и упрочняющих границы зерен, что значительно повышает трещиностойкость сплавов и повышает сопротивляемость многоциклового усталости.

Благодарность

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору, д.т.н. Поваровой Кире Борисовне за всестороннюю помощь и поддержку в проведении научных исследований.

Список литературы

1. Базылева О.А., Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А. Литейные сплавы на основе Ni_3Al и способ их выплавки. // Заготовительные производства в машиностроении, 2010 г, № 1. С. 29-35.
2. Патент РФ № 2351673 «Литейный сплав на основе интерметаллида Ni_3Al и изделие, выполненное из него». Опубликовано 10.04.2009 г. Бюл. № 10.

ИЗМЕНЕНИЕ СКАЛЯРНОЙ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Загуляев Д.В.

Россия, г. Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
zagulyaev_dv@physics.sibsiu.ru

В настоящее время установлено, что внешнее магнитное поле, воздействующее на твердые тела, подвергаемые деформированию, способно существенно изменять как кинетику протекания процесса, так и интегральные прочностные и пластические характеристики [1]. В магнитном поле происходит разрушение парамагнитных примесных стопоров для движения дислокаций или распад стопоров на более мелкие. Это облегчает перемещение дислокаций (пластифицирует материал), уменьшая связанные со средним пробегом между препятствиями характеристики деформации, в частности увеличивая скорость ползучести. В работе [2], однако, было выявлено несколько иное поведение материала (технически чистый алюминий) при наложении сравнительно слабого ($B = 0,3$ Тл) магнитного поля, а именно, снижение скорости ползучести на 56 % по сравнению с ползучестью алюминия в обычных условиях.

Целью настоящей работы являлся анализ скалярной плотности дислокаций, формирующейся в технически чистом алюминии при ползучести в слабом магнитном поле.

В качестве материала исследования был использован технически чистый алюминий марки А 85. Исходную структуру материала готовили по методике, приведенной в работе [3]. Полученные образцы подвергали ползучести при нагрузке 65 МПа до степени деформации $\varepsilon = 15\%$, что соответствовало стадии установившейся ползучести. При этом половина из них деформировалась в условиях внешнего магнитного поля с индукцией 0,3 Тл. Исследования структуры образцов осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии фольг на просвет. Параметры структуры материала определяли, используя методы стереологии [4].

В качестве параметров, характеризующих дислокационную субструктуру, использовали величину скалярной плотности дислокаций. Результаты количественного анализа дислокационной субструктуры представлены в табл. 1.

Таблица 1 Изменение скалярной плотности дислокаций технически чистого алюминия, деформированного в условиях ползучести

$\varepsilon, \%$	$\langle \rho_d \rangle, 10^{10}, \text{см}^{-2}$		$\langle \rho_n \rangle, 10^{10}, \text{см}^{-2}$	
	$B = 0$ Тл	$B = 0,3$ Тл	$B = 0$ Тл	$B = 0,3$ Тл
0	0,55		0,0	
15	1,65	2,2	1,0	1,6

Анализируя представленные результаты можно отметить существенные отличия скалярной плотности дислокаций и дислокационных петель: ползучесть привела к увеличению более чем в 3 раза величины скалярной плотности дислокаций и формированию дислокационных петель. При этом значения обоих параметров дислокационной субструктуры выше в алюминии, деформированном в присутствии магнитного поля. Отметим, что чем выше плотность дислокационных петель, тем больше степень закрепления дислокаций и тем выше прочность материала [5].

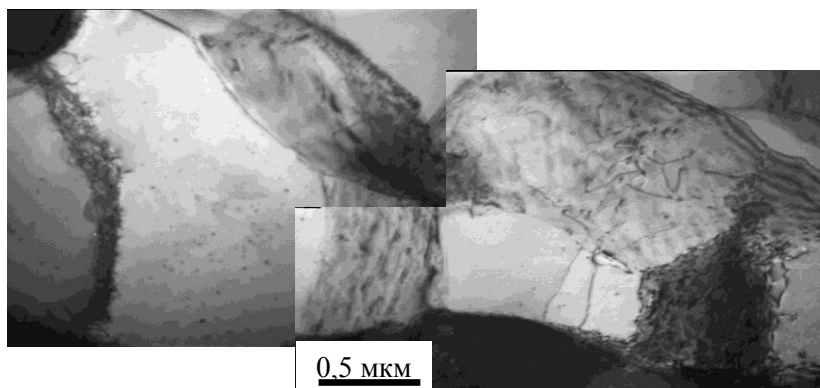


Рисунок 1 – Дислокационная субструктура, формирующаяся в алюминии на стадии стационарной ползучести в магнитном поле ($\epsilon = 15\%$).

Следует отметить, что деформация алюминия в присутствии магнитного поля сопровождается сильным искажением дислокационной структуры границ блоков. В границах и в непосредственной близости от них наблюдается образование дислокационных петель (рис. 1). Очевидно, что эти петли созданы в результате коагуляции в диски точечных дефектов – вакансий или межузельных атомов, порожденных пластической деформацией.

В отдельных случаях деформация алюминия на стадии стационарной ползучести в присутствии магнитного поля сопровождалась формированием вдоль межблочных границ цепочек наноразмерных (200...500 нм) блоков, свободных от дислокаций (рис.2). При этом отмечалась следующая особенность – в блоках, вдоль границ которых формировалась подобная структура, наблюдалась сравнительно высокая плотность дислокационных петель и практически полное отсутствие дислокаций.

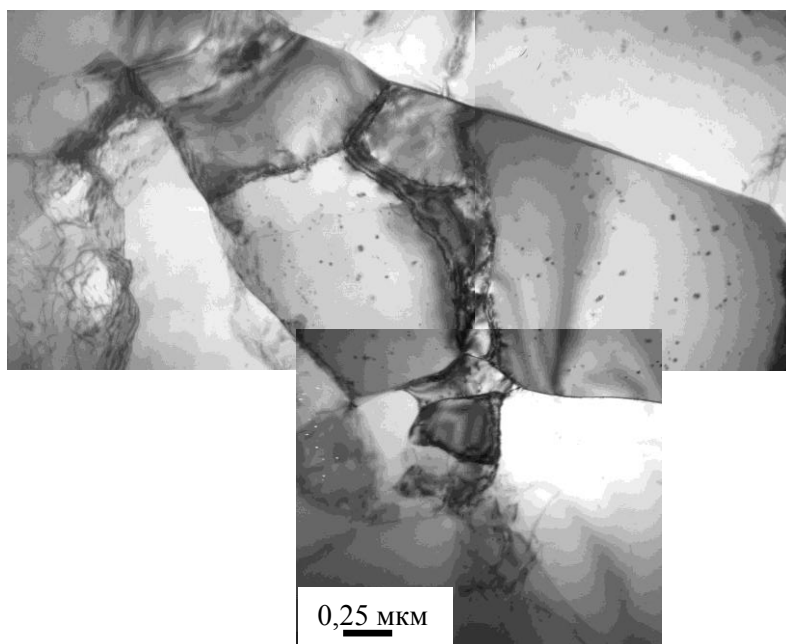


Рисунок 2 – Дислокационная субструктура, формирующаяся в алюминии на стадии стационарной ползучести в присутствии магнитного поля ($\epsilon = 15\%$).

Таким образом, выполненные в настоящей работе исследования технически чистого алюминия показали, что испытания в присутствии магнитного поля приводят к большему накоплению скалярной плотности дислокаций. Очевидно, что данные особенности дефектной субструктуры свидетельствуют о более высокой степени упрочнения алюминия в условиях деформации в присутствии магнитного поля на стадии установившейся ползучести (по сравнению с ползучестью без магнитного поля).

Выражаю особую благодарность за оказанную помощь при проведении экспериментов и обсуждении результатов полученных в работе научному руководителю д.ф.-м.н., профессору, зав. кафедрой физики СибГИУ Громову В.Е., а также научным консультантам д.ф.-м.н., профессору, ведущему научному сотруднику Института сильноточной электроники СО РАН Иванову Ю.Ф., к.т.н., доценту Коновалову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (гос. контракт № П411).

Литература

1. Альшиц, В. И. Магнитоэластический эффект: основные свойства и физические механизмы / В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик // Кристаллография. – 2003. – №5. – С. 826–854.
2. Загуляев, Д. В. Ползучесть поликристаллического Al в постоянном магнитном поле / Д. В. Загуляев, С. В. Коновалов, В. Е. Громов // Вестник ЧелГУ. – 2009. – №24. – С. 49–53.
3. Иванов, Ю. Ф. Формирование тонкой структуры и поверхности разрушения Al под действием слабых электрических потенциалов / Ю. Ф. Иванов, С. В. Коновалов, О. А. Столбоушкина, В. Е. Громов // Машиностроение и инженерное образование. – 2009. – № 4 (21). – С.17–24.
4. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
5. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир, 1967. – 644 с.

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ФАЗ НА СТРУКТУРУ ЖАРОПРОЧНОГО НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

Зорин И.В.

Россия, г. Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, zorin.iv@gmail.com

Перспективы создания новых, более эффективных и менее дорогостоящих типов наплавленного металла на основе алюминидов никеля Ni_3Al связаны с решением проблемы стабилизации их структуры и уменьшением движущих сил процессов разупрочнения, возникающих в результате термосилового нагружения при температурах свыше $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Наряду с известными металлургическими процессами электрошлаковая наплавка (ЭШН) обеспечивает направленную кристаллизацию жаропрочных сплавов с формированием структуры естественного композита, упрочняющими фазами в котором служат карбиды тугоплавких металлов, нитриды, интерметаллиды и другие химические соединения, стойкие к растворению и коагуляции под действием высоких температур и напряжений. Общеизвестно, что содержание, дисперсность, морфология и распределение таких фаз в сплавах одного и того же химического состава, но имеющих разное металлургическое происхождение, существенно различаются, что напрямую сказывается на технологических и эксплуатационных свойствах наплавленного металла.

Цель настоящей работы заключается в выявлении влияния композиционной структуры сплава на основе алюминида никеля Ni_3Al и содержащихся в них наноразмерных фаз на высокотемпературные свойства наплавленного ЭШН металла.

Исследования выполняли с использованием разработанных в ВолГТУ наплавочных порошковых проволок и технологии ЭШН в токоподводящем кристаллизаторе с полым электродом, предусматривающую двухконтурную схему электропитания постоянным током (А.с. и патенты РФ 1120580, 1123217, 2232669, 2254219). Наплавку экспериментальных образцов производили на сталь 20 с использованием флюса АНФ-6, защищая поверхность шлаковой ванны аргоном. Исследовали наплавленный металл на основе алюминида никеля- Ni_3Al (50X20H65B3M3Ю6Ц), характеризующийся диапазоном рабочих температур $950\text{...}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Структуру, микроморфологию и элементный состав наплавленного металла изучали с помощью оптической (цифровой микроскоп Axiovert 40 MAT) и электронной микроскопии (растровый масс-спектрометр с автоэмиссионным катодом JEOL JSM 6700F, сканирующий зондовый микроскоп Solver Pro). Содержание и распределение легирующих элементов в структурных составляющих определяли при сканировании шлифов в локальном ($1...3 \text{ мкм}^3$) поверхностном объеме металла на глубине до 2 мкм в режиме использования сигналов вторичных электронов. Фазовый состав наплавленного металла определяли рентгеноструктурным анализом в медном излучении на дифрактометре ДРОН-3М. Соппротивление наплавленного металла деформации оценивали по величине его высокотемпературной твердости, которую определяли на снабженном электропечью приборе ТШ-2, используя твердосплавный бериллизированный шарик диаметром 5 мм при нагрузке 7,35 кН и выдержке в течение 10 с. Металлографические исследования выполняли по известным методикам на шлифах, в которых наплавленный металл имел поперечное и продольное расположение кристаллитов.

Металлографическими исследованиями наплавленного металла на основе алюминиды никеля выявлено, что он имеет сложное гетерофазное строение. Его структура (рис. 1, а) состоит преимущественно из дендритов легированного алюминиды γ' -Ni₃Al с микротвердостью 2800...3200 МПа (рис. 2, участок № 1). В них содержатся: неупорядоченный, также легированный хромом, вольфрамом, молибденом, танталом, титаном и железом γ' -твердый раствор на основе никеля; дисперсные вторичные $\gamma'_{\text{вт}}$ -фазы; интерметаллиды CrNiMoTiZr (κ -фаза); тугоплавкие карбиды Ta₂C, WC, Mo₂C. В междендритных пространствах расположены имеющие неправильную форму алюминиды $\gamma'_{\text{эв}}$ эвтектического происхождения, в которых есть выделения κ -фазы (с микротвердостью 4600...4800 МПа) (рис. 2, участок № 2). Состоящая из карбидов Cr₇C₃ и Mo₂C карбидная эвтектика и $\gamma'_{\text{вт}}$ -фаза, с микротвердостью 5500...5700 МПа, равномерно распределены между первичными кристаллитами γ' . Суммарное содержание фаз γ' -Ni₃Al различного происхождения в наплавленном металле составляет 85...90 об. %.

Электронным зондированием поверхности наплавленного металла показано, что их состав характеризуется довольно большой химической микронеоднородностью, что влияет на соотношение содержания никеля и алюминия, обуславливающее образование алюминиды γ' . Это соотношение наиболее близко к стехиометрическому в областях первичных кристаллитов, расположенных в пересыщенных никелем осевых объемах, а также в пространствах между ними.

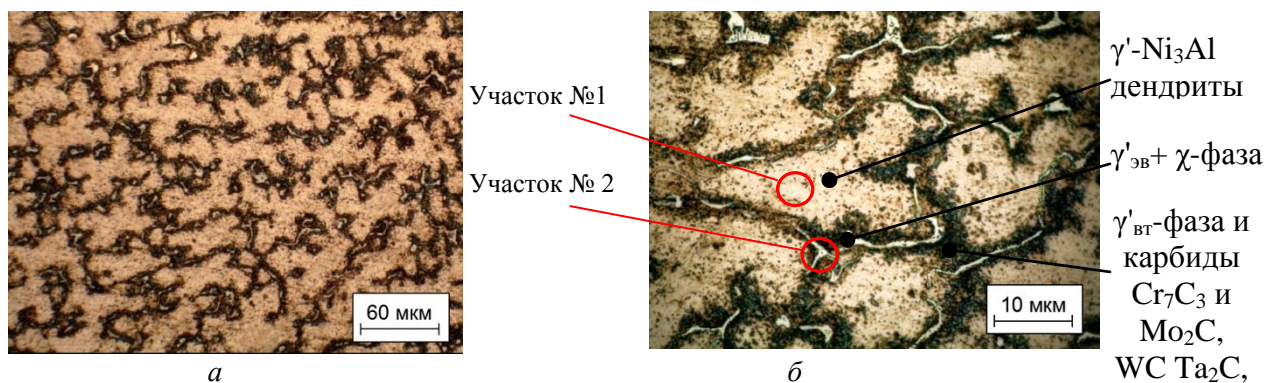


Рис 1. Структура наплавленного металла на основе алюминиды никеля с характерными участками поверхностного электронного зондирования $\times 1000$

Сканированием поверхности шлифа в области сечения дендрита γ' выявлены равномерно распределенные в твердом растворе на основе $\gamma'+\gamma$ наноразмерные частицы $\gamma'_{\text{вт}}$, обуславливающие диспергирование структуры металла (рис. 2).

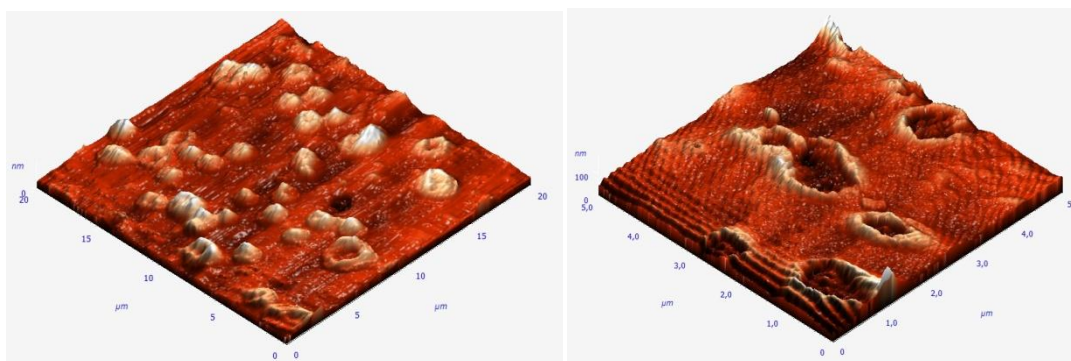


Рис. 2. Трехмерное изображение поверхности наплавленного металла в сечении дендрита γ' -Ni₃Al.

Очевидно, что повышенная жаропрочность исследованного типа наплавленного металла может быть объяснена совокупным действием двух типов структурного упрочнения. Первый тип упрочнения определяется наличием длительно сохраняемой и стабильной композиционной структуры, состоящей из прочного каркаса γ'_{BT} -фазы и карбидной эвтектики в сочетании с пластичной матрицей в виде легированного тугоплавкими элементами дендритообразного твердого раствора, представляющего собой эвтектику на основе $\gamma'+\gamma$. Второй – характеризуется наличием в сплаве достаточно большой объемной доли термодинамически устойчивых наночастиц γ'_{BT} -фазы, а также микрочастиц κ -фазы, имеющих стабильный размер, морфологию и распределение.

Полученная композиционная структура наплавленного металла на основе γ' -Ni₃Al обеспечивает ему твердость при температуре 1100 °С не менее 350 МПа. Промышленные испытания показали, что разработанный тип жаропрочного сплава, наплавленный на различный металлургический инструмент, обеспечил повышение их износостойкости в сравнении с инструментом, наплавленным сплавом Хастеллой-С в 1,5...2 раза.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н., профессору Соколову Г. Н. и д.т.н., профессору Лысаку В. И.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-3708.2009.8

ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕДИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО АЗОТА

Конькова Т. Н.

Россия, г. Уфа, Учреждение Российской академии наук Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, E-mail: konkova_05@mail.ru

Получение металлических материалов с размером зерен в десятые и сотые доли микрометра (субмикро- и нанокристаллов) с заданными физико-химическими свойствами является важной проблемой современного материаловедения [1]. На настоящий момент было проведено несколько попыток измельчения размера зерен посредством деформации при температуре жидкого азота [2-4], причем большая часть этих работ была выполнена на высокопластичной меди. Представляется актуальным подробное изучение микроструктуры после криогенной деформации, а также механизмов ее формирования. Данная работа была направлена на тщательную аттестацию микроструктуры меди, подвергнутой низкотемпературной деформации. Для аттестации микроструктуры был привлечен относительно новый метод автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) [5].

Материал и методика эксперимента. В качестве материала исследования использовалась технически чистая (99.9%) медь марки М1. Горячекатаный пруток был разрезан на части диаметром 40 мм и длиной 70 мм и подвергнут мультиосевой деформации в интервале температур 500-300°С. Полученный материал был принят в качестве исходного.

В качестве метода деформации была использована низкотемпературная осадка. Цилиндрические образцы диаметром 24 мм и высотой 60 мм, предварительно помещенные в

оболочку из Ст20 с толщиной стенки 8 мм, охлаждались в контейнере с жидким азотом, затем подвергались осадке на гидравлическом прессе ПА-2638 при начальной скорости деформации $\sim 6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Степень деформации составляла 88% по высоте, что соответствует истинной деформации $\epsilon \sim 2.2$. При описании процесса осадки использовалась система координат, включающая в себя направление осадки (НО) и радиальное направление (РН).

Все микроструктурные исследования осуществлялись при комнатной температуре. Аттестация микроструктуры осуществлялась посредством EBSD. EBSD-анализ проводился при помощи программного обеспечения TSL OIM™, установленного на сканирующем электронном микроскопе с полевым катодом Hitachi S-4300SE.

Результаты и обсуждение

Морфология микроструктуры и размер зерен. Высокоразрешающие EBSD карты микроструктур приведены на рис. 1.

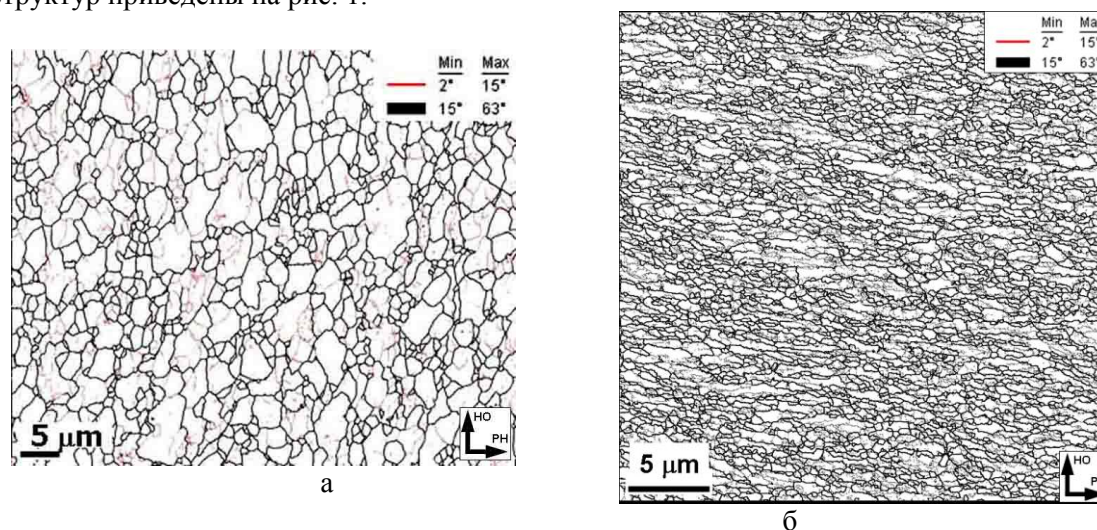


Рис. 1. EBSD карты микроструктуры: (а) исходное состояние; (б) осадка в оболочке

Исходный материал характеризовался структурой со средним размером зерен ~ 1.7 мкм (рис. 1а), долей большеугловых границ $\sim 59\%$ и слабой “текстурой куба”. Как следует из рис. 1б, микроструктура после осадки в оболочке, в первом приближении, может быть описана как совокупность относительно крупных (до нескольких мкм) и мелких (< 1 мкм) зерен; в некоторых случаях имеет место “структура ожерелья”. Несмотря на довольно большую степень деформации, НК диапазон размеров зерен не был достигнут. Морфология структуры косвенно свидетельствует о протекании частичной рекристаллизации в ходе/после криогенной деформации. Геометрический эффект (в соответствии с которым зерна деформируются как и весь образец в целом), по-видимому, играет существенную роль в формировании структуры при криогенной деформации. МУГ характеризуются небольшим углом разориентировки, а большеугловые сегменты субграниц встречаются очень редко. По-видимому, процесс фрагментации развивался не интенсивно. В микроструктуре отмечается наличие двойников. Однако их удельная доля не высока, что свидетельствует о малозначительной роли этого механизма в формировании микроструктуры. Обобщая вышесказанное, можно предположить, что формирование структуры в ходе/после криогенной деформации, в целом, контролируется сочетанием геометрического эффекта деформации с процессами рекристаллизации, фрагментации и двойникования.

Выводы. В данной работе оценивалась возможность формирования НК структуры в меди посредством низкотемпературной деформации. На основе работы сформулирован следующий вывод.

К числу характерных черт микроструктуры, сформировавшейся в результате низкотемпературной деформации, можно отнести наличие небольшой фракции рекристаллизованных зерен, небольшое содержание двойников и относительно слабую текстуру.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н Миронову С.Ю., д.т.н. Корзникову А.В. за помощь в обсуждении результатов.

Литература.

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

[2] Y. Huang, P.B. Prangnell, The effect of cryogenic temperature and change in deformation mode on the limiting grain size in a severely deformed dilute aluminium alloy, Acta Mater. 56 (2008) 1619–1632.

[3] Y.S. Li, N.R. Tao, K. Lu, Microstructural evolution and nanostructure formation in copper during dynamic plastic deformation at cryogenic temperatures, *Acta Mater.* 56 (2008) 230–241.

[4] Y. Zhang, N.R. Tao, K. Lu, Mechanical properties and rolling behaviors of nano-grained copper with embedded nano-twin bundles, *Acta Mater.* 56 (2008) 2429–2440.

[5] F.J. Humphreys, Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD), *Scripta Mater.* 51 (2004) 771–776.

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В АУСТЕНИТНЫХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЯХ

Кораблева С. А.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

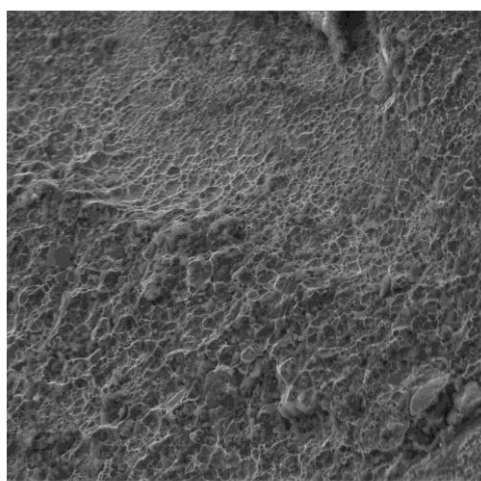
korableva@secnrs.ru

Аустенитные стали. В процессе усталостного нагружения в метастабильных аустенитных сталях происходит фазовое превращение с образованием ϵ - и α' -мартенсита, которое может влиять на деформационную способность, пластичность и повреждаемость материала [1, 2]. Мартенсит с гексагональной плотноупакованной решеткой (ϵ -мартенсит, парамагнитен) образуется с уменьшением объема материала, и его прочность может в $\sim 1,5$ раза превышать прочность аустенитной фазы, а α - мартенсит, являющийся ферромагнитной фазой и имеющий объемно-центрированную кубическую решетку, образуется с увеличением объема материала, и его прочность в 2-3 раза выше прочности аустенитной фазы. Образование мартенсита деформации в этих сталях зависит от температуры и степени деформирования, содержания легирующих элементов. Для обеспечения надежности конструкций из аустенитных сталей, используемых в атомной энергетике, особенно актуально изучение процессов фазовых превращений $\gamma \rightarrow \alpha'$ или $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ при малоцикловом деформировании. Эти превращения в метастабильных коррозионно-стойких аустенитных сталях влияют не только на интенсивность деформационного упрочнения, но и на особенности зарождения на этой стадии микроскопических усталостных трещин. В результате мартенситного превращения в процессе циклического деформирования аустенитных сплавов долговечность в области малоциклового усталости может уменьшиться за счет более раннего зарождения трещин на границе раздела мартенсит/аустенит. В то же время долговечность в области многоциклового усталости может увеличиться за счет медленно текучего и менее интенсивного процесса циклического деформационного упрочнения, сопровождаемого фазовым превращением [1].

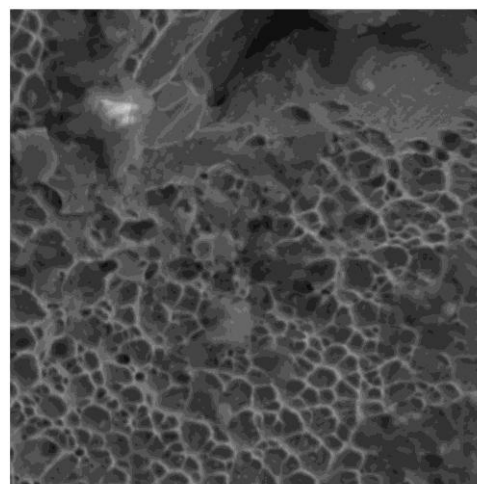
Высокопрочные стали. Высокопрочные стали с пределом прочности более 1500 МПа, как правило, находятся в метастабильном состоянии и поэтому в процессе циклического деформирования у них наблюдаются процессы разупрочнения, связанные с изменением дислокационной структуры и фазовыми превращениями [3, 5]. У мартенситных сталей, содержащих в структуре остаточный аустенит, при циклическом деформировании возможно фазовое превращение аустенита в мартенсит или в феррит. В шарикоподшипниковой стали (1,0%С и 1,5%Cr) в процессе циклического деформирования происходит непрерывный распад отпущенного мартенсита с образованием феррито – карбидной смеси и выделением свободного феррита [3].

Особый интерес представляют структурные и фазовые превращения в процессе циклического деформирования TRIP – сталей с двухфазной аустенитно – мартенситной структурой [4, 5]. В работе [4] было показано, что механизм усталостного разрушения трип – стали 23X15H5CM3Г при воздействии циклических нагрузок в упругой области связан с релаксацией микронапряжений в результате фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращения, вызванного деформацией, и последующим накоплением микродеформаций и дефектов типа трещин. В работе [5] в процессе циклического деформирования стали TRIP 780 было обнаружено разупрочнение, связанное с формированием в феррите низкоэнергетической дислокационной субструктуры и параллельных микрополос.

В настоящей работе была изучена усталостная прочность стали 23X15H5CM3Г на плоских образцах из холоднокатаной ленты толщиной 0,3 мм (материал был предоставлен к.т.н. Л.Е. Алексеевой) в условиях повторного растяжения с $\sigma_{\min} = 100$ МПа. Исследованы особенности распространения усталостной трещины с использованием растровой электронной микроскопии. Показано, что предел выносливости на базе 10^7 циклов равен 750 МПа при значении предела прочности 1750 МПа.



a



б

Рисунок. Поверхность разрушения при усталости (а) и статике (б)

Фрактографические исследования показали (рисунок), что при усталости наблюдается в основном межзеренное разрушение, а при статике вязкое ямочное разрушение

Список литературы

1. Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г., Блинов В.М. Влияние мартенсита деформации на усталость аустенитных коррозионно – стойких сталей // Деформация и разрушение материалов, 2007, №6, с.2 – 9.

2. Терентьев В.Ф., Добаткин С.В., Просвирнин Д.В. и др. Усталостная прочность аустенитной стали Х18Н10Т после равноканального углового прессования // Деформация и разрушение материалов, 2008, № 10, с. 30 -38

3. Терентьев В.Ф. Усталость высокопрочных сталей. Ч. II. Циклическое упрочнение/разупрочнение, Влияние термообработки и фазовых превращений, распространение трещин // Деформация и разрушение материалов, 2006, №9, с.2 – 11.

4. Алексеева Л.Е., Баев А.С., Буржанов А.А. и др. Механизм усталостного разрушения трип – стали при воздействии циклических нагрузок // Деформация и разрушение материалов, 2009, №12, с.25 – 26.

5. Hilditch T, B, Timokhina I.B., Robertson L.T. et. al. Cyclic Deformation of Advanced High – Strength Steels: Mechanical Behavior and Microstructural Analysis //Metallurgical and Materials Transactions A, February 2009, Vol. 40A, p. 342 – 353.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. В.Ф. Терентьеву и к.т.н. Л.Е. Алексеевой за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА И СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА РАЗМЕР ЗЕРНА АУСТЕНИТА В СТАЛИ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ

Коржова Т. С.

Украина, г. Донецк, Донецкий национальный технический университет, korzhova_tanya@mail.ru

Сорбитная структура в стальной заготовке для производства высокопрочной проволоки является уникальной и крайне важной т. к. она обеспечивает высокую деформируемость стали в холодном состоянии, имеет высокий комплекс механических свойств в заготовке и готовой проволоке. При получении структуры сорбита нельзя недоучитывать значение влияния зерна аустенита, получающегося в результате нагрева. При сорбитизации необходим некоторый перегрев с целью получения крупного зерна, позволяющего производить высокие степени деформации в холодном состоянии, не опасаясь возможности возникновения разрывов вытянутых зерен, которые могут наступить при волочении с большими обжатиями стали с мелким зерном. Большая однородность и стойкость аустенита при перегреве обеспечивает большую однородность в структуре сорбитизированной катанки, а в последующем и проволоки. Это в свою очередь приводит к повышению качества сорбитизированной заготовки и обеспечению высоких пластических свойств одновременно с более высоким уровнем свойств прочности готовой проволоки.

Целью исследования было изучение влияния температуры нагрева и степени деформации на размер зерна аустенита в стали для высокопрочной проволоки.

Для исследований брали катанку производства Макеевского металлургического завода диам. 6,5 мм из стали 70 с химсоставом, % мас. : 0,67 C; 0,39 Mn; 0,21Si; 0,016 S; 0,005 P. Для определения размера зерна образцы катанки подвергали градиентной закалке, которая заключалась в нагреве до температур 800, 850, 900, 950 и 1000°C в трубчатой электрической печи типа Т-40/600 с удельной выдержкой из расчета 1 мин/мм сечения. По окончании выдержки охлаждение образца осуществлялось следующим образом: ½ часть охлаждалась на воздухе, а вторая половина – в воде.

По сетке феррита, образовавшейся на границе перехода структуры М в структуру Ф-П с помощью программы Image Tool рассчитывали средний поперечник зерна (D_{cp} , мкм). С помощью программы СТАТИСТИКА определяли максимальный и минимальный размер зерна. Для установления влияния степени деформации на размер зерна аустенита образцы катанки диам. 6,5 мм нагревали до температур 930°C в трубчатой электрической печи типа Т40/600 с удельной выдержкой 2 мин/мм сечения. По окончании выдержки образцы прокатывали на прокатном стане ДУО-100 со степенями деформации 43 - 55%, после чего их охлаждали на воздухе.

Размер зерен определяли методом подсчета согласно ГОСТ 5639. Зависимость размера зерна от температуры нагрева представлена на рисунке 1.

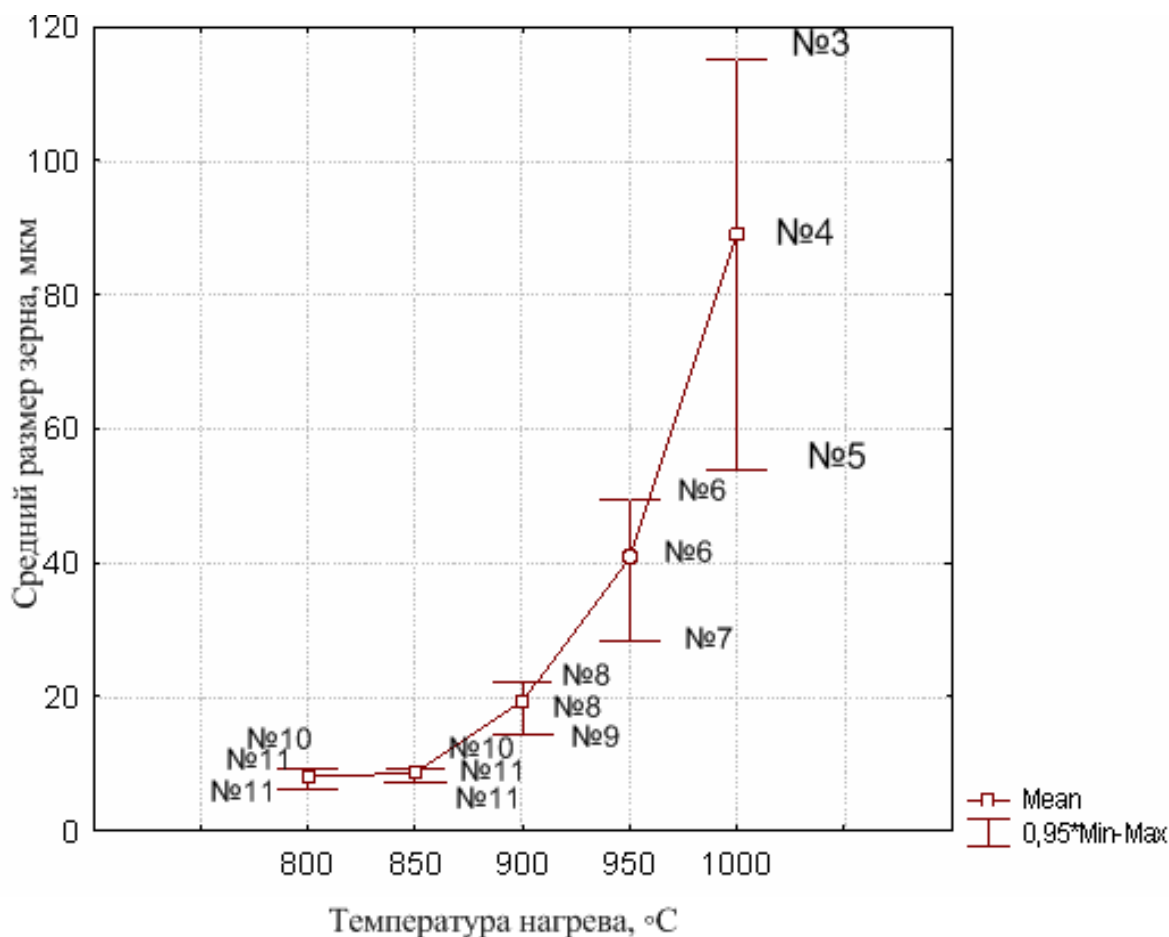


Рисунок 1 - Зависимость размера зерна (мкм) от температуры (°C)
Зависимости среднего диаметра зерна от степени обжатия показана на рисунке 2.

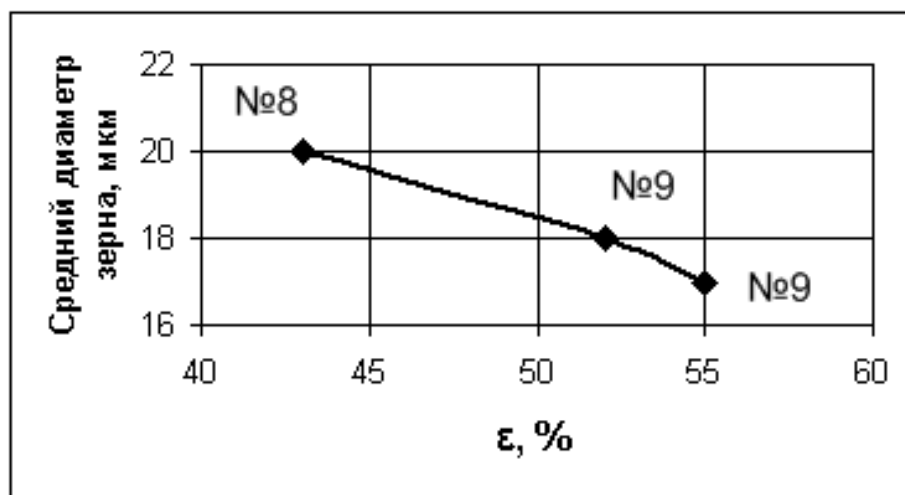


Рисунок 2 - Зависимость среднего диаметра зерна от степени обжатия

Видно, что с увеличением температуры аустенитизации увеличивается средний поперечник зерна. Увеличение степени деформации приводит к уменьшению среднего размера зерна и увеличению его номера.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору, доктору технических наук В. И. Алимову за идею исследований и консультационную помощь.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Лещинская К.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, kirochka87@list.ru

С увеличением объема производства металлургических предприятий (выплавка чугуна и стали) встает проблема утилизации отходящих газов этих производств. Например, известно, что на Новолипецком металлургическом комбинате при производстве 1 тонны стали получается 140м^3 коксового газа, который в основном утилизируется сжиганием на ТЭЦ для получения тепла и электроэнергии.

Но в коксовом газе помимо CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , содержится около 50 об.% H_2 , т.е. коксовый газ представляет собой готовый продукт для извлечения высокочистого водорода с использованием мембран из специальных сплавов палладия. Чистый водород - ценнейший продукт для быстро развивающейся в последнее время водородной энергетики, и сжигать его полностью невыгодно и нецелесообразно. Реальные потребности в дешевом чистом водороде варьируются в широких пределах - от нескольких $\text{м}^3/\text{ч}$ для портативных чистых источников энергии, до десятков и сотен $\text{м}^3/\text{ч}$ для экологически чистого наземного транспорта и стационарных источников энергии, десятков тысяч $\text{м}^3/\text{ч}$ для химической промышленности и металлургии и до сотен тысяч $\text{м}^3/\text{ч}$ для стационарных крупных энергетических установок и водородных фабрик.

Извлечение водорода из водородсодержащих газовых смесей с помощью мембран из сплавов палладия является единственным, известным на сегодняшний день, способом получения особо чистого водорода (99,9999 об.%), реализуемым в одну стадию при наименьших эксплуатационных и капитальных затратах, и представляет собой ресурсосберегающий технологический процесс. (1)

Состав газовых смесей существенно влияет как на саму возможность извлекать высокочистый водород, так и на величину производительности, ресурс и надежность работы диффузионного модуля. В основном это зависит от оптимального выбора состава сплава для диффузионной мембраны, который должен обладать комплексом мембранных характеристик: высокой удельной водородопроницаемостью, низкой термоконтрационной дилатацией в водороде, высокой коррозионной стойкостью в агрессивных газовых средах. Кроме того эффективный сплав должен быть пластичен, так как мембраны - это фольги толщиной 30-50 мкм, и также иметь высокие прочностные свойства.

Проведенные ранее исследования показали, что оптимальным сочетанием этих свойств обладает сплав Pd (мас.%) 6In 0,5Ru. С мембранами из этого сплава опытно-промышленные образцы диффузионных элементов и модулей хорошо зарекомендовали себя при извлечении водорода из газовых смесей переработки углеродного сырья.(2)

Стабильная производительность мембранных элементов значительно зависит от стабильности одной из важнейших мембранных характеристик- водородопроницаемости.

В данной работе проведены испытания по выделению высокочистого водорода из модельных смесей близких по составу к коксовому газу на мембране из сплава Pd (мас.%) 6In 0,5Ru. Состав используемой в работе модельной смеси(об.мас. %) H₂-50, CO-7, CO₂-3, CH₄- 20.)

В результате эксперимента наблюдали устойчивое выделение водорода из данной смеси при постоянном сбросе остаточного газа, т.е. производительность мембраны не изменялась. После 50 часовой наработки была вновь измерена удельная водородопроницаемость, которая осталась на первоначальном уровне. Мембрана была абсолютно герметична, без видимых изменений на поверхности. Это подтвердило высокую коррозионную стойкость и работоспособность мембраны при извлечении высокочистого водорода из модельной смеси, идентичной составу коксового газа.

Следовательно, для извлечения высокочистого водорода из коксового газа можно рекомендовать использование диффузионного модуля с мембранными элементами из сплава Pd (мас.%) 6In 0,5Ru. Например, из 140 м³ коксового газа, получаемого при выплавки 1 тонны стали, можно получить 70 м³ технического водорода из которого при степени извлечения 0,75 получаем 52 м³ высокочистого водорода, а это 8 стандартных баллонов по цене каждого баллона 10000рублей.

Количество коксового газа можно варьировать: часть отправлять на ТЭЦ для получения тепла и энергии, для синтеза аммиака и т.д., а из остальной части получать высоко чистый водород, что экономически очень выгодно и может представлять интерес для металлургических предприятий.

Хочу выразить благодарность за руководство и помощь в проведении работы заведующему лаб. №12, член-корреспонденту РАН Бурханову Г.С., старшему научному сотруднику лаборатории №12 Рошан Н.Р. и старшему научному сотруднику лаборатории №14 ИНХС РАН Чистову Е.М

Литература

1.Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р., Производство чистого водорода, Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2004,№1 стр. 54-57.

2. Чистов Е.М, Словецкий Д.И, Рошан Н.Р, Н.Б. Горина, Г.С. Бурханов., Коррозионная стойкость и водородопроницаемость мембран из сплавов PdInRu в процессе работы в углеводородных газовых смесях, «Перспективные материалы», специальный выпуск(6)2008 стр.142-146,

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 05X22AG15H8M2Ф-Ш В ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Лукин Е.И.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, flattop@yandex.ru

В работе исследовали влияние термической обработки на механические свойства новой нержавеющей высокопрочной высокоазотистой (~0,5 %N) аустенитной стали 05X22AG15H8M2Ф-Ш экспериментальной заводской плавки.

Выплавка исходного металла стали марки 05X22AG15H8M2Ф производилась в 1-т индукционной печи. Химический состав стали 05X22AG15H8M2Ф после ЭШП представлен в таблице1.

Таблица 1. Химический состав стали 05X22AG15H8M2Ф после ЭШП

№ плавки	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Mo	N	Ca
ЭШП	0,062	0,36	14,52	0,003	0,004	22,89	8,24	0,21	2,07	0,46	0,0015

После ЭШП данный слиток был отпрессован на прессе 6300 тс из контейнера Ø310мм на Ø100мм, температура нагрева под деформацию -1150÷1160°С, выдержка при температуре нагрева 3ч. 50мин.÷3ч.55мин.

Термическая обработка данного материала проводилась с целью повышения механических свойств. Были выбраны закалки в воде от температур 1050 °С, 1075 °С, 1100 °С, 1125 °С, 1150 °С с временем выдержки под закалку 1 ч.

После термической обработки были проведены испытания на растяжение и ударный изгиб. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на цилиндрических образцах с резьбовой головкой М10 и рабочей частью длиной 25 мм и диаметром 5мм. Испытания на ударный изгиб проводили по ГОСТ 9454-78

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1- Механические свойства стали 05X22AG15H8M2Ф-III в термообработанном состоянии

Термическая обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	КСУ, МДж/м ²
Исходное состояние*	570	900	57	48	2,9
	610	947	59	53	1,2
Исходное + закалка 1 ч 1050°С	531	901	59	65	4,3
	551	921	53	62	4,6
Исходное + закалка 1 ч 1075°С	535	906	61	72	4,7
	522	897	67	75	4,0
Исходное + закалка 1 ч 1100°С	522	887	63	74	4,4
	524	895	62	73	4,7
Исходное + закалка 1 ч 1125°С	531	894	60	69	4,2
	511	898	74	73	4,6
Исходное + закалка 1 ч 1150°С	538	888	63	76	4,4
	531	894	64	73	5,1

*- состояние стали 05X22AG15H8M2Ф-III после горячей пластической деформации (ГПД)

Из анализа данных, представленных в таблице 1 видно, что в исходном горячедеформированном состоянии данная сталь имеет невысокую прочность, что можно объяснить использованной на заводе слишком высокой температурой нагрева под деформацию на финишной стадии ГПД, что привело к росту зерна стали и снятию горячего наклёпа. Для сталей указанного типа, с содержанием азота 0,45-0,5%, как было показано ранее [1], после ГПД при более низких температурах получали значительно более высокий уровень прочности. Так после прокатки при 950 - 1050°С и ϵ 60-70%, либоковки при 1050°С получали структуру с размером зерна 20-25 мкм, обеспечивающую предел прочности 1100-1200 МПа, предел текучести 900-1190 МПа, при относительном удлинении $\delta=16-25\%$ и относительном сужении поперечного сечения $\psi=45-55\%$.

Термическая обработка слабо повлияла на предел прочности и предел текучести изученной в данной работе стали. Это объясняется тем, что при выдержке под закалку при данных температурах развиваются конкурирующие процессы: с одной стороны происходит твердорастворное упрочнение азотом вследствие растворения нитридов, с другой – разупрочнение, вызванное ростом зерна. При этом характеристики пластичности и вязкости, особенно ударная вязкость, возрастают, поскольку снимается негативное влияние текстуры, сформированной при ГПД.

На основании данных, изложенных выше можно сделать вывод, что ввиду использованной заводской обработки, данную сталь можно использовать либо в состоянии поставки, без термической обработки, либо после закалки от 1050-1075°. Для выявления возможности дополнительного упрочнения данной стали представляет интерес также её исследование после старения.

Автор выражает признательность научному руководителю – д.т.н. М.В. Костиной

Литература

1. О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, Г.Ю. Калинин. Влияние режимов горячей прокатки и термической обработки на структуру, механические и технологические свойства аустенитной азотосодержащей стали 05X22AG15H8M2Ф-III // М., Металлы, 2006, №4. с. 33-41

ВЛИЯНИЕ СТУПЕНЧАТОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПЕРВИЧНЫХ КАРБИДОВ В ЛИТОМ МЕТАЛЛЕ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5

Лукина Ю.А.

Россия, г. Электросталь, ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения»

E-mail: metalloved@eztm.ru, Juliet_L@list.ru

Быстрорежущие стали являются основным инструментальным материалом используемым в машиностроении [1-3]. Структура быстрорежущих сталей в литом состоянии аналогична структуре высоколегированного доэвтектического белого чугуна [3]. В процессе горячей пластической деформации (ковки, прокатки) первичные карбиды ледебуритной эвтектики дробятся и более или менее равномерно распределяются в объеме металла горячедеформированных заготовок [3-4].

Присутствие в структуре быстрорежущих сталей большого количества крупных частиц первичных легированных карбидов с твердостью $Hv=15000\div32000$ МПа [3] обеспечивает инструменту повышенную износостойкость [3]. Однако при этом существенно снижается пластичность и вязкость металла, что приводит к преждевременному выкрашиванию режущей кромки инструмента, снижая тем самым его работоспособность [2, 3].

Отечественными исследователями [7, 8] для стали Р6М5 предлагается ступенчатая высокотемпературная обработка (СВТО) по режиму: 1200°C – выдержка 2 часа, подъем температуры до 1230°C – выдержка 2 часа, затем снижение температуры до 1150°C – выдержка 2 часа с последующей передачей слитков под ковку. Установлено, что применение СВТО приводит к снижению карбидной неоднородности на 1-2 балла.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния СВТО на строение и состав первичных карбидов в литом металле быстрорежущей стали Р6М5.

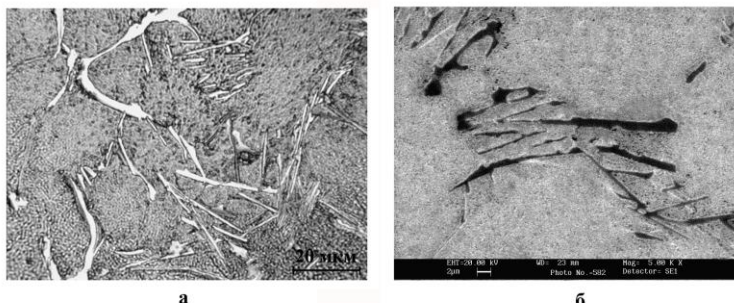
В процессе СВТО наблюдали частичное растворение участков ледебуритной эвтектики с одновременным делением их на фрагменты (рис. 1 в, г). По данным работы [4] это должно способствовать большему дроблению первичных карбидов в процессе горячей механической обработки.

Микрорентгеноспектральный анализ образцов литого металла стали Р6М5 показал существенное изменение химического состава карбидов ледебуритной эвтектики после СВТО (рис. 2). При этом количество легирующих элементов (вольфрама, молибдена, ванадия и хрома), входящих в состав первичных карбидов заметно уменьшается, резко снижается содержание ванадия и хрома (на 76% и 59% соответственно), а концентрация железа в карбидах существенно возрастает (рис. 2).

Суммарная атомная доля, на которую уменьшается содержание вольфрама, молибдена, ванадия и хрома, составляет 40,77%. На такую же величину (40,78%) возрастает количество железа (рис. 2).

В процессе СВТО имеет место минимальное растворение карбидов ледебуритной эвтектики. В основном

Строение карбидов всерной ледебуритной эвтектики в литом металле исследуемых 16-ти килограммовых образцов стали Р6М5 в исходном состоянии (а, б) и после СВТО (в, г)



Химический состав (атомн.%) карбидов ледебуритной эвтектики металла 16-ти килограммовой отливки стали Р6М5 до и после СВТО

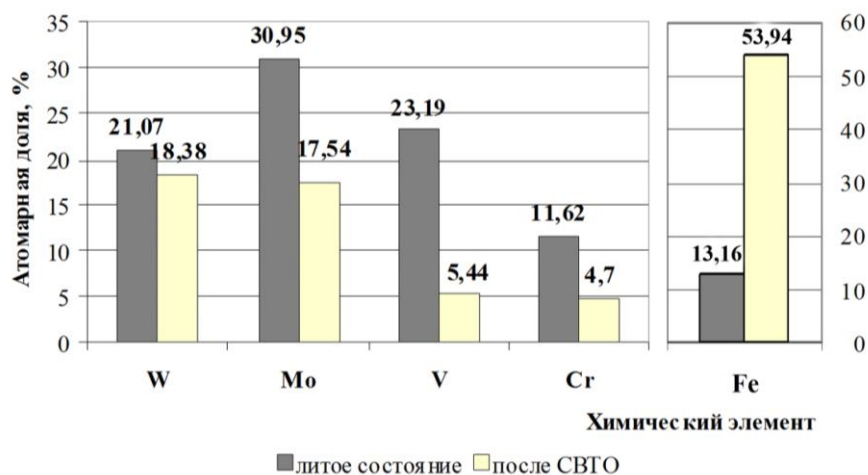


Рисунок 2

изменяются строение (морфология) карбидов: происходит их фрагментация (рис. 1-в, г). Существенно изменяется химический состав этих карбидов, в которых значительная часть атомов молибдена, ванадия и хрома и в меньшей степени вольфрама замещается атомами железа (рис. 2). Этот процесс уменьшает межатомную связь в легированных карбидах, способствуя их разрушению и дроблению при горячей пластической деформации [3]. Согласно данным работ [6-8] СВТО способствует снижению карбидной неоднородности в горячедеформированных заготовках быстрорежущих сталей.

Следует отметить, что в результате СВТО переход значительного количества хрома из первичных карбидов в окружающий их твердый раствор приводит к уменьшению травимости околокарбидной зоны (рис. 1-в).

ВЫВОДЫ

1. Исследование влияния СВТО на состав и строение карбидов ледебуритной эвтектики литого металла стали Р6М5 показало, что в результате СВТО в первичных карбидах атомы основных легирующих элементов вольфрама, молибдена, ванадия и хрома замещаются атомами железа.
2. Карбиды ледебуритной эвтектики литой стали Р6М5 в процессе СВТО распадаются на отдельные фрагменты.
3. Фрагментация и изменение химического состава первичных карбидов литого металла этой стали способствуют их измельчению в процессе горячей механической обработки.

Выражается особая благодарность, за помощь в проведении исследовательских работ и подготовке данной статьи, научным руководителям – Блинову Виктору Михайловичу и Доронину Игорю Владимировичу!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранчиков В.И., Жаринов А.В., Юдина Н.Д. и др. Прогрессивные режущие инструменты и режимы резания металлов (Справочник) М.: Машиностроение, 1990 – 400с.
2. Андреев В.Н. Современные направления в развитии инструментальных материалов // Станки и инструмент, 1988, № 2, с.13.
3. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. Издание 5. М.: Металлургия, 1983 – 528с.
4. Доронин В.М., Виноградов Ю.В. Влияние состава и степени деформации на карбидную неоднородность быстрорежущей стали. В сб. Производство быстрорежущих и штамповых сталей. М.: Металлургия, 1970, с.14.
5. Загорский В.И. Исследование влияния режимов нагрева слитков перед деформацией и условий пластической деформации на качество быстрорежущей стали. Автореферат диссертации на соискание уч. степени к.т.н., МИСиС г. Москва, 1970, 22 с.
6. Доронин В.М. Строение, свойства и термическая обработка литой стали. Справочник «Металловедение и термическая обработка стали», том 3. М.: Металлургия, 1983, с. 6.
7. Мошкевич Л.Д., Смоляков В.Ф., Малиновская Т.И. Влияние режимов нагрева на свойства стали Р6М5. В кн. Инструментальные и подшипниковые стали. № 1 М.: Металлургия, 1973 – с.59
8. Мошкевич Л.Д., Малиновская Н.Е., Курасов А.Н. и др. Кинетика сфероидизации эвтектических карбидов в быстрорежущих сталях. В кн. Инструментальные и подшипниковые стали. № 2 М.: Металлургия, 1975 – с. 12

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗНАШИВАНИЯ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Михеев Р.С.

Российская Федерация, Учреждение Российской академии наук

Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, mikheev.roman@mail.ru

Введение. Причиной выхода из строя до 80% механизмов и машин является износ подвижных сопряжений и рабочих органов под влиянием трения. Свойства традиционно используемых в условиях трения материалов часто оказываются недостаточными для обеспечения комплекса многочисленных требований, предъявляемых к изделию в целом. Поэтому развитие современной техники требует поиска и создания новых конструкционных и функциональных материалов. Новым классом таких материалов, обладающих комплексом эксплуатационных свойств, который не может быть достигнут на базе традиционных материалов, являются композиционные материалы (КМ).

В настоящее время в промышленности применяют КМ на основе практически всех технически важных металлических материалов. Однако наибольшее распространение получили КМ на основе алюминия и его сплавов, содержащие в качестве наполнителя дисперсные высокопрочные, высокомодульные керамические частицы. Дисперсно-наполненные алюмоматричные КМ характеризуются повышенными значениями удельной прочности и жесткости при сохранении высокой демпфирующей способности, электро- и теплопроводности и малого удельного веса, что обеспечивает снижение массы изделий при одновременном повышении надежности и ресурса работы. Согласно результатам работ отечественных и зарубежных исследователей при соответствующем выборе материала матрицы, размера, доли и типа армирующих частиц такие КМ обладают низкими значениями коэффициента трения, а также высокой износостойкостью и задиростойкостью в широком интервале температур. Кроме того, хорошие литейные свойства, возможность пластической и механической обработки, малый вес и низкая стоимость обеспечивают перспективность и экономическую целесообразность применения таких материалов в машиностроении, особенно в подвижных сопряжениях механизмов и машин. КМ с матрицами из сплавов алюминия получают преимущественно жидкофазными методами, обеспечивающими более прочную межфазную связь по сравнению с твердофазными методами и, как следствие, лучшие свойства КМ.

На сегодняшний день наиболее изученными являются КМ, армированные частицами карбида кремния. Однако исходя из теоретических предпосылок, КМ системы Al-TiC (КМ с матрицей из сплавов алюминия, армированных частицами карбида титана) могут превзойти по комплексу свойств КМ системы Al-SiC, так как карбид титана обладает лучшими прочностными свойствами (твердостью, пределом прочности, модулем упругости и т.д.) и лучшей термодинамической совместимостью со сплавами на основе алюминия. Однако исследования, касающиеся КМ системы Al-TiC, недостаточны для характеристики их работоспособности в составе трибосопряжений.

В настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования процессов изнашивания КМ систем Al-TiC, Al-SiC, а также традиционного антифрикционного сплава.

Материалы и методы исследования. В качестве матричного сплава для изготовления КМ применяли алюминиевый сплав системы Al-Si: АК12М2МгН (11-13% Si, 1,5-3% Cu, 0,3-0,6% Mn, 0,85-1,35% Mg, <0,5% Zn, 0,05-1,2% Ti, 0,3-1,3% Ni, <0,8% Fe, <0,2% Cr, <0,1% Sn, Al – остальное, ГОСТ 1583-93). Наполнителем для КМ служили частицы карбида кремния зеленого α -SiC (ГОСТ 26327-84) размером 14 и 40 мкм, карбида титана TiC фракции ≤ 40 мкм и 40-100 мкм. Для сравнительных исследований применяли антифрикционный сплав АОМ20-1 (17,5-22,5% Sn, 0,7-1,3% Cu, <0,7% Fe, <0,7% Mn, <0,2% Ti, <0,1% Ni, Al – остальное, ГОСТ 4383-91). Шихтовой состав исследованных образцов приведен в табл. 1.

КМ изготавливали по литейной технологии методом механического замешивания армирующих частиц SiC, TiC в матричный расплав.

Трибологические испытания на сухое трение скольжения проводили на установке МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004) по схеме: вращающаяся втулка (контртело из стали 40Х, HRC>45) по диску (КМ) при нагрузках от 18 до 60 Н (0,2-0,7 МПа) и скорости скольжения 0,39 м/с. Согласно ранее проведенным исследованиям (Kennedy A.R., Rohatgi P.K., Hutchings I.M., Чернышова Т.А., Курганова Ю.А. и др.) выбранные параметры трибологических испытаний (нагрузка, скорость скольжения) находятся в диапазоне реальных параметров трибонагружения конструкций из КМ, что позволяет сравнивать триботехнические свойства новых разработанных КМ разного состава и их зарубежных аналогов. В процессе испытания регистрировали момент трения и изменение веса (Δm) путем взвешивания каждого образца до и после испытания с точностью $\pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ г. Поведение образцов при сухом трении скольжении оценивали по величине объемной интенсивности изнашивания (I_v), коэффициенту трения (f), коэффициенту изнашивания (K) и коэффициенту стабильности процесса трения (α_{cr}).

Морфологию, структуру и состав поверхностей трения и продуктов изнашивания (дебриса), образующихся в процессе сухого трения скольжения, исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью микроскопов Neophot и Leica DMILM, а также растрового электронного микроскопа FEI Quanta 3D FEG, оснащенного энергодисперсионной системой EDAX.

Таблица 1.

Состав исследованных образцов.

Номер композиции	Состав по шихте, вес%	Средний размер наполнителя, мкм
1	AK12M2MgH	-----
2	AK12M2MgH-5%SiC	14
3	AK12M2MgH-5%TiC	<40
4	AK12M2MgH-5%SiC	40
5	AK12M2MgH-5%TiC	40-100
6	AK12M2MgH-10%SiC	40
7	AK12M2MgH-10%TiC	<40
8	AK12M2MgH-10%TiC	40-100
9	AOM20-01	-----

Результаты и обсуждение. Установлено, что введение армирующих частиц в матричные сплавы расширяет допустимый диапазон трибонагружения, приводит к снижению коэффициента трения и повышению износостойкости. При сравнении результатов испытаний на сухое трение скольжения образцов из дисперсно-наполненных КМ на основе сплава АК12М2МгН с результатами испытаний антифрикционного сплава АОМ 20-1, установлено, что последний переходит в задиры при нагрузках 39Н (0,46 МПа) и более, тогда как образцы КМ в задиры не переходят во всем диапазоне опробованных нагрузок. Значения коэффициента трения сплава АОМ 20-1 и КМ при равных параметрах трибонагружения близки по своей величине, а износостойкость КМ в 2-4 раза выше. Введение армирующих частиц в сплав АОМ 20-1 повышает износостойкость в 2-4 раза, при сохранении коэффициента трения на уровне матричного антифрикционного сплава. Однако лучшими триботехническими свойствами характеризуются КМ на основе матричных сплавов системы Al-Si, поскольку более высокие прочностные свойства матричного сплава обеспечивают более высокий уровень триботехнических характеристик КМ. Установлено, что КМ, армированные частицами TiC имеют меньшие значения коэффициента трения и интенсивности изнашивания по сравнению с КМ, армированными частицами SiC. Увеличение размера частиц наполнителя при равной доле армирования приводит к повышению износостойкости КМ (особенно при малых осевых нагрузках до 39 Н (0,46 МПа)) и снижению коэффициента трения. Анализ поверхностей трения и морфологии продуктов изнашивания показал, что в диапазоне исследованных осевых нагрузок изнашивание дисперсно-наполненных КМ, армированных частицами TiC и SiC, происходит преимущественно по окислительному механизму, тогда как в матричных сплавах велика адгезионная составляющая изнашивания. По мере увеличения нагрузки возрастает доля адгезионного изнашивания. На поверхности трения формируется переходный слой, в составе которого также как и в продуктах изнашивания, обнаружено железо, что является следствием абразивного воздействия армирующих частиц на контртело.

Заключение. Результаты исследований показывают, что замена традиционных антифрикционных материалов, применяемых в узлах трения, на КМ позволяет существенно расширить диапазон допустимых нагрузок, повысить в 4-5 раз износостойкость при сохранении антифрикционности. Причем КМ системы Al-TiC характеризуются меньшими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания по сравнению с КМ системы Al-SiC.

Данная работа выполнена под руководством проф. д.т.н. Т.А. Чернышовой при финансовой поддержке гранта РФФИ (08-03-12024-офи).

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В «ТОЛСТОМ» АМОРФНОМ ПРОВОДЕ Co – СПЛАВА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ИЗГИБОМ

Мохирев И.И.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, molokano@imet.ac.ru

Введение.

Уникальное сочетание высоких прочностных и магнитомягких свойств вызывает растущий интерес к аморфным проводам [1]. Недавно в Лаборатории физикохимии аморфных и нанокристаллических сплавов отработана технология получения «толстых» аморфных проводов диаметром от 40 до 120 мкм на основе использования варианта непрерывного процесса получения быстрозакалённого провода методом Улитовского-Тейлора [2]. Особые магнитные свойства аморфного провода определяются его доменной структурой, состоящей из продольного домена, окруженного сеткой поперечных доменов [3]. Такая структура обладает высокой чувствительностью к приложенным напряжениям, в том числе и напряжениям, создаваемым стеклянной оболочкой [4]. Наличие нанокристаллической фазы в аморфных сплавах позволяет получить новый класс материалов с более высоким уровнем магнитомягких свойств типа nanoperm, hitperm, finemet [5]. При этом, для получения нанокристаллической структуры используют термическую обработку аморфных сплавов.

Влияние деформационных воздействий на структуру и свойства аморфных проводов, получаемых методом Улитовского – Тейлора, исследовано пока недостаточно. Известно, что пластическая деформация аморфных сплавов, протекающая по механизму зарождения и роста полос сдвига, может приводить к появлению центров кристаллизации под действием локальных растягивающих напряжений [6,7]. С другой стороны, сжимающие напряжения, создаваемые стеклянной оболочкой, приводят к значительному снижению скорости закалки расплава при получении аморфной фазы [8] и повышению термической стабильности аморфного провода [9].

Цель настоящей работы – определить условия формирования нанокристаллической структуры в «толстом» аморфном проводе Co-сплава при пластической деформации изгибом.

Методы получения и исследования.

Для исследования был выбран модельный Co-сплав $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ с высокой стеклообразующей способностью. Методом Улитовского-Тейлора по варианту непрерывного процесса литья был получен аморфный провод с диаметром 90 мкм [2]. Термопластическую деформацию изгибом проводили с использованием медных стержней диаметром 2,4,6,8,10 мм. С помощью спирального нагревателя сопротивления производили нагрев стержня выбранного диаметра до заданной температуры 300, 350, 400, 420°C. Температуру рабочей зоны контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары. На выбранный диаметр стержня, нагретого до заданной температуры, наматывали вручную 3-5 оборотов провода и выдерживали в течение 30 секунд. Для осуществления деформации изгибом в непрерывном режиме была собрана лабораторная установка. Установка позволяет изменять количество и температуру рабочих стержней, регулировать степень натяжения провода и угол охвата.

Исследование структуры полученных проводов проводили методами РЭМ и ДСК анализа.

Результаты и обсуждение.

Проведена оценка возможности инициировать процесс кристаллизации «толстого» аморфного провода за счёт полного изгиба при 20°C. На исходном проводе было затянута 10 полных узлов. Пример поверхности полного узла, содержащий ярко выраженную сетку глубоких полос сдвига, показан на рис. 1.



Рис. 1. Вид полного узла «толстого» аморфного провода Co-сплава.

Участки с узлами были отделены от провода и проведен их ДСК анализ. Установлено, что вид термограмм и величина эффекта кристаллизации полностью совпадают для исходного и деформированного проводов рис 2 а. Такой результат однозначно свидетельствует о том, что при деформации изгибом, близкой к максимальной, зарождения центров кристаллизации и их роста не происходит.

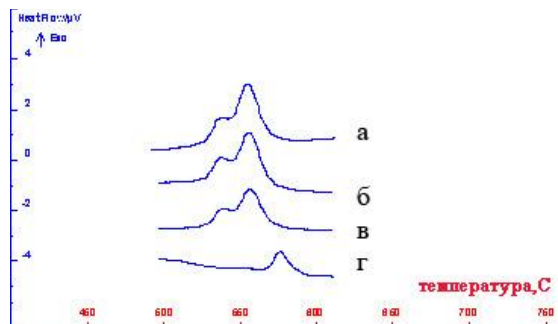


Рис.2. ДСК термограммы «толстого» аморфного провода Со-сплава после различных режимов термопластической деформации изгибом: а) исходный и деформированный в полные узлы при 20С; б) после изгиба, стержень d=10мм, T=365С; в) после изгиба стержень d=10мм, T=420С; г) после непрерывного изгиба со скоростью V=0,005м/с через 2 стержня d=10мм, T=420С.

Исследовано влияние степени деформации изгибом вручную на стержнях различных диаметров при выбранных температурах на процесс кристаллизации аморфного провода. Отмечено, что при увеличении температуры стержня степень пластической деформации возрастает. ДСК анализом установлено, что в интервале от 20 до 400°С сохраняется 100% аморфной фазы при проведении термопластической деформации изгибом на всех диаметрах стержней рис 2 б. Повышение температуры стержней до 420°С приводит к частичной кристаллизации аморфной фазы рис. 2 в. Не выявлено заметных отличий доли кристаллической фазы в зависимости от диаметра инструмента. Среднее количество кристаллической фазы составляет около 50%. Уменьшение доли аморфной фазы сопровождается уменьшением площади первого пика и возрастанием температуры второго пика кристаллизации. Очевидно, что процесс кристаллизации контролируется диффузионным перераспределением компонентов сплава.

Проведены исследования процесса кристаллизации исходного аморфного провода на лабораторной установке при непрерывном протягивании через один и два рабочих валька диаметром 10мм, нагретых до 420°С, со скоростью 0,005м/с, рис.3.



Рис.3. Зависимость доли кристаллической фазы по данным ДСК анализа в аморфном проводе сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ от количества рабочих стержней (d=10мм, T= 420°С) при непрерывном деформировании изгибом.

Полученные результаты показывают, что при каждом последующем контакте с рабочим валком происходит увеличение доли кристаллической фазы, рис 2 г. 100% кристаллической фазы может быть получено при проведении провода через три стержня. Очевидно, что динамический режим деформирования должен выбираться таким образом, чтобы обеспечить прогрев контактной поверхности провода до температуры, близкой к 420°С .

Выводы:

Определены условия получения контролируемой доли нанокристаллической фазы в «толстом» аморфном проводе Со-сплава :при проведении термомеханической деформации изгибом:

- деформация изгибом при комнатной температуре не приводит к зарождению центров кристаллизации и изменению термической стабильности аморфного провода.
- увеличение степени пластической деформации при температурах в интервале 20-400°C не приводит к кристаллизации аморфного провода.
- пластическая деформация изгибом «толстого» аморфного провода инициирует кристаллизацию при температуре 420°C, что на 110°C ниже температуры кристаллизации недеформированного аналога.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Заболотному В.Т.

Список литературы:

1. Zhukov, A.; González, J.; Vázquez, M.; Larin, V. and Torcunov, A. Nanocrystalline and Amorphous Magnetic Microwires, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / American Scientific Publishers, Valencia, USA, 2004; 6, pp 365-387.
2. Умнов П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010 г., №2, с.87-91.
3. Humphrey F.B., Mohri K, Yamasaki J., Kawamura H., Malmhall R. and Ogasawara I., Magnetic properties of amorphous metals ed A Hernando et al. p.110.
4. Chiriac H., Ovari T.A. and Pop Gh. Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires., Physical Review B, v.52, number 14, (1995-II), p.10104-10113.
5. S.S Modak, N.Ghodke, F. Mazaleyrat, M.Lo Bue, L.K. Varga, A. Gupta and S.N. Kane. Stuctural and magnetic investigation of gradually devitrified Nanoperm allos/ Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
6. Минеев А.В., Новиков Н.П., Разрушение и структура поверхности излома аморфных сплавов на основе титана // Физ.-хим. механика материалов, 1991 г., т. 27, №1, с. 117-118.
7. Кузьменко В.Н., Мельников В.И. «Лавинная» кристаллизация аморфных металлов. ЖЭТФ. Т.82, №3. с.802-808.
8. Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов. Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Влияние напряжений, создаваемых стекляннй оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. Перспективные материалы, 2009 г., №1, с.79-85.
9. В.В.Молоканов, П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Т.А.Свиридова, А.Н.Шалыгин, Ю.К. Ковнеристый. Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава. “Перспективные материалы”, 2006, № 2 с.5-14.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО, ХИМИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНОГО СОСТАВА НОВОЙ ЛИТОЙ Cr-Mn-Ni-Mo-N СТАЛИ

Мурадян С.О.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова РАН, muradianso@gmail.ru

В работе исследовали фазовый, химический и структурный состав новой нержавеющей высокопрочной высокоазотистой (~0,5 %N) аустенитной стали 05X22AG15H8M2ФЛ.

Металлографический анализ с использованием оптической микроскопии*) показал, что в литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ содержится ~12% металла, относящегося к междендритным прослойкам. В литом металле эти прослойки неоднородны и содержат различные структурные составляющие, имеющие четко выявляемую химическим травлением межфазную границу (рис.1).

а

б

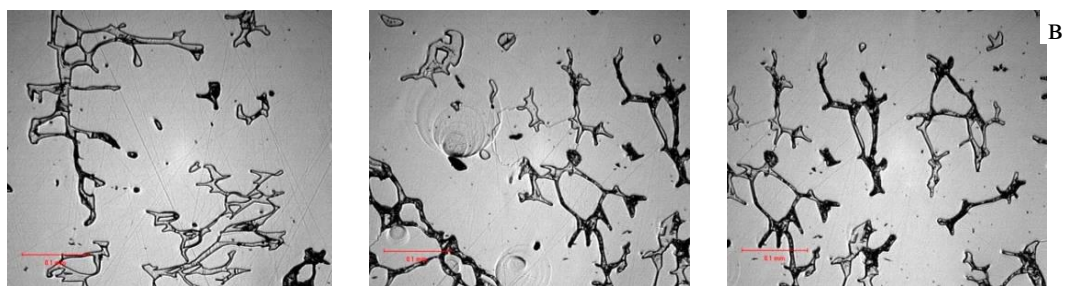


Рис. 1. Литая структура стали 05X22AG15H8M2ФЛ полученная методом оптической микроскопии ($\times 100$): а, б, в – светлая «матрица» - первично закристаллизовавшийся металл (дендриты), более темная «вторая фаза» - междендритный металл

Исследование указанной структурной и, соответственно, химической неоднородности литого металла осуществляли на сканирующем электронном микроскопе фирмы «Cambridge Instrument». На рисунке 2 представлены полученные на сканирующем микроскопе изображения микроструктуры.

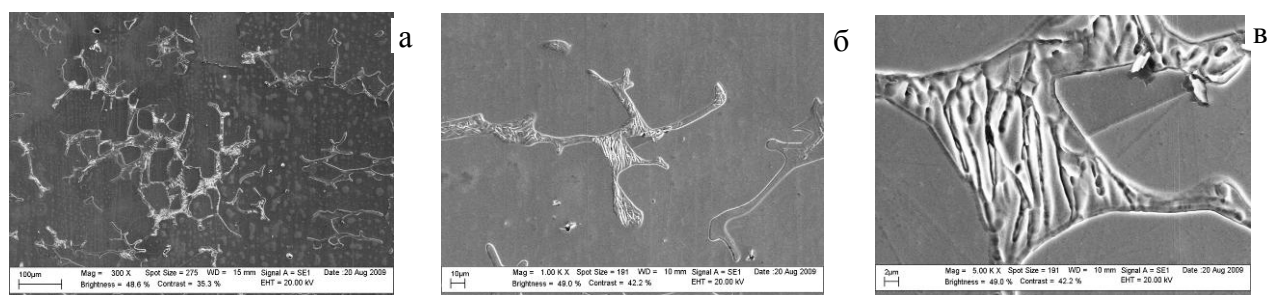


Рис. 2. Литая структура стали 05X22AG15H8M2ФЛ полученная на сканирующем микроскопе: а - $\times 300$, б - $\times 1000$, в - $\times 5000$. Светлая «матрица» - первично закристаллизовавшийся металл (дендриты), более темная «вторая фаза» - междендритный металл.

После гомогенизирующего отжига при $1150-1200^{\circ}\text{C}$ структура металла становится более однородной, рис. 3.

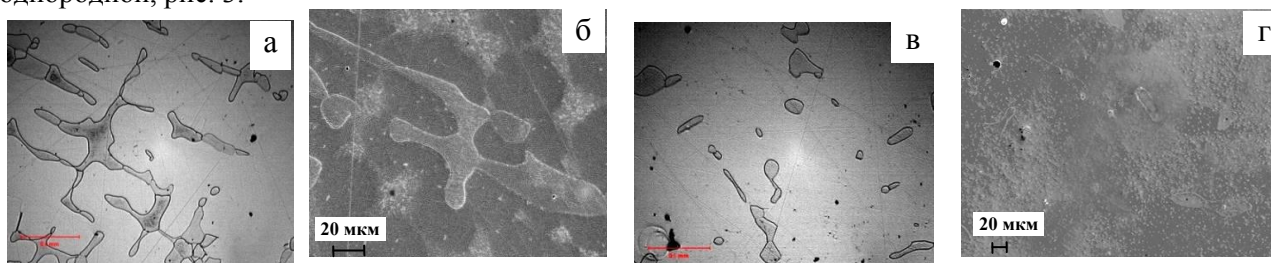


Рис. 3. . Микроструктура литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ после термической обработки: а, б – 1200°C , 1 ч, вода; в, г – 1150°C , 8 ч, вода; а, в – $\times 100$, световой микроскоп, б - $\times 1000$, г - $\times 500$, сканирующий микроскоп

*) металлографические исследования выполнены при участии н.с. *ИМЕТ РАН В.В. Немова*

По данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) металл в междендритном пространстве литой стали обогащен хромом ($\Delta = 3-6\%$) и обеднен никелем и марганцем ($\Delta = 3-5\%$) по сравнению с металлом дендритов. После отжига при 1200°C , 1 ч, металл в междендритном пространстве обогащен хромом ($\Delta = 2-3\%$) и обеднен никелем и марганцем ($\Delta = 2-3\%$) по сравнению с металлом дендритов.

Используя ферритометр (вихретоковый прибор МВП-2М), определяли количество феррита в литой и термически обработанной стали. В литом состоянии феррит в металле практически отсутствует ($\sim 0,24\%$), однако уже после получасовой выдержки при $1100-1200^{\circ}\text{C}$ его количество возрастает до $\sim 4\%$. В дальнейшем, по мере повышения температуры ТО и увеличения продолжительности высокотемпературной выдержки количество феррита снижается практически до нуля (рис. 4).

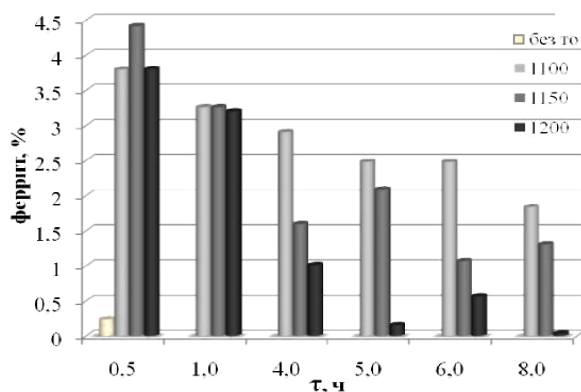


Рис. 4. Влияние длительности выдержки при температурах 1100-1200°C на количество феррита в литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ

Для литой стали средние значения микротвердости составили: междендритный металл HV=1300, дендриты HV=333. После термической обработки микротвердость междендритного металла (второй фазы, образовавшейся на его месте) составляла HV=340.

Таким образом, исследования микроструктуры, данные ферритометрии и МРСА, измерений микротвердости, свидетельствуют, что изначально в литой стали в составе междендритного металла присутствует высокохромистая фаза, характеризующаяся высокой твердостью и немагнитностью. Можно предположить, что это σ -фаза, поскольку по данным [1] она присутствует в аналогичных Fe-Cr-Ni сплавах вплоть до температур $\sim 1000^\circ\text{C}$. Поскольку выдержки при 1100, 1150 и 1200°C приводят к появлению в стали феррита и снижению микротвердости второй фазы, можно предположить, что указанный нагрев привел к превращению $\sigma \rightarrow \alpha + \gamma$, и в междендритном пространстве на месте высокохромистой σ -фазы образуются островки более мягкого феррита. По мере увеличения температуры и продолжительности тепловых выдержек проходит гомогенизация структуры, растворение нитридов хрома и обогащение γ -твёрдого раствора азотом. В результате этих процессов количество феррита снижается практически до нуля.

Таким образом, новая нержавеющая высокопрочная сталь 05X22AG15H8M2ФЛ в литом состоянии, в зависимости от температуры и длительности выдержки при гомогенизирующем отжиге, может иметь как практически полностью немагнитную структуру, так и содержать небольшое (до 4-5%) количество феррита.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. М.В. Костиной.

Ссылки:

1. G.V. Raynor and V.G. Rivlin, Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys, The Institute of Metals, London, (No. 4), 1988

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ СПЛАВА Pd-6м.%Ru И ЕГО ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОСЛЕ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ

Назмутдинов А.З.

Россия, ИМЕТ РАН, anvar.nazmutdinov@gmail.com

В последнее время рассматривается вопрос о применении водорода в качестве экологически чистого топлива. Для его получения промышленным способом, путём фильтрации газов содержащих его, необходимы новые сплавы, обладающие необходимыми фильтрующими и прочностными характеристиками. Для получения сверхчистого водорода используются мембраны на основе палладия и его сплавов с другими металлами. Но, не смотря на уникальные фильтрующие свойства сплавов Pd-M у них есть и недостатки, проявляющиеся при взаимодействии их с водородом в результате насыщения. В данной работе были проведены эксперименты по изучению водородопроницаемости мембран на основе сплава Pd-6м.%Ru в различных газовых смесях при разных температурах. В результате проведённых рентгенодифракционных исследований структуры и фазовых превращений данного сплава в процессе длительной релаксации после гидрирования были получены следующие результаты:

1. Установлено, что электролитическое насыщение 50 мкм фольги сплава Pd-4,5ат.%Ru водородом приводит к образованию богатой водородом β -фазы, которая сохраняется в течение 700 часов релаксации.

2. Обнаружено, что наибольшее количество β -фазы образуется в ОКР(100), тогда как процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в ОКР этой ориентировки идет с меньшей скоростью, чем в ОКР других ориентировок, за счет длительного инкубационного периода, который наблюдался на временном интервале (4-300) часов релаксации. Установлен немонотонный ход процесса $\beta \rightarrow \alpha$ фазового превращения в ОКР всех ориентировок.

3. Обнаружено, что в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ превращения происходит изменение дефектной структуры в ОКР разных ориентаций, причем, эти изменения носят существенно ориентированный характер и идут на протяжении 700 часов релаксации. Показано, что β -фаза более дефектна, чем α -фаза.

4. Показано, что знаки упругих напряжений в сосуществующих α - и β - фазах фольги сплава Pd-4,5ат.%Ru после насыщения образца водородом, различны. В α -фазе основным типом дефектов являются H-D-M-V- комплексы, которые устойчивы в течение 700 ч релаксации. При образовании β -фазы, так и при её распаде преимущественным является взаимодействие водорода с матрицей β -фазы, а не с дефектами, поэтому в этой фазе основным типом дефектов является наличие D-M – комплексов.

5. Обнаружено, что наибольший период решетки как для α -, так и для β - фазы наблюдается не сразу после гидрирования образца водородом, а после двух суток его вылёживания, что свидетельствует о перемещении атомов рутения вглубь образца.

6. Установлено, что при допировании матрицы палладия атомами рутения в матрицу α -фазы сплава Pd-4,5ат.%Ru входит больше водорода, чем в матрицу чистого палладия, а его концентрация слабо меняется с увеличением времени релаксации. Концентрация водорода в матрице β -фазы остаётся в течение 700 часов релаксации стабильной.

7. Установлен немонотонный характер фазовых превращений в фольге исследуемого сплава после насыщения его водородом в процессе релаксации. Показано, что составляющие дифракционных максимумов, отвечающие 2,5ат.%Ru в ОКР всех ориентаций являются устойчивыми в процессе релаксации как в α - , так и β - фазе.

Для работы выбран этот сплав, так как он позволяет работать при более низких температурах (от 200°C), что является перспективным для использования их в качестве фильтрующих мембран при получении высокочистого водорода или фильтрации водорода при промышленных процессах требующих более низкую температуру работы реакторов.

Исследования проводились методом рентгеновской дифрактометрии на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ2 с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Определялось положение центра тяжести дифракционных линий 111, 200, 220 и 311, по которым методом наименьших квадратов рассчитывался период решётки a_0 . Количество водорода, растворённого в решётке можно оценить по

формуле: $\frac{n_H}{n_{Pd-\gamma}} = 4,22\Delta a$, где Δa -- изменение периода решётки.

Хочу выразить благодарность за помощь в выполнении работы своим научным руководителям: Бурханову Геннадию Сергеевичу (ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, лаборатория №12) и Авдюхиной Валентине Михайловне (МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твёрдого тела).

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА AM60B ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПРОКАТКИ

Нугманов Д.Р.

Россия, г.Уфа, Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, dn86@list.ru

Перспективным направлением улучшения пластичности магниевых сплавов при повышенных температурах является измельчение их зеренной структуры методами интенсивной пластической деформации, в частности равноканальным угловым прессованием (РКУП). Измельчение зеренной структуры будет способствовать увеличению количества активных плоскостей скольжения вследствие появления дополнительного количества благоприятно ориентированных кристаллитов. Применение РКУП к магниевым сплавам способствует как измельчению зеренной структуры, так и формированию кристаллографической текстуры, что может приводить к необычному изменению механических свойств. В частности, РКУП образцы магниевых сплавов могут демонстрировать

повышенную прочность при сохранении пластичности, а также высокую пластичность (до 55 %) при невысоких значениях прочности.

Закаленные на твердый раствор образцы сплава AM60B (Mg-6%Al-0,5%Zn-0,13%Mn) были подвергнуты РКУП с понижением температуры при 300°C в оснастке с углом пересечения каналов 120° по маршруту В_c. После чего в одном случае прессование прекращали, в другом случае проводили еще 4 прохода при 210°C. Пруток, прошедший 8 проходов РКУП, подвергался горячей прокатке до Ø 8 мм на ручьевых валках без подогрева с 300°C. Пруток, прошедший 12 проходов РКУП, подвергался горячей прокатке до толщины 3 мм на плоских валках с 300°C.

Структурные исследования включают оптическую и электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ (текстурдифрактометр) и дифракцию обратных электронов (EBSD). Для исследования механических свойств проводили испытания на одноосное растяжение на установке для растяжения малых образцов при комнатной температуре.

Структурные исследования показали последовательное уменьшение размера зерна с ростом степени деформации. Горячее РКУП позволяет получать однородное измельчение и равноосность зеренной структуры. Понижение температуры РКУП до 210°C приводит к более эффективному измельчению, но структура приобретает бимодальный характер.

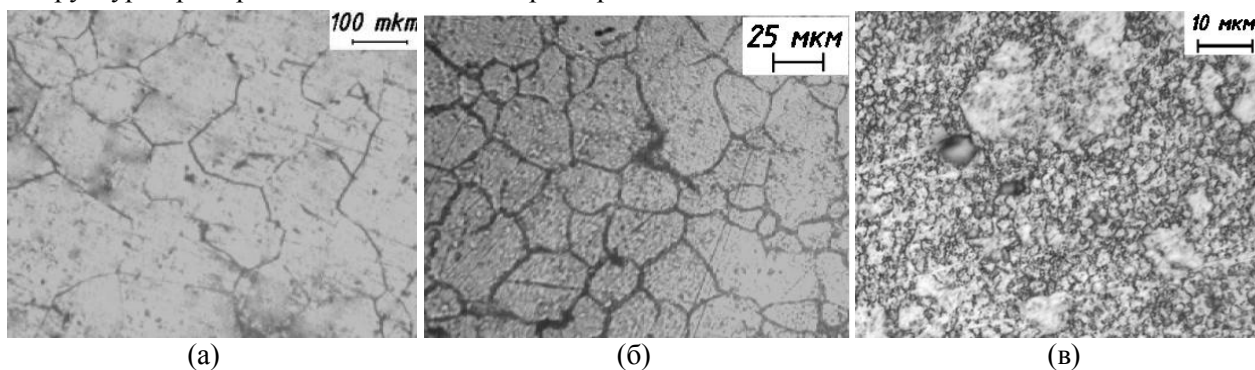


Рис. 1. Микроструктура сплава AM60B в исходном (а), после 8 прох. РКУП (б) и после 12 прох. РКУП (в) состояниях.

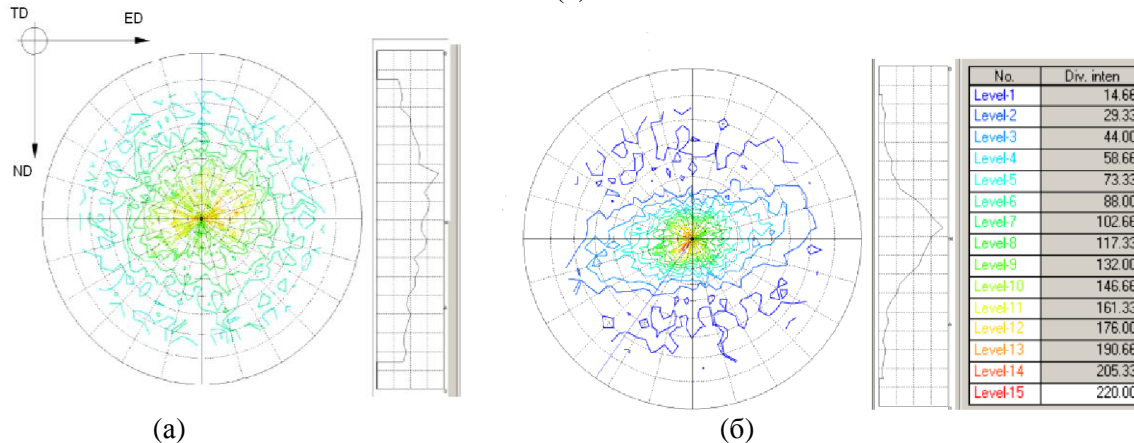


Рис. 2. (а,б) ППФ для сплава AM60B после 8 и 12 прох.РКУП, соответственно. Ось проекции (10-10) Рентгеноструктурный анализ с построением прямых полюсных фигур (ППФ) показал, что формирование бимодальной структуры сопровождается формированием текстурного пика (10-10).

Для удобства сопоставления влияния различных структурных факторов на механические свойства сплава в табл. 1 сведены средние размеры зерна, текстура, фазовый состав и механические характеристики в поперечном и продольном сечениях.

Таблица 1. Структурные факторы, влияющие на механические свойства сплава AM60B*

состояние	<d>, мкм	Текстура		Фазовый состав	σ _B , МПа	δ _B , МПа
		мет/гр	кр/гр			
КЗ	61	-	-	α-фаза	160	11
РКУП 8 прох	23	-	-	α-фаза	265-260	7-10
РКУП 12 прох.	8,5	-	+	α+γ	430-285	10-13
РКУП 12 прох.+прок	3,6	-	+	α+γ	300	7-12
РКУП 8 прох.+прок	8–16,7	+		α-фаза	210-350	9-6

* величины, различные в поперечном и продольном сечениях, указаны через тире

Механические испытания на одноосное растяжение показывают, что наибольшую прочность и хорошую пластичность сплав показал в состоянии после 12 проходов РКУП. Прочность повысилась более, чем в 2,5 раза по сравнению с гомогенизированным состоянием и достигла 430 МПа в поперечном направлении, при этом пластичность незначительно снизилась. В то же время в продольном направлении прочность сплава была в 1,5 раза меньше, чем в поперечном. Сильная анизотропия прочности также наблюдалась в прутке после 8-ми проходов РКУП и прокатки. После 8 – ми проходов РКУП, а также после 12 проходов РКУП и прокатки, прочность была изотропна.

Отметим, что проведение традиционной термомеханической обработки – прокатки приводит к заметному разупрочнению материала несмотря на продолжающийся процесс измельчения зерен. На рис. 1 представлена зависимость предела прочности от среднего размера зерна в степени $(-1/2)$. Для состояний КЗ, РКУП 8 проходов, РКУП 12 проходов эта зависимость линейная. В то же время в состоянии РКУП 12 проходов + прокатка была сформирована кристаллографическая аксиальная текстура (0001), что сопровождалось разупрочнением материала. Подобное поведение прочности при формировании текстуры в магниевых сплавах уже описывалось в других работах, авторы назвали его «текстурным разупрочнением». Показанное на рис. 3 штрихпунктирной линией ожидаемое упрочнение от измельчения среднего размера зерна до значения 3,6 мкм составляет величину 520...540 МПа. В действительности же экспериментальные значения предела прочности оказались на 200 МПа меньше ожидаемого в силу текстурного разупрочнения.

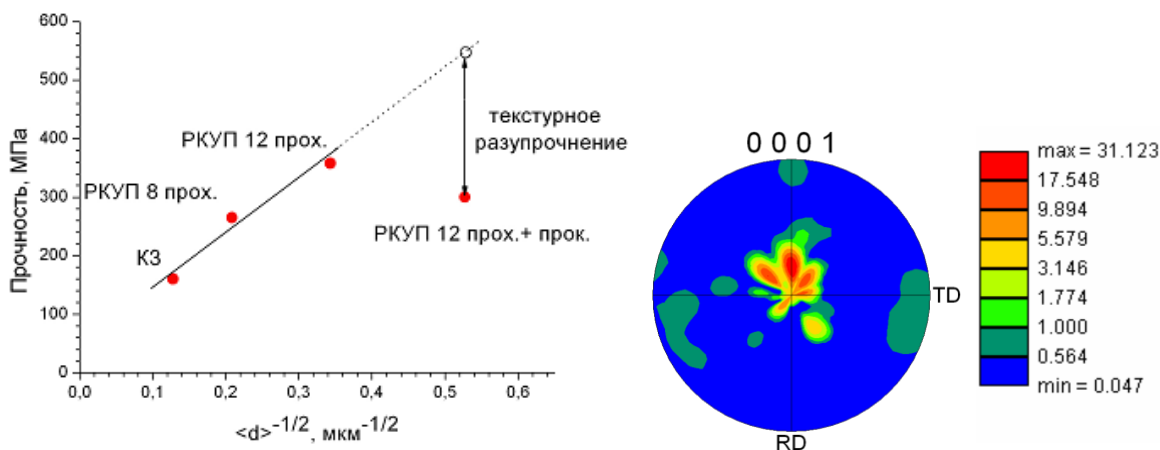


Рис 3. (а) Зависимость предела прочности от $\langle d \rangle^{(-1/2)}$ (значение прочности усреднено для поперечного и продольного сечений) и (б) ППФ (0001) после 12 прох. РКУП и прокатки.

Выражаю благодарность научному руководителю работы Исламгалиеву Р.К. (Уфимский государственный авиационный технический университет) за предоставленную возможность проведения экспериментальных работ, ценные замечания по ходу проведения работы и обсуждения полученных результатов.

АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ

Орлова Н.Н.

Россия, г. Черноголовка, Институт физики твердого тела РАН, honna@issp.ac.ru

В работе исследуются атомная и магнитная структура, а также магнитные свойства ферромагнитных микропроводов в стеклянной изоляции, получаемых методом Улитовского-Тейлора. Благодаря композиционной структуре и уникальным магнитным свойствам данные материалы нашли широкое применение в приборостроении в качестве элементов интегральных схем, датчиков магнитного поля, температуры, давления, магнитных штрих-кодах и др. Как известно, магнитные свойства ферромагнетиков являются структурночувствительными. В этой связи, сопоставление структуры и свойств имеет важное значение для оптимизации их свойств, а также создания материалов с заданными характеристиками.

Исходные образцы микропроводов были аморфными, изготовленные методом Улитовского-Тейлора. Общий диаметр микропроводов составлял 20-25 мкм. Толщина стеклянной оболочки – 1-2 мкм. Исходные образцы подвергались изотермическим отжигам в вакууме при температурах 380,

400, 420, 450, 600°C. Атомная структура исследовалась методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Магнитная структура исследовалась методом магнитооптических индикаторных пленок и с помощью магнито-силовой микроскопии. Кроме того, проводилось измерение магнитных свойств методом вибрационного магнитометра.

Проведено исследование эволюции атомной структуры микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$ с температурой. Согласно полученным данным, кристаллизация микропровода данного состава начинается при температуре около 420°C. В соответствие с данными электронной микроскопии на этой начальной стадии кристаллизации из аморфной матрицы начинают выделяться кристаллы α -Fe (Im3m, $a = 2.8664 \text{ \AA}$, ASTM 6-696) и твердого раствора α -Fe(Si) (Im3m, $a = 2.841 \text{ \AA}$, ASTM 35-519). По грубым оценкам в образце, отожженном при 450 С в течение часа она составляет порядка 7 %.

После часового отжига при температуре 600 С микропровод на основе Fe становится полностью закристаллизованным, при этом ОЦК фаза остается преобладающей. Кроме отражений от ОЦК фазы на рентгенограмме присутствуют также отражения от боридных фаз (таблица 1)

Таблица 1. Фазовый состав микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$ при различной температуре отжига (продолжительность всех отжигов составляла 1 час)

Температура отжига°C	Фазовый состав
420	A + ОЦК($a = 2.0092 \text{ \AA}$)
450	A + ОЦК ($a = 2.0092 \text{ \AA}$ [α -Fe + α -Fe(Si)])
580	ОЦК[α -Fe + α -Fe(Si)]($a = 2.0092 \text{ \AA}$) + $(Fe, Si)_3B$ + Fe_2B
600	ОЦК[α -Fe + α -Fe(Si)]($a = 2.0092 \text{ \AA}$) + $(Fe, Si)_3B$ + Fe_2B

Согласно ранним исследованиям, аморфные микропровода данного состава проявляют так называемый бистабильный характер перемагничивания, то есть перемагничиваются скачком вдоль

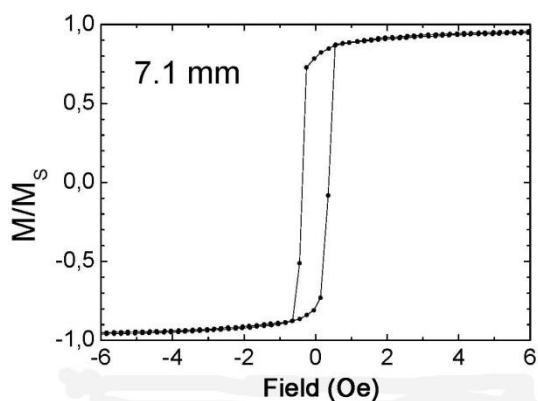


Рис.1 Магнитная петля гистерезиса исходного аморфного микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$

остаеся преобладающей. Кроме отражений от ОЦК фазы на рентгенограмме присутствуют также отражения от боридных фаз (таблица 1).

Согласно ранним исследованиям, аморфные микропровода данного состава проявляют так называемый бистабильный характер перемагничивания, то есть перемагничиваются скачком вдоль оси провода в противоположных направлениях (эффект Баргхаузена). Этот эффект объясняется с помощью модели магнитной структуры микропровода на основе Fe, имеющего $\lambda_s > 0$, изображенной на рис 5. Согласно данной модели микропровод имеет композиционную магнитную структуру: внутри он состоит из длинных цилиндрических доменов, намагниченность которых направлена вдоль оси провода (бамбуковая структура). Поверхностная структура представляет собой совокупность радиальных доменов, как показано на рисунке.

В рамках данной работы было проделано экспериментальное исследование магнитной структуры микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$ методами магнитооптических индикаторных пленок и магнито-силовой микроскопии. Характерная прямоугольная магнитная петля гистерезиса, измеренная для данного

состава микропровода, представлена на рисунке 1. На рисунках 2 и 3 показаны результаты исследования магнитной структуры исходного аморфного микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$. Рисунок 2 отображает магнитооптическое изображение поверхностной магнитной структуры микропровода, полученное методом магнитооптических индикаторных пленок. Данный метод позволяет визуализировать нормальные к поверхности ферромагнитной индикаторной пленки компоненты магнитных полей рассеяния от образца. Из рисунка видно, что магнитная структура исходного микропровода представляет собой чередование темных и светлых полос, которые соответствуют противоположным компонентам магнитных полей рассеяния от образца. Период чередования полос составляет около 5 мкм. Можно предположить, что магнитная структура микропровода на поверхности представляет собой чередование радиальных цилиндрических доменов, имеющих противоположные направления намагниченности. В грубом приближении можно считать, размер поверхностных доменов с радиальным направлением намагниченности вдоль оси провода составляет около 5 мкм.

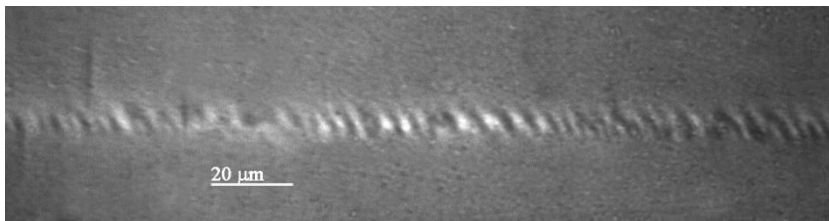


Рис.2 МОИП-изображение исходного аморфного микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$

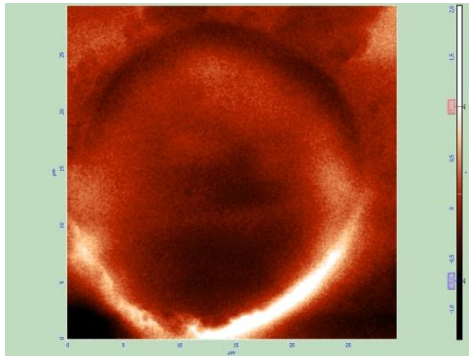


Рис.3 Магнито-силовое изображение торца исходного аморфного микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$

На рисунке 3 показано магнито-силовое изображение магнитной структуры торца микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$. Данный метод позволяет визуализировать градиенты магнитных полей рассеяния от поверхности образца. В нашем эксперименте магнитный контеливер микроскопа имел как нормальную, так и тангенсальную составляющие магнитного момента по отношению к поверхности образца, что позволяет получать информацию о градиентах полей рассеяния от образца как нормальных к плоскости поверхности компонентах, так и тангенсальных. На рисунке 3 видно, что магнитная структура торца микропровода представляет собой однородную по намагниченности сердцевину (так называемый «core») и ободок, состоящий из темной и

светлой половинок с переходными по контрасту областями между ними. Данному магнито-силовому изображению может соответствовать либо структура, состоящая из кольцевого поверхностного радиально намагниченного домена и однородно намагниченной вдоль оси провода сердцевины, либо кольцевого, но намагниченного вкруговую поверхностного домена и однородно намагниченной вдоль оси провода сердцевины (рисунки 5 и 6 соответственно). Однако второй случай не соответствует наблюдаемому при этом магнито-оптическому изображению.

Заключение.

- Исследована эволюция атомной структуры микропровода состава $Fe_{73,9}B_{13,2}Si_{10,9}C_2$ с температурой. Показано, что кристаллизация данного металлической сердцевины микропровода данного состава начинается при температуре отжига $420^{\circ}C$. При отжигах при $600^{\circ}C$ микропровод становится полностью закристаллизованным. Определен фазовый состав микропровода данного состава после отжигов при температурах $420, 450, 600^{\circ}C$.

- Методами магнито-оптических индикаторных пленок и магнито-силовой микроскопии экспериментально исследована магнитная структура микропровода на основе Fe. Показано, что магнитная структура представляет собой сердцевину (core), намагниченную вдоль оси провода и поверхностный «слой» чередующихся вдоль провода противоположно намагниченных кольцевых магнитных доменов с радиальным направлением магнитного момента. Качественно оценен размер поверхностных кольцевых доменов вдоль оси провода.

- Проведены измерения магнитных свойств исходного аморфного микропровода на основе Fe.

Благодарности. Автор доклада выражает благодарность Аронину А. С., Абросимовой Г. Е., Божко С.И., Кабанову Ю.П. за помощь при проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАСКИСЛЕНИЯ ТРУБНОЙ СТАЛИ НА СОСТАВ, КОЛИЧЕСТВО И МОРФОЛОГИЮ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ.

Павлов И.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, Mega_otec_88@mail.ru

Магистральный трубопроводный транспорт является важнейшей составляющей топливно – энергетического комплекса РФ.

В процессе эксплуатации металл труб подвержен процессам коррозии. В ряде работ, сотрудники ЦНИИЧермет установили что важнейшим фактором, определяющим коррозионную стойкость трубопроводов, является присутствие в стали неметаллических включений особого типа - «коррозионно-активных неметаллических включений» (КАНВ):

1) КАНВ первого типа – включения на основе алюминатов кальция, иногда с добавками магния и кремния;

2) КАНВ второго типа – сложные включения, имеющих ядро из алюмината кальция или другого включения, окруженного оболочкой сульфида кальция [1].

В ходе работы были проанализированы образцы стали 20КТ непрерывно-литой и трубной заготовки производства ОАО «ВТЗ». Как известно, в нынешнее время на ОАО «ВТЗ» существует два варианта технологии выплавки трубной стали, с применением СК30 и без него. Цель работы заключалась в определении влияния технологии раскисления стали 20КТ на количество и состав оксидных неметаллических включений и разработки методики определения КАНВ в трубной стали с применением метода фракционного газового анализа. Методом фракционного газового анализа были проанализированы образцы стали 20КТ двух вариантов технологии выплавки. В работе проведены расчеты концентрации кальция, восстановленного из футеровки и из шлака такими элементами как алюминий, кремний и углерод.

Показано, что применение проволоки с наполнителем СК30 при производстве трубной стали приводит к увеличению содержания КАНВ в металле. При этом содержание алюминатов кальция (КАНВ I типа) в стали 20КТ возрастает в 10 раз.

Проведен анализ влияния технологии раскисления трубной стали 20КТ на количество, состав и морфологию неметаллических включений.

Термодинамическими расчетами показано, что во время внепечной обработки стали 20КТ возможно восстановление до 14 ppm Са алюминием и до 3,5 ppm Са углеродом из футеровки, а также до 6,9 ppm Са алюминием из шлака. Показано, что основными источниками поступления кальция в расплав состава стали 20КТ являются ФС65 и футеровка.

Так же в работе с целью изучения влияния технологии производства на состав, количество и морфологию неметаллических включений были исследованы образцы готовых труб, отобранных на участках магистрального трубопровода.

Благодарности

Автор выражает благодарность за поддержку и ценные обсуждения по теме работы научному руководителю Чл.-корр. РАН Григоровичу Константину Всеволодовичу, к.т.н. Шибяеву Сергею Сергеевичу, к.т.н. Гарберу Арсению Константиновичу. Автор благодарит всех сотрудников лаборатории диагностики материалов №17 ИМЕТ РАН им. Байкова.

Список используемых источников

1 И.Г Родионова, О.Н .Бакланова, Г.А Филиппова. О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов и других видов металлопродукции и оборудовании из углеродистых и низколегированных сталей // Металлы. - 2004.- № 5. С.13-18.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ Р6М5 И Р6М5К5

Пантелеев И.А.

Россия, Москва, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
IPanteleev@pochta.ru

Для повышения технологической пластичности полуфабрикатов из быстрорежущих сталей при изготовлении инструмента методом горячей накатки предложено использовать термоциклический отжиг (ТЦО) вместо используемого на предприятиях в настоящее время изотермического отжига (ИТО).

Проведено исследование структуры и фазового состава образцов сталей Р6М5 и Р6М5К5 методами оптической и растровой электронной микроскопий. Определено распределение микротвёрдости по сечению образцов. Изучено изменение периода кристаллической решётки железа в зависимости от типа отжига.

Исследования проведены после трёх экспериментальных режимов ТЦО и после экспериментального промышленного режима ТЦО разработанного на основании зависимостей выявленных на первом этапе.

Карбидная неоднородность исследованных сталей после отжига не превышает двух баллов по шкале ГОСТ19265-73. Однако в пределах балла шкалы заметны различия в степени однородности в пользу образцов подвергнутых ТЦО по экспериментальным режимам. С помощью специальной

компьютерной программы был проведён количественный анализ микроструктуры. Показано, что по сравнению с изотермическим отжигом после ТЦО изменяются размеры и распределение карбидов: средний диаметр карбидов на 40 % меньше, а плотность распределения на 48 % больше. При этом твердость возрастает на 10-15 ед. HV.

Для стали Р6М5 среднее значение микротвёрдости прутков прошедших ТЦО ниже, чем после ИТО, и составляет 269 и 300 единиц HV_μ соответственно. Образцы стали Р6М5К5 подвергнутой отжигу по промышленному режиму термоциклирования, при почти равном с образцами после ИТО среднем значении микротвёрдости – 298 и 299 единиц HV_μ соответственно, показывают меньший разброс значений микротвёрдости, что свидетельствует о большей однородности структуры и большей степени отжига стали.

Структура сталей после ТЦО представляет собой полигонизованный феррит с частицами карбидов. Циклы нагревов и охлаждений в выбранном интервале температур способствуют растворению неравновесных карбидных фаз. По данным рентгеноструктурного анализа в стали Р6М5 после изотермического отжига присутствуют карбиды типа M₆C, VC, Cr₂₃C₆, Cr₇C₃. При ТЦО растворяется гексагональный карбид хрома, а кубический карбид хрома – остаётся в следовых количествах. В стали Р6М5К5 после изотермического отжига присутствуют карбиды M₆C, VC, Cr₇C₃; а при ТЦО карбид Cr₇C₃ растворяется. Ширина линий рефлексов образцов, прошедших ТЦО больше, а отдельные пики выражены в меньшей степени и более сглажены, чем у образцов после ИТО, что в свою очередь свидетельствует о наличии в структуре более дисперсных карбидных частиц.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что легированность твёрдого раствора сталей прошедших ТЦО меньше, чем легированность твёрдого раствора после ИТО. Данный факт свидетельствует о том, что измельчение карбидов и повышение плотности их распределения по объёму образцов при ТЦО может происходить за счёт дробления карбидных частиц сильными внутренними напряжениями и выделения новых, более мелких, сложных карбидов вольфрама и молибдена.

Таким образом показано, что применение термоциклического отжига вместо изотермического приводит к большей однородности структуры, повышению технологической пластичности, а также к сокращению длительности отжига.

Выражаю благодарности:

Тарасенко Л.В. (Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана)
Зинченко С.А. (Россия, Ижевск, ОАО «Ижсталь»)

МАСШТАБНО-СТРУКТУРНЫЕ УРОВНИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Попкова Ю.Ф.

Россия, Томск, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
e-mail: yusik_p@mail.ru

Исследованы механизмы знакопеременной интенсивной пластической деформации (ИПД) на мезомасштабных уровнях высококочистых алюминия и свинца. ИПД осуществляли знакопеременным изгибом мягких фольг, наклеенных на более прочные массивные образцы технического алюминия и титана. При этом в фольге удается получить сверхвысокие степени пластической деформации при упругой деформации подложки. Поскольку при знакопеременном изгибе деформационный рельеф поверхности фольги сохраняется, возможно исследование механизмов ее деформации на протяжении всего процесса нагружения.

В процессе деформации исследовали изменения деформационного рельефа, возникающего на лицевой поверхности фольги по мере увеличения числа циклов нагружения. При сверхвысоких степенях деформации фольгу отклеивали и изучали на ее обратной поверхности деформационный рельеф и механизм развития усталостных трещин, формирующихся под действием накопившихся в ней упругих напряжений.

Исследования выполнены в подходе физической мезомеханики, рассматривающей деформируемое твердое тело как иерархически организованную многоуровневую систему [1]. Ее пластическое течение и разрушение связаны с потерей сдвиговой устойчивости на разных структурно-масштабных уровнях. Сдвиговая устойчивость кристалла характеризуется величиной его

энергии дефекта упаковки (э.д.у.). В связи с этим в качестве материалов фольг использовали высокочистые свинец (низкая э.д.у.) и алюминий (высокая э.д.у.). В качестве подложки использовали массивные образцы технического алюминия и титана.

Цель настоящей работы - исследование закономерностей и механизмов самосогласованного развития пластической деформации на мезомасштабном уровне в поликристаллических фольгах, жёстко закрепленных на более прочной подложке, при циклической интенсивной пластической деформации.

Испытания на усталость двухслойных образцов проводили знакопеременным изгибом при комнатной температуре в режиме многоциклового усталости. Структурные исследования выполняли методами оптической, электронной растровой микроскопии и лазерной профилометрии.

В основе циклической деформации и усталостного разрушения лежат характер и кинетика формирования мезоскопической субструктуры, которые, в свою очередь, во многом определяются сдвиговой устойчивостью кристалла [2, 3]. Поэтому в настоящей работе проведен сравнительный анализ характера и кинетики развития мезосубструктуры по мере роста числа циклов нагружения в фольгах из сдвигоустойчивого алюминия и свинца, имеющего низкую сдвиговую устойчивость.

Структурные изменения на начальной стадии знакопеременного изгиба, когда состояние фольги близко к равновесному, как в алюминии, так и в свинце, представляют собой следы сдвиговой дислокационной деформации, наблюдаемые лишь в отдельных, благоприятно ориентированных поверхностных зернах поликристалла. Однако при очень большом числе циклов нагружения проявляются сильновыраженные эффекты аномального массопереноса и некристаллографической самоорганизации полос локализованной деформации в условиях ИПД.

В алюминии, на лицевой поверхности фольг, это:

- формирование крупных клеток экструдированного материала, стороны которых ориентированы по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений (τ_{\max});
- развитие аномально высокой пористости и зон «холодного растворения» материала;
- образование на поверхности фольги тонкой пленки химического соединения Al-S-O-C;
- формирование мелкозернистой (~2мкм) твидовой структуры в поверхностных слоях исходных зерен, выявленной при отслоении хрупкой пленки химического соединения.

Выявлены принципиальные различия картины пластической деформации, развивающейся на лицевой (свободной) поверхности фольги в процессе циклического нагружения, и на ее обратной поверхности после снятия фольги с подложки. Показано, что развитие пористости и других аномальных эффектов массопереноса происходит только на лицевой поверхности фольг и отсутствует на их обратной, отклеенной поверхности. Спецификой пластической деформации обратной поверхности отклеенной фольги является зигзагообразное распространение мезополос локализованной пластической деформации по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений, что указывает на определяющую роль полей максимальных касательных напряжений в локализации пластической деформации и ее самоорганизации на мезомасштабном уровне.

Впервые вскрыты особенности вихревого пластического течения на мезоуровне в вершинах развивающихся усталостных трещин. Показано, что трещина развивается как поворотная мода деформации при повороте-изгибе-кручении прилежащих к ней участков материала. Впервые экспериментально установлено формирование в материале перед вершиной трещины локальной зоны гидростатического растяжения в виде трансляционно-ротационного мезовихря углубленного материала. Распространение трещины аккомодируется в окружающем материале вихревыми сдвигами и его многоуровневой фрагментацией. Только через такую зону «разрыхленного» фрагментированного мезообъема может распространяться трещина, как поворотная мода деформации, релаксируя вихревое упругое поле в подложке, созданное при нагружении двухслойного образца.

Свинец имеет много общего с алюминием: оба мономорфные, имеют одинаковую (ГЦК) кристаллическую решетку, высокопластичные материалы. В то же время они существенно различаются величиной э.д.у. (Pb-50мДж/м², Al-250мДж/м²), определяющей сдвиговую устойчивость кристалла и температурой плавления (для Pb $T_{исп}=0,5T_{пл}$, для Al $T_{исп}=0,3T_{пл}$). Как следствие, в свинце легко развиваются механизмы, связанные с границами зерен и, в первую очередь зернограничное проскальзывание (ЗГП). В алюминии при комнатной $T_{исп}$ проскальзывание по границам зерен отсутствует. Как следствие, материальные повороты одиночного скольжения в поверхностных зернах алюминия аккомодируются полностью в объеме зерен целым набором поворотных механизмов: развитием множественного скольжения, генерацией на противоположной границе зерна встречных

сдвигов, возникновением локализованного мезовихря и т.п. Все это обеспечивает высокую циклическую долговечность алюминия. В свинце стесненность ЗГП обуславливает возникновение на границах зерен вторичных мезоконцентраторов напряжений. Они генерируют в объеме зерен мезополосы локализованной трансляционно-ротационной деформации, что приводит к крупномасштабной фрагментации зерен. Последняя, как процесс предразрушения, обеспечивает свинцу низкую циклическую долговечность.

Анализ выявленных механизмов ИПД и усталостного разрушения проведен на основе совместных подходов неравновесной термодинамики и физической мезомеханики структурно-неоднородных сред.

Литература

1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов/ Под ред. В.Е. Панина. - Новосибирск: Наука, 1995. - Т.1 - 297с.

2. Елсукова Т.Ф., Панин В.Е. Механизмы усталостного разрушения поликристаллов на мезоуровне. // Изв. ВУЗов. Физика. – 1996. - №6. – С.40-57.

3. Елсукова Т.Ф., Панин В.Е., Ангелова Г.В. Механизмы деформации и зарождения усталостных трещин в поликристаллах алюминия при знакопеременном изгибе // ДАН. – 2002. – Т.382. - №3. – С.335-340.

Выражаю благодарность научному руководителю, доктору физ.-мат. наук Т.Ф. Елсуковой.

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЖС32-ВИ И ЖС36-ВИ

Попов Н.А.

Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина, turbomet@el.ru

Введение: Для современных газотурбинных двигателей рабочие лопатки турбины высокого давления изготавливаются из монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) со специальным легированием разработки ФГУП «ВИАМ» [1,2].

Цель настоящей работы – проведение сравнительного анализа прочностных свойств монокристаллических ЖНС ЖС32-ВИ и ЖС36-ВИ.

Методика проведения исследований: Исследование проводили на монокристаллических образцах из сплава ЖС32-ВИ, отлитых в промышленных условиях на установках УВНК-8П с жидкометаллическим охлаждением со скоростью кристаллизации 8-10 мм/мин с кристаллографической ориентацией (КГО) [001], и образцах из сплава ЖС36-ВИ, отлитых с КГО [001] на установках УВНК-8П без жидкометаллического охлаждения со скоростью кристаллизации 3 мм/мин. КГО задавали затравками из Ni-W сплава. Допустимое отклонение ростовой структуры от КГО [001] не превышало 8°. Химический состав сплавов и режимы их термической обработки приведены в [2]. Испытания на растяжение проводили на разрывной машине Р-5, а на длительную прочность - при одноосном растяжении на машине ВПК-11. Исследование структуры, фазового и химического состава сплавов проводили с использованием светового микроскопа «Neophot-32» с компьютерной приставкой растрового электронного микроскопа «Philips SEM 535» с приставкой для микроанализа «EDAX». Калориметрические эффекты (ДСК) определяли при нагреве и охлаждении образцов в термоанализаторе «STA 449 C Jupiter».

Результаты исследований и их обсуждение: Результаты определения длительной прочности образцов из сплава ЖС32-ВИ при различных температурах и напряжениях приведены в таблице 1, а для сплава ЖС36-ВИ – на рисунке 1.

Таблица 1 Результаты испытаний на длительную прочность образцов из сплава ЖС32-ВИ с КГО [001]

T, °C	σ , МПа	Среднее время разрушения ($\tau_{\text{ср}}$) час
900	475	110,0
	390	285,2
	360	543,0
1000	350	14,0
	280	47,0
	250	66,0
1100	190	8,3
	125	60,1
	100	354,5
	80	885,5

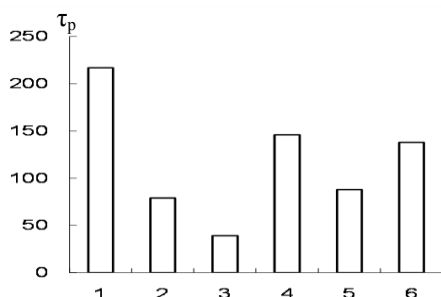


Рис. 1 Длительная прочность сплава ЖС36-ВИ [001] (τ_p – среднее время до разрушения) при различных температурах и напряжениях: 1–T = 975 °C, σ = 300 МПа; 2–T = 975 °C, σ = 340 МПа; 3–T = 975 °C, σ = 360 МПа; 4–T = 900 °C, σ = 475 МПа; 5–T = 800 °C, σ = 725 МПа; 6 – T = 700 °C, σ = 885 МПа

Длительная прочность образцов из сплава ЖС36-ВИ значительно выше длительной прочности образцов из

сплава ЖС32-ВИ.

На рис. 2 приведены кривые ДСК и изменение механических свойств сплава ЖС36-ВИ в зависимости от температуры. Наглядно видно, что пик растворения γ' - фазы при 874°C связан с максимумом предела прочности и пластичности сплава и сменой механизма дислокационного скольжения. Дальнейшее разупрочнение и рост пластичности сплава выше 1000°C связаны с процессами растворения γ' - фазы.

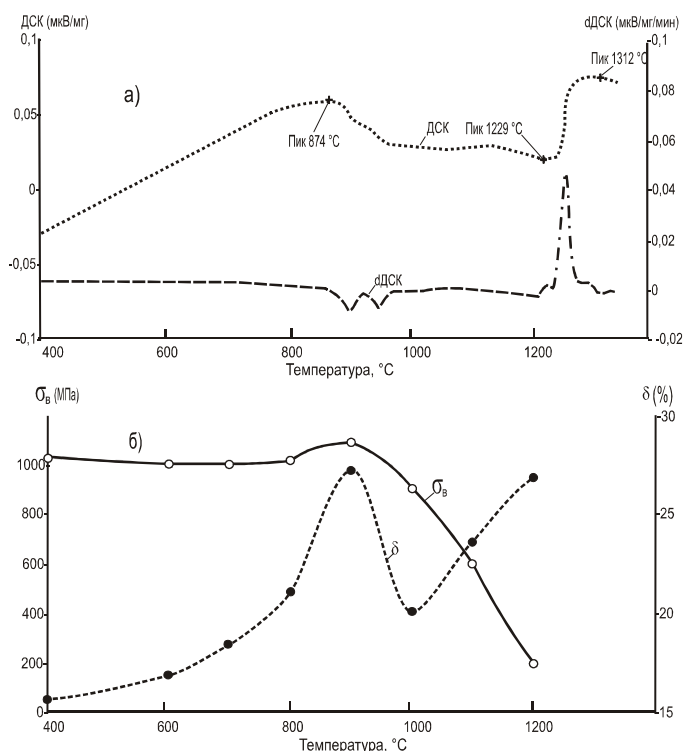


Рис. 2 Калориметрические эффекты (а) и изменение механических свойств (б) при нагреве сплава ЖС36-ВИ.

Такой же характер изменения механических свойств ($\sigma_{0,2}$, δ) и ДСК в зависимости от температуры характерен и для сплава ЖС32-ВИ.

Результаты измерения $\sigma_{0.2}$, σ_b и δ показали, что при $T > 900^\circ\text{C}$ сплав ЖС36-ВИ обладает более высокими прочностными свойствами и пластичностью, чем сплав ЖС32-ВИ.

Выводы

1. Изменение механических свойств сплавов ЖС32-ВИ и ЖС36-ВИ в зависимости от температуры соответствуют кривым сканирующей дифференциальной калориметрии.
2. Первый отечественный безуглеродистый монокристаллический сплав второго поколения ЖС36-ВИ обладает более высокими прочностными свойствами и пластичностью при высоких температурах, чем сплав ЖС32ВИ. по уровню длительной прочности при высоких температурах сплав ЖС36-ВИ так же превосходит сплав ЖС32-ВИ.

Благодарность

Автор выражает благодарность научному руководителю главному научному сотруднику, д.т.н. Кузнецову В.П. за постановку работы и анализ полученных результатов, а так же доценту к.т.н. Конаковой И.П. – за всестороннюю помощь в проведении работы.

Список литературы

1. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М: Машиностроение. 1997.336 с.
2. Каблов Е.Н. Литейные жаропрочные сплавы //Машиностроение. Энциклопедия. Том 1-3 Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы: М: Машиностроение. 2001.с.591-594

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СИГМА-ФАЗЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Fe -(22-25)Cr-15Co

Пруцков М.Е.

Россия, ИМЕТ РАН, mprmf@mail.ru

Среди магнитотвёрдых материалов (МТМ) магнитотвёрдые сплавы (МТС) системы Fe – Cr – Co, которые впервые были разработаны для промышленного применения в 70-х годах [1], занимают особое место в связи со своими высокими механическими (прочностными и пластическими). Эти сплавы в отличие от всех других промышленных МТМ способны в определённом структурном состоянии подвергаться всем видам обработки металлов давлением (прокатке, прессованию, штамповке, волочению и т.д.) и обработке на любых металлорежущих станках.

Высококоэрцитивное состояние в FeCrCo МТС формируется в процессе спинодального распада высокотемпературного ОЦК α -твёрдого раствора на два изоморфных ОЦК раствора α_1 и α_2 , где α_1 -твёрдый раствор обогащён Fe и Co, является сильномагнитным с высокой точкой Кюри, тогда как α_2 -твёрдый раствор обогащён Cr, слабомагнитен, точка Кюри ниже комнатной температуры [2]. Размер кластеров α_1 -твёрдого раствора ~ 50 нм, т.е. близок к размеру однодоменности, что и обеспечивает, в первом приближении, относительно высокие значения коэрцитивной силы этих сплавов. Термическая обработка промышленных FeCrCo МТС (ЭК33 и ЭК159) заключается в нагреве выше области расслоения α -твёрдого раствора (выше 700°C) с последующей изотермической термомагнитной обработкой (ТМО) в температурном интервале $680 - 620^\circ\text{C}$ и многоступенчатом отпуске в интервале $620 - 500^\circ\text{C}$ (иногда эти сплавы охлаждают с критическими скоростями V_1 в магнитном поле и V_2 при проведении отпуска). На фазовой диаграмме тройных FeCrCo сплавов в области температур предварительного нагрева перед проведением ТМО присутствует σ -фаза [3-4], о которой практически ничего не упоминается ни в одной из опубликованных работ при обсуждении формирования высококоэрцитивного состояния. Известно только, что σ -фаза охрупчивает высокохромистые сплавы, являясь одной из основных причин «отпускной 475° хрупкости» [5] и создаёт большие внутренние напряжения, которые используют в ряде случаев при создании определённых типов текстур в хромистых сплавах. В двойных FeCr сплавах выделение σ -фазы происходит крайне медленно (вследствие того, что σ -фаза является фазой интерметаллидного типа FeCr со сложной тетрагональной кристаллической решёткой с элементарной ячейкой из 30 атомов и параметрами $a = 0,880$ нм $c = 0,455$ нм [6]) и, видимо, поэтому при термообработке промышленных FeCrCo МТС не обращают особого внимания ни на температуру предварительного нагрева в интервале $700 - 800^\circ\text{C}$, ни на время выдержки при этой температуре, интуитивно считая, что при

разумных временах выдержки фазовый состав α -твёрдого раствора в этом температурном интервале существенно не изменяется.

С целью проверки корректности этого предположения было проведено исследование изменения состояния α -твёрдого раствора при 750°C в зависимости от времени отпуска трёх сплавов после закалки от 1300°C (сплав 22Х15К) и нормализации от 1100°C (сплавы 25Х15КЮБФ и 30Х5К) методом измерения твёрдости.

Образцы из сплавов 22Х15К и 25Х15КЮБФ изготавливали из сортового проката. Сплав 30Х5К выплавляли из шихтовых компонентов промышленной чистоты в открытой индукционной печи. По данным рентгеноструктурного анализа в сплаве 22Х15К после отпуска при 750°C в течение 92 часов содержание σ -фазы составляет ~ 10 об. %, параметры $a = 0,87896$ нм, $c = 0,45485$ нм. В сплаве 25Х15КЮБФ после отпуска в течение 163,5 часов содержание σ -фазы было оценено в 11,5 об. %, тогда как в сплаве 30Х5К после отпуска в течение 163,5 часов составляло менее 1 об. %.

Благодарности.

Автор благодарит д.т.н. Терентьева Владимира Федоровича, д.т.н. Колмакова Алексея Георгиевича, д.т.н. Миляева Игоря Матвеевича, к.т.н. Миляева Александра Игоревича

Выводы.

1. Определяющим фактором влияния на скорость выделения σ -фазы в FeCrCo магнитотвёрдых сплавах является содержание кобальта в сплаве.
2. При проведении термообработки FeCrCo МТС необходимо тщательно обращать внимание и на температуру предварительного нагрева перед проведением термомагнитной обработки, и на время выдержки изделий при этой температуре (желательно и то и другое сводить к минимуму).

Литература.

1. Kaneko H., Homma M. and Nakamura K. "New Ductile Permanent Magnet of Fe – Cr – Co System". AIP Conference Proceedings "Magnetism and Magnetic Materials". 1971, No 5, p. 1088 – 1092.
2. Kaneko H., Homma M., Nakamura M., Okada M. and Thomas G. "Phase diagram of Fe-Cr-Co permanent magnet system". IEEE Transactions on Magnetics, 1977, MAG-13, 1325-1327.
3. Dombre Max, Silva OscarCampos, Valignat Nicole, Allibert Colette, Bernard Cloude and Driole Jean "Solid state phase equilibrium in the ternary Fe-Co-Cr system: experimental, determination of isothermal sections in the temperature range 800 - 13000C". Journal of the Less-Common Metals, 1979, 66, 1 – 11.
4. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник под редакцией проф. О.А.Баннх, проф. М.Е.Дрица. Москва. Металлургия, 1986, 440 стр.
5. Williams R.O. and Paxton H.W. "The Nature of Aging of Binary Iron-Chromium Alloys Around 5000C". Journal of the Iron and Steel Institute, March 1957, p. 358-374.
6. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. Издание 5-е. Москва. Металлургия, 1980, 447 стр.

СВЯЗЬ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ АМАГ-200 СО СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ

Ратушняк С.Л.

Россия, Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН,
e-mail: ratserg@mail.ru

В настоящей работе исследована связь между началом кристаллизации и структурной релаксацией в аморфном сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{Si}_{3,5}\text{B}_9$ (АМАГ-200). Это сплав Finemet, который становится хорошим магнитно-мягким материалом после отжига, в результате которого образуется 50 – 80 % нанокристаллической фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ с размером зерна 10 - 15 нм. Настоящая работа выполнена с целью поиска путей формирования наноструктуры в аморфных сплавах и последующего выхода на формирование оптимального комплекса служебных свойств аморфных сплавов.

Работа состояла из двух частей. Первая часть заключалась в анализе данных рентгенофазового анализа (РФА) по кристаллизации сплава АМАГ-200, представленных в [1]. Вторая часть заключалась в изучении кристаллизации сплава АМАГ-200 путем измерения деформации под нагрузкой.

В работе [1] представлены сведения о доле кристаллической фазы (α) и размере зерна (a) после различных режимов термообработок, состоящих из простого отжига в интервале температур 350 °С - 650 °С и сложного отжига (ступенчатый режим 350 °С → 550 °С; режимы термоциклирования с разным числом циклов n : 350 °С ↔ 550 °С $n=5$, 100 °С ↔ 550 °С $n=5$, 100 °С ↔ 550 °С $n=10$). Сделан вывод о том, что при $\alpha = 50 - 60 \%$ размер зерна после сложного отжига меньше, чем после простого.

Аморфное вещество, полученное путем закалки расплава, является стеклом. Быстрозакаленные аморфные сплавы (в том числе и сплав АМАГ-200) являются стеклами. На рис. 1а представлено явление стеклования в сплаве АМАГ-200, описанное с кинетическими параметрами теплоемкости, параметры взяты из [2]. В быстрозакаленных стеклах наряду с основным релаксационным максимумом стеклования (рис. 1а) после отжига ниже интервала стеклования наблюдается еще один максимум, обусловленный вторичной структурной релаксацией (рис. 1б). Вторичная структурная релаксация явление кинетическое. Оно не связано с химической природой стекла. Это явление наблюдалось в промышленных аморфных сплавах, в оксидных и полимерных стеклах.

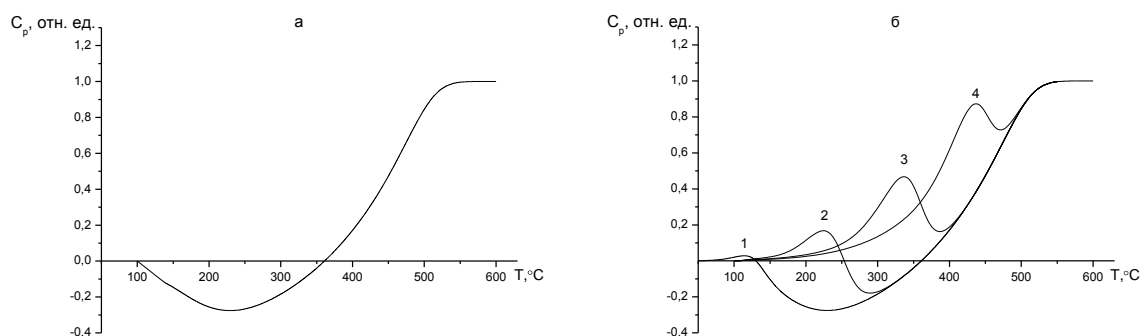


Рис. 1. Зависимость релаксационной части теплоемкости сплава АМАГ-200 от температуры. а – нагревание после закалки. б – нагревание после изотермических выдержек при 100 °С (кривая 1), при 200 °С (кривая 2), при 300 °С (кривая 3), при 400 °С (кривая 4). Скорость нагревания 10 К/мин.

Данные работы [1] по кристаллизации сплава АМАГ-200 после разнообразных режимов отжига были представлены нами в виде зависимостей α или a от приведенного времени ξ . Параметр ξ используется при изучении особенностей структурной релаксации в стекле. Он определяется следующим образом:

$$\xi(t) = \int_0^t \frac{\tau_{ref}}{\tau(t')} dt', \quad (1)$$

где t - время, τ - время структурной релаксации, τ_{ref} - время структурной релаксации при выбранной температуре T_{ref} .

Анализ данных РФА в новом представлении позволил сделать следующие предположения: простой отжиг в интервале стеклования приводит к определенной закономерности формирования наноструктуры; сложные отжики, состоящие из отжига в области вторичной структурной релаксации и отжига выше интервала стеклования, проявляют другую закономерность.

Нами было исследовано влияние вторичной структурной релаксации на кристаллизацию сплава АМАГ-200 в экспериментах по деформации сплава под нагрузкой. Деформация была измерена на кварцевом вискозиметре. Образцы представляли собой отрезки лент длиной 40 мм, напряжение на образцах 10 МПа. Деформация давно известных стекол (силикатных, полимерных) состоит из мгновенной, замедленно-упругой, вязкой деформаций и описывается теорией линейной вязко-упругости. Такое же поведение демонстрируют закаленные аморфные сплавы [2]. Кристаллизация исследовалась следующим образом. При комнатной температуре к образцу прикладывалась нагрузка, наблюдалась мгновенная деформация. После этого образец нагревали до температуры выдержки T_a . При T_a регистрировалась деформация растяжения, которая состояла из замедленно-упругой и вязкой деформаций. Кристаллизация сопровождалась переходом деформации растяжения в деформацию сжатия. Деформация была измерена при 12 температурах в интервале 470

°С - 570 °С. Кроме этого, при двух температурах T_{a1} (в интервале стеклования) и T_{a2} (выше интервала стеклования) деформация была измерена после серии предварительных низкотемпературных отжигов в области вторичной структурной релаксации.

Установлено следующее. Если простой отжиг проводится в интервале стеклования, то кристаллизация подчиняется определенной закономерности. Кристаллизация в интервале стеклования при T_{a1} не почувствовала низкотемпературный отжиг. При кристаллизации выше интервала стеклования при T_{a2} проявились структурные перестройки в области вторичной структурной релаксации.

На основании полученных результатов была проведена интерпретация данных по кристаллизации трех конструкционных сплавов ($Fe_{68.5}Mo_{5.5}V_{17}C_9$, $Fe_{47.5}Mo_{5.5}Cr_{15}V_1B_{15}C_{16}$, $Fe_{40.5}Mo_{10.5}Cr_{15}V_3B_{15}C_{16}$) в ступенчатом режиме (300 °С → 650 °С), представленных в [1].

Таким образом, на наш взгляд, поиск ключа к пониманию законов формирования наноструктуры в аморфных сплавах надо искать, исходя из закономерностей структурной релаксации в стекле. При этом следует учесть, что при кристаллизации быстрозакаленных стекол есть возможность проявить структурные перестройки, обусловленные вторичной структурной релаксацией.

В заключении отметим следующее. Из аморфных сплавов получают аморфные покрытия газотермическими методами (по сути это высокоскоростная закалка из газовой фазы). Такие покрытия не являются стеклами, однако закономерности структурной релаксации в них такие же, как в быстрозакаленных стеклах. Примером может служить результат сравнения структурной релаксации в известном сплаве $Co_{59}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{15}$ (71КНСР) и полученным из него методом плазменного напыления аморфном конденсате. Таким образом, результаты настоящей работы могут быть обобщены на покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифорова О.В. Кинетика процессов структурообразования при кристаллизационном отжиге аморфных сплавов с различным комплексом легирования. Канд. дис. СПб. гос. политех. унив., СПб, 2009. 101с.
2. Ратушняк С.Л., Гончукова Н.О., Толочко О.В. Деформация и начало кристаллизации аморфных сплавов на основе железа и никеля // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 20-33.
3. Akulova Yu.O., Gonchukova N.O., Larionova T.V., Tolochko O.V. Structural relaxation in amorphous substances with highly non-equilibrium structure // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 261. N 1. P. 253-259.

ВЫРАЖЕНИЕ БЛАГОДАРНОСТИ

Особую благодарность выражаю д.х.н. Гончуковой Н.О. за ценные советы и указания.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА БАЗЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Сазонов М.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, maximsa@mail.ru

Композиционные материалы (КМ) на базе магниевых сплавов, армированных дискретными упрочняющими частицами керамики, перспективны для изготовления несущих и корпусных изделий с минимальной массой и улучшенными механическими характеристиками, а также деталей триботехнического назначения в автомобильной промышленности, авиации, ракетной и ядерной технике.

Основными способами изготовления дисперсно-упрочненных КМ с магниевыми матрицами являются: твердофазное совмещение порошковых компонентов – порошков матрицы и керамических частиц; жидкофазное совмещение керамических частиц с магниевыми расплавами.

Твердофазные способы порошковой металлургии не обеспечивают получения КМ со 100% плотностью и контролируемым качеством связи по границам матрица/наполнитель; кроме того сопряжены с приобретением дорогостоящего оборудования, высокой стоимостью порошков из матричных сплавов, осуществлением сложных технологических процессов подготовки компонентов и компактирования, т.е. являются весьма затратными. Жидкофазные, или литейные, способы позволяют получить более качественные КМ (меньше пор, лучше межфазная связь) и являются более экономичными. Среди них наиболее распространенными в настоящее время являются методы механического замешивания армирующих частиц и методы пропитки упрочнителя расплавом [1-3]. Однако из-за сродства к кислороду и склонности к возгоранию магниевых расплавов жидкофазные

способы также обладают рядом недостатков: метод пропитки расплавом требует подбора реагента пропитки для упрочнителя; в процессе совмещения расплава с наполнителем требуется тщательная защита расплава от окисления, что затрудняет осуществление механического перемешивания и ухудшает однородность распределения частиц в матрице; при перемешивании происходит газонасыщение расплава за счет газов, адсорбированных на частицах наполнителя и защитного газа, что отрицательно сказывается на свойствах КМ; применение для защиты Mg расплава флюсов не обеспечивает 100% защиты магния от возгорания и десорбции газов с поверхности частиц наполнителя и препятствует введению частиц в расплав при механическом замешивании [4, 5].

Таким образом, использование специальных технологических приемов и материалов для защиты расплавленного металла матрицы и десорбции газов с поверхности частиц наполнителей делает литейный процесс механического замешивания армирующих частиц в расплав трудно осуществимым.

Для защиты расплава матрицы и улучшения смачивания керамических наполнителей существует и возможность легирования матричных сплавов элементами, снижающими окисляемость магния на воздухе. К таким элементам относятся литий, бериллий (металлический или в составе лигатуры) [6]. Недостатком способа защиты от окисления легированием является трудность сохранения постоянной концентрации лития в Mg из-за быстрого испарения при температурах существования магниевых расплава, а использование бериллия опасно для здоровья.

Задача, на решение которой были направлены исследования, заключалась в разработке состава и способа производства магниевых КМ, позволяющего исключить применение защитных сред из процесса совмещения упрочнителя и матрицы, добиться 100% усвоения дискретных частиц армирующего керамического наполнителя расплавом, равномерного распределения этих частиц в матрице, дополнительного упрочнения КМ.

В разработанном способе получения литого композиционного материала на основе магниевых сплавов снижения окисляемости матричного сплава добиваются за счет введения в расплав кальция в составе лигатуры Mg-Ca. Совмещение полученного матричного расплава с армирующими частицами осуществляют на воздухе при температуре 650-670 °С, механическое перемешивание проводят в течение 2-5 минут. Введение в магниевую матрицу кальция приводит к уменьшению ячеистости дендритного параметра, т.е. диспергированию структуры матрицы и ее дополнительному упрочнению.

Снижение стоимости КМ достигается за счет исключения использования в процессе производства КМ дорогостоящего оборудования для защиты поверхности нагретого матричного сплава от окисления, а отказ от применения экологически вредных защитных материалов ведет к улучшению условий труда. Сокращение времени введения упрочнителя и отказ от сложного защитного оборудования повышает энергоэффективность и экологичность процесса изготовления КМ.

Ссылки:

1. Suk-Won Lim, T. Imai, Y. Nishida and D. Jiang. Superplacity of ceramic particulate reinforced magnesium alloy composites, fabricated by melt stirring method. Proc. of Eleventh Intern. Conf. of Comp. Mater. (1997) P. 486.
2. A. Luo. Effect of matrix alloy composition on the interfacial phenomena and microstructure of cast Mg/SiC_p composites. Proc. of Tenth Intern. Conf. of Comp. Mater.. (1995) P. 287.
3. H. KANEDA and T. ЧОН. Fabrication of particulate reinforced magnesium composites by applying a spontaneous infiltration phenomenon. // J. Mater. Sci. №32 (1) (1997). P.47.
4. S. JAYALAKSHMI, S. SESHAN, S.V. KAILAS, K. KUMAR and S. SRIVATSAN. Influence of processing and reinforcement on microstructure and impact behavior of magnesium alloy AM100. // SADHANA, vol. 29 №5 (2004). P.509.
5. Патент РФ №2217512 [RU 2217512 C2, Флюс для рафинирования и защиты от горения магния и его сплавов; Путина О.А., Путин А.А., Гулякин А.И., Нечаев Н.П., Рубель О.А., Лямин С.Г., Новиков С.М., Жуланов Н.К., Белкин Н.А., Темников В.В., Ремеслов М.Н.; ОАО "Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния", (05.02.2002).
6. US Patent №US4,657,065, Composite materials having a matrix of magnesium or magnesium alloy reinforced with discontinuous silicon carbide particles; Tsuguyasu Wada, Ann Arbor; George T. Eldis, Ypsilanti; Darryl L. Albright, Ann Arbor, all of Mich. Amax Inc., Greenwich, Conn.(Apr. 14, 1987)

Автор выражает благодарность научным руководителям проф., д.т.н. Чернышовой Т.А. и проф., д.т.н. Рохлину Л.Л. за неоценимую помощь в работе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ ЖАРОПРОЧНОЙ УСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

Самсонова М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, r_sm@inbox.ru

В рамках разработки жаропрочной стали, работоспособной при температурах до 680°C проводятся исследования новой стали, марка которой обозначена как 12X15H16MT. В данной работе изучали микроструктуру (оптическая микроскопия), химический состав (сканирующая электронная микроскопия с микрорентгеноспектральным анализом) и микротвердость сварных соединений (СС) новой стали со сталью X19H12Г4МБ, полученных с использованием сварочной проволоки ЭП-953-В4 (сталь 03X20H45M6Г6Б2) методами аргодуговая сварки (АРДС) и ручной дуговой сварки (РДС).

На рисунке 1 показан общий вид шлифов СС, полученных при АРДС (а) и РДС (б).



Рис. 1 – Общий вид шлифов СС стали 12X15H16MT со сталью X19H12Г4МБ, полученных способом АРДС (а) и РДС (б) (x 2)

Зона 1. основной металл (ОМ-1) слева от сварного шва (СШ);

Зона 2. СШ состоящий из металла стали 03X20H45M6Г6Б2 (проволоки ЭП-953-В4);

Зона 3. узкая зона сплавления (в виде светлой каймы на границе ОМ/СШ);

Зона 4. ОМ-2 справа от СШ (другая толщина свариваемого металла, отличная по виду микроструктура по сравнению с металлом слева от СШ);

Зона 5. зона сплавления ОМ1 и ОМ-2 между собой (СШ-2) под сварным швом из стали 03X20H45M6Г6Б2

Металл на границах СШ и ОМ сварных соединений, полученных обоими способами (АРДС и РДС), имеет химический состав, промежуточный между составом металла СШ и ОМ. Размер такой переходной пограничной зоны, имеющий характерный «оплавленный» вид составляет 40-120 мкм. СШ-2 имеет химический состав, промежуточный между ОМ-1 и ОМ-2 – сталями X19H12Г4МБ и 12X15H16MT (рис.2). За счет обогащения никелем пограничных участков ОМ и зоны сплавления двух ОМ в результате его диффузии из металла СШ, его содержание в металле СШ заметно ниже такового в металле исходной сварочной проволоки. При сварке с использованием РДС с более широкой зоной металла СШ (сварочной проволоки) зона сплавления двух ОМ также более широкая. Очевидно, вследствие более высокого температурного градиента при РДС металл СШ-2 сильнее обогащен никелем из металла СШ и содержит не 12-16% Ni, как в ОМ-1 и ОМ-2, а 17-19% Ni.

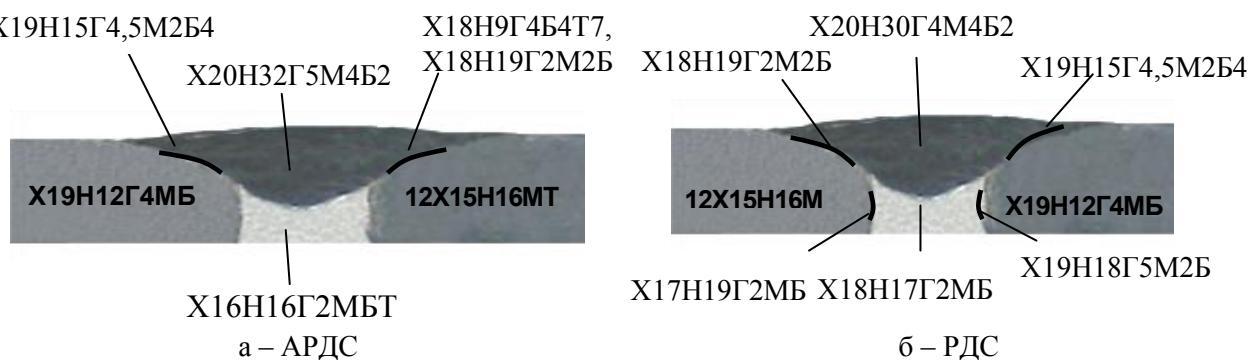


Рис.2. – Схемы исследованных сварных соединений с указанием химического состава в различных участках сварных соединений: а – АРДС, б – РДС.

Твердость металла СШ (X20H(30-33)Г4M4Б по данным МРСА и 03X20H45M6Г6Б2 по марочному составу сертификата на сварочную проволоку) в обоих СС, как АРДС, так и РДС выше, чем твердость ОМ-1 и ОМ-2 (металла сталей 12X15H16MT и X19H12Г4МБ). Основной металл - стали 12X15H16MT и X19H12Г4МБ - имеют различную твердость, что может быть связано как с различным содержанием в них углерода и азота - элементов внедрения, упрочняющих аустенит, так и с особенностями структуры – различным размером зерна (у стали 12X15H16MT размер зерна очень крупный, 70 – 220 мкм), различным размером и количеством частиц избыточных фаз. Твердость металла СШ-2 различна в разных участках данной зоны сплавления двух основных сталей. Она плавно повышается от стыка сварного шва с более мягкой сталью в сторону стыка сварного шва с

более твердой сталью. После АРДС колебания значений микротвердости на стыке СШ и СШ-2 меньше, чем при РДС, при этом металл СШ-2 (X18Н17Г2МБ) после РДС в среднем более мягкий (247), чем металл СШ-2 (X16Н16Г2МБТ) после АРДС (287).



Рис. 3. Средние значения микротвердости (по данным десяти измерений) в обозначенных линиями и прямоугольниками зонах

Механические свойства металла СС определяли при 20⁰С и 680⁰С, выполненных РДС электродами ЦТ-45 и АРДС сварочной проволокой ЭП 953-ВИ, в соответствии с ГОСТ 1497-84 на разрывной машине ИМ-4Р при нагрузке 4т и скорости активного нагружения 1,2мм/мин. Учитывая малую толщину стенки трубы 6 мм были изготовлены образцы с диаметром рабочей части 3 мм. В таблице 1 приведены результаты испытаний и характер разрушения образцов СС после разрушения.

Таблица 1 – Механические свойства сварных соединений*.

Температура испытаний, °С	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Место разрушения
Ручная дуговая сварка (РДС)					
20	565	390	29,5	68	Осн. металл
	590	395	32,5	67,5	
	545	310	34	73,0	
680	370	215	23,5	49,0	Осн. металл
	360	210	26,0	59,0	
	350	195	21,0	56,5	
Ручная аргодуговая сварка (АРДС)					
20	555	320	36,5	74,0	Осн. металл
	540	335	34,5	71,5	
	550	335	19,0	68,5	
680	360	210	23,5	65,5	Осн. металл
	440	210	28,0	65,5	
	360	195	24,0	53,0	

*Результаты получены в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

Разрушение образцов происходило по ОМ, а не по СШ, это свидетельствует о большей прочности СШ по сравнению с ОМ-1 и ОМ-2, что подтверждают полученные значения микротвердости.

Основным недостатком литого металла в СШ в отсутствие гомогенизирующей термической обработки (ГТО) может быть пониженная пластичность, вызванная разным химическим составом и уровнем твердости дендритом и металла в междендритном пространстве. Наличие крупных включений избыточных фаз на основе титана и ниобия, присутствующих в сплавляемых ОМ-1 и ОМ-2, является дополнительным негативным фактором, требующим проведения гомогенизирующего отжига (ГО). Поскольку существование металла СШ-2 в виде расплава кратковременно, эти частицы в этом расплаве не расплавятся и не растворятся. При расположении таких частиц на протяженных границах металла дендритов и междендритного металла можно ожидать, что зародившиеся на них трещины будут распространяться очень быстро. При наличии технической возможности проведения ГТО, такую обработку следует рекомендовать для полученных СС. Она позволила бы гомогенизировать состав литых СШ и избежать отмечаемых перепадов твердости на стыках различных зон СС. Такой термообработкой может быть отжиг при 1200⁰С 1 ч с охлаждением на воздухе (при более низкой температуре ГО продолжительность нагрева должна быть увеличена до 2-4 ч, с тем, чтобы более полно прошла гомогенизация химического состава литого металла в СШ). В том случае, если ГТО СС технически не представляется возможной, положительным фактом можно считать то, что при использовании сварочной проволоки 03Х20Н45М6Г6Б2 СШ имеет более высокую твердость, чем основной металл.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. М.В. Костиной

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ НИТИНОЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Севостьянов М.А.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, cmakp@mail.ru

Введение

Использование медицинских изделий из материалов с эффектом памяти формы на базе сплава TiNi с нанофазной структурой и с заданным комплексом физико-механических свойств позволяет существенно улучшить «щадящий» режим эндоваскулярных операций, увеличить срок службы устанавливаемых стентов и повысить их биосовместимость с человеческим организмом.

В данной работе проведены исследования по разработке технологии получения сплава TiNi с нанофазной структурой и с заданным комплексом физико-механических свойств.

Материалы и методики

Для получения проволоки диаметром 280 мкм из сплава TiNi (нитинола) использовали титан марки ВТ1-00 и никель Н-0. Слитки нитинола получали на лабораторной вакуумной электродуговой печи (марки ЛК-8). Исследуемые образцы с длиной рабочей части 28 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Фрактографические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-430i.

Результаты и их обсуждение

На основании физико-химических и физико-механических исследований была разработана технология получения точного состава сплава, в т.ч. определения оптимального развеса слитков TiNi при плавке на вакуумных электродуговых печах. Получены слитки точного химического состава диаметром ≤ 25 мм, длиной 150 мм и общим весом 250-300 гр. Перед обработкой давлением слитки подвергались механической обработке поверхности слитков для удаления зон, содержащих нежелательные примеси внедрения. Создана и отработана технология первичного гомогенизирующего отжига и обработки давлением слитков. Она включает в т.ч., ступенчатую горячую (≤ 700 °С) прокату для получения прутков сечением 5×5 мм. Общий вид такого прутка на промежуточной стадии прокатки показан на рис.1. Затем проводится горячая (≤ 750 °С) прокатку с получением прутков диаметром 3,8-4,2 мм. Прутки имеют структуру с размером зерна $15 \div 20$ мкм.



Рисунок 1. Общий вид прутка на промежуточной стадии прокатки.

Из полученных прутков горячим волочением получают проволоку диаметром около 2 мм (рис.2а). Для достижения наноструктурного состояния проволок-заготовок была предложена технология, включающая горячее волочение до диаметра 1 мм (деформация до $\sim 95 \div 98$ %) и ступенчатое волочение до требуемого диаметра. В зависимости от последнего выбирались оптимальные температуры, число ступеней и проходов волочения, а также диаметр используемых фильер. Диаметр проволок стентов, используемых при восстановлении пищеводного тракта, составляет 300-280 мкм (рис. 2б). Для стабилизации структуры и свойств нитинола была проведена дополнительная термообработка. Данные механических испытаний после отжига при температурах от 400 до 500 °С в течение 15 минут приведены в таблице 1.



а)



б)

Рисунок 2. Проволоки из сплава TiNi: а) промежуточный вариант, б) наноструктурная проволока диаметром 280 мкм для стентов, используемых при восстановлении пищеводного тракта.

Таблица 1

образец	$\sigma_{\text{пл}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа
в состоянии поставки	448	507	1485
отжиг 400 °С, 15 мин	496	572	1555
отжиг 450 °С, 15 мин	674	742	1885
отжиг 500 °С, 15 мин	547	566	1507

Нитинол имеет лучшие характеристики по механическим свойствам при $T=450$ °С и выдержки 15 мин.

Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки. Поверхность представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. В глубине наиболее крупных «чашек» при большом увеличении можно заметить осколки частиц выделений. Местом зарождения приводящей к разрушению магистральной поперечной трещины, в которую сливаются образующиеся поры, являются наиболее крупные дефекты на поверхности образца в зоне шейки.

Выводы

1. В результате по разработанной комплексной технологии был получен материал для уникальных медицинских устройств в виде стентов, фильтров и шунтирующих устройств кровообращения, которые в настоящее время проходят стандартные методы опробования в качестве ответственных изделий при эндоваскулярных операциях в основных специализированных медицинских центрах. Кроме того, данные изделия отличаются лучшей геометрической совместимостью с изогнутыми участками протезируемого органа, а для их доставки к восстанавливаемому органу требуется меньшее сечение катетера.

2. После проведения термообработки происходит улучшения механических свойств.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ – 02, П-18, П-21 и РФФИ 09-08-00736А.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов Б.А. Гончаренко и д.т.н. А.Г. Колмакову.

ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ СПЛАВА VT6 В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Семендеева О.В.

Россия, Москва, Московский государственный индустриальный университет, Hassandra86@yandex.ru

Для повышения технологической пластичности высокопрочного и малопластичного титанового сплава VT6 часто используют горячую прокатку с нагревом до температур 800-1000 С. Недостатком такой технологии является низкая эффективность производства, связанная с нагревом, большим количеством переходов и окислением заготовок. Особенно становится проблематичным получение тонких по сечению и длиномерных полуфабрикатов (лист, проволока, фольга). В этих случаях более эффективным могла бы быть электропластическая прокатка (ЭПП) [1].

В работе исследуется влияние исходной микроструктуры, полученной при различных режимах термической обработки на технологическую пластичность сплава VT6 в процессе ЭПП.

Режимы термической обработки выбирались таким образом, чтобы получить однофазную или двухфазную микроструктуру, например, закалка из β - области (1020°С) или закалка с последующим отжигом в $\alpha + \beta$ области.

Деформационная способность сплава оценивалась величиной истинной (логарифмической) деформации ϵ .

Проведенные исследования показали, что у закаленного из β - области сплава с мартенситной структурой при ЭПП первые трещины начали появляться при степени деформации 0,43, а разрушение наступало при $\epsilon = 1,32$. Лучшую способность к деформированию показал сплав VT6 закаленный из двухфазной ($\alpha + \beta$) – области. При степени деформации 1,4 начали появляться первые микротрещины, при $\epsilon = 1,76$ микротрещины начали расти, но разрушение не было достигнуто. Образец отожженный при 850°С при ЭПП имел наилучшую деформируемость $\epsilon = 2,3$.

Исследование микротвердости до и в процессе ЭПП сплава ВТ6 показало, что при малых степенях деформации образцы её значение практически не отличалось от исходного, однако с увеличением деформации наблюдался слабый рост микротвердости (5-15%), связанный с деформационным упрочнением.

На основании представленных результатов в качестве оптимальной термической обработки перед ЭПП был выбран отжиг при температуре 850 °С -1 час. При этом формируется двухфазная структура, обладающая высокими пластичностью и прочностью после ЭПП. Микроструктура образца сплава ВТ6 представлена на рисунке.

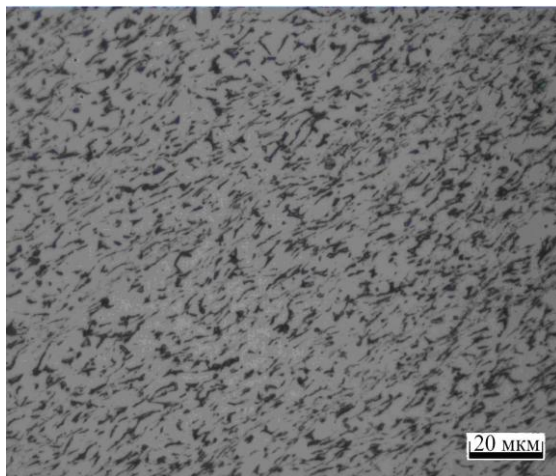


Рисунок 1. Микроструктура ВТ6 после отжига 850 °С и ЭПП

Выражаю благодарность за помощь в данной работе своему научному руководителю к.х.н., доценту Учеваткиной Н.В и д.т.н., профессору Столярову В.В.

1. В.В. Столяров, У.Х. Угурчиев, И.Б.Трубицына, С.Д. Прокошкин, Е.А. Прокофьев, Интенсивная электропластическая деформация сплава TiNi, ФТВД, 4, 16 (2006) 48-51.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕННОСТИ ПРИ СМЕШАННЫХ ТИПАХ НАГРУЖЕНИЯ

Солдатенков А.П.

Россия, ИМЕТ РАН, al_soldatenkov@mail.ru

Во многих случаях долговечность конструкций и их элементов зависит от поведения трещин под действием нагрузок. Вследствие сложных конфигураций реальных конструкций и комплексных напряженных состояний, возникающих в них, трещины и дефекты подвергаются воздействию нагружения смешанного типа. Нагружением смешанного типа называется такой случай нагружения, когда присутствуют хотя бы два из основных типов нагружения: отрыв (тип I), поперечный сдвиг (тип II) и продольный сдвиг (тип III), или все три совместно. К сожалению, в литературе имеются противоречивые точки зрения о влиянии сдвиговой составляющей нагружения на прочностные характеристики материалов [1, 2]. В связи с этим практический интерес представляет изучение поведения материалов при нагружении смешанного типа.

Для изучения влияния смешанных мод нагружения на развитие поврежденности в материале, исследуемой с помощью анализа характеристик акустической эмиссии (АЭ), использовали компактные образцы с боковым надрезом, изготовленные из стали 20. Приложение нагрузки к образцу осуществлялось посредством специальных приспособлений нагружения – серповидных захватов, которые предложил Richard [3]. Захваты сделаны таким образом, что, прикладывая растягивающие нагрузки через разные отверстия в них, можно изменять тип нагружения от чистого типа I до чистого типа II за счет варьирования угла наклона надреза по отношению к оси приложения нагрузки. Для описания поля смешанного поля служит параметр смешанности M , предложенный в [4]

и определяемый по формуле $M = \frac{2}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{K_I}{K_{II}}\right)$. При чистом типе I параметр смешанности

$M = 1$. При появлении сдвиговой составляющей напряжения значение параметра смешанности начинает уменьшаться ($0 < M < 1$). И при чистом типе II - $M = 0$.

Механические испытания проводили на универсальной машине для растяжения Instron 3382 (скорость нагружения – 0,5 мм/мин, максимальная нагрузка – 100 кН) с регистрацией сигналов акустической эмиссии при помощи 4-х канальной системы InterUnis A-Line 32D в процессе нагружения.

Обработка полученных данных акустической эмиссии позволила сделать следующие выводы об изменении характеристик АЭ:

минимальное количество сигналов АЭ (NAE) наблюдается при нагружении по чистому типу I; при внесении сдвиговой составляющей ($M = 0,704$) происходит резкое увеличение NAE; при дальнейшем увеличении вклада сдвиговой составляющей в общее нагружение вплоть до чистого типа II ($0 \leq M \leq 0,537$) происходит уменьшение значения NAE;

параметр bAE, оцениваемый по кумулятивным кривым распределения амплитуды сигналов АЭ [5], минимальное значение принимает при чистом типе I нагружения; при небольшом внесении сдвига в общее нагружение ($M = 0,704$) происходит резкий скачок значения параметра bAE по сравнению с bAE при чистом типе I, а при дальнейшем увеличении вклада сдвиговой составляющей ($0 \leq M \leq 0,537$) происходит уменьшение значения параметра bAE.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору, доктору технических наук Ботвиной Л. Р. за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-05-01166-а).

Список литературы:

[1] Smith D.J., Ayatollahi M.R, Davenport J.C.W. and Swankie T.D. Mixed mode brittle and ductile fracture of a high strength rotor steel at room temperature. International Journal of Fracture, 1998, Vol. 94, pp. 235-250.

[2] Qian J. and Fatemi A. Mixed mode fatigue crack growth: a literature survey. Engineering Fracture Mechanics. 1996. Vol. 55, No. 6, pp. 969-990.

[3] Richard H.A., Benitz K. A loading device for the creation of mixed mode in fracture mechanics. International Journal of Fracture, 1983, Vol. 22, No. 2, pp. R55-R58.

[4] Shih C.F. Small-scale yielding analysis of mixed mode plane strain crack problems. Fracture Analysis. ASTM STP 560, 1974, pp. 187-210.

[5] Ботвина Л.Р., Петерсен Т.Б. Об аналогии акустического и сейсмического режимов в процессах разрушения. Доклады РАН, 2001, т. 376, № 3, С. 331-334.

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Fe-Ni-La ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 10 ГПа

Тодорова Е.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, smu@imet.ac.ru

Известно, что сплавы с аморфно-нанокристаллической структурой обладают более высоким комплексом механических свойств, чем однофазные сплавы с аморфной структурой. Одним из перспективных способов получения наноструктурного состояния является нанокристаллизация аморфных сплавов в условиях деформационных воздействий. В настоящей работе методами высокоразрешающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализов аморфных сплавов системы Al-Fe-Ni-La изучали влияние параметров интенсивной пластической деформации (ИПД) сдвигом под давлением на особенности развития нанокристаллизации.

Проведенные исследования показали, что в сплавах составов - $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$, $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$, $Al_{85}Ni_9Fe_1La_5$ и $Al_{85}Ni_8Fe_3La_4$ после высокоскоростной закалки со скоростью охлаждения 10^6 К/с формируется рентгеноаморфная структура [1]. После стеклования сплавы подвергали ИПД сдвигом под давлением в диапазоне 4...10 ГПа при комнатной температуре. Угол закручивания ϕ , определяющий степень деформации образцов, изменяли от 360° до $360^\circ \times 6$.

Установлено, что ИПД сдвигом под давлением 4 и 8 ГПа сопровождается развитием частичной нанокристаллизации в аморфных сплавах, которой предшествует расслоение по типу спинодального распада на две аморфные составляющие различной легированности. Такой процесс расслоения по данным У.Кёстера [2] приводит к снижению свободной энергии системы и

неоднократно наблюдался при термической обработке аморфных сплавов других композиций (например, в системах Pd-Au-Si, Pd-Ni-P, Be-Ti-Zr). В результате расслоения, как показало электронно-микроскопическое исследование, в сплавах формируется кластерная (или фрагментированная) структура с размером фрагментов 10-20 нм. В процессе деформирования кристаллизация развивается сначала в одной из аморфных составляющих - в пограничных областях фрагментов с образованием наноразмерных кристаллических фаз, которые представляют собой интерметаллиды различных типов на базе Al-Ni, Al-La, Al-Fe. Алюминий в кристаллическом состоянии при $\varphi=360^\circ$ не обнаружен. В результате формируется фрагментированная структура типа «ожерелья» для которой характерно наличие аморфной сердцевинки, окруженной цепочками различно ориентированных нанокристаллических зерен. Энергодисперсионный анализ показал, что в объеме фрагментов повышено содержание алюминия, а их границы обогащены никелем и лантаном.

По мере увеличения степени деформации кристаллизация развивается во второй аморфной фазе, отличающейся по химическому составу от первой, с образованием нанокристаллического алюминия. В результате, после степеней деформирования, соответствующих $\varphi=360^\circ \times 3 \dots 360^\circ \times 6$, в исходно аморфных алюминиевых сплавах, независимо от их легированности формируется нанокомпозитное состояние, которое представляет из себя смесь фаз: аморфная фаза, наноразмерные зерна алюминия и интерметаллидов. В процессе ИПД при всех исследованных параметрах деформирования кристаллизация не завершается.

По данным электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализа при повышении давления до 10 ГПа при ИПД описанные выше процессы нанокристаллизации развиваются в меньшей степени. Так как происходящие фазовые превращения контролируются диффузией, то при повышенном давлении 10 ГПа диффузионные процессы замедляются, что в свою очередь приводит к замедлению процессов расслоения и кристаллизации. Структура становится менее выраженной. Однако смены механизма кристаллизации при повышении давления при ИПД, как это наблюдали, например, на сплаве Pd₇₅Ag₅Si₂₀ в подобных условиях, не обнаружено [2].

Сплавы в аморфном состоянии имеют значительно более высокую микротвердость (400...420 HV_{0,01/10}), чем поликристаллические сплавы тех же составов, полученные при кристаллизации в равновесных условиях (190...260 HV_{0,01/10}). Структура типа «ожерелья», полученная после сдвига под давлением 8 ГПа, обеспечивает значительное увеличение твердости (590...700 HV_{0,01/10}) в сплавах при максимальной исследованной степени деформации. В результате подавления диффузионных процессов при ИПД сдвигом под давлением 10 ГПа не происходит ощутимого прироста твердости (не более 12-15% при $\varphi=360^\circ \times 6$). При ИПД сдвигом под давлением 4 ГПа в результате двух конкурирующих процессов – нанокристаллизации, развивающейся в небольших объемах и релаксации, протекающей в основном в аморфной матрице, микротвердость сначала уменьшается на 20-25 %, а при $\varphi > 360^\circ \times 3$ – растет, достигая значений исходной микротвердости сплава в рентгено-аморфном состоянии при $\varphi=360^\circ \times 6$.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.т.н. Бахтеевой Наталии Дмитриевне и к.т.н. Васильеву Александру Леонидовичу.

Литература

1. Н.Д. Бахтеева Нанокристаллизация аморфных сплавов на основе алюминия. Структура, свойства, применение. Российские нанотехнологии 2010. №1– 2. Т.5, с.25-35.
2. Кестер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол//Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация: Сб. науч. тр./Под ред. Г.-Й. Гюнтеродта и Г. Бека. М.: Мир. 1983. С. 325-371.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 10-03-00622-а.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛА, НАПЛАВЛЕННОГО ЭЛЕКТРОДАМИ С НАНОПОРОШКОМ WC В ПОКРЫТИИ

Трошков А.С.

Россия, Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, tesh911@mail.ru

Введение в расплав стали наноразмерных металлических и неметаллических порошков, обладающих уникальными физико-химическими и механическими свойствами, существенно отличающимися от свойств макро- и микропорошков того же химического состава, способствует модифицированию металла, вызывает перераспределение вредных примесей между границами и объемами зерен, размер которых уменьшается, что обуславливает повышение предела текучести, прочности, пластичности и деформируемости стали.

В сварочных процессах температура в зоне действия источника тепла превышает температуру плавления многих тугоплавких нанодисперсных соединений, что приводит к их диссоциации и последующему растворению продуктов в расплаве сварочной ванны. В связи с этим большинство исследований посвящено изучению влияния на свойства сплавов монокарбида WC, обладающего превосходной термической стабильностью и меньшим коэффициентом термического расширения по сравнению с карбидами других металлов.

В наших исследованиях в качестве нанодисперсного компонента использован порошок карбида вольфрама WC, полученный по плазмохимической технологии, разработанной в ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН. Материалом, транспортирующим нанодисперсный порошок, служил порошок никеля (99,9 % Ni) с размером частиц 50...80 мкм, в которые внедряли монокарбиды вольфрама WC (с размером частицы менее 0,1 мкм) путем их совместной обработки в ротационной мельнице. В результате получали никелевые гранулы, в которых содержалось около 30 масс. % нанокарбидов. Такие гранулы наносили на покрытия сварочных электродов.

Использовали электроды марки УОНИ 13/45 – основного типа, предназначенные для сварки конструкций из углеродистых и низколегированных сталей. Смесь никелекарбидных микрогранул со связующим калий-натриевым жидким стеклом наносили одним и двумя тонкими слоями на покрытия электродов. Экспериментальные наплавки производили на сталь 20.

Исследовали влияние количества введенных в покрытие микрогранул на формирование структуры однослойного наплавленного металла и его твердость.

Исследованиями показано, что твердость металла наплавленного электродами с двойным слоем наноконструктивного покрытия выше, чем у металла наплавленного электродами, содержащими один слой наноконструктивных и стандартными электродами примерно в 2 и 4 раза соответственно (рис.1).

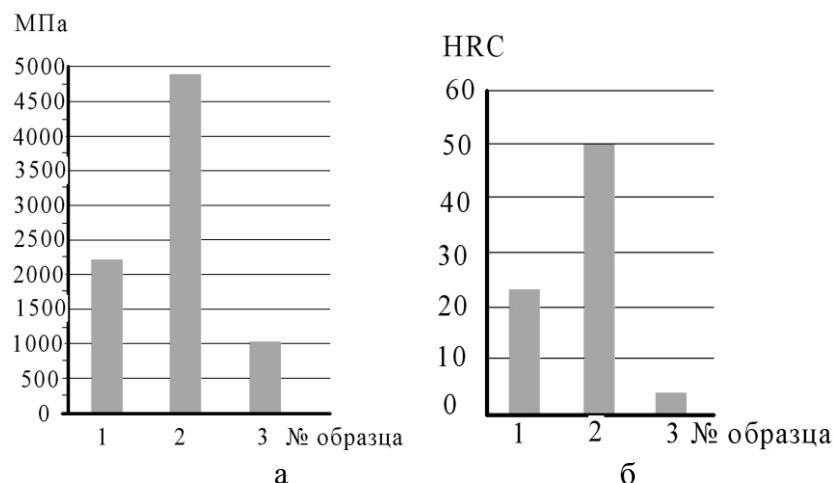


Рис. 1. Твердость (а - микротвердость, б - макротвердость) образцов металла наплавленного электродами с одним (1) и двумя (2) слоями наноконструктивных в покрытие, стандартными электродами (3).

Экспериментально установлено, что ферито-перлитная крупнозернистая структура металла, наплавленного стандартными электродами при введение наноразмерных карбидов WC трансформируются в диспергированную ферито-перлитную смесь (рис.2), причем при увеличении содержания WC в покрытие электрода твердость металла и дисперсность структуры возрастает.

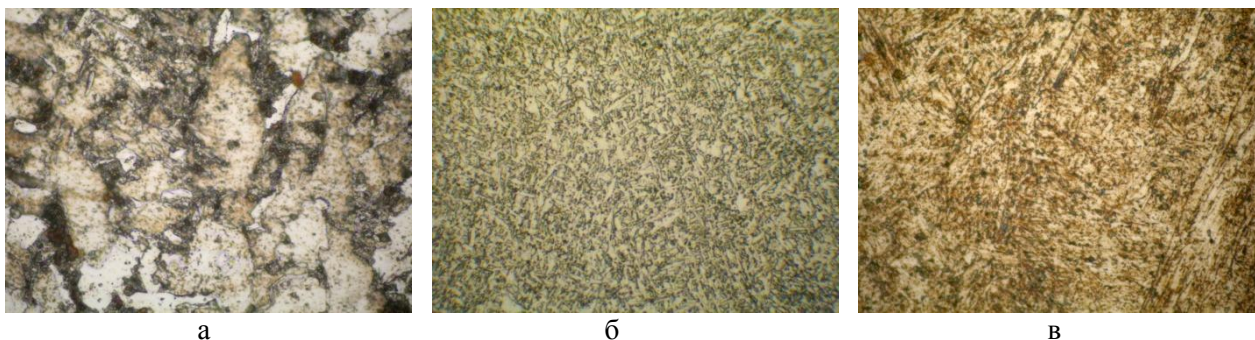


Рис.2. Структура металла, наплавленного стандартным электродом (а), электродами с одним (б) и с двумя (в) слоями наноконпонентов в покрытие.

Вольфрам, как и никель, распределены в металле относительно равномерно. При сканировании поверхности шлифа с помощью зондового микроскопа выявлено, что наночастицы карбидов вольфрама в металле расположены довольно плотно. Расстояние между ними составляет около 50-80 нм.

В результате выполненной работы выявлено, что даже при введении малого, менее 1 грамма, наноразмерного порошка WC возрастает микро и макро твердость наплавленного металла в несколько раз.

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям д.т.н., профессору Соколову Г. Н. и д.т.н., профессору Лысаку В. И., а так же сотрудникам ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН академику Цветкову Ю.В. и к.т.н., старшему научному сотруднику Самохину А. В.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ПРОВОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ДИАМЕТРОВ СО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА

Умнов П.П.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, molokano@imet.ac.ru

Введение.

Практическое использование быстрозакаленных проводов, полученных методом Улитовского-Тейлора, связывают с созданием метаматериалов, сенсоров, высокопрочных проводов, обладающих повышенной чувствительностью к уровню напряжений [1-3]. Однако, реализация уникальных магнитных и механических свойств этих проводов сдерживается из-за малого диапазона диаметров металлической жилы 5 – 20 мкм [4]. Недавно нами предложен новый вариант лабораторной установки, конструктивные особенности которой позволяют изменять скорость смотки от 0 до 30 м/с. Это дает возможность получать кроме обычных проводов 5-20 мкм, как «тонкие» с диаметром меньше 5 мкм, так и «толстые» с диаметром более 40 мкм [5].

Цель настоящей работы: провести исследование структуры и свойств быстрозакаленных «тонких» и «толстых» проводов, полученных в интервале скоростей вытяжки от 0 до 30 м/с.

Методы получения и исследования.

Для исследования был выбран модельный сплав $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, обладающий высокой стеклообразующей способностью [6]. Быстрозакаленные провода диаметром от 0,27 до 850 мкм были получены совместной вытяжкой расплава и стекла по методу Улитовского-Тейлора [5]. В процессе литья проводов увеличение диаметра достигали снижением температуры заковки расплава в интервале от 1300⁰С до 1220⁰С и уменьшением скорости вращения барабана от 30 м/с до полной его остановки. Анализ структуры полученных проводов проводили методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, оптической микроскопии, термического анализа. Пластичность провода контролировали по технологической пробе на способность к формированию узла [7].

Результаты и их обсуждение.

Образцы «тонких» микропроводов, рис.1 а,б, получены при скоростях вытяжки более 20 м/с [5].

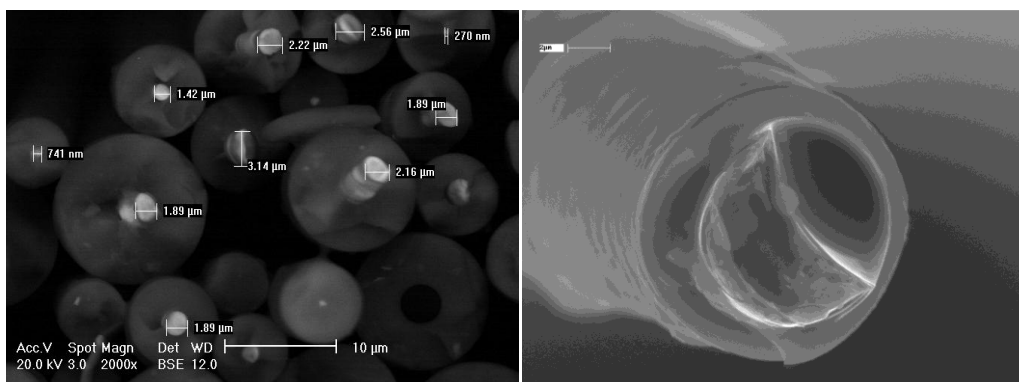


Рис.1. Образцы «тонкого» провода Со-сплава в стеклянной оболочке (РЭМ)
а) пучок тонких проводов; б) вид излома тонкого провода

Результаты РЭМ показывают, что минимальное значение диаметра аморфной жилы микропровода, полученного методом Улитовского-Тейлора составляет 0,27 мкм. На рис. 1а. показан пример поперечного сечения пучка «тонких» проводов. Как следует из приведенных данных, для тонких проводов фиксируется значительная нестабильность геометрических параметров жилы и стеклянной оболочки. Эта нестабильность возрастает с уменьшением диаметра провода. Отклонение диаметра жилы и стекла может достигать 100% от среднего значения. Вероятно, на геометрию провода оказывают влияние газовые потоки, возникающие при вращении барабана, а также различные виды вибраций, возникающие при работе установки.

Группа «тонких» проводов имеет особый вид излома, рис.1б – наличие большой площади гладкого блестящего скола под 45° к оси растяжения, обусловленного продвижением единичной полосы сдвига. Гладкая зона может занимать от 50 до 80 % площади поверхности излома. Зона отрыва не содержит характерного для аморфных сплавов «венозного» рисунка. Результаты РСА и ДСК показывают наличие 100% аморфной фазы в металлической жиле микропровода.

Самостоятельный интерес представляет группа «толстых» проводов диаметром более 40 мкм. Отличительная особенность получения таких проводов – малая скорость вытяжки (менее 1 м/с) [5]. В «толстых» проводах связь металла и стекла является непрочной, поэтому исследование таких проводов проведено после удаления стеклянной оболочки.

Установлено, что провода в интервале от 40 до 120 мкм обладают повышенной пластичностью. На рис.2а показан «толстый» провод, завязанный в узел.

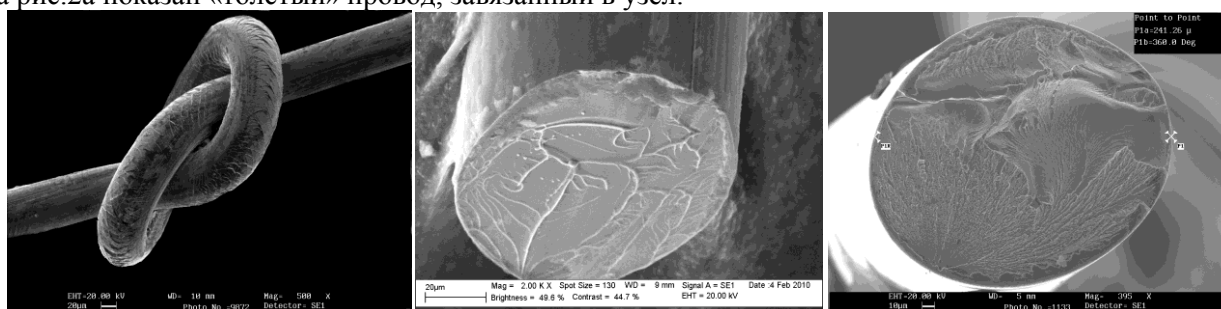


Рис.2. Образцы группы «толстых» проводов Со-сплава (РЭМ)

а) полный узел на проводе Со-сплава; б) вид излома «толстого» аморфного провода с повышенной пластичностью Со-сплава; в) вид хрупкого излома «толстого» аморфного провода Со-сплава.

Излом проводов с повышенной пластичностью характеризуется наличием нескольких крупных магистральных вен, рис. 2б.

Увеличение диаметра провода до 250 мкм сопровождается снижением пластичности при изгибе и измельчением венозной сетки, рис.2в. При этом, по данным РСА и ДСК, аморфная структура провода полностью сохраняется.

Провода с аморфно – кристаллической структурой находятся в интервале диаметров от 250 до 500 мкм. Наличие кристаллической фазы фиксируется по снижению теплового эффекта кристаллизации аморфной фазы на ДСК и появлению острых рефлексов кристаллических фаз на фоне гало на дифрактограмме. Излом таких проводов характеризуется тем, что кристаллическая часть провода разрушается хрупко под углом 90° к оси растяжения, а разрушение аморфного слоя, прилегающего к поверхности происходит с вырывом., рис.3

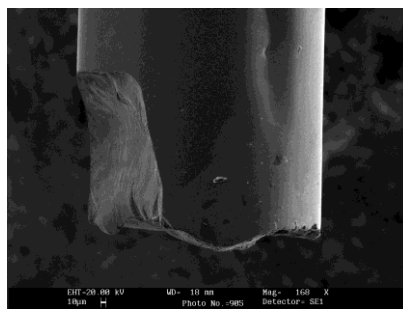


Рис.3. Излом «толстого» провода Со-сплава с аморфно-кристаллической структурой, полученного методом Улитовского-Тейлора.

«Толстые» провода сохраняют гладкую блестящую поверхность до диаметра близкого к 500 мкм. При дальнейшем увеличении диаметра поверхность провода становится кристаллической. На рис.4а,б. показан вид поверхности «толстого» провода вблизи перехода из аморфного в кристаллическое состояние.

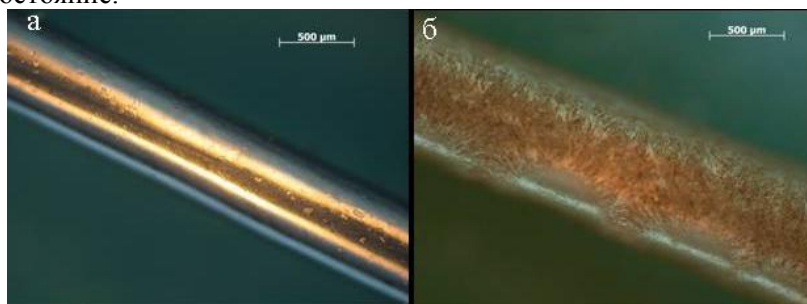


Рис.4. Вид боковой поверхности «толстого» провода в зоне перехода от аморфного к кристаллическому состоянию.

а) аморфная поверхность; б) кристаллическая поверхность

Выводы.

1. Методом Улитовского-Тейлора получены образцы «тонких» проводов с диаметрами от 0,27 до 5 мкм и «толстых» проводов с диаметрами от 40 до 850 мкм. Установлено, что провода сохраняют 100% аморфной структуры до 250 мкм, а провода с диаметром от 250 до 500 мкм имеют аморфно-кристаллическую структуру. Провода с диаметрами более 500 мкм являются полностью кристаллическими.
2. Выявлены особенности структуры изломов проводов различных диаметров. Показано, что излом аморфной жилы «тонкого» провода происходит за счет распространения единичных полос сдвига при разрушении стеклянной оболочки. «Толстые» провода в интервале диаметров 40-120 мкм обладают повышенной пластичностью и имеют особый венозный излом, состоящий из крупных магистральных вен.

Список литературы.

7. Zhukov, A.; González, J.; Vázquez, M.; Larin, V. and Torcunov, A. Nanocrystalline and Amorphous Magnetic Microwires, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / American Scientific Publishers, Valencia, USA, 2004; 6, pp 365-387.
8. Shalaev V. Optical negative-index metamaterials // Nature Photonics. V.1. p.41-48.
9. Умнов П.П., Молоканов В.В., Куракова Н.В., Шалыгин А.Н., Гришин В.Н., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К.. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода аморфная металлическая жила - стеклянная оболочка, Деформация и разрушение, 2007 г. №10 с. 40-46.
10. Zhukov A. and Zhukova V., Magnetic properties and applications of ferromagnetic microwires with amorphous and nanocrystalline structure /Nova science publishers, inc., New York, 2009,162 p..
11. Умнов П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010 г., №2, с.87-91.
12. Молоканов В.В., Умнов П.П., Куракова Н.В., Свиридова Т.А., Шалыгин А.Н., Ковнеристый Ю.К. Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства

аморфного магнитомягкого кобальтового сплава. “Перспективные материалы”, 2006, № 2 с.5-14.

13. Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов. Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, “Перспективные материалы” 2009 №1, с.79-85.

Работа выполнена при поддержке программ РАН ОХНМ-02 и ПРАН П-7.

Автор выражает благодарность к.т.н. Молоканову В.В. за руководство и помощь в проведении работы.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПЛАЗМЕННОЙ НАПЛАВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СТАЛИ Р6М5

Хайдарова А.А.

Россия, г. Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
svarkaanna@mail.ru

В работах [1,2] показано, что термический цикл плазменно-порошковой наплавки износостойких покрытий на основе быстрорежущих сталей позволяет сформировать наиболее благоприятную структуру без дополнительной термической обработки. Это связано как с характером тепловложения, так и характером расплавления наплавочного порошка [3], на что, безусловно, оказывает влияние скорость наплавки. Работ по изучению формирования структуры наплавленного металла Р6М5 в зависимости от скорости плазменно-порошковой наплавки до настоящего времени не проводилось, поэтому целью данной работы является исследование структуры и свойств наплавки на основе стали Р6М5, полученных при использовании различных скоростей плазменной наплавки.

Методика и материалы исследования. Плазменно-порошковую наплавку производили на установке УПН-303. В качестве наплавляемого материала использовали порошок на основе стали Р6М5, гранулометрический состав которого составлял 100...350 мкм. В качестве подложки - пластины из стали СтЗсп толщиной 10 мм. Наплавку производили за один проход без колебаний плазматрона при силе тока 220А по режимам, представленным в таблице 1. Расход транспортирующего и защитного газа - 2 л/мин, расход плазмообразующего газа (аргон) – 15 л/мин.

Таблица 1. Режимы плазменно-порошковой наплавки.

Номер режима	1	2	3	4
Скорость наплавки, м/ч	4,5	6	8	9,6

Исследования микроструктуры производили с использованием микроскопа OLYMPUS GX51 и комплекта прикладных программ SIAMS 700, позволяющих определять объемную долю карбидов, их размеры, а также размеры наплавленного валика.

Микротвердость по толщине наплавленного металла измеряли с помощью цифрового микротвердомера HVS-1000 при нагрузке 100 г, с шагом 100 мкм.

Экспериментальная часть. Снижение скорости наплавки приводит к повышению тепловложения, в результате чего происходит большее проплавление основного металла (рис. 1а).

Наплавленный металл имеет дендритную эвтектику, расположенную в аустенитно-мартенситной матрице. Карбиды в эвтектике, согласно данным работы [4], представляют собой карбид типа M_6C ($(Fe,W,Mo)_6C$). Эвтектические выделения располагаются преимущественно по границам зерен. Внутри зерен находится незначительное количество вторичных карбидов M_6C округлой формы. Светлые округлые частицы размером ~ 0.25 мкм, преимущественно располагающиеся у эвтектических выделений, представляют собой карбид ванадия.

При увеличении тепловложения за счет снижения скорости наплавки происходит снижение объемной доли эвтектических выделений (рис. 1б), а также количества карбидов ванадия (рис. 1в).

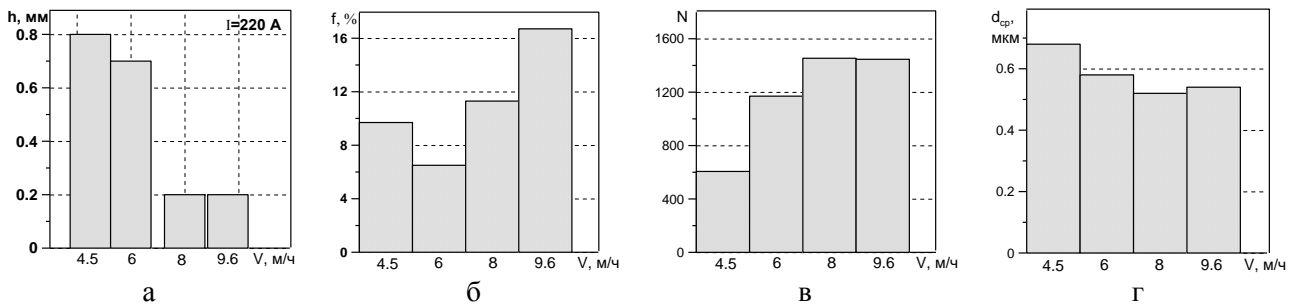


Рис. 1. Глубина проплавления (а), объемная доля эвтектических выделений (б), количество (в) и размер (г) карбидов ванадия

Средний размер карбидов увеличивается (рис. 1г), что связано с их ростом при более длительном нахождении сварочной ванны при высоких температурах.

В свою очередь, увеличение тепловой мощности дуги приводит к росту среднего размера зерна (рис. 2а). Дисперсия размеров зерен при этом наименьшая (рис. 2б).

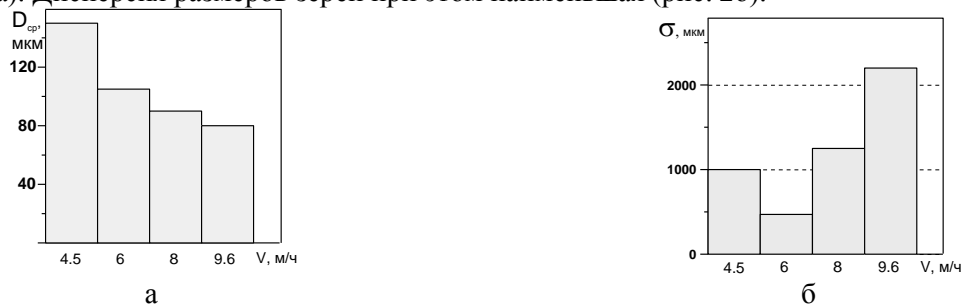


Рис. 2. Средний размер зерна (а) и дисперсия размеров зерен (б) в зависимости от скорости наплавки

При больших скоростях наплавки происходит быстрое охлаждение жидкого расплава ванны, в результате чего при кристаллизации образуются мелкие зерна, с большим количеством карбидных выделений по границам. Формирующиеся при этом структуры имеют значительную дисперсию размеров зерен. В этом случае увеличение объемной доли эвтектических выделений и количества карбидов, совместно с формированием мелкого и неравноосного зерна приводит повышению среднего значения микротвердости наплавленного металла одновременно с неравномерным распределением её по толщине наплавки (рис. 3а,б).

Формирование структуры наплавленного металла с более равноосными зёрнами и меньшим количеством карбидных выделений (первый и второй режимы наплавки) способствуют равномерному распределению микротвердости по толщине наплавки (рис. 3в,г).

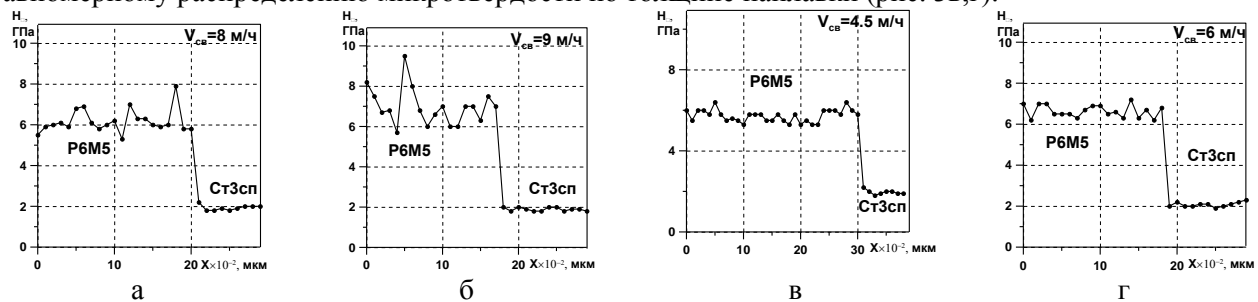


Рис. 3. Распределение микротвердости по толщине наплавленного металла

Однако, повышение тепловой мощности дуги при использовании первого режима наплавки ($V_{св}=4,5$ м/ч) приводит к большому и неравномерному проплавлению основного металла, что может негативно сказаться на износостойкости покрытия в связи с перемешиванием наплавляемого и основного металлов.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение режима наплавки со скоростью 6 м/ч позволяет сформировать наиболее благоприятную структуру с точки зрения количества карбидов, объемной доли эвтектических выделений, размеров зерен и их дисперсии, что оказывает положительное влияние на распределение микротвердости по толщине наплавленного металла и может положительно отразиться на износостойкости таких наплавков.

Автор выражает благодарность за активную работу и полезные советы по плазменной наплавке ассистенту кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» Дегтереву А.С.

1. Молодык М.В. Методика технико-экономического обоснования способов восстановления изношенных деталей машин. – М.:ГОСНИТИ, 1988 – 32с.
2. Переpletчиклв Е.Ф., Рябцев И.А. Плазменно-порошковая наплавка режущего инструмента. // Сварочное производство. – 2008. - №11. – С. 28-31.
3. Теория сварочных процессов: Учеб. Для вузов // В.Н. Волченко, В.М. Ямпольский, В.А. Винокуров. – М.: Высш. Школа., 1988. – 559 с.
4. Трекин Г.Е., Шевченко О.И., Бажова Т.Ю., Фарбер В.М. Исследование структурных зон кристаллизации покрытия при плазменной наплавке. // Современные проблемы сварочной науки и техники: матер. всероссийск. науч.-техн. конф. – Пермь: ПТГУ, 1995. – Ч1. – С. 137-141.

ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТОКА ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ НАПЛАВКЕ НА СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

Хайдарова А.А.

Россия, г. Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
svarkaanna@mail.ru

При восстановлении и упрочнении поверхностей деталей машин современным способом нанесения износостойких покрытий на рабочую поверхность является наплавка.

Использование в качестве наплавочного материала стали Р6М5 позволяет получать высокие служебные свойства наплавленного покрытия за счет его высокой твердости и равномерно распределенных карбидов [1]. Однако, в зависимости от режима наплавки структура и свойства таких покрытий могут существенно отличаться, что связано с характером введения тепла, напрямую зависящего от силы тока.

Поэтому целью данной работы является исследование структуры и свойств наплавки на основе стали Р6М5, выполненных способом плазменной наплавки на различных значениях силы тока.

Методика и материалы исследования. Плазменно-порошковую наплавку производили с использованием установки УПН-303. В качестве наплавляемого материала использовали порошок на основе стали Р6М5, гранулометрический состав которого составлял 100...350 мкм. В качестве подложки - пластины из стали СтЗсп толщиной 10 мм. Наплавку производили за один проход без колебаний плазмоторона с использованием режимов, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Режимы плазменно-порошковой наплавки.

Номер режима	1	2	3	4
Сила тока, А	160	180	200	220

Скорость наплавки составляла 6 м/ч, расход транспортирующего и защитного газа - 2 л/мин, расход плазмообразующего газа (аргон) – 15 л/мин.

Исследования микроструктуры производили с использованием микроскопа OLYMPUS GX51 и комплекта прикладных программ SIAMS 700, позволяющих определять объемную долю карбидов, их размеры, а также размеры наплавленного валика.

Микротвердость по толщине наплавленного металла измеряли с помощью цифрового микротвердомера HVS-1000 при нагрузке 100 г, с шагом 100 мкм.

Экспериментальная часть. Увеличение тепловложения за счет силы тока в большей степени сказывается на неравномерности и большей глубине проплавления подложки (рис. 1а), а также увеличении ширины сварочной ванны (рис. 1б). Высота наплавленного валика, независимо от режима наплавки, меняется незначительно (рис. 1в), что является особенностью плазменной наплавки, при которой отсутствует жесткая связь между силой тока дуги и производительностью расплавления присадочного материала [2].

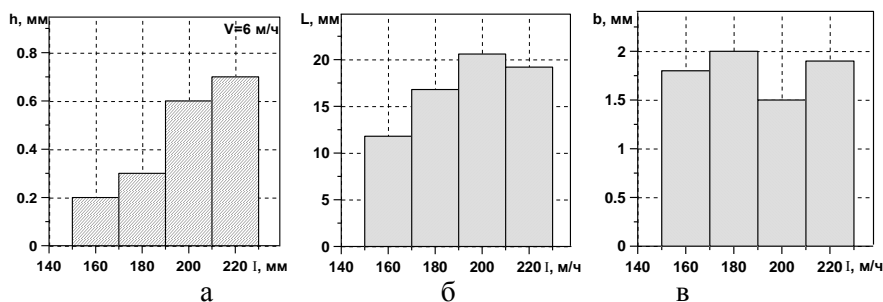


Рис. 1. Зависимость глубины проплавления (а), ширины (б) и высоты наплавленного валика (в) от силы тока

Микроструктура наплавленного металла состоит из эвтектики, расположенной в аустенитно-мартенситной матрице и карбидов ванадия округлой формы, которые в основном располагаются по границам зерен. При увеличении тепловложения путем повышения силы тока снижаются как объемная доля эвтектических выделений (рис. 2а), так и количество вторичных карбидов (рис. 2б). При этом за счет более длительного пребывания наплавленного металла в жидком расплаве происходит рост данных карбидов (рис. 2в).

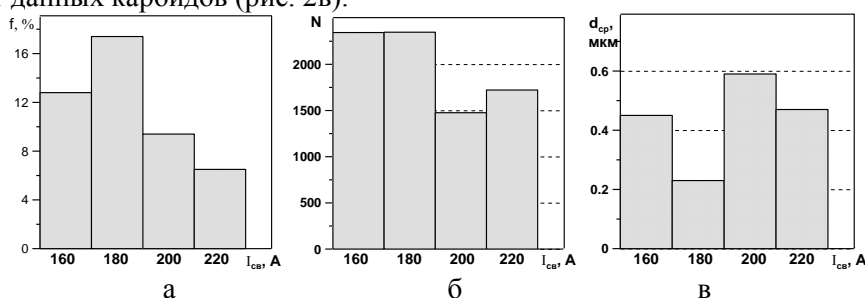


Рис. 2. Объемная доля эвтектических выделений (а), количество вторичных карбидов (б) и их средний размер (в) в зависимости от силы тока при наплавке

Помимо роста карбидных частиц при увеличении тепловой мощности дуги происходит увеличение размеров зерен (рис. 3а), их дисперсия при этом не превышает 500 мкм (рис. 3б). Наименьший размер зерна имеет металл наплавки, выполненный по первому режиму (сила тока 180А), однако дисперсия размеров зерен при использовании данного режима максимальная.

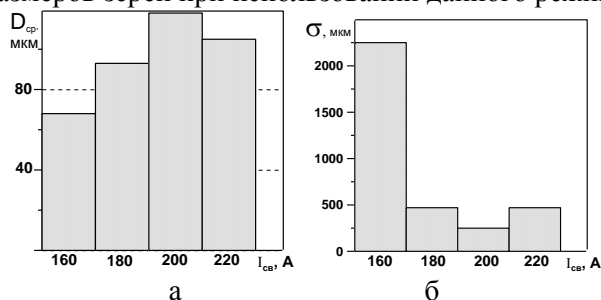


Рис. 2. Средний размер (а) и дисперсия размеров зерен (б)

Наличие большого количества мелких карбидов, объемной доли эвтектических выделений и характер формирования зерна наплавленного металла при использовании режимов с малыми тепловложениями приводят увеличению среднего значения микротвердости и неравномерному её распределению по толщине наплавки (рис. 3а-в).

Наиболее равномерное распределение микротвердости наблюдается при использовании четвертого режима наплавки (рис. 3г), что вызвано более длительным нахождением сварочной ванны при высоких температурах.

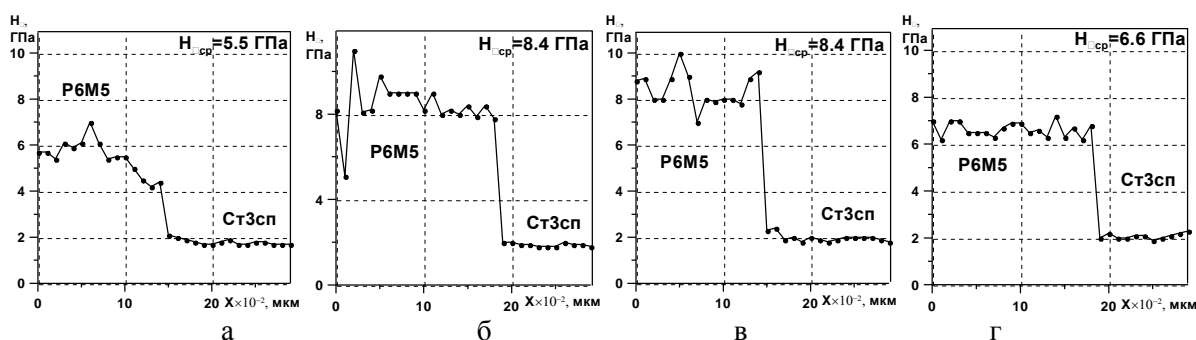


Рис. 3. Распределение микротвердости по толщине наплавленного металла

Таким образом, можно сделать следующий вывод: применение режима плазменно-порошковой наплавки с силой тока 220А, несмотря на большую глубину проплавления, позволяет сформировать наплавленный металл с наиболее благоприятной структурой, с точки зрения количества и размера выделившихся карбидов, размера зерен, их дисперсии, что приводит к равномерному распределению микротвердости по толщине наплавки.

Автор выражает благодарность за активную работу и полезные советы по плазменной наплавке ассистенту кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» Дегтереву А.С.

1. Переплетчиклв Е.Ф., Рябцев И.А. Плазменно-порошковая наплавка режущего инструмента. // Сварочное производство. – 2008. - №11. – С. 28-31.
2. Теория сварочных процессов: Учеб. Для вузов // В.Н. Волченко, В.М. Ямпольский, В.А. Винокуров. – М.: Высш. Школа., 1988. – 559 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ Cu-Cr СПЛАВОВ ПОСЛЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Шаньгина Д.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shanginadaria@mail.ru

В настоящее время интенсивная пластическая деформация (ИПД), как метод получения ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов с принципиально новым комплексом физико – механических свойств, доказала свою состоятельность. Применение ИПД для уже известных, широко применяемых сплавов Cu-Cr может улучшить их эксплуатационные свойства, что актуально для электродов контактной сварки, имеющих недостаточную износостойкость и жаропрочность, и для коммутационных аппаратов, непрерывный процесс повышения долговечности и надежности которых требует также непрерывного совершенствования материалов.

В настоящей работе исследовали структуру и свойства сплавов Cu-0,75%Cr, Cu-9,85%Cr, Cr-27(масс)%Cr, полученных методом кручения под гидростатическим давлением (КГД). Выплавку сплавов проводили в вакуумной дуговой печи. Слитки Cu-0,75%Cr, Cu-9,85%Cr диаметром 100 мм и высотой 15 мм подвергались горячей ковке, а сплав с 27% Cr исследовали в литом состоянии. Полученные прутки подвергались термической обработке по двум режимам: закалка в воду с температуры 900°C (выдержка 2 часа) и отжиг при 600°C (выдержка 2 часа) с охлаждением на воздухе. Далее образцы были подвергнуты интенсивной пластической деформации, которая осуществлялась методом кручения под гидростатическим давлением на наковальне Бриджмена при комнатной температуре под давлением 4ГПа со степенью истинной деформации $\varepsilon \approx 6$ (5 оборотов). После КГД образцы подвергались нагреву до температур от 50 до 600°C (с интервалом в 50°C) с выдержкой 1 час. Исследование микроструктуры, измерения микротвердости и электросопротивления проводились на образцах, подвергнутых и не подвергнутых КГД.

В литом состоянии структура низколегированной хромовой бронзы представляла собой дендриты Cu-твердого раствора с включениями Cr-фазы по границам. При увеличении содержания Cr в структуре сплавов появляются крупные первичные выделения твердого раствора на основе Cr дендритной формы. Проведенная ковка способствовала формированию более равномерной структуры, а закалка переводила часть хрома в твердый раствор, уменьшая тем самым количество

включений Cr-фазы. Проведенный для сплава Cu-0,75%Cr изотермический отжиг при 600°C привел к распаду пересыщенного твердого раствора, переводя структуру в равновесное состояние.

Как известно, при постоянной толщине образца степень деформации при КГД увеличивается с увеличением расстояния от центра, что приводит к неоднородности свойств. В связи с этим, была измерена микротвердость всех сплавов вдоль диаметра образцов. При увеличении содержания Cr в сплаве степень неоднородности значительно возрастает. Так, если в сплавах с 0,75%Cr разница в микротвердости между центром и краем заготовки составляет 300 МПа, в сплаве с 9,85%Cr - 1000 МПа, то в сплаве с 27%Cr уже 1600 МПа. Таким образом, большое влияние на упрочнение оказывает Cr-фаза: при увеличении степени деформации частицы деформируются, дробятся и частично растворяются.

Последующие исследования показали значительное влияния исходного состояния сплава на термическую стабильность формирующейся в процессе КГД структуры, что можно проследить на примере сплава Cu-0,75%Cr. Следует отметить, что уровень микротвердости этого сплава после КГД в исходно закаленном состоянии несколько выше такового в исходно отожженном. Эта особенность, вероятно, связана с дислокационной структурой и взаимодействием ее с атомами хрома. В процессе ИПД выделение сегрегаций хрома на дислокациях из пересыщенного раствора после закалки может способствовать большему упрочнению.

Об этом же свидетельствуют кривые изменения микротвердости и электросопротивления от температуры отжига (рис.1). Микротвердость образца после КГД с исходно отожженной структурой резко снижается уже при температуре выше 100°C и достигает минимального значения при 150°C, что практически соответствует термической стабильности чистой меди после КГД. Как известно, на величину электросопротивления в большей мере влияют примеси в твердом растворе и в гораздо меньшей степени искажения кристаллической решетки. В данном случае электросопротивление слабо изменяется с температурой нагрева, а значит, в ходе ИПД в этом сплаве не наблюдается процесс деформационно-стимулированного растворения частиц хрома. Весь процесс деформационного упрочнения происходит в Cu-твердом растворе, и частицы второй фазы значительного влияния на процессы возврата и рекристаллизации не оказывают.

Микротвердость образца с исходно закаленной структурой начинает снижаться при значительно более высокой температуре (250°C), и процесс разупрочнения протекает в широком интервале температур. При этом выделение Cr-фазы из пересыщенного твердого раствора происходит практически во всем исследованном температурном интервале вплоть до 450°C, о чем свидетельствует плавное снижение электросопротивления. Следует отметить, что в образце, не подвергнутом ИПД, процесс старения протекает выше 400°C, а ИПД снижает эту температуру.

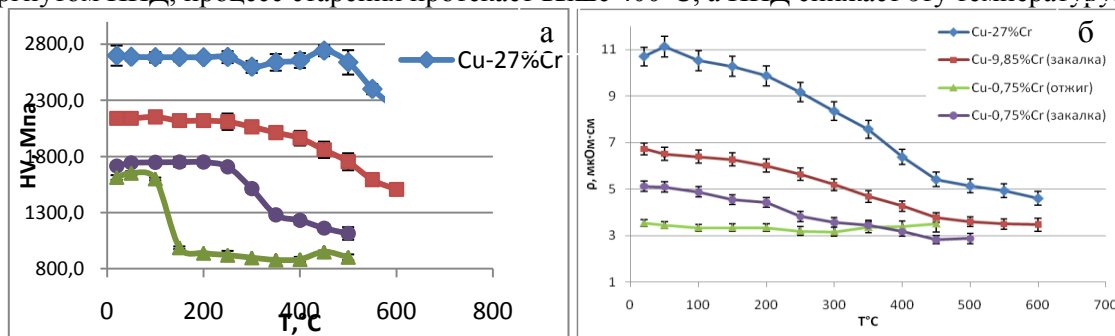


Рис. 1 Зависимость микротвердости (а) и электросопротивления (б) Cu-Cr сплавов, подвергнутых КГД от температуры отжига.

При увеличении содержания Cr до 9,85% начало разупрочнения сдвигается в область более высоких температур (~350°C), а температурный диапазон, в котором микротвердость остается на высоком уровне становится значительно больше, при этом полного разупрочнения не наблюдается вплоть до температуры 600°C. Электросопротивление плавно снижается при увеличении температуры отжига до температуры 500°C, после чего не изменяется. В сплаве Cu-27%Cr разупрочнение наблюдается при температуре выше 450°C. Очевидно, что в высоколегированных хромистых бронзах упрочнение происходит в обеих фазах, причем, вероятно, имеют место процессы растворения и формирования сильно пересыщенных растворов под действием ИПД.

Таблица 1.

Значения электросопротивления и микротвердости для сплавов в исходном состоянии, после КГД и последующего нагрева до температуры начала разупрочнения*

Сплав	ТО	Исходное состояние		КГД		КГД и нагрев	
		HV, МПа	ρ , мкОм·см	HV, МПа	ρ , мкОм·см	HV, МПа	ρ , мкОм·см
Cu-0,75%Cr	отжиг	1172±24	2,7±0,06	1613±26	3,54±0,15	1600±16	3,34±0,15
	закалка	1100±16	3,51±0,09	1715±21	5,12±0,22	1708±39	3,83±0,22
Cu-9,85%Cr	закалка	1160±44	4,75±0,12	2140±22	6,73±0,26	2065±38	5,19±0,26
Cu-27%Cr	литое	1402±79	4,75±0,12	2698±90	10,70±0,39	2742±48	5,42±0,30

*Температура начала разупрочнения для сплава Cu-0,75%Cr в исходно отожженном состоянии принята равной 100°C, исходно закаленной - 250°C, для сплава Cu-9,85%Cr - 300°C, Cu-27%Cr - 450°C.

Применение ИПД к исследуемым сплавам позволяет получать весьма благоприятный комплекс свойств. После КГД микротвердость значительно увеличивается, однако электросопротивление также возрастает (причем степень увеличения обоих параметров зависит от содержания Cr) (таблица 1). Последующий отжиг позволяет минимизировать этот негативный фактор и при температуре, когда микротвердость еще остается на достаточно высоком уровне, электросопротивление практически достигает исходного значения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №10-08-00594). Автор выражает благодарность научным руководителям профессору, д.т.н. Добаткину С.В. и ведущему научному сотруднику ИМЕТ РАН, к.т.н. Бочвар Н.Р.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ТЕКСТУРУ, МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1

Швычкова А.В.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, fantaziya_777@mail.ru

В деформируемых магниевых сплавах системы Mg-Al-Zn-Mn, к которым относится сплав МА2-1, при низких температурах деформации пластичность сплава заметно уменьшается из-за ограниченного количества действующих систем деформации. Как правило, в магниевых сплавах преобладает базисное скольжение, которое способствует при традиционных способах деформирования формированию острой базисной текстуры, тормозящей в дальнейшем данное базисное скольжение. Ситуацию можно улучшить, если предварительно сформировать в материале мелкозернистую структуру, стимулирующую дополнительные системы скольжения, такие как призматическое скольжение, особенно в приграничных областях зерен и рассеянную небазисную текстуру, активизирующую вновь базисное скольжение. Равноканальное угловое прессование (РКУП) является одним из способов интенсивной пластической деформации, обеспечивающих такое изменение микроструктуры и текстуры в различных магниевых сплавах.

Целью настоящей работы является изучение влияния различных режимов РКУП на формирование структуры, текстуры и механических свойств сплава МА2-1.

РКУ прессование сплава осуществляли с углом пересечения каналов 90° на образцах 20x20x150 мм по следующим режимам: Режим «А»: Прессование за 1 проход (истинная деформация $\epsilon \sim 1,13$) при температуре 260°C; за 2 прохода (истинная деформация $\epsilon \sim 2,26$, температура прессования в первом проходе 260°C, а во втором - 240°C); за 4 прохода (истинная деформация $\epsilon \sim 4,52$, температура прессования в первом проходе 260°C, во втором и третьем - 240°C, а в четвертом - 220°C). Режим «С»: Прессование за 2 прохода (истинная деформация $\epsilon \sim 2,26$, температура прессования в первом проходе 260°C, а во втором - 240°C); за 4 прохода (истинная деформация $\epsilon \sim 4,52$, температура прессования в первом проходе 260°C, во втором и третьем - 240°C, а в четвертом - 220°C). Режим «В_С»: Прессование за 4 прохода (истинная деформация $\epsilon \sim 4,52$, температура прессования в первом проходе 260°C, во втором и третьем - 240°C, а в четвертом - 220°C).

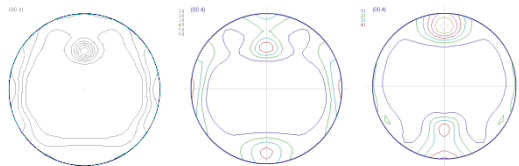
Электронномикроскопические исследования образцов проводили на мегавольтном электронном микроскопе JEM-1000 (JEOL) при 750 кВ. Образцы для текстурных измерений вырезали поперек направления прессования (плоскость рентгенографической съемки была перпендикулярна направлению прессования). Текстуру исследовали на рентгеновском текстурдифрактометре ДРОН-7 в Cu_{ka} -излучении методом «на отражение» с помощью съемки шести неполных полюсных фигур $\{00.4\}$, $\{20.0\}$, $\{10.1\}$, $\{10.2\}$, $\{10.3\}$, $\{11.0\}$ с максимальным углом наклона $\alpha_{max}=70^\circ$ и с шагом по углам α и β , равным 5° (α и β – радиальный и азимутальный углы на полюсной фигуре). Падение интенсивности на периферийной части полюсной фигуры вследствие эффекта дефокусировки корректировали с помощью поправочных коэффициентов, рассчитанных исходя из условий рентгенографической съемки полюсных фигур. По данным неполным полюсным фигурам рассчитывали ФРО и полные полюсные фигуры, используя статистический метод гребневых оценок.

Микроструктура прессованного и отожженного прутка сплава МА2-1 (перед РКУП) характеризуется значительным разбросом размеров зерен от достаточно крупных (превышающих 15 мкм) до мелких, составляющих $2,5 \div 4$ мкм. После РКУ прессования происходит заметное измельчение зеренной структуры, при этом разброс между минимальным и максимальным размером зерна также уменьшается. В сплаве независимо от выбранных маршрутов сформировалась субмикроскопическая рекристаллизованная структура с размером зерен в диапазоне $0,8 \div 3,5$ мкм.

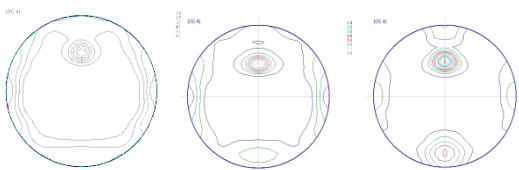
Текстура прессованного и отожженного прутка (перед РКУП) характеризуется острыми аксиальными компонентами $[1010]$ и $[0001]$ с ориентационной плотностью F , равной 18.0 и 8.0, соответственно. После РКУ прессования по разным режимам происходит поворот исходной аксиальной текстуры на угол $\alpha=45 \div 62^\circ$ вокруг поперечного направления, который также сопровождался некоторым рассеянием текстурных максимумов. Этот поворот является следствием больших сдвиговых деформаций, происходивших под углом $40 \div 55^\circ$ к первоначальному направлению прессования из-за поворота канала прессования на 90° .

После РКУП по различным режимам ФРО, рассчитанные по полюсным фигурам, выявляют три основные компоненты текстуры: $\{180,90,45\}$, $\{0,90,45\}$ и $\{180,\alpha,45\}$. Текстурные изменения после РКУП похожи для различных режимов РКУП. Однако можно отметить некоторые закономерности текстурообразования в зависимости от режимов прессования.

При РКУП по режиму А с ростом суммарной деформации за счет увеличения числа проходов происходит увеличение ориентационной плотности ориентировки $\{180,90,45\}$, уменьшение ориентационной плотности ориентировки $\{0,90,45\}$. Что касается третьей ориентировки, то ее ориентационная плотность практически не изменяется, однако меняется ее положение за счет увеличения угла Φ .



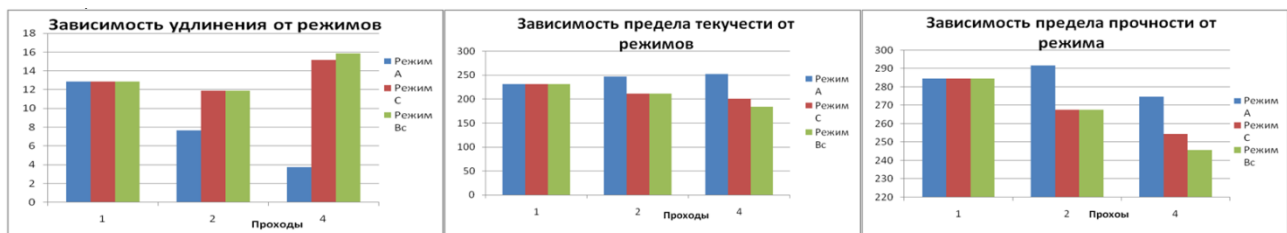
При РКУП по режиму С с ростом суммарной деформации за счет увеличения числа проходов происходит также увеличение ориентационной плотности ориентировки $\{180,90,45\}$ и уменьшение ориентационной плотности ориентировки $\{0,90,45\}$. Положение третьей ориентировки колеблется по углу Φ от 45 до 50° , а ее ориентационная плотность слегка возрастает.



При РКУП по режиму В_С с ростом суммарной деформации за счет увеличения числа проходов происходит увеличение ориентационной плотности ориентировки $\{180,90,45\}$, но не так сильно, как при режимах А и С, и уменьшение ориентационной плотности ориентировки $\{0,90,45\}$. Положение третьей ориентировки по углу Φ возрастает. Ориентационная плотность данной ориентировки также возрастает с

ростом суммарной деформации.

Механические свойства сплава МА2-1 после РКУП по режимам приведены ниже.



Видно, что механические свойства существенно зависят от режима РКУП при одинаковых суммарных деформациях. С ростом порядкового номера состояний происходит монотонное уменьшение предела прочности. Предел текучести и относительное удлинение изменяются не монотонно. При маршруте А происходит резкое снижение пластичности сплава и увеличение предела текучести, в дальнейшем происходит монотонное уменьшение предела текучести и увеличение относительного удлинения. Наивысшая пластичность сплава выявлена для маршрута Bc после 4-го прохода. Для этого состояния сплава текстура характеризуется рассеянной ориентировкой $\{180, \alpha, 45\}$ практически при полном исчезновении остальных двух ориентировок.

Выводы

В магниевом сплаве МА2-1 РКУП при различных режимах и маршрутах приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры с размером зерна 1-3 мкм. Текстура данного сплава после интенсивной пластической деформации существенно видоизменяется и характеризуется тремя основными ориентировками в Эйлеровых углах Бунге $\{\varphi_1, \Phi, \varphi_2\}$ $\{0, 90, 45\}$, $\{180, 90, 45\}$, $\{180, \alpha, 45\}$, ориентационная плотность которых и величина угла α существенно зависят от выбранного маршрута прессования. После РКУП пластичность и прочностные свойства сплава МА2-1 значительно зависят от маршрутов прессования. Выявленную повышенную пластичность сплава после 4Bc маршрута РКУП связывают с определенным типом текстуры, характеризующимся рассеянной ориентировкой $\{180, \alpha, 45\}$. Средний размер зерна после РКУП слабо влияет на выявленные изменения механических свойств сплава.

Автор выражает благодарность научному руководителю с.н.с. лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН к.ф.-м.н. Серебряному В.Н. за постоянное внимание к результатам работы и полезные замечания.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ И НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Сельцова И.А.

Россия, г. Нижний Новгород, НГТУ им. Р.Е. Алексеева, irishkas87@mail.ru

Любой вид изнашивания обусловлен сложным процессом разрушения материала конкретной детали или инструмента в условиях трения. Основу изнашивания составляет отношение внешнего воздействия (в виде усилия, напряжения, скорости приложения нагрузок, подведенной энергии) к соответствующим характеристикам деформируемых тел.

Стойкость материала инструмента к истиранию в условиях эксплуатации зависит от множества факторов, которые определяются при одноосном растяжении – σ_b , σ_T , $\sigma_{пр}$ – одноосном напряженном состоянии. Они зависят от уровня свойств стали и характера их поведения. Характер поведения при износе определяется условиями работы материала – сдвиг в условиях объемного сжатия, при котором нет стандартных характеристик σ_b , σ_T , $\sigma_{пр}$. На практике в качестве показателя износостойкости инструмента чаще используется только твердость, которая не является предельной величиной и не дает полной картины разрушения металла при сдвиге или трехосном сжатии.

Фактически процесс разрушения представляет собой кинетику зарождения и распространения трещин в условиях сдвигающей деформации. Можно сделать вывод, что сталь будет работать не твердостью, а энергоемкостью W_c . Чем выше W_c , тем больше энергоемкость материала при объемном сжатии. Необходимость вычисления показателя энергоемкости вызвана тем, что только этот показатель позволяет комплексно оценить работоспособность материала, так как включает в себя и прочностные (σ_b , σ_T , S_k) и пластические ($\epsilon^{пред}$) характеристики и выражается формулой (1)

$$W_c = \frac{\sigma_b + S_k}{2} \cdot \epsilon^{пред} \quad (1)$$

Стандартные механические свойства - величины дискретные. Разрушение материала при изнашивании будет идти с расходом предельной энергоемкости, то есть она будет больше

непредельной энергии, определяемой по твердости. При одинаковой твердости сплавов износостойкость их отличается в 2-5 раз.

Чтобы получить механические свойства в условиях сжатия, необходимо использовать теоретические данные о влиянии напряженного состояния Π металла на предельную энергоемкость и прочность. Из теории и практики пластической деформации твердых тел известно, что напряженное состояние сильно влияет на уровень и протяженность кривой упрочнения и характер разрушения. Процесс разрушения при изнашивании можно выразить уравнением с позиции кинетической модели прочности С.Н. Журкова:

$$v_{\text{пл}} \cdot \tau_p = \text{const} = \text{const}_1 \varepsilon^{\text{пред}}(\Pi) \quad (2)$$

Уравнение (2) записываем в виде уравнения износостойкости, то есть времени до разрушения структуры при данном напряженном состоянии, приходящееся на единицу предельной деформации:

$$I_c = \tau_p / \varepsilon^{\text{пред}}(\Pi) = (\text{const}_3 \varepsilon^{\text{пред}}(\Pi)) / v_{\text{пл}} \quad (3)$$

Преобразовав уравнение энергоемкости с учетом различных напряженных состояний и выразив из него $\varepsilon^{\text{пред}}$, получили уравнение износостойкости в зависимости от соотношения энергоемкостей при одноосном растяжении и трехосном сжатии:

$$I_c = \frac{\tau_p \cdot r \cdot W_c(\Pi=3)}{W_c(\Pi=1)} \quad (4)$$

Износостойкость материала тем больше, чем меньше энергоемкость W_c ($\Pi=1$) при одноосном растяжении, и чем больше энергоемкость сплава W_c ($\Pi=3$) при трехосном сжатии. Формула износостойкости отражает и уровень свойств при растяжении, и характер их изменения при переходе к объемному сжатию.

Можно сделать вывод, что при выборе материала с высокой износостойкостью нельзя ориентироваться на одну характеристику, должен учитываться комплекс показателей: механические, технологические, эксплуатационные свойства, структура и энергетические характеристики стали, такие как энергоемкость, критерии зарождения и распространения трещин и т.д.

Автор выражает благодарность профессору Скуднову В.А.

ПРИРОДА ПОВЫШЕННОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Боголюбова Д.Н.

Россия, Тула, Тульский артиллерийский инженерный институт, kusovleva@yandex.ru

Деформируемые сплавы на основе алюминия обладают высокими пластическими свойствами при нагревании. Из них готовят слитки, поковки, штамповки крупных размеров и сложной формы.

Исследование проводили на образцах алюминиевого сплава АК8 и специально выплавленного сплава, аналогичного состава, отличающегося от предыдущего содержанием меди. Из сплавов двух составов были изготовлены образцы для механических испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84. Каждую группу подвергли отжигу при температуре 500 °С с выдержками разной длительности 1, 2 и 3 ч. Предварительно отожженные образцы сплавов обоих составов испытывали на разрывной машине Р – 5 в соответствии с требованиями ГОСТ 9651 – 73. Погрешность измерения нагрузки $\pm 1\%$, деформации $\pm 3\%$. Деформирование осуществлялось со скоростью 10^{-3} с^{-1} в интервале температур 300...500 °С. В ходе испытаний определяли предел прочности и относительное удлинение сплавов. Исследование поверхности разрушения образцов проводили на растровом электронном микроскопе серии JEOL JSM-6490/JSM-6490LV в диапазоне увеличений $\times 40...4000$. Выявление микроструктуры осуществлялось с помощью травления. Поверхность разрушения исследовали с помощью сканирующего микроскопа. Во всех исследованных образцах при изученных температурах испытания излом имеет ямочное строение, типичное для вязкого разрушения.

На рисунке 1 показано влияние температуры деформации и длительности предварительного отжига на пластичность сплава АК8.

По фотографиям шлифов, изготовленных в головках образцов, видно, что для сплавов обоих составов с увеличением времени отжига зерно растет. Самый крупный размер зерна в головках имеют образцы со временем отжига 3 часа. При температуре деформации 300 °С зерна вытянуты вдоль оси деформации, что является одним из основных признаков динамического возврата.

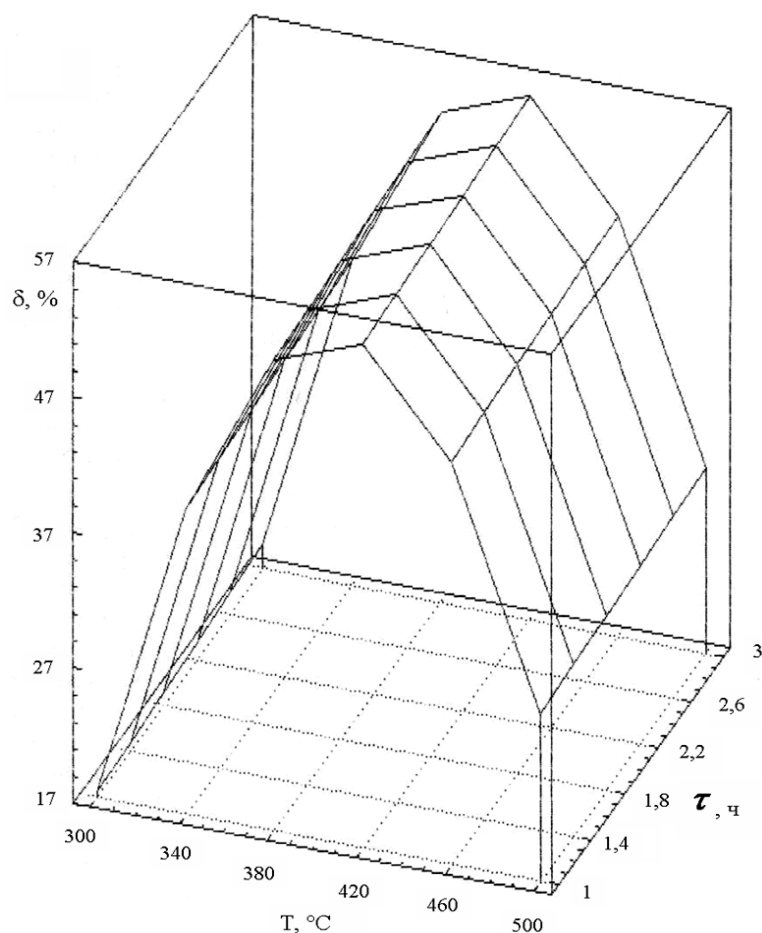


Рисунок 1 – Влияние температуры деформации и длительности предварительного отжига на пластичность сплава (AK8)

Обнаружен эффект повышенной пластичности, которую демонстрируют сплавы изученных составов при деформировании их при температуре 400 °С со скоростью 10^{-3} с^{-1} . Максимальная величина эффекта проявляется в образцах обоих составов, которые перед деформированием отжигали при 500 °С в течение 3 часов. В таких образцах величина относительного удлинения достигает 60 %. Близость значений δ для сплава типа АК8 и сплава, практически не содержащего медь, которая входит в большую часть фаз – упрочнителей сплава АК 8, не позволяет связать обнаруженный эффект с процессами растворения или дополнительного выделения при высокотемпературном деформировании избыточных фаз. Обнаруженный эффект повышенной пластичности реализуется в условиях пониженного сопротивления деформации.

Рассчитана энергии активации Q процессов, развивающихся при горячем деформировании образцов исследованных сплавов в интервале температур 300...400 °С: 45 кДж/моль для сплава АК 8 и 33 кДж/моль для сплава, не содержащего медь. Полученные значения по порядку величины соответствуют зернограничному проскальзыванию.

По моделям Набарро–Херринга и Кобле на основе литературных и полученных экспериментальных данных рассчитаны значения размеров зерен, необходимых для реализации процессов диффузионной ползучести. Показано, что в образцах, деформированных при 400 °С мелкозернистые области имеют размер зерна ≈ 20 мкм, достаточный для развития ползучести Кобле, которая может способствовать зернограничному проскальзыванию, приводящему к наблюдаемой повышенной пластичности.

Список литературы

1. Моляров В. Г. Геометрическая модель измельчения зеренной структуры в результате рекристаллизации горячекатаной стали. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2005. - №9. – С.17-20.
2. Коновалов А. В. Вязкопластическая модель сопротивления металла высокотемпературной деформации. // *Металлы.* - 2005. - №5. – С.95-98.
3. Муратов В. С., Азизов М. Д., Веляев А. В. Свойства алюминиевых сплавов при повышенных температурах. // *Фундаментальные исследования.* – 2007. - №4. – С.1-5.

4. Влияние субмикроструктурной структуры и включений на деформацию и разрушение алюминиевых сплавов и титана. / Никулин С.А., Добаткин С.В., Ханжин В.Г. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2009. - №5. - С.8-18.
5. Перспективные материалы. Том III. Учебное пособие// Под ред. Д.Л. Меерсона. – Тольятти.: «МИСиС», 2009. – 560 с.
6. Морфология и механизмы формирования волокнистых образований в условиях высокотемпературной сверхпластической деформации алюминиевых сплавов / Пойда В.П., Брюховецкий В.В., Пойда А.В. и др. // Физика металлов и металловедение. – 2007. – том 103. - №4. - С.966-970.
7. Бернштейн М. Л. Структура деформированных металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 432 с.
8. Шоршоров М. Х., Гвоздев А. Е., Тихонова И. В. Расчет энергии активации процессов сверхпластической деформации сталей и сплавов при одноосном растяжении / Известия ТулГУ. Материаловедение. – Тула: ТулГУ, вып. 2, 2002. – С. 222-226.
9. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
10. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учебник для вузов – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 1999. – 416

Выражение благодарности

Науч. руководитель – д.т.н., профессор Гвоздев А.Е.; д.т.н., профессор Стариков Н.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ КЛЕЕВОГО ПРЕПРЕГА

Добрянская О.А.

РФ, г. Москва, ГЦКИ филиал «ФГУП ВИАМ», zarosshi@mail.ru

Цель работы: композиционные материалы на основе клеевых препрегов (КМК) являются на сегодня одними из наиболее перспективных полимерных материалов. Эти материалы предназначены для создания деталей и агрегатов из полимерных композиционных материалов (ПКМ) сотовых и интегральных конструкций новых изделий авиационной техники, в частности, при изготовлении обшивок сотовых конструкций гидросамолета. Специфика эксплуатации гидросамолета предполагает контакт конструкций из ПКМ с морской и пресной водой, поэтому представляло интерес изучить их влияние на свойства материала на основе клеевого препрега.

В работе исследовано влияние морской и пресной воды на свойства КМКС (стеклопластика на основе клеевого препрега с эпоксидной матрицей), рекомендованного для изготовления обшивок сотовых конструкций. В процессе исследований стойкость КМКС к воздействию влаги определялась по изменению физико-механических характеристик (температуры стеклования, прочности при изгибе, толщины материала и др.) после выдержки в морской и пресной воде. С целью ускорения процесса водопоглощения исследования проводились при температурах 60, 80°C, а также при комнатной температуре длительностью до 3300 ч. С помощью ускоренных лабораторных испытаний получена кинетика изменения свойств материала. Для оценки необратимых изменений свойств образцы материала высушивались до стабилизации массы. На рисунке 1 приведены кинетические кривые влагопоглощения СП, образцы которого выдерживались в морской и дистиллированной воде при температурах 20°C, 60°C и 80°C. Установлено, что количество воды, сорбированной образцами после выдержки как в морской, так и в дистиллированной воде, практически одинаково. Не выявлено так же особенностей влияния морской и дистиллированной воды на $\sigma_{ви}$ СП (рисунок 2). С целью получения более наглядного представления зависимости прочности материала от его влагопоглощения результаты, представленные на рис.1 – 2, были обработаны в координатах "прочность – влагопоглощение" (рис.3). На графике показана область предельного изменения прочности материала при крайних значениях его состояния: высушенный и увлажненный. Именно в этой области может использоваться материал в узлах конструкции современной авиационной техники всеклиматического исполнения.

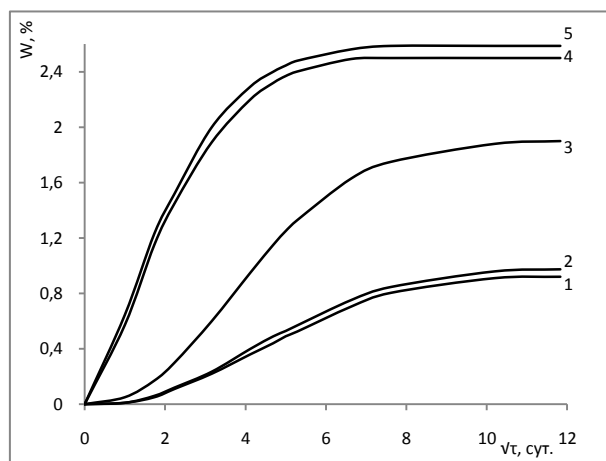


Рис.1. Влияние условий испытаний на степень влагопоглощения стеклопластика КМКС - морская вода: 1- 20 °С, 3- 60 °С, 4- 80 °С; дистиллированная вода: 2- 20 °С, 5- 80 °С.

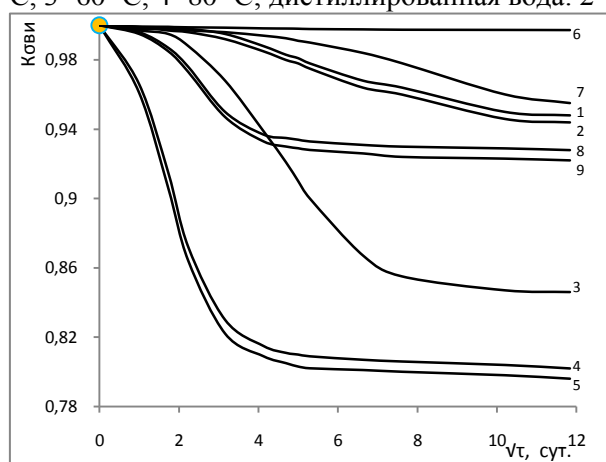


Рис. 2. Кинетика изменения прочности при статическом изгибе ($T_{исп} = 20^{\circ}C$) стеклопластика КМКС - увлажненные образцы: морская вода: 1- 20 °С, 3- 60 °С, 4- 80 °С, дистиллированная вода: 2- 20 °С, 5- 80 °С; высушенные образцы: морская вода: 6- 20 °С, 7- 60 °С, 8- 80 °С, дистиллированная вода: 6- 20 °С, 9- 80 °С.

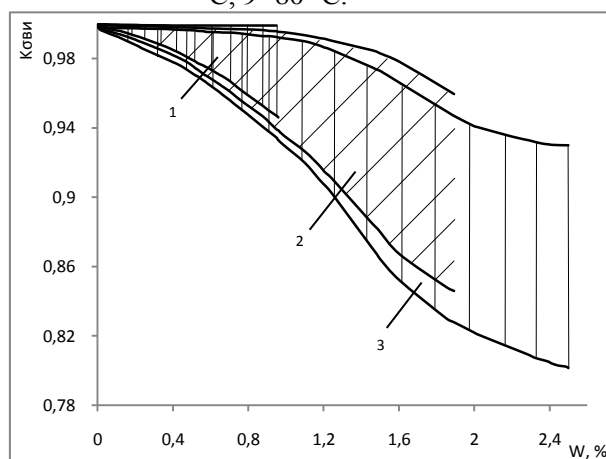


Рис. 3. Область возможных изменений прочности при статическом изгибе ($T_{исп} = 20^{\circ}C$) стеклопластика КМКС при воздействии морской и дистиллированной воды: 1- морская и дистиллированная вода 20 °С, 2- морская вода 60 °С, 3- морская и дистиллированная вода 80 °С.

Можно предположить, что выявленные закономерности изменения свойств в процессе термовлажностного старения являются характерными для аналогичных классов материалов на связующих эпоксидного типа. Проведенные исследования процессов, протекающих в КМКС при длительном воздействии влаги показали возможность использования исследованного материала в узлах изделий гидроавиации.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКА СТАЛИ 12Х12М1БФР С ДОБАВКАМИ ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Щетинин И.В.

Москва, НИТУ МИСиС, ingvvar@gmail.com

Стали ферритно-мартенситного класса очень широко используются в промышленности. Главными преимуществами данных сталей являются их высокое сопротивление к распуханию, низкая скорость радиационной ползучести и относительно невысокий уровень наведенной активности. Немаловажна и их относительная дешевизна по сравнению со стоимостью сталей аустенитного класса или высоконикелевых сплавов. К сожалению, стали этого типа не лишены недостатков, к которым, в первую очередь, следует отнести склонность сталей к низкотемпературному радиационному охрупчиванию и их недостаточную жаропрочность.

Среди 12 % хромистых сталей ферритно-мартенситная сталь ЭП-450 (12Х12М1БФР) получила наибольшее распространение в энергетическом машиностроении. В настоящее время активно ведутся исследования по изучению структурного состояния данной стали после высокоэнергетического измельчения с добавлением различных дисперсных частиц. Такое введение упрочняющих частиц приводит к улучшению целого ряда механических свойств. Поэтому исследование структурных изменений при модифицировании стали фуллеренами и углеродными нанотрубками во время высокоэнергетического измельчения и дальнейшего спекания представляет собой не только научный, но и практический интерес с целью применения в энергетическом машиностроении.

В качестве исходного материала использовался порошок стали 12Х12М1БФР, полученный сверхбыстрой закалкой. Этот порошок подвергали высокоэнергетическому измельчению в шаровой мельнице планетарного типа АГО-2У с добавками фуллеренов и УНТ, а также без добавок. Затем из измельченного порошка получали компакты методом горячего прессования при температуре 1150 °С и давлении 8 ГПа. Для исследования фазового состава и параметров тонкой структуры использовали рентгеноструктурный анализ (РСА). Съёмки проводили на дифрактометре ДРОН-4 с использованием Со-Ка излучения и графитового монохроматора. Исследования микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Hitachi ТМ-1000 и атомно-силового микроскопа СММ-2000-15Е. Измерения микротвердости компактов выполняли на приборе WOLPERT 402 MVD-CCD при нагрузке 300 г.

Показано, что в результате длительного высокоэнергетического измельчения порошка стали 12Х12М1БФР с добавкой фуллеренов и УНТ в количестве 5 % (масс.), формируются частицы порошка размером порядка 0,1-1 мкм, содержащие зерна α -фазы и карбиды с размером 10-15 нм. В тоже время при измельчении порошка стали с добавкой 1% (масс.) углеродосодержащих веществ структурные изменения обусловлены лишь начальной стадией взаимодействия компонентов стали с углеродосодержащими добавками.

В процессе горячего компактирования порошков стали в ней протекает $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращение. В результате, компакты из порошков с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок содержат значительное количество аустенита и малоуглеродистого мартенсита. В отличие от этого, в компакте из порошка стали без модифицирующих добавок аустенит не обнаруживается. На протравлённых поверхностях образцов с углеродосодержащими добавками отчётливо видна двухфазная микроструктура (рисунок 1), состоящая из сильно протравленного мартенсита и светлых зёрен аустенита с более гладкой поверхностью. Обнаружена тонкая структура выделений мартенсита: отдельные ламели мартенсита разделяются на тонкие иглы с поперечным размером 40-60 нм (рисунок 2).

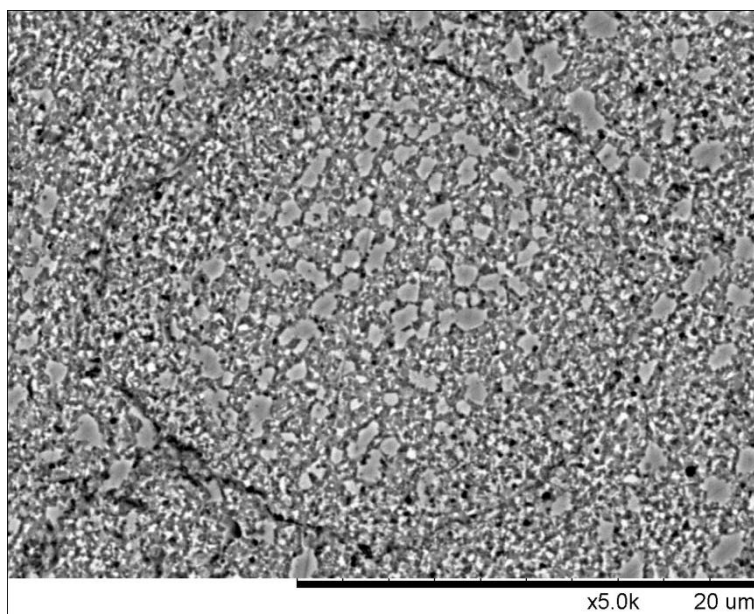


Рисунок 1. Структура стали 12X12M1BF с добавкой фуллеренов

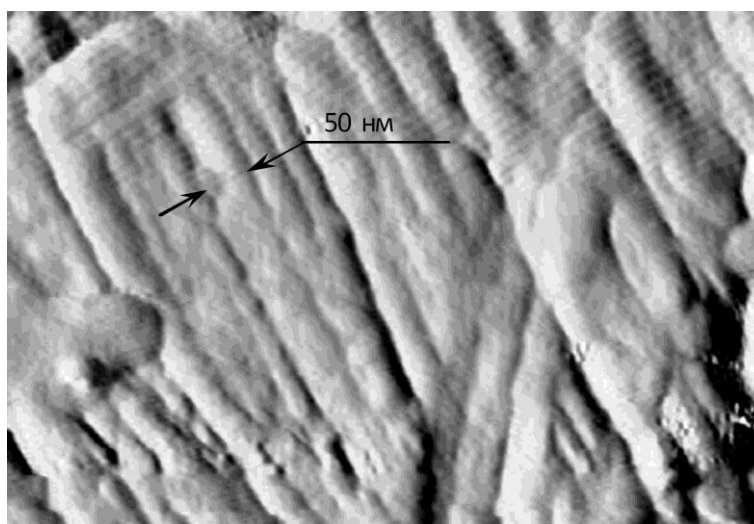


Рисунок 2. Структура мартенсита и области матрицы вокруг него в образце стали с добавками фуллеренов

Микротвердость образцов с фуллеренами и УНТ превышала микротвердость образцов без модификаторов на HV 120-200. Повышенная твердость образцов стали с добавками, по-видимому, обусловлена более высоким содержанием углерода в мартенсите и особенностями дисперсной структуры.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору НИТУ «МИСиС» Ягодкину Ю.Д. за руководство и идейную помощь в проведении научной работы. Благодарю генерального директора ООО «ТИТЦМ» проф. Ткачева А.Г. за предоставление образцов углеродных нанотрубок, профессора ИФТ РАН Аронина А.С. за проведение электронно-микроскопических исследований, д.т.н. Глебова В.А. и Чуканова А.П. за проведение компактирования стали, д.ф.-м.н., профессора ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина Глезера А.М. за проведение исследований методом атомно-силовой микроскопии.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ Cu-Bi-Zr В ОБЛАСТИ МЕДНОГО УГЛА

Емелина Н.Б.

Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», seminar@misis.ru

В данной работе предложено строение фазовой диаграммы Cu–Bi–Zr в области медного угла. Цель исследования обусловлена решением вопроса о нейтрализации вредного влияния висмута на медь и медные сплавы [1-4]. Одним из возможных способов решения данной проблемы является изменение морфологии Bi-содержащей фазы. Специфика негативного влияния Bi заключается в том, что при повышении температуры выше температуры плавления эвтектики ($\alpha+(Bi)$) (~270 °С) происходит его оплавление. Это приводит к образованию прослоек практически из чистого висмута, которые выделяются по границам зерен при ничтожно малых его количествах и вызывают охрупчивание при деформации [5-7]. Одним из способов решения данной проблемы является введение добавки, позволяющей связать висмут в фазу, имеющую благоприятную морфологию (в идеале глобулярную) и не образующую с медью легкоплавкой эвтектики.

Анализ фазовых диаграмм показал, что перспективной добавкой является цирконий, который используется в качестве легирующего компонента в ряде промышленных медных сплавах (в основном электротехнического назначения). Это предположение основывается на строении диаграммы Bi–Zr, характеризующейся наличием интерметаллидов (рис. 1) [6]. Сведений по строению диаграммы Cu–Bi–Zr в литературе не обнаружено [5, 9].

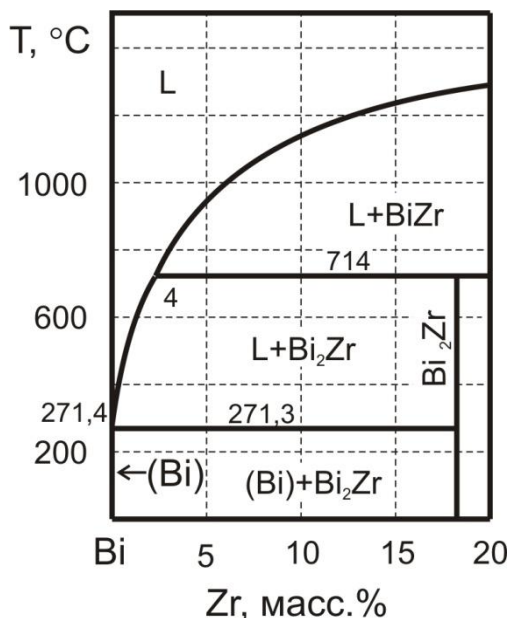


Рисунок 1 - Диаграмма системы Bi–Zr.

В работе показано, что в равновесии с медным твердым раствором кроме фаз из двойных систем может быть соединение Bi₂Zr, из чего вытекает наличие трехфазных областей (Cu)+(Bi)+Bi₂Zr и (Cu)+Bi₂Zr+Cu₅Zr. Установлено, что для полного связывания висмута в соединение Bi₂Zr добавку циркония следует вводить в количестве исходя из соотношения Zr :Bi≥0,22 (масс. %). Это позволяет избежать образования легкоплавкой эвтектики и получить глобулярные включения Bi-содержащей фазы вместо прожилок по границам зерен.

Полученные виды триангуляции фазовой диаграммы Cu–Bi–Zr со стороны Cu–Bi и её изотермические разрезы при 20 °С и 450 °С представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

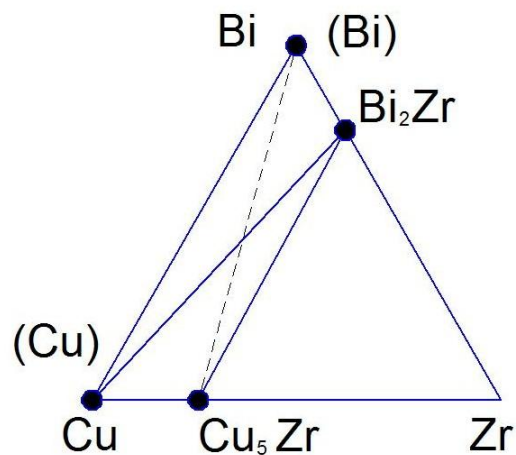


Рисунок 2 - Триангуляция фазовой диаграммы Cu–Bi–Zr со стороны Cu–Bi.

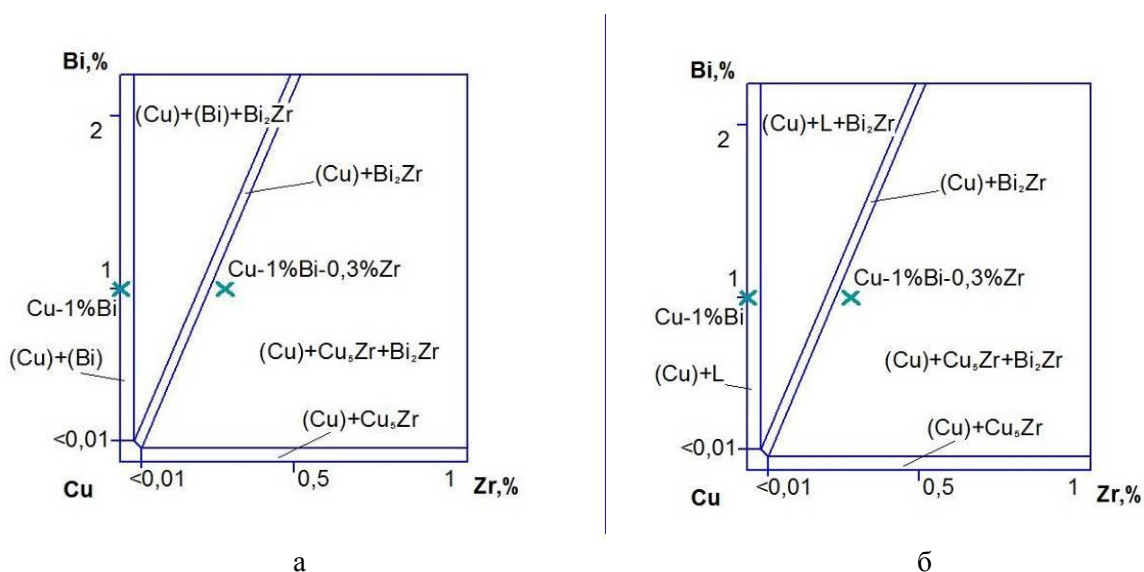


Рисунок 3 - Изотермические разрезы фазовой диаграммы Cu–Bi–Zr при 20 °C (а) и 450 °C (б).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору, доктору технических наук Белову Н.А.

Список использованных источников

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. – М.: Интермет Инжиниринг, 2005.
2. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибииков Е.Л. «Производство отливок из сплавов цветных металлов». Учебник для вузов. М. Metallurgy, 1986, 416 с.
3. Волкогон Г.М., Брезгунов М.М. «Производство слитков меди и медных сплавов». М.: Metallurgy, 1980. 100 с., ил.
4. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. «Литейное производство цветных и редких металлов». М. Metallurgy, 1982, 351с.
5. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. под ред. Шухардина С.В. Наука, 1979 г.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем под ред. Лякишева Н.П. Машиностроение, 1996-2000 г.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА Ti-Nb-Ta МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Жукова Ю.С.

РФ, Москва, НИТУ «МИСиС», BigBlackBox@inbox.ru

В настоящее время биосовместимые псевдоупругие сплавы Ti-Nb-Ta – перспективные материалы для изготовления металлических медицинских имплантов. Для получения имплантов с требуемыми свойствами необходимы однородные слитки-заготовки заданного химического состава.

Из-за высокой химической активности Ti, Nb и Ta при высоких температурах, основной способ изготовления сплавов из этих элементов – вакуумно-дуговой переплав (ВДП) [1-5]. Методом ВДП с нерасходуемым (вольфрамовым) электродом получают лабораторные образцы массой порядка 100 г, методом ВДП с расходуемым электродом – промышленные образцы массой от нескольких килограмм.

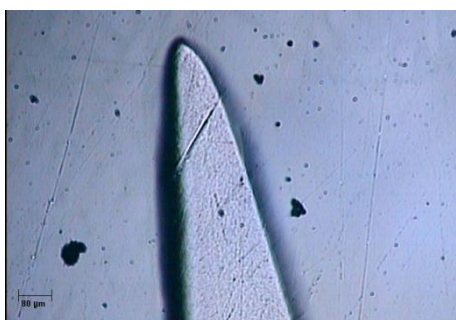
Целью работы являлся анализ влияния способа получения слитков Ti-Nb-Ta на их качество.

Методами ВДП с нерасходуемым и расходуемым электродом получено по 2 слитка сплавов Ti-Nb-Ta (далее сплавы 1 и 2, 3 и 4, соответственно); суммарная концентрация легирующих Nb и Ta – примерно 25 ат. %

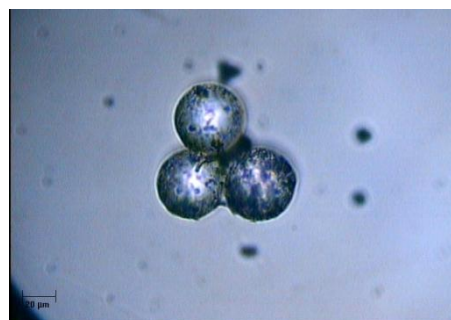
ВДП с нерасходуемым электродом

Внешний осмотр слитков показал наличие «пузырчатой» корки на верхней поверхности слитков 1 и 2, что указывает на присутствие при плавке нежелательных газов. Это крайне нежелательно ввиду того, что свойства титановых сплавов сильно зависят от чистоты, в особенности по примесям внедрения.

При помощи оптического микроскопа на шлифах были обнаружены следующие типы дефектов. 1) Непроплавы; 2) хлопьевидные вкрапления в широком диапазоне размеров; происхождение неизвестно (структура сплава, внесено при полировке или др.); 3) газовые пузыри; 4) шлифовальные дорожки – мелкие частицы размером порядка 1 мкм (вероятно, частицы суспензии) в тонких бороздках (скорее всего, полировочного происхождения); 5) неоднородность матричной структуры.



а



б

а) Непроплав, шлиф 1; б) газовые пузыри, шлиф 2.

Рисунок 1 – Фотографии дефектов нетравленного шлифа 1

Ввиду наличия нерасплавленных кусков металла, имеет смысл полная или частичная замена самого тугоплавкого компонента сплава (Ta) на более легкоплавкий, например, Zr. Сплавы Ti-Nb-Zr также перспективны для медицинского применения [6]. Кроме того, Zr, являясь нейтральным упрочнителем, подавляет образование высокомолекулярной ω -фазы [7]. Неоднородность структуры может быть устранена повторными переплавами и дополнительной гомогенизацией после выплавки.

ВДП с расходуемым электродом

Получен слиток сплава 3 массой примерно 7 кг. В сечении видны блестящие включения, размер которых близок к сечению танталовых прутков (4 – 5 мм). После первого переплава наблюдаются два твердых раствора: на основе титана (ТР1), который образует матрицу слитка, и на основе тантала (ТР2) в форме округлых капель диаметром несколько миллиметров. ТР1 сильно обеднен танталом и несколько обогащен титаном по сравнению с соотношением элементов согласно шихтовке, а ТР2 сильно обогащен танталом, соотношение же титана и ниобия близко к шихтовочному.

Ввиду неоднородности слитка был проведен второй переплав. Химический анализ проводили в трех сечениях слитка: 1 – верхнее (низ «короны»), 2 – среднее (примерно 30 мм ниже короны –

нижняя сторона верхнего цилиндра), 3 – нижнее (примерно 5 – 10 мм над молибденовой затравкой).

Таблица 1 – Распределение элементов в слитках после первого и второго переделов

Участок слитка		Средняя концентрация, ат. доля, %			Средняя концентрация, масс. доля, %			
		Ti	Nb	Ta	Ti	Nb	Ta	
I передел	TP1	79,0	19,3	1,8	62,0	29,4	5,2	
	TP2	57,0	16,6	26,5	29,6	16,7	51,9	
II передел	1	TP1	74,1	24,7	1,3	58,5	37,7	3,8
	2	TP1	73,6	25,7	1,3	57,8	38,4	3,8
	3	TP1	73,7	24,9	1,4	57,9	37,9	4,2
		TP2	64,7	24,2	11,1	42,2	30,6	27,3

Однородность слитка повысилась, однако его состав сильно отклонился от шихтовочного.

Очевидно, что технологически трудно получить однородный слиток из элементов с сильно различающимися температурами плавления: Ti ($T_{пл} = 1671$ °C), Nb ($T_{пл} = 2477$ °C) и Ta ($T_{пл} = 3014$ °C). В ходе плавки капли тантала очень быстро застывают, образуя TP2. Повышение температуры нельзя рассматривать как решение проблемы неоднородности, т.к. начнется интенсивное испарение титана ($T_{кип} = 3260$ °C).

Возможно проведение плавки в две стадии: 1) выплавка лигатуры Nb+Ta (Л1) или Ti+Ta (Л2); температуры плавления сплавов Л1 и Л2 будут ниже, чем у чистого тантала. 2) Плавка Ti+Л1 или Nb+Л2.

Лигатура Л1 более перспективна ввиду того, что она не содержит сравнительно легколетучего титана, который может испаряться при совместной плавке с танталом. Было принято решение о выплавке сплава 4 через лигатуру Л1; в настоящее время ведется исследование его чистоты и однородности.

Выводы

По результатам работы были сделаны следующие выводы.

1. В целях достижения постоянства свойств и структуры сплавов Ti-Nb-Ta необходимо строго соблюдать технологию процесса их изготовления, в частности, выплавки.
2. Одно из направлений в разработке сплавов Ti-Nb-Ta – снижение температуры плавления сплава за счет введения более легкоплавких элементов, например, циркония; для слитков большого размера – плавка через лигатуру.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – проф., д.т.н. М.Р. Филонову, научным консультантам – проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину и с.н.с., к.т.н. М.И. Петржику.

Литература

1. Kim H.Y., Ikehara Y., Kim J.I. e.a. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys // *Acta Materialia*.–2006.–V. 54.–P. 2419–2429.
2. Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T. e.a. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26–28) at. % Nb alloys // *Materials Science and Engineering A*.–2006.–V. 438-440.–P. 839-843.
3. Kim H.Y., Hashimoto S., Kim J.I. e.a. Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy // *Materials Science and Engineering A*.–2006.–V. 417.–P. 120-128.
4. Kim H.Y., Sasaki T., Okutsu K. e.a. Texture and shape memory behavior of Ti–22Nb–6Ta alloy // *Acta Materialia*.–2006.–V. 54.–P. 423-433.
5. Kim J.I., Kim H.Y., Inamura T. e.a. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys // *Materials Science and Engineering A*.–2005.–V. 403.–P. 334-339.
6. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // *Materials Science and Engineering A*.–2006.–V. 438-440.–P. 18-24.
7. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.* – М.: МИСиС, 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ КЛЕЕВЫХ ПРЕПРЕГОВ

Куцевич К.Е.

РФ, Москва, ФГУП ВИАМ, camelion@inbox.ru

Результаты многолетних исследований свойств полимерных клеящих систем, проведенных в ВИАМ, явились основой для разработки высокопрочных пленочных клеев конструкционного назначения, которые по своим свойствам находятся на уровне лучших мировых аналогов и отвечают высоким требованиям, предъявляемым к материалам авиационного назначения.

Впервые в отечественной практике составы высокопрочных клеев были использованы в качестве основы клеевых связующих с регулируемыми характеристиками (вязкоупругими, прочностными, деформационными и температурными). На их основе разработаны долгоживущие клеевые препреги, в качестве наполнителей которых используются различные углеродные ленты и жгуты (материалы марки КМКУ). Отличительной особенностью клеевых препрегов является возможность осуществления высокоэффективной технологии сборки клееных высоконагруженных конструкций из неметаллических материалов одинарной и сложной кривизны, в том числе сотовых, когда формирование обшивки и приклеивание ее к сотовому заполнителю происходит за одну технологическую операцию. Эта уникальная особенность клеевых препрегов также позволяет изготовить детали из ПКМ сложной формы, в конструкции которых сочетаются интегральные и сотовые элементы, формирование которых происходит одновременно, в едином технологическом цикле.

Применение композиционных материалов на основе клеевых препрегов позволяет сократить цикл изготовления конструкций в 2–3 раза, а трудоемкость изготовления сотовых конструкций на 40–50% по сравнению с обычными клееными панелями. При этом число технологических операций уменьшается в 3 раза, количество оснастки – в 1,5–2 раза и вес конструкции (особенно с сотовым наполнителем) на 30–50%. Количество выбросов вредных веществ в атмосферу уменьшается в 10–15 раз за счет использования безрастворной технологии изготовления клеевых препрегов и изделий из них. Также КМК позволяют повысить герметичность конструкций из ПКМ в 10 раз, трещиностойкость на 40–50%, прочность при межслоевом сдвиге на 20–35%.

Первым этапом работ в этом направлении явилась разработка композиционных материалов клеевых с рабочей температурой 80 °С (марка КМКУ-1.80). Путем направленной модификации состава клеевой матрицы достигнуто повышение теплостойкости клеевых препрегов до 120°С (марка КМКУ-2м.120) и 150°С (марка КМКУ-3.150). Использование в составе клеевых препрегов большого ассортимента угленаполнителей, в том числе импортных производства фирмы «Porsher» (Франция), позволило варьировать свойства КМК в широких пределах. В табл. 1 представлены свойства некоторых композиционных материалов клеевых на основе различных наполнителей.

Таблица 1.

Некоторые свойства композиционных материалов клеевых на основе различных наполнителей

Свойства КМК	Угленаполнители	
	Лента ЭЛУР-П марка КП	Ткань фирмы «Porsher» арт. 4510
σ_{B_2} , МПа	900	1800
σ_{-B_2} , МПа	1025	1000
E_{B_2} , ГПа	120	125

Композиционные материалы клеевые сегодня применяются практически во всех конструкциях современных изделий военной и гражданской авиационной и ракетно-космической техники, они внедрены для изготовления деталей и агрегатов из ПКМ в конструкции новых изделий авиационной техники, в т.ч. истребителя пятого поколения Т-50 и самолета Super Jet-100. Эти материалы внесены в конструкторскую документацию ближнесреднемагистрального самолета МС-21.

В ФГУП «ВИАМ» организовано опытно-промышленное производство клеевых препрегов на основе углеродной ленты ЭЛУР-П марки КП: КМКУ-2м.120.Э0,1, который используется в конструкции изделия Super-Jet-100 и КМКУ-3.150.Э0,1.45, который поставляется по заявкам предприятий – участников кооперации по изделию Т-50.

Выражаю искреннюю благодарность начальнику лаборатории к.т.н. Лукиной Н.Ф. и своему наставнику Дементьевой Л.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Mg-Sm-Tb

Лукьянова Е.А.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, rokhlin@imet.ac.ru

Введение

Магниевые сплавы используются главным образом как легкие конструкционные материалы. Прочностные свойства таких сплавов можно обеспечить совместным легированием редкоземельными металлами, которые принадлежат разным подгруппам: цериевой и иттриевой. Магниевые сплавы, содержащие самарий и тербий, относятся именно к такой системе легирования и представляют интерес для исследования.

Ранее была изучена кинетика старения сплавов системы Mg-Sm-Tb при температурах 200, 225 и 250°C и построены границы магниевого твердого раствора при температурах 500°C и 300°C. В настоящей работе исследована растворимость самария и тербия в фазах, находящихся в равновесии с твердым магнием, построены изотермические сечения диаграммы состояния Mg-Sm-Tb при температурах 500°C и 300°C в области богатой магнием до ближайших к магнию соединений, изучены поверхности кристаллизации, а также проведены испытания сплавов методом горячей твердости.

Материалы и методы исследования

Для исследования фазовых равновесий были выплавлены сплавы с различным содержанием самария и тербия до 30 % масс. Образцы подвергались изотермическому отжигу при температуре 500°C в течение 24 ч, а затем – при температуре 300°C в течении 100 ч. Исследования проводились методом измерения удельного электросопротивления с помощью микроомметра БСЗ-010, методом локального микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе LEO-430i с системой энергодисперсионного локального рентгеновского анализатора LINK-ISIS-300 и методом дифференциального термического анализа.

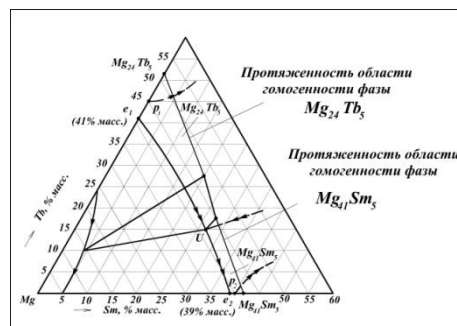
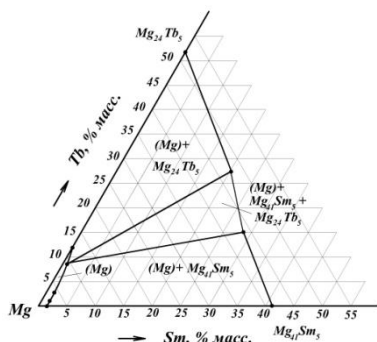
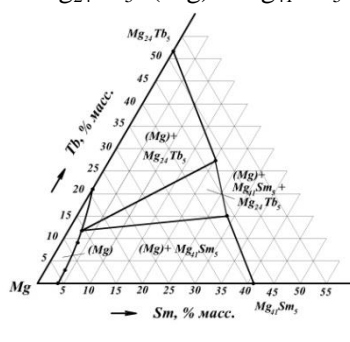
В сплавы для испытания методом горячей твердости с целью измельчения зерна литой структуры добавлялся циркония до 1% масс. по шихте. Для сравнения был приготовлен сплав, соответствующий промышленному магниевому литейному сплаву МЛ5. Испытания проводились методом Бринелля на приборе ТШ-2М при комнатной температуре, 250 и 300°C. Образцы испытывались в литом состоянии, после закалки и в закаленном с последующим старением до максимума твердости. Сплавы системы Mg-Sm-Tb с добавкой циркония закаливали от 510°C, 6 ч и старили при 200°C, 24 ч. Магний с добавкой циркония, не содержащий РЗМ, отжигали при 400°C, 6 ч и также затем выдерживали при 200°C, 24 ч. Сплав по составу соответствующий промышленному магниевому литейному сплаву МЛ5 обрабатывался по режиму Т6 [1].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Локальный спектральный анализ сплавов, содержащих одновременно магниево-тербий твердый раствор и фазы $Mg_{41}Sm_5$ и $Mg_{24}Tb_5$, позволил определить составы всех трех фаз, находящихся в равновесии при 500°C. Средние значения содержаний магния, самария и тербия в фазах, рассчитанные по нескольким результатам локального спектрального анализа после отжига при 500°C показывают значительную растворимость тербия в соединении $Mg_{41}Sm_5$ и самария в $Mg_{24}Tb_5$. Определение состава магниевого твердого раствора при 300°C путем локального спектрального анализа было затруднено присутствием в пределах твердого раствора большого числа выделившихся дисперсных частиц богатых самарием и тербием фаз. Результаты локального спектрального анализа фаз показали, что содержание самария в двойном соединении $Mg_{41}Sm_5$, практически совпадает с его стехиометрическим составом 43%Sm (10,87 ат.%Sm). В то же время содержание тербия в двойном соединении $Mg_{24}Tb_5$ в двойном сплаве Mg-28,2%Tb оказалось ~52%Tb (~14 ат.%Tb), что существенно меньше, чем следовало ожидать из формулы этого соединения 57,65%Tb (17,24 ат.%Tb). Это расхождение в значениях содержания тербия в соединении $Mg_{24}Tb_5$, определенное локальным спектральным анализом, и соответствующим стехиометрическому составу, свидетельствует об отклонении реального состава этого соединения от стехиометрического в сторону большего содержания магния. Такое отклонение состава соединения $Mg_{24}Tb_5$ в сторону магния на диаграмме состояния Mg-Tb [2] не показано, но его можно было предполагать, учитывая такого же типа соединения в системе Mg-Y [2].

Построенные по результатам измерения удельного электросопротивления и локального спектрального анализа изотермические сечения при температурах 500 и 300°C показаны на рис.1. На

рис. 2 приведена проекция поверхностей кристаллизации системы Mg-Sm-Tb, построенная с учетом дифференциального термического анализа сплавов трех политермических сечений. Главной особенностью кристаллизации является протекание нонвариантной реакции переходного типа (U) $L + Mg_{24}Tb_5 = (Mg) + Mg_{41}Sm_5$ при 540°C.



а) б)

Рис. 1. Частичные изотермические сечения диаграммы состояния Mg-Sm-Tb: а — при 500°C; б — при 300°C.

Рис.2. Проекция поверхности кристаллизации диаграммы Mg-Sm-Tb

Исследование микроструктур сплавов системы Mg-Sm-Tb с добавкой циркония в литом состоянии показало, что небольшое количество циркония позволяют существенно измельчить зерно литой структуры. В свою очередь измельчение зерна должно привести к упрочнению магниевых сплавов Mg-Sm-Tb. Кроме того, к измельчению зерна приводит не только добавка циркония, но и увеличение совместного содержания самария и тербия.

Измерения твердости в различных состояниях и при различных температурах показали, что с повышением температуры твердость снижается, но становится больше при переходе от литого состояния к закаленному и от закаленного к дополнительно состаренному. Измерения показали, что твердость промышленного сплава МЛ5 по мере увеличения температуры испытания резко снижается, в то время как сплавы системы Mg-Sm-Tb показывают свою твердость при повышенных температурах на более высоком уровне. Следовательно, при температурах 250, 300°C сплавы Mg-Sm-Tb имеют преимущества перед промышленным литейным сплавом МЛ5.

Выводы

1. В равновесии с магниевым твердым раствором в системе Mg-Sm-Tb находятся только фазы $Mg_{41}Sm_5$ и $Mg_{24}Tb_5$ соответствующие двойным системам Mg-Sm и Mg-Tb. Установлена значительная растворимость тербия в $Mg_{41}Sm_5$ и самария в $Mg_{24}Tb_5$. Состав фазы $Mg_{24}Tb_5$ смещен от стехиометрического состава в сторону магния на ~3ат.%. Построены частичные изотермические сечения диаграммы состояния Mg-Sm-Tb при 500°C и 300°C в области, богатой магнием, до ближайших к магнию соединений в двойных системах Mg-Sm и Mg-Tb. Построена проекция поверхности ликвидуса и солидуса сплавов системы Mg-Sm-Tb в области, богатой магнием.

2. Добавки циркония до 1% позволяют измельчить зерно в несколько раз, что должно повысить прочностные свойства литых сплавов. Закалка с последующим старением повышает твердость сплавов, как при комнатной, так и при повышенных температурах. Тербий способствует большему упрочнению сплавов, чем самарий. Сплавы системы Mg-Sm-Tb оказывают большее сопротивление пластической деформации с повышением температуры по сравнению с промышленным магниевым сплавом МЛ5.

Список литературы

1. Справочник по конструкционным материалам: Справочник/Под ред. Б.Н. Арзамасова, Т.В. Соловьевой. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 640 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник/Под ред. Лякишева Н.П. Т.3. Кн. 1. – М.: Машиностроение, 1999. С. 329-330, 342-344.

Автор выражает благодарность за руководство и помощь в подготовке данного материала и постоянное участие в работе лаборатории № 18 и в частности Рохлину Л.Л. и Добаткиной Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Sc-Si

Суханов А.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, aleksander.sukhanov@googlemail.com

Фазовая диаграмма Al-Sc-Si представляет интерес в связи с изысканием возможности улучшения свойств известных сплавов на основе систем Al-Si и Al-Mg-Si путем дополнительного легирования их скандием, который способствует значительному упрочнению алюминиевых сплавов при распаде пересыщенного твердого раствора, модифицированию литой структуры и задержке рекристаллизации [1]. Система Al-Sc-Si ранее исследовалась в незначительном объеме [2] и требует уточнения. В настоящей работе исследование сплавов системы Al-Sc-Si проведено более подробно, и особое внимание уделено фазовым равновесиям в твердом состоянии сплавов в богатой алюминием области.

Исходными материалами для приготовления сплавов служили металлы высокой чистоты:

Al – 99,99 %, Sc – 99,875 % и Si – монокристаллический. Сплавы для исследования с высоким содержанием Sc (1-5 мас. %) и Si (1-14 мас. %) выплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы с низким содержанием Sc (0,01-0,1 мас. %) и Si (0,02-1 мас. %) выплавляли в электрической печи сопротивления. Полученные слитки деформировали в холодную со степенью деформации 60 %, отжигали при температуре 550°C в течение 50 ч для приведения сплавов в равновесное состояние и закачивали в холодной воде. Исследования проводили методами световой микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), измерения электрического сопротивления.

Учитывая небольшую растворимость скандия и кремния в твердом алюминии, основным методом для точного построения изотермы их совместной растворимости при 550°C был принят метод измерения удельного электросопротивления. Сплавы для исследования были выбраны лежащими на трех лучевых сечениях, проходящих через Al-угол системы при отношении Sc:Si=1,5:1 и Si:Sc=3:1 и 14:1, при содержании Sc до 0,1 % и Si до 1 %. Также были исследованы двойные сплавы Al-Si. Кривые зависимости удельного электросопротивления от состава сплавов (суммы Sc+Si) приведены на рис. 1. Добавки легирующих элементов к алюминию сначала довольно резко увеличивают значения удельного электросопротивления, что свидетельствует об их растворении в алюминиевом твердом растворе. При достижении насыщения происходит образование вторых фаз помимо твердого раствора, и ход кривых электросопротивления меняется в так называемой точке перегиба, что говорит об изменении фазового состава сплавов: сплавы из однофазной области переходят в двухфазную (или трехфазную). По перегибам на кривых электросопротивления, соответствующих растворимости Sc и Si в твердом алюминии (таблица 1), была построена граница области алюминиевого твердого раствора, приведенная на вставке рис. 2.

Для установления фаз, находящихся в равновесии с Al-твердым раствором была изучена структура сплавов, лежащих на лучевых сечениях, и сплавов с большим содержанием легирующих элементов. Просмотр структуры сплавов в световом микроскопе показал присутствие полигональных кристаллов и овальных кристаллов, помимо (Al)-твердого раствора. После травления в водном растворе смеси кислот одни полигональные кристаллы оставались светло-серого цвета, а другие приобретали черную окраску. Кристаллы овальной формы оставались серыми. Идентификация полигональных кристаллов была проведена методом МРСА, результаты которого приведены в таблице 2. Светло-серые полигональные кристаллы согласно стехиометрическому составу были идентифицированы как двойное соединение $ScAl_3$, в котором растворяется до 1 ат. % Si. Другие полигональные кристаллы растворяли значительное количество Sc и Si и, как можно было предположить, являлись тройным соединением Sc_2Si_2Al , которое содержало одинаковый атомный процент Sc и Si и о котором сообщалось в работе [2]. Это соединение было обозначено τ . Овальные кристаллы – твердый раствор на основе Si (практически чистый кремний (Si), в котором не растворяется Sc).

Полученные методом микроскопического анализа, МРСА и измерением электросопротивления данные позволили построить изотермическое сечение фазовой диаграммы Al-Sc-Si при 550°C, которое приведено на рис. 2. Построенное сечение включает однофазную область Al-твердого раствора, три двухфазные области: (Al) + $ScAl_3$, (Al) + τ , (Al) + (Si) и две трехфазные области: (Al) + $ScAl_3$ + τ , (Al) + τ + (Si). На изотерме растворимости (рис.2, вставка) имеются две точки совместной растворимости Sc и Si в (Al), соответствующие трехфазным равновесиям (Al) ↔ $ScAl_3$ + τ и (Al) ↔ τ + (Si).

Таким образом, в результате проведенного исследования было построено изотермическое сечение системы Al-Sc-Si при 550°C, определены границы Al-твердого раствора при этой температуре и подтверждено существование тройного соединения. В равновесии с (Al) находятся фазы ScAl₃ и (Si) двойных систем Al-Sc и Al-Si соответственно, а также тройное соединение τ.

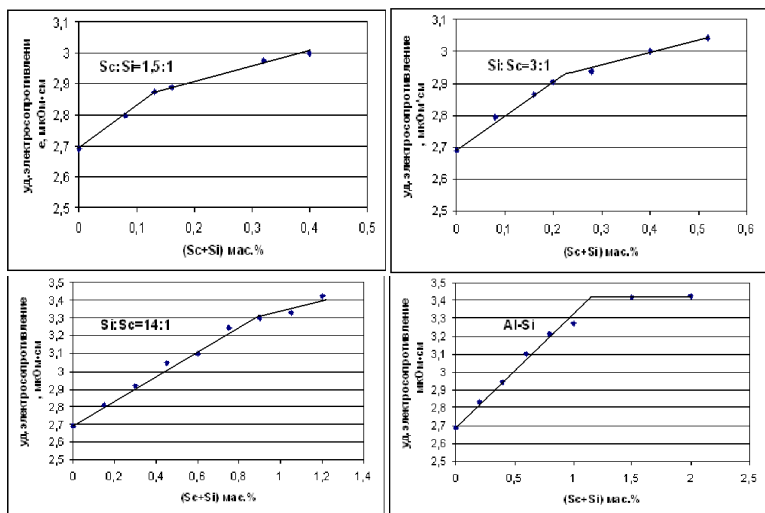


Рис.1. Кривые зависимости удельного электросопротивления от состава сплавов

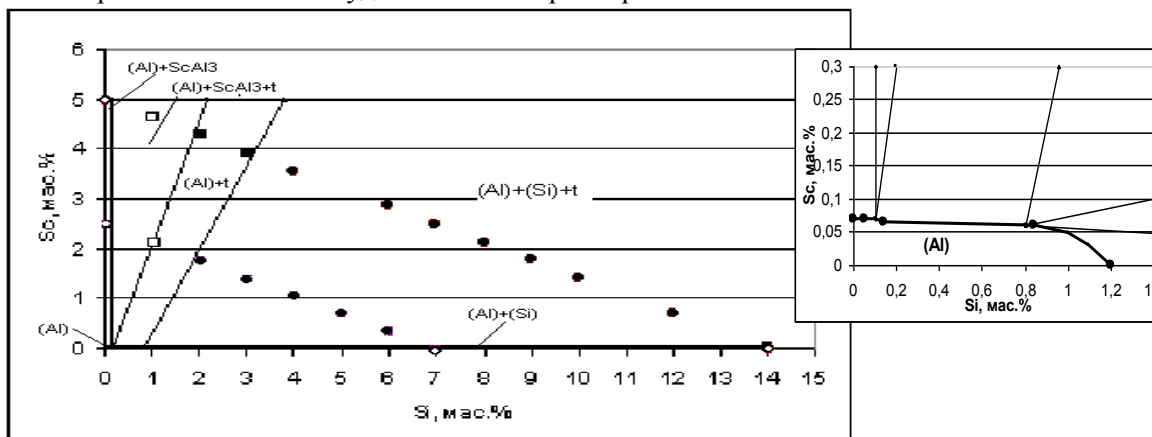


Рис.2. Изотермическое сечение системы Al-Sc-Si при 550°C, на вставке – область (Al)

Таблица 1. Результаты измерения удельного электросопротивления

Система	Содержание Sc и Si в точках перегиба, мас. %		
	Σ(Sc+Si)	Sc	Si
Al-Sc	0,07	0,07	-
Al-Si	1,2	-	1,2
Al-Sc-Si при			
Sc:Si=1,5:1	0,12	0,07	0,05
Si:Sc=3:1	0,22	0,06	0,16
Si:Sc=14:1	0,9	0,06	0,84

Таблица 2. Результаты МРСА

Состав, мас. %		Вид кристалла	Содержание элементов, ат. %			Фаза
Sc	Si		Al	Sc	Si	
4,6	1	Полигональный	73,19	26,0	0,77	ScAl ₃
			72,53	26,37	1,10	ScAl ₃
			72,47	26,65	0,88	ScAl ₃
1,4	10	Полигональный	20,80	42,42	36,77	τ
			20,12	42,39	37,47	τ
			31,73	34,74	33,74	τ

Литература

- Захаров В.В. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов. МиТОМ, 2003, № 7, С. 7-15
- Тыванчук А.Т., Янсон Т.И., Котур В.Я., Заречнюк О.С., Характерова М.Л. Изотермическое сечение системы Sc-Al-Si при 770 К. Изв. АН СССР, Металлы, 1988, № 4, С.187-188

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Рохлину Л.Л. и вед.н.с., к.т.н. Бочвар Н.Р.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Cu-13,7%Al-4,0%Ni ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЕМ

Перейра Е.К.

Бразилия, Кампус, Университет Штата Рио де Жанейро <elainesp@uenf.br>

Сплавы системы Cu-Al-Ni на основе интерметаллида Cu_3Al принадлежат к широкой группе металлических материалов, которые проявляют эффект памяти формы (ЭПФ), связанный с обратимыми мартенситными превращениями (ОМП), протекающими при термоциклировании и/или деформации. В монокристаллических сплавах Cu-Al-Ni, ОМП происходят в относительно узком температурном интервале без значительной упругой деформации, что делает структуру этих сплавов относительно устойчивой к накоплению необратимой деформации при реализации ЭПФ. В случае поликристаллических сплавов Cu-Al-Ni, реализация и характеристики ЭПФ во многом зависят от способа их получения и последующей термической обработки, которые могут привести к формированию необходимой структуры и фазового состава сплавов. В настоящей работе изучены структура, механическое поведение и характер разрушения поликристаллического сплава Cu-13,7%Al-4,0%Ni (вес.%), полученного в Федеральном Университете Штата Параиба (Бразилия) методом плазменной плавки с последующим формованием слитка в изложнице. Полученный таким способом сплав был нагрет при 850 °С, в течение 15 мин, и закален в воду.

Исследования структуры, фазового состава и морфологии разрушения поликристаллического сплава (ПКС) выполнены с помощью оптической микроскопии (NEOPHOT-32), рентгеноструктурного анализа (XRD-7000) и сканирующей электронной микроскопии (SSX-550). Критические температуры ОМП в закаленном ПКС определены по изменению электрического сопротивления, при его нагреве и охлаждении. Механические испытания ПКС, вплоть до его полного разрушения, проводили на установке INSTRON-5582 при скорости деформации сжатием 0,1 мм/мин.

Установлено, что фазовый состав ПКС представлен: до закалки (Рис. 1а) – мартенситными фазами γ'_1 (≈ 70 об.%) и β'_1 (≈ 25 об.%) и небольшим количеством высокотемпературной β_1 фазы; после закалки (Рис. 1б) – мартенситными фазами γ'_1 (≈ 23 об.%) и β'_1 (≈ 48 об.%), высокотемпературной β_1 фазой (≈ 26 об.%) и небольшим количеством R фазы ($\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$); после деформации (Рис. 1с) – мартенситной γ'_1 фазой (≈ 45 об.%), высокотемпературной β_1 фазой (≈ 45 об.%) и небольшим количеством фаз β'_1 и R.

Структура ПКС в исходном состоянии (до закалки) и после закалки состоит из зерен размером от 50 μm до 450 μm (Рис. 2а,с), причем закалка мало влияет на средний размер зерна, определенный как 177 μm (до закалки) и 162 μm (после закалки). Микроскопический аспект мартенситных фаз, присутствующих в ПКС до закалки и после закалки, является идентичным (Рис. 2б,д): внутренне двойникованный мартенсит γ'_1 имеет копьевидную морфологию (V-перекрещенные ламели) и мартенсит β'_1 имеет игольчатую морфологию, причем ориентация мартенситных ламелей является различной в каждом зерне. Средние значения микротвердости ПКС в исходном состоянии и после закалки являются высокими и достаточно близкими: 294 кг/мм² (до закалки) и 287 кг/мм² (после закалки).

Критические температуры ОМП в закаленном ПКС были определены как (Рис. 3): $M_f=31$ °С, $M_s=40$ °С, $A_s=43$ °С и $A_f=50$ °С, существенно отличаясь от монокристаллического сплава с близким химическим и фазовым составом ($M_f=16,0$ °С, $M_s=51,4$ °С, $A_s=38,2$ °С и $A_f=68,8$ °С).

При механическом испытании сжатием образца ПКС, на кривой его деформации выявлены два характерных участка (Рис. 4): протяженный участок (1) упругой деформации до $\approx 13\%$ при ≈ 1080 МПа и относительно узкий участок (2) пластической деформации до $\approx 18\%$ при ≈ 1220 МПа, после чего, при деформации $\approx 18,5\%$ и напряжении ≈ 1200 МПа, сплав хрупко разрушается. Упругое поведение сплава связано, по-видимому, с фазовыми превращениями, спровоцированными приложенным напряжением, ОМП, самоаккомодацией мартенсита и переориентацией мартенсита в зернах. На кривой сжатия ПКС отсутствует площадка «псевдотекучести», которая является характерной для сплавов с ЭПФ. Кроме того, сплав, полученный указанным методом, в сравнении со сплавами полученными другими методами, проявляет повышенные прочностные характеристики.

Морфологический аспект поверхности разрушенного закаленного ПКС является типичным для хрупкого ручьистого излома материала, имея межкристаллитный и транскристаллитный характер разрушения (Рис. 5а,б). В сколе зерен можно наблюдать линии скольжения, обусловленные протеканием ОМП (Рис. 5с). На поверхности разрушенного ПКС выявлены также отдельные фрагменты, не отличающиеся по своему составу от основного материала (Рис. 5д).

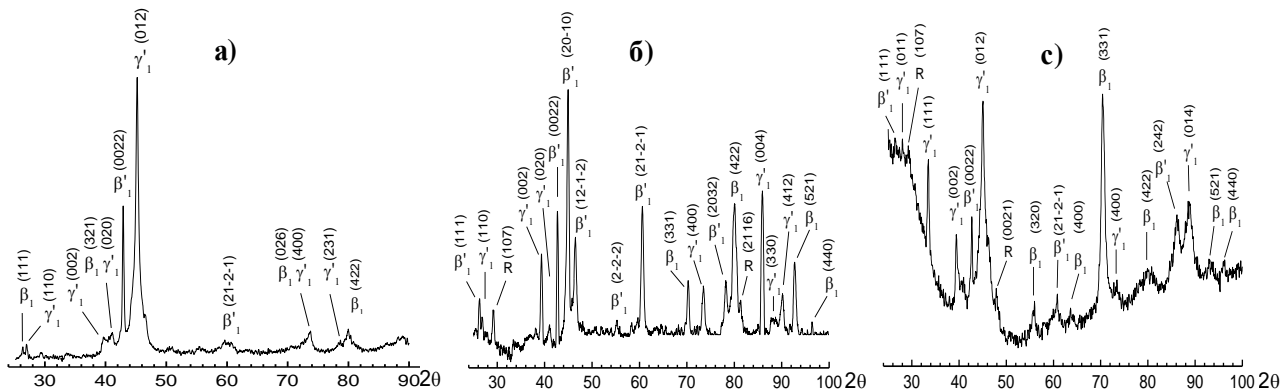


Рис. 1. Фазовый состав сплава до закалки (а), после закалки (б) и после деформации сжатием (с).

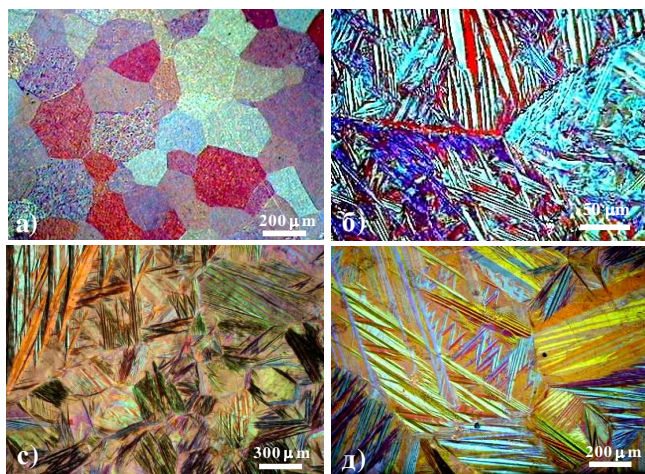


Рис. 2. Микроструктура сплава до закалки (а,б) и после закалки (с,д).

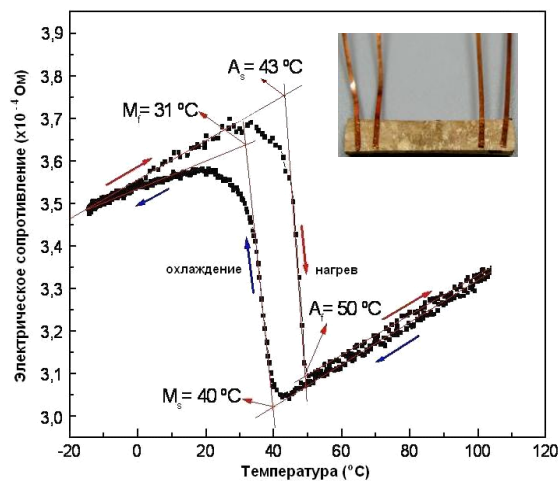


Рис. 3. Критические температуры ОМП в закаленном сплаве.

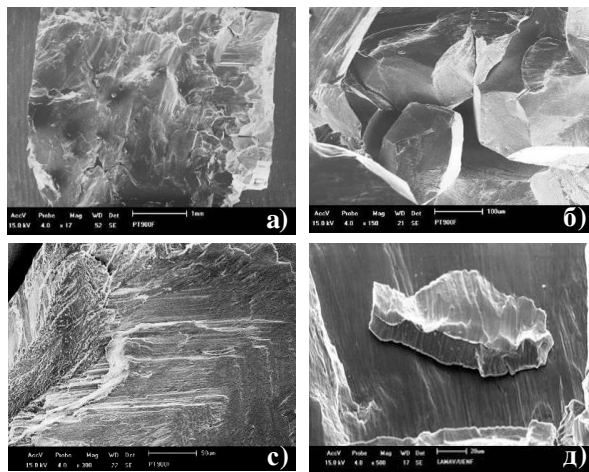
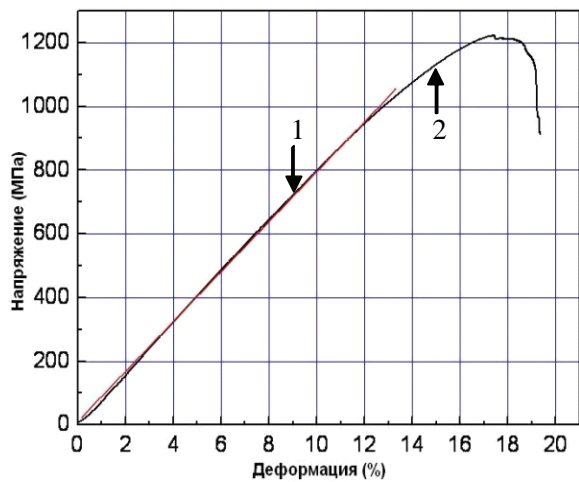


Рис. 4. Кривая деформации закаленного сплава. Рис. 5. Поверхность разрушения закаленного сплава.

РОЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В ИЗМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СУБСТРУКТУР ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ

Столбоушкина О.А.

Россия, г. Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
gromov@physics.sibsiu.ru

Ранее было установлено влияние слабых электрических потенциалов на процесс низкотемпературной ползучести технически чистого алюминия А85, заключающееся в увеличении скорости ползучести на установившейся стадии кривой ползучести и снижении долговечности образцов [1]. Настоящая работа посвящена установлению роли наложения электрического потенциала $\varphi = 1В$ в изменении параметров дислокационных субструктур (ДСС) технически чистого алюминия при ползучести.

В эксперименте использовались образцы цилиндрической формы из алюминия марки А85, которые подвергались прокатке при комнатной температуре до степени деформации $\sim 83\%$ и отжигались два часа при температуре 500°C . Исходная зеренная структура имела в основном анизотропный характер, а скалярная плотность дислокаций (хаотическое распределение), измеренная методами [1] в объеме зерна, равна $\rho \approx 5,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Были исследованы три стадии на кривой ползучести в обычных условиях и при наложении потенциала $1В$: 1) стадия неустановившейся ползучести, 2) стадия установившейся (стационарной) ползучести (скорость деформации $d\varepsilon/dt = \text{const}$), 3) стадия ускоренной ползучести с последующим разрушением образца. Было найдено, что приложение потенциала $1В$ ведет: 1) к установлению минимальной скорости ползучести за $\sim 1,7$ раза более короткий интервал времени, 2) к увеличению минимальной скорости ползучести в $\sim 1,8$ раз, 3) к сокращению времени до разрушения в ~ 2 раза. Далее мы уделим внимание только второй стадии ползучести в алюминии с точки зрения особенностей поведения ДСС под действием потенциала.

На второй стадии ползучести с $\varepsilon = 16\%$ с потенциалом и без, как и на первой стадии, обнаружены следующие ДСС: хаос, сетки, ячейки, субзеренные структуры и оборванные субграницы. Заметим, что если потенциал отсутствует, то объемное содержание ДСС на второй стадии следующее: а) хаос - $\Delta V = 50\%$, б) сетки - $\Delta V = 30\%$, в) ячейки - $\Delta V = 20\%$, - в то время, как при действии потенциала $1В$ объемное содержание ДСС иное: а) хаос - $\Delta V = 16\%$, б) сетки - $\Delta V = 84\%$, в) ячеек нет. Скалярная плотность дислокаций в два раза больше при наложении потенциала $\langle \rho \rangle = 2,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, чем в обычных условиях ($\langle \rho \rangle = 1,05 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Отметим также, что на третьей стадии ползучести ($\varepsilon = 21\%$) среди типов ДСС обнаружены только хаос и сетки.

Как известно формирование ДСС в направлении все большего их усложнения: сетки, ячейки, фрагменты, - сопутствует развитию вихревой или поворотной моды деформации, связанной с взаимно согласованным трансляционным движением дислокаций в зерне и разворотом зерен. Причем первые проявления вихревой деформации имеют место вблизи концентраторов напряжений: стыков зерен и т.п.. При дальнейшем анализе нашего эксперимента учтем, что дислокационные сетки начинают появляться из хаоса дислокационных скоплений при плотностях дислокаций $\rho \approx 10^{14} \text{ м}^{-2}$, а ячеечные ДСС – при $\rho \approx 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [2].

Рассмотрим теоретическое описание [3] установившейся ползучести, которое базируется на уравнениях, описывающих ансамбль подвижных и закрепленных дислокаций. Помимо балансных уравнений для скоростей изменения плотностей подвижных и закрепленных дислокаций, используется уравнение Орована и уравнение для плотности дислокаций, рожденных дислокационным источником Франка-Рида [3]. Влияние внешнего потенциала учитывается в виде дополнительного вклада во внутренние напряжения, который связан с изменением поверхностной энергии двойного электрического слоя на поверхности образца [3,4]. Решение уравнений для стадии установившейся ползучести имеет вид [3]

$$d\varepsilon / dt = v_{sg} \frac{\overline{\sigma^2}(\varphi) - \overline{\rho_0}}{\varepsilon \bar{N}},$$

где ε - пластическая деформация; v_{sg} - частота превращений закрепленных дислокаций в подвижные; $\overline{\sigma^2}(\varphi) = \overline{\sigma(\varphi)} / \mu$, $\overline{\sigma(\varphi)} = \sigma_0 + \Delta\sigma(\varphi)$ - полные внутренние напряжения σ_0 - напряжения в отсутствие внешнего потенциала, $\Delta\sigma(\varphi)$ - дополнительные напряжения, обусловленные

внешним потенциалом $\varphi = 1\text{В}$, μ - модуль сдвига; $\bar{\rho} = \alpha^2 b^2 \rho_0$, ρ_0 - полная плотность дислокаций в начале эксперимента, $\alpha = 10^{-3}/(b \cdot (\rho_0)^{0.5})$, b - величина вектора Бюргерса; $\varepsilon_c = \alpha^2 b/\lambda$, λ - длина свободного пробега дислокации. Величина скорости перехода закрепленных дислокаций в подвижные равна $v_{sg} = v_0 \exp\left[-\frac{U - V^*(\varphi)\sigma(\varphi)}{kT}\right]$, где $v_0 = v_D b (\rho_s)^{0.5}$ - частота колебаний

дислокационного сегмента, ρ_s - плотность закрепленных дислокаций, $v_D = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ - частота Дебая, U - энергия активации, $V^*(\varphi) = b^2/((\rho_s)^{0.5})$ - активационный объем, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. То, что несмотря на увеличение плотности дислокаций ρ_s , дислокационные ячейки, появившиеся при нулевом потенциале, исчезают из ДСС, уступая место сеткам дислокаций, обусловлено, на наш взгляд, снижением критической плотности дислокаций до $\rho_s \approx 10^{14} \text{ м}^{-2}$ на концентраторах напряжений. Оценка увеличения минимальной скорости ползучести $d\varepsilon/dt$ при наложении потенциала дает следующий результат $d\varepsilon/dt(\varphi)/d\varepsilon/dt(0) \approx 1 + 2\Delta\sigma(\varphi)/\sigma_0 \approx 1,2$. Соответствующее экспериментальное значение равно 1,8. В качестве оценки времени установления минимальной скорости ползучести мы брали величину $\tau_{\min} = 1/v_{sg}$. Расчет дает отношение $\tau_{\min}(\varphi)/\tau_{\min}(0) = \exp\left(\sigma_0 V^*(\varphi) \cdot (\Delta\sigma/\sigma_0)/(kT)\right) \approx 2$. Экспериментальное значение отношения времен установления минимальной скорости ползучести равно 1,7, что показывает соответствие теоретических расчетов экспериментальным данным. Таким образом, на стадии установившейся ползучести при наложении внешнего потенциала дислокации закрепляются значительно медленней, чем в отсутствие потенциала. Следствием этого является отсутствие ячеечных ДСС при ненулевом электрическом потенциале.

Благодарности

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м.н., профессорам Громову В.Е., Иванову Ю.Ф. и к.т.н., доценту Коновалову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (гос. контракт № П411).

Литература

1. Коновалов С.В., Данилов В.И., Зуев Л.Б. и др. О влиянии электрического потенциала на скорость ползучести Al // ФТТ. - 2007. - Т.49. - Вып.8. - С. 1389-1391.
2. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. - 224 с.
3. Иванов М.А., Гринберг Б.А. Описание ползучести с учетом размножения дислокаций и их превращений // ФММ. - 2006. - Т.101. - № 3. - С. 255-265.
4. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М.: АН СССР, 1962. - 303 с.

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ

Абрамов Д.В.

РФ, г. Москва, «ФГУП ВИАМ», zarosshi@mail.ru

Цель работы: В настоящее время при проектировании изделий авиационной техники (АТ) закладываются очень жесткие требования по сохранению свойств (не менее 75%) при воздействии атмосферных факторов на всем сроке эксплуатации. В связи с этим исследование атмосферостойкости полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных климатических зонах является актуальной задачей.

Изделия авиационной техники эксплуатируются в различных климатических условиях. И в связи с этим все материалы, используемые в конструкциях АТ, должны испытываться на атмосферостойкость в различных климатических зонах.

Наиболее объективные результаты по атмосферостойкости материалов получают при натуральных испытаниях в различных климатических зонах эксплуатации изделий. Образцы материалов и отдельные изделия и конструктивные фрагменты подвергаются воздействию комплекса естественных климатических факторов: повышенная и пониженная температура, циклическое изменение температуры, относительная влажность, осадки, солнечная радиация и др.. Натурные испытания проводят на климатических станциях. Климатическую стойкость материалов определяют по изменению одного или нескольких показателей свойств, обеспечивающих работоспособность материала в изделии. Основным недостатком натуральных испытаний является их длительность и высокая стоимость.

Для проведения натуральных испытаний в каждом климатическом районе территории РФ определены представительные пункты, в которых располагаются климатические станции: наземные, береговые, надводные плавающие и стационарные.

В работе приведены результаты натуральных испытаний конструкционных ПКМ в четырёх климатических зонах: умеренного климата (Москва), умеренно теплого (Геленджик), теплого влажного (Сочи), очень холодного (Якутск) течение 3-5 лет экспозиции.

Рис. 1 Падение прочностных характеристик углепластика КМУ – 11Э после экспозиции в течение 5 лет.

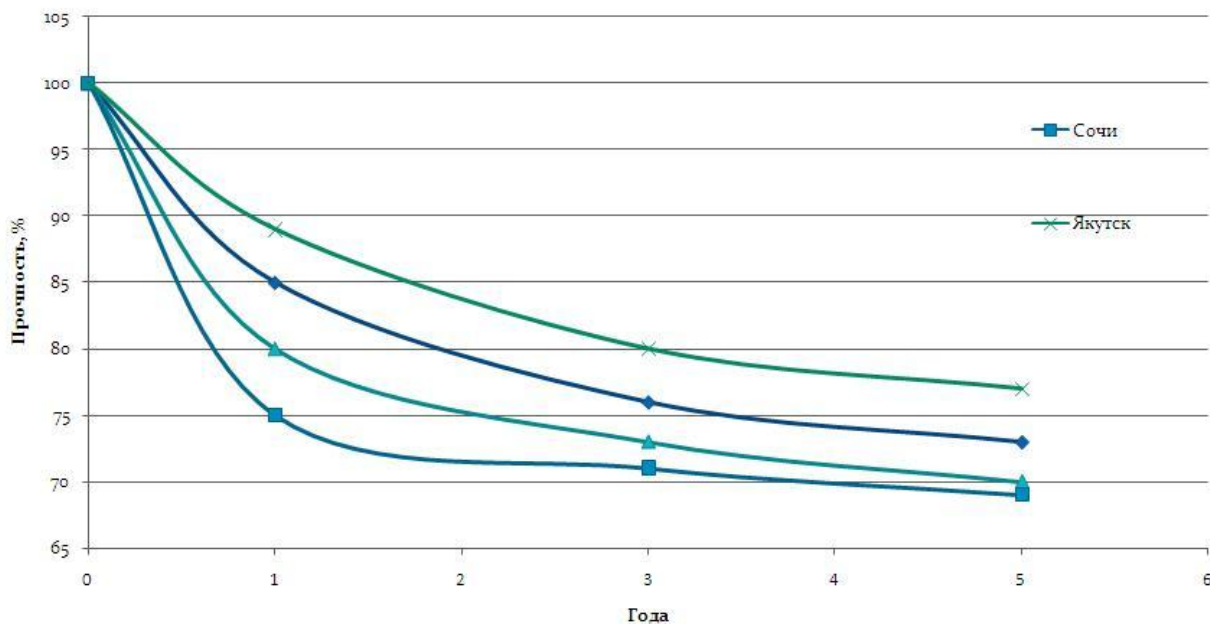
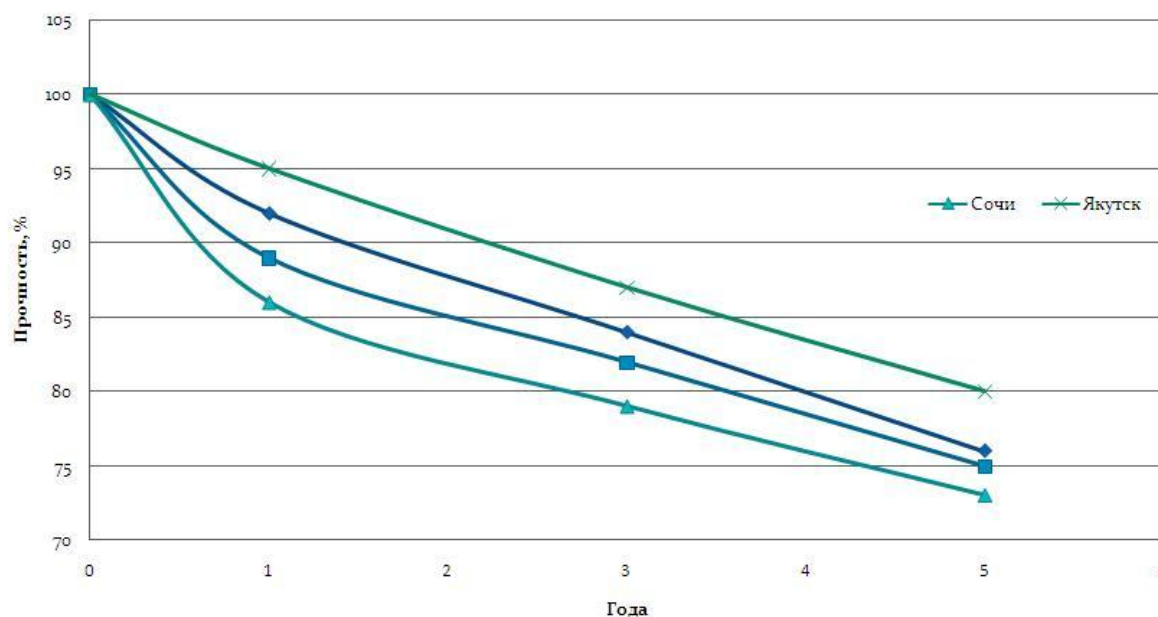


Рис. 2 Падение прочностных характеристик стеклопластика СТ – 2227М после экспозиции в течение 5 лет.



Установлено, что наиболее атмосферостойкими являются ПКМ на основе эпоксидных связующих с углеродным наполнителем.

Наиболее жесткие условия экспозиции параметрами температуры, относительной влажности, осадков, солнечной радиации и др. характерны для зоны теплого влажного климата (г. Сочи).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Аверьянов Р.В.

Россия, Тула, Тульский артиллерийский инженерный институт, roman_averyanov@mail.ru

В работе изучены процессы деформирования сложнолегированной труднодеформируемой стали Р6М5 вблизи температур фазовых переходов II рода при различных скоростях деформации и схемах напряжённого состояния. Одними из наиболее важных эффектов, получаемых в результате деформирования в определённых температурно-скоростных условиях, являются эффект сверхпластичности и измельчение зерна.

Проведено моделирование исследуемых процессов с целью повышения точности эксперимента.

Существует ряд факторов, определяющих процесс сверхпластической деформации при растяжении. Это химический и фазовый составы исследуемого объекта, структурное состояние, свойства металлического материала, температура деформации, скорость деформации и показатель схемы напряжённого состояния.

Учитывая особенности проявления эффекта сверхпластичности сталей и сплавов и температуры A_{c1} диффузионных фазовых превращений в сталях область изменения температуры при растяжения стали Р6М5 принята в пределах от 750 до 850 °С.

Для изучения эффекта сверхпластичности сталей с помощью математических моделей выбраны следующие критерии: сопротивление деформации, выраженное через его десятичный логарифм $lg \sigma$, коэффициент чувствительности сопротивления деформации к изменению скорости деформации (m), относительное удлинение δ , энергия активации процесса пластического течения $Q_{теч}$.

Одним из основных критериев сверхпластичности сталей и сплавов является ресурс деформационной способности, определяемый пластичностью материала, т.е. его способностью деформироваться без разрушения.

Математические модели сверхпластичности искали в виде полиномов. При таком представлении математических моделей одна из задач заключается в определении минимальной степени полинома, адекватно описывающего зависимости критериев от факторов. Наиболее высокая

степень полинома нужна для описания зависимости сопротивления деформации от скорости деформации.

Установлено, что эффект сверхпластичности в быстрорежущей стали Р6М5 проявляется в узкой температурной области вблизи диффузионного фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения A_{cl} [1-6], где прочностные, пластические, тепловые и физические свойства изменяются аномально [7-10].

В связи с этим, в работе описано аномальное изменение свойств и критериев процесса сверхпластичности сложнолегированной быстрорежущей стали от температуры и скорости деформации в области температур фазового превращения с помощью полиномиальных математических моделей третьего и пятого порядка.

Общий вид полиномиальной модели третьего порядка для трех факторов приведен ниже:

$$Y_i = \theta_1 + \theta_2 x_1 + \theta_3 x_2 + \theta_4 x_3 + \theta_5 x_1 x_2 + \theta_6 x_1 x_3 + \theta_7 x_2 x_3 + \\ + \theta_8 x_1^2 + \theta_9 x_2^2 + \theta_{10} x_3^2 + \theta_{11} x_1 x_2 x_3 + \theta_{12} x_1^2 x_2 + \theta_{13} x_1^2 x_3 + \\ + \theta_{14} x_2^2 x_3 + \theta_{15} x_1 x_2^2 + \theta_{16} x_1 x_3^2 + \theta_{17} x_2 x_3^2 + \theta_{18} x_1^3 + \theta_{19} x_2^3,$$

где $\theta_1 \dots \theta_{19}$ - неизвестные параметры модели.

При выборе модели четвертого порядка для описания зависимостей показателей пластичности δ и ψ от температуры и скорости деформации предполагали, что температурные зависимости этих показателей имеют несколько экстремумов и не могут быть описаны моделью более низкого порядка.

Математическое моделирование статических задач обработки металлов давлением выполнены методом конечных элементов [11].

Аналитические и графические зависимости, описывающие изменение сопротивления деформации при растяжении стали Р6М5 в температурно-скоростных полях могут быть использованы для составления базы данных о изменении механических свойств гетерофазных материалов при различных внешних сопряженных температурных, силовых и других механических воздействиях.

Минимального значения сопротивление деформации при растяжении стали Р6М5 достигает при температурах ниже температуры диффузионного фазового перехода A_{cl} . Установлено, что с увеличением скорости деформации температура, при которой сопротивление деформации минимально, $T_{\sigma_{min}}$ смещается в сторону более высоких значений.

Наибольшее относительное удлинение достигается при температурах, соответствующих началу диффузионного фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Таким образом, эффект сверхпластичности при растяжении стали Р6М5 проявляется в резком снижении сопротивления деформации и возрастании относительного удлинения.

Температурно-скоростные зависимости энергии активации $Q_{эфф}$ имеют экстремумы – максимумы и минимумы, температурное положение которых не изменяется при изменении скорости деформации.

Список литературы

1. Новиков И.И. Фазовые переходы и критические точки между твердотельными фазами / И.И. Новиков; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – М.: Наука, 2008. – 162 с.: ил.
2. Бокштейн Б.С. Исследование нестабильной решётки металлических сплавов в предмартенситном состоянии / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн и др. // Металлургия. – 1974. – № 2. – С. 50–59.
3. Пресняков А.А. Сверхпластичность металлов и сплавов / А.А. Пресняков. – Алма-Ата: Наука, 1969. – 203 с.: ил.
4. Сверхпластичность металлических материалов / М.Х. Шоршоров, А.С. Тихонов, С.И. Булат и др. – М: Наука, 1973. – 220 с., ил.
5. Кайбышев О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов / О.А. Кайбышев. – М: Металлургия, 1975. – 280 с.
6. Бернштейн М.Л. Структура деформированных металлов / М.Л. Бернштейн. – М.: Металлургия, 1977. – 432 с.: ил.
7. Гуляев А.П. Состояние предпревращения в сплавах железа / А.П. Гуляев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1991. – № 6. – С. 7–9.

8. Физическое металловедение. В 3-х т. Т 2 Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. / Под ред. Р.У. Канна, П.Т. Хаазена. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

9. Блантер М.Е. Аномальные изменения свойств сплавов в процессе фазовых превращений / М.Е. Блантер, А.К. Машков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1959. – № 1. – С. 6–10.

10. Воробьев В.Г. Аномальные свойства металлических веществ во время протекания внутренних превращений и их техническое значение / В.Г. Воробьев // Известия ВУЗов. Машиностроение. – 1960. – № 8. – С. 120–131.

11. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.И. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 280с.

Выражение благодарности

Науч. руководитель – д.т.н., профессор Гвоздев А.Е.; д.т.н., профессор Стариков Н.Е.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КВАДРАТНЫХ ТРУБ ИЗ КРУГЛЫХ

Акопян К.Э.

РФ, ИМЕТ РАН, kaakopyan@yandex.ru

Объем производства и потребления профильных стальных труб квадратного сечения, в частности трубчатых балок [1,2], получаемых на трубоэлектросварочных агрегатах путем формовки и сварки круглых труб с последующим профилированием в неприводных валках, постоянно растет. Однако процесс профилирования квадратных труб изучен недостаточно как с точки зрения напряженно-деформированного состояния по сечению профиля, так и по энерго-силовым параметрам и ограничениям. Важными также являются вопросы устойчивости как стенки профильной трубы, так и трубной заготовки между калибровочным станом и турголовками. Не определено количество проходов.

Требования к геометрическим размерам профильных труб квадратного сечения [1, 2, 3] определяют радиус скругления в углах r_n и величину прогиба t (Рис. 1). Для производства трубчатых балок для строительных конструкций диапазон $r = (1.6-2.4)S$ [1, 2]. При этом величина предельного прогиба стенки t должна быть не больше 0,5мм [3].

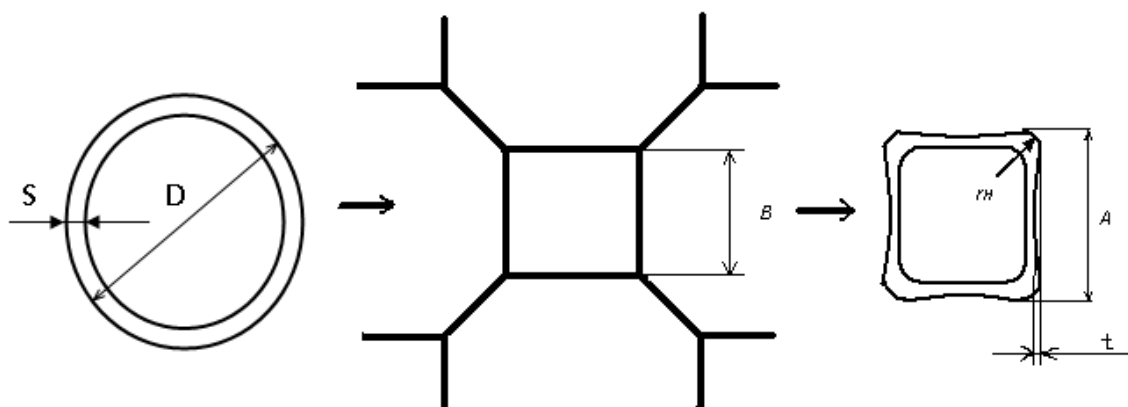


Рис. 1. Схема профилирования и геометрические параметры сечения исходной заготовки и готового профиля

В данной работе изучали возможность профилирования трубы квадратного сечения из заготовки с круглым сечением за один проход. Задача решалась с помощью математического моделирования течения металла на основе программного продукта DEFORM3D, основанном на решении уравнений теории пластичности методом конечных элементов.

Методика. Заготовка - труба круглого сечения с диаметром D , толщиной стенки S . Деформация заготовки осуществляется за счет ее проталкивания через четырехвалковый калибр в виде квадрата, образованного цилиндрическими поверхностями рабочих валков. Размер калибра B принимаем равным стороне готовой квадратной трубы A (Рис. 1).

Коэффициент трения принимали равным 0,05, что соответствует холодной прокатке с эмульсией; скорость движения круглой трубной заготовки - 60 м/мин; исходная температура 20⁰С.

Расчет производили для готовой профильной трубы со стороной $A = 40$ мм, длиной $L=500$ мм и из исходной заготовки различного диаметра в диапазоне 49-52мм.

Таблица 1. Варианты профилирования трубы $A = 40$ мм и геометрические параметры сечения

D, мм	r_n / S		t , мм	
	$S_1=1,5$ мм	$S_2=2$ мм	$S_1=1,5$ мм	$S_2=2$ мм
49,5	12	8	0,1	0,2
50	9	7	0,4	0,3
51	7	4	0,5	0,4
51,5	6	3,5	0,8	0,6
52	5	2,5	1,0	0,9

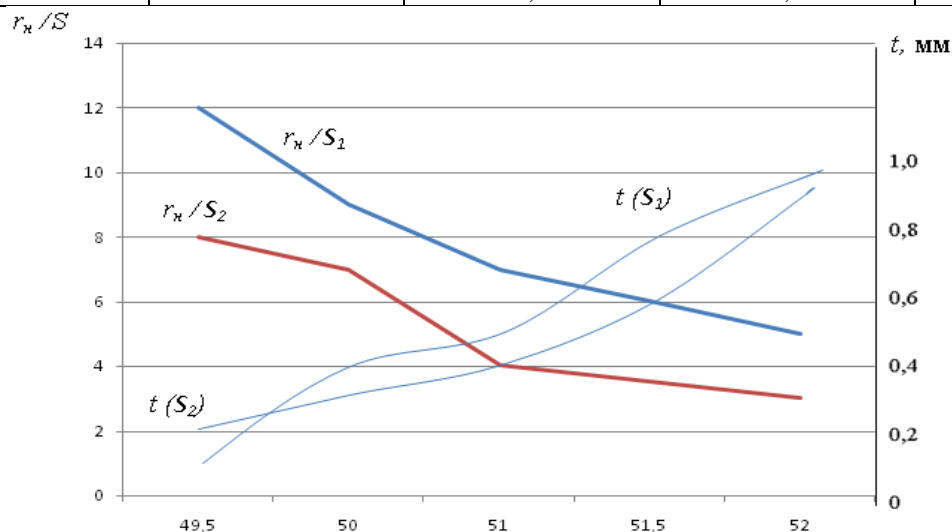


Рис. 2. Зависимость относительного радиуса скругления и прогиба стенки от диаметра исходной заготовки при профилировании за один проход

Результаты расчетов показывают, что невозможно получить квадратную трубу в диапазоне радиусов $r = (1.6-2.4)S$ профилированием за один проход, потому что, как видно из графика (Рис. 2), условия $r = (1.6-2.4)S$ и $t < 0.5$ мм одновременно не выполняются, происходит потеря устойчивости стенки. Поэтому следующим шагом нами поставлена задача исследования процесса получения квадратных труб в данном диапазоне радиусов за два прохода. Первый проход осуществляется в калибре, представляющим собой выпуклый прямоугольник. Второй проход – в калибре, имеющий форму квадрата. Важными технологическими параметрами процесса профилирования за два прохода являются ширина B и радиус вреза вала R первого калибра. Варьируя различными значениями R , D , S и B можем определить радиус скругления получаемого профиля, а также условия потери устойчивости стенки. В результате мы сможем определить условия деформирования, при которых стенка трубы не теряет устойчивость, а радиус находится в данном диапазоне. Если эти условия не будут выполняться, будет предпринята попытка получения квадратных труб с заданным диапазоном радиуса скругления за три прохода.

Выражаю благодарность своему научному руководителю, заведующему лабораторией №15, д.т.н. Юсупову В.С.

Список литературы:

1. ГОСТ 30245-94. Профили стальные гнутые замкнутые сварные квадратные и прямоугольные.
2. EN 10219-2:1997. Профили полые сварные конструкционные, отформованные в холодном состоянии, из нелегированных и мелкозернистых сталей.
3. ГОСТ 13663-86. Трубы стальные профильные.
4. А.А. Харламов, А.П. Латаев, В.В. Галкин, П.В. Уланов. Моделирование обработки металлов давлением с помощью комплекса DEFORM. Москва. САПР и графика №5 2005г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЯ

Андреева Н.А.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения

им. А.А. Байкова РАН e-mail: andreeva150388@mail.ru.

Керамика на основе соединений кальция широко применяется в реконструктивно-восстановительной хирургии костной ткани. При разработке керамических биоматериалов нового поколения, применяемых для восстановления костной ткани, большое значение имеет чистота используемых соединений кальция. Необходимо проводить аналитический контроль, как исходных, так и получаемых соединений. В настоящей работе представлены результаты по разработке методики определения примесей в природных карбонатах кальция.

Мы использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП), который удачно объединяет в себе экспрессность, возможность надежных замеров аналитических сигналов, низкие пределы обнаружения, сравнительно небольшой уровень влияния сопутствующих элементов. Кроме того, АЭС с ИСП обеспечивает линейность градуировки в диапазоне 5- 6 порядков при высокой воспроизводимости, что является определяющим фактором при выборе метода анализа.

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция), являющемся прибором последнего поколения. Разрешение: 5 пм в диапазоне 120-320 нм, 10 пм в диапазоне 320-800 нм. Монохроматор – голографическая решетка 2400 штрихов/мм, фокусное расстояние 1м, диапазон длин волн 160-800 нм. Низкое количество побочного света голографической решетки обеспечивается особой техникой ее приготовления – техникой ионного травления. Побочный свет увеличивает фон и, следовательно, концентрацию, эквивалентную фону, от которой напрямую зависят пределы определения. Перемещение решетки осуществляется шаговым мотором с размером шага 0,001 нм и механической воспроизводимостью 0,0004 нм. Высокочастотный генератор с частотой 40,68 Мгц; микро ЭВМ; условия анализа программируются и осуществляются под контролем ЭВМ.

Метод АЭС с ИСП требует перевода анализируемых образцов в раствор. Выбраны кислоты для растворения образцов. Растворение порошков CaCO_3 проводили смесью азотной и хлороводородной кислот. В полученных растворах определяли содержание примесных элементов: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn.

Выбор аналитических длин волн для определения указанных элементов в исследуемых объектах, включает рассмотрение тех спектральных линий, которые обеспечивают подходящие пределы обнаружения, и требуемый минимум поправок на фон и перекрытие спектральных линий. Предварительный выбор аналитических линий проводили, используя атласы эмиссионной спектроскопии. Выбраны свободные от спектральных наложений матричного элемента кальция аналитические линии. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 -10 мкг/мл взаимные влияния не проявляются. Картина влияния матричного элемента кальция не одинакова для разных элементов. Кальций является легкоионизируемым элементом и оказывает значительное влияние на аналитические сигналы других элементов. Влияние матричного элемента при определении примесей заключается в изменении характера спектров анализируемых элементов, наложении спектральных линий, появлении сплошного фона. Для устранения возможных матричных влияний и уменьшения погрешности определения элементов, градуировочные растворы готовили одинаковые по составу с растворами анализируемых образцов. Анализ проб проводился по программе, разработанной для определения элементов на фоне кальция.

Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа. Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами.

Разработанные методики позволили проводить анализ образцов порошков CaCO_3 и определять в них примеси (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn), начиная от $1 \cdot 10^{-3}\%$, с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,13.

Автор выражает благодарность зав. лаб №6 д.т.н. Казенасу Е.К., в.н.с., к.х.н. Волчёнковой В.А. и всем сотрудникам лаборатории №6.

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ β -ДИКЕТОНАТАМИ Eu^{3+}

Антошков А.А.

Россия, Москва, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова

AntoskoF@mail.ru

Возможность изменить физико-химические свойства оптических полимеров открывает перспективы для создания новых, более дешёвых, оптоволоконных усилителей, эффективных преобразователей УФ излучения, датчиков температуры для применения в медицине и многое другое. Легирование полимерных материалов металлоорганическими соединениями (МОС), а именно β -дикетонатами редкоземельных ионов с помощью сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации приводит к появлению у образцов высоких люминесцентных характеристик в видимом диапазоне длин волн [1]. Импрегнация МОС методом СКФ сред является перспективным и высоко экологичным методом легирования. При этом остаётся открытым вопрос о влиянии матрицы исследуемых материалов на спектральные свойства введённых МОС.

В качестве исследуемых матриц были отобраны полимеры на основе фторсодержащих акрилатов. Выбор фторированных полимеров (ФП) для исследования не случаен. Они обладают существенно меньшим поглощением в области телекоммуникационных длин волн, по сравнению с обычными углеводородными полимерами, такими как, например, полиметилметакрилат (ПММА), к тому же связь С-Ф более устойчива к внешним воздействиям, по сравнению со связью С-Н [2]. Исследуемые ФП представляют собой композиты из моно- и бифункционалов с разной концентрацией фотоинициатора (ФИ) (Табл. 1).

Таблица 1. Химические свойства полимеров(АК – $[\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2]$, d – толщина плёнки)

№	Состав	ФИ, % (иргакур)	d, мкм
1	55 % АК(CF ₂) ₄ АК 45 % АК(CF ₂) ₈ Н	1.2	112
2	75 % АК(CF ₂) ₄ АК 25 % АК(CF ₂) ₈ Н	0.6	112

В данной работе использовались такие МОС как: $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (fod = 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандионат), $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ (phen = 1,10-фенантролин), $\text{Eu}(\text{tta})_3$ (tta=1-теноил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион), $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{bta})_3$ (bta = 4,4,4 -трифторбутан-1-фенил-1,3-бутандион), которые обладают высокими люминесцентными характеристиками.

Импрегнация образцов проводилась на установке, описанной в [3], при следующих условиях: давление 200 атмосфер, температура 50°C и 30 мг поликристаллического (ПК) порошка в реакторе.

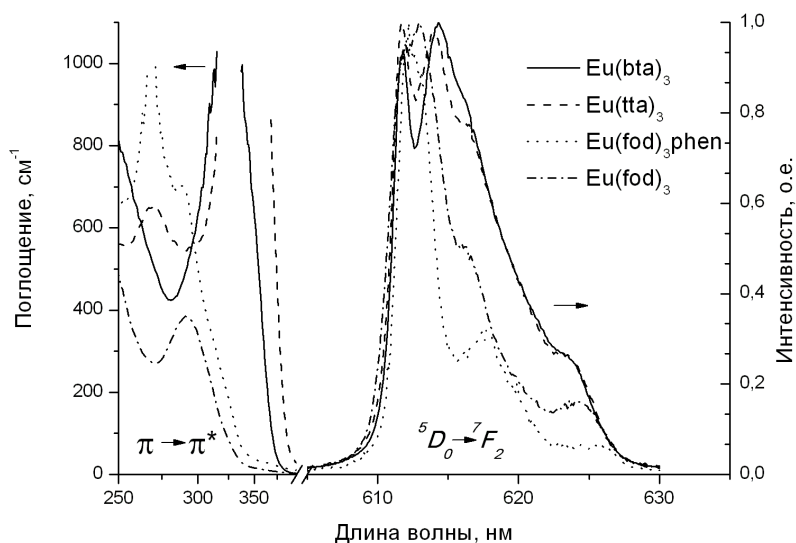


Рис.1 Типичные спектры поглощения и ФЛ ФП №2, легированных β -дикетонатами Eu^{3+} .

После сверхкритической флюидной импрегнации β -дикетонатами Eu^{3+} исследуемые полимерные плёнки обладают интенсивной «красной» фотолуминесценцией (ФЛ) (Рис. 1), источниками возбуждения которой могут быть некогерентные излучатели, например, УФ светодиоды и газоразрядные лампы, что сильно упрощает их применение в прикладных целях. Возбуждение ФЛ в зависимости от длины волны излучения можно осуществлять либо в полосу поглощения (Рис. 1) синглет-синглетного перехода ($\pi \rightarrow \pi^*$), либо в полосу поглощения переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) [1,4].

При обычных условиях импрегнации значения для концентрации МОС во ФП достигают порядка 10^{18} см^{-3} , причём наблюдается их зависимость от жесткости «матрицы», т.е. содержания ФИ: чем ФИ больше, тем концентрация молекул МОС ниже.

Добавление в молекулу МОС 1,10-фенантролина повышает квантовый выход соединения за счёт вытеснения ОН-осцилляторов из первой координационной сферы иона Eu^{3+} [5]. Так же 1,10-фенантролин увеличивает размер молекулы комплекса и понижает его растворимость. Для улучшения растворимости таких МОС в СК- CO_2 мы решили повысить температуру импрегнации. К тому же, как мы предполагаем, свободный объём полимеров при этом так же увеличится, что будет способствовать повышению концентрации МОС в образцах.

Как показал ряд таких экспериментов, при максимально достижимой в наших условиях температуре (80°C) $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ не растворяется в СК- CO_2 . Для $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ максимальная концентрация достигается при 80°C и 60 мг ПК порошка в камере. При дальнейшем увеличении массы порошка, концентрация молекул МОС во ФП снижается.

В таблице 2 приведены значения оценки квантового выхода для ФП, легированных различными МОС при $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$ (дейтериевая лампа LDD-400 и монохроматор МДР12). Как видно из таблицы, добавление 1,10-фенантролина в МОС повышает квантовый выход минимум в 3 раза.

Таблица 2. Квантовый выход в зависимости от типа лиганда и матрицы.

№ ФП	Квантовый выход $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$			
	$\text{Eu}(\text{fod})_3$	$\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$	$\text{Eu}(\text{tta})_3$	$\text{Eu}(\text{bta})_3$
1	0.01	0.03	0.01	0.03
2	0.01	0.03	0.03	0.03

Известно, что интенсивность ФЛ β -дикетонатов Eu^{3+} является термо- и фоточувствительной [5]. При нагреве до 100°C интенсивность ФЛ во ФП падает минимум на 2-3 порядка. Основной причиной процессов внутренней дезактивации энергии внутри МОС при увеличении температуры является сближение возбужденного и невозбужденного уровней лиганда, а так же присутствие молекул воды в первой координационной сфере иона Eu^{3+} . Последнее, в свою очередь, возникает вследствие деформации самого МОС. Максимальное падение интенсивности ФЛ наблюдается для ФП, легированных $\text{Eu}(\text{tta})_3$, что объясняется малым пространственным насыщением координационной сферы металла. Минимальное падение интенсивности при нагреве до 100°C наблюдается для ФП, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$, что связывается нами с отсутствием ОН-осцилляторов в первой координационной сфере иона Eu^{3+} . Само падение является обратимым [1], причём степень обратимости зависит как от типа лиганда, так и матрицы. Для улучшения степени обратимости нами предложен метод предварительного отжига исследуемых образцов, при температуре 105°C в течение 5 минут с одновременным УФ облучением, например, УФ светодиодом ($\lambda_{\text{изл}} = 380 \text{ нм}$).

Исследование кинетики спада интенсивности ФЛ в зависимости от УФ облучения для разных ФП показало, что эта кинетика может быть представлена в виде двух параллельных экспонент. Характерные параметры этих экспонент чувствительны к типу лиганда и матрицы.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Герасимовой В.И., а так же Минаеву Н.В. за помощь в проведении импрегнаций.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-02-00548а, ГК 02.740.11.0546.

Литература:

- [1] V.I. Gerasimova, Yu.S. Zavorotny, A.O. Rybaltovskii, A.Yu. Chebrova, N.L. Semenova, D.A. Lemenovskii, Yu.L. Slovohtov J.Lum. (2009) Vol. 129 P. 1115.
- [2] W. Groh Macromol Chem. (1988) Vol. 189 P. 2861.
- [3] В.Н. Баграташвили, Ю.С. Заворотный, А.О. Рыбалтовский, С.И. Цыпина, П.В. Чернов Перспект. матер. (2002) №1 35
- [4] M.T. Berry, P.S. May, Xu. Xong J. Phys. Chem. (1996) Vol. 100 P. 9216.
- [5] В.И. Герасимова, Ю.С. Заворотный, А.О. Рыбалтовский, А.А. Антошков, В.И. Соколов, Е.В. Троицкая СКФ:ТП 2010 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 С МИКРОЧАСТИЦАМИ Ni МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ

Анучкин С.Н.

РФ, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт Металлургии и Материаловедения им.
А.А. Байкова РАН, АНС2@yandex.ru

Развитие физико-химии взаимодействия наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ) с металлическим расплавом при высоких температурах определяется новыми возможностями использования НЧТФ как в виде реагентов для рафинирования расплавов от вредных примесей, так и в виде модификаторов в процессах кристаллизации металла. Наименее изученным является процесс ввода НЧТФ в металлический расплав. Одним из способов ввода является растворение металлической композиционной смеси, полученной методом механохимии, в виде компакта базового металла с равномерно объемно распределенными НЧТФ. В современной литературе весьма обширно рассмотрены вопросы приготовления композитов, однако взаимодействия частиц в системе Ni/ Al_2O_3 изучены недостаточно полно. В работе [1] исследовали приготовление нанокompозитного порошка Ni/ Al_2O_3 в планетарной мельнице путем смешивания NiO и Al с добавками Al_2O_3 . После 10 часов обработки обнаружили небольшое количество $9Al_2O_3 \cdot 2NiO$, а после 20 часов образовывается интерметаллид FeNi, в результате перехода железа из стенок размольного стакана. В исследовании [2] изучали Ni и Ni+ Al_2O_3 (10% масс) при обработке смеси в мельнице в атмосфере аргона. Рассмотрели образование FeNi фазы в композите с и без Al_2O_3 , а также количество порошка, который прилипает к поверхности размольных тел. В [3] рассмотрели приготовление смеси Ni/ Al_2O_3 путем измельчения NiO и Al. Исследовали влияние времени обработки на протекание реакции $3NiO + 2Al \rightarrow 3Ni + Al_2O_3$. Установили, что после 10 часов на рентгенограмме исчезают рефлексy NiO и Al и появляются пики Ni и Al_2O_3 .

Целью данной работы было приготовление композита из никеля с распределением частиц 10-30 мкм и чистотой 99,94% и наночастиц Al_2O_3 с распределением частиц 10-50 нм, полученных методом плазмохимии [4]. Смесь порошков Ni и Al_2O_3 в массовом соотношении 3:1, соответственно, предварительно смешивалась в барабане без трущихся деталей для достижения более равномерного распределения наночастиц в смеси. Далее смесь обрабатывали в планетарной мельнице типа РМ-400. Провели несколько опытов со смесями $Al_2O_3 + Ni$, где время обработки варьировалось от 30 до 120 мин, и опыт с чистым Ni, время обработки которого было 120 минут. Размольными телами были шары из закаленной хромистой стали с диаметром 4 мм, а массовое соотношение шар-материал было 6:1. Скорость вращения составляла 250 об/мин. Все опыты проводились в атмосфере воздуха.

Полученный композит подвергли рентгеноструктурному анализу (рис.1). Наличие пиков NiO в Ni после 2 часовой обработки говорит об окислении никеля в атмосфере воздуха, а слабая интенсивность пиков Al_2O_3 связана с достаточно большим количеством его кристаллических форм. Уширение пиков никеля после 2 часов происходит в результате образования дефектов и диспергирования в ходе обработки, в композите $Al_2O_3 + Ni$, также наблюдается уширение пиков, но в меньшей степени, чем у Ni, что связано с влиянием наночастиц. Также сделали фракционный газовый анализ на кислород (рис.2 и табл.), который показал увеличение содержания кислорода как в Ni, так и в композите $Al_2O_3 + Ni$. Также видно наличие кислородосодержащей фазы, которая восстанавливается при более высокой температуре, чем Al_2O_3 , по которой можно предположить образование сложной Ni-Al-O фазы.

Таблица. Содержание кислорода и алюминия и величина удельной поверхности Ni и Ni+ Al_2O_3

Система	Время обработки, мин	Содержание кислорода, масс %				Содержание алюминия, масс %	Суд, м ² /г
		общий	адсорбированный	в форме NiO	в форме Al_2O_3		
Ni	–	0,06					0,05
Ni	120	2,38					0,01
Ni+ Al_2O_3	–	11,83				13,24	6,31
Ni+ Al_2O_3	30	11,24	0,25	0,45	10,52	12,25	5,7
Ni+ Al_2O_3	60	11,77	0,44	0,90	10,43		7,38
Ni+ Al_2O_3	120	12,90	0,70	1,83	10,37	11,8	13,91

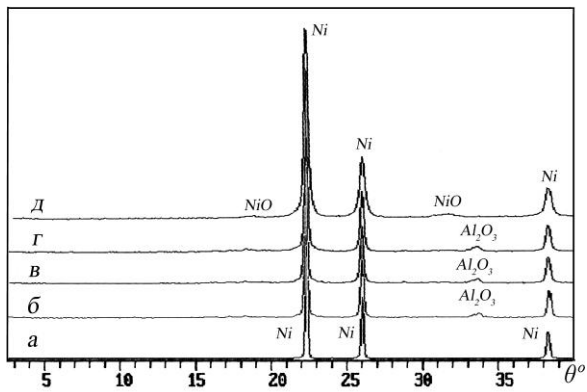


Рис.1. Рентгенограммы Ni без (а) и после 120 мин. (д) обработки и Al₂O₃+Ni после 30 мин. (б) 60 мин. (в) и 120 мин (г) обработки

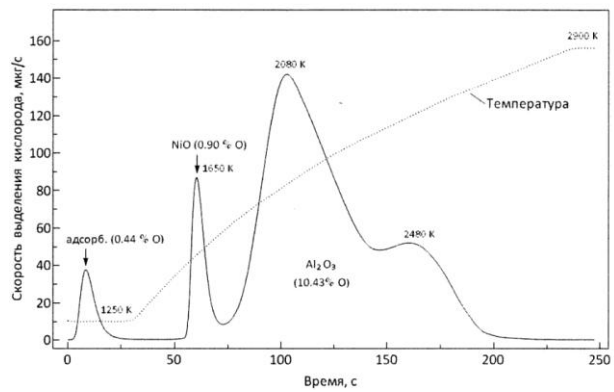


Рис.2. Фракционный газовый анализ композита Al₂O₃+Ni после 60 мин. обработки.

Композит также исследовали на содержание алюминия, который показал уменьшение по сравнению с исходной смесью. Это связано с тем, что наночастицы Al₂O₃ более интенсивно прилипают к поверхности размольных тел, что также показано в [2]. Из результатов фракционного газового анализа содержание Al в стехиометрическом соединении Al₂O₃ оказалось меньше, чем по результатам анализа на Al. Это говорит о том, что образуется фаза, содержащая Al, возможно интерметаллид NiAl или сложная Ni-Al-O фаза. Также образцы исследовали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) СОЛБЕР Р47-PRO, изображения которых представлены на рис.3. Видно, что чистый Ni на рис.3а имеет достаточно однородную поверхность, а на рис.3б мелкие частицы около 50 нм и их агломерации покрывают поверхность. Можно предположить, что это наночастицы Al₂O₃ на поверхности Ni. После 2х часовой обработки (рис. 3в) видно частицы размером 200-300 нм с наночастицами, которые сильно интегрированы в поверхность, т.е. в ходе обработки в планетарной мельнице произошло измельчение частиц Ni и закрепление наночастиц на их поверхности. Также провели анализ удельной поверхности полученных порошков методом БЭТ (см. табл.). Значительное увеличение S_{уд} связано и более лучшим измельчением порошка никеля в присутствии наночастиц, что также подтверждается изображениями, полученными на АСМ. В результате работы получили и изучили композиционную смесь и показали наличие и внедрение Al₂O₃ в Ni.

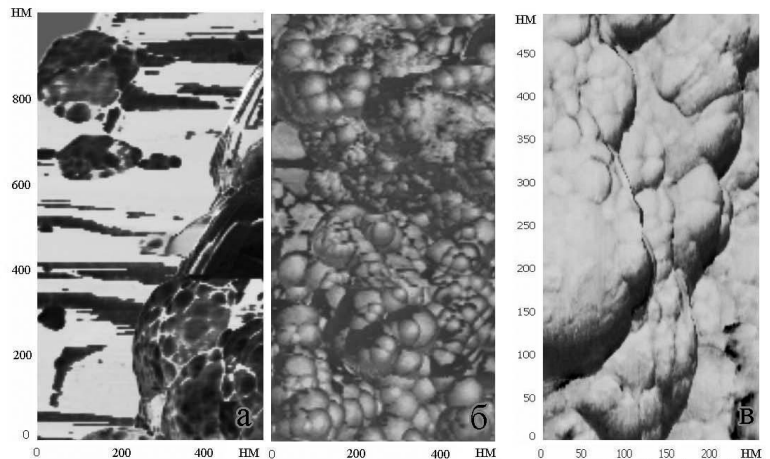


Рис.3. АСМ-изображения чистого Ni (а), Ni+Al₂O₃ после 30 мин. (б) и 120 мин (в) обработки

1. Jianlin Li, Fei Li, Keao Hu. Preparation of Ni/Al₂O₃ nanocomposite powder by high-energy ball milling and subsequent heat treatment // Journal of Materials Processing Technology. 2004. № 147. С. 236–240
2. Mousavi T., Karimzadeh F., Abbasi M.H. Investigation of Ni nanocrystallization and the effect of Al₂O₃ addition by high-energy ball milling // Journal of Materials Processing Technology. 2008. № 204. С. 125 – 129
3. Dong-Mok Lee. Mechanical properties and consolidation of a nanocrystalline Al₂O₃ -reinforced Ni composite from mechanically synthesized powders // J. of Ceramic Processing Research. 2009.Т.10. № 4.С. 529 – 533
4. Цветков Ю.В., Самохин А.В. Плазменная нанопорошковая металлургия // Автоматическая сварка. 2008. №11. С. 171-175.

Автор благодарит своего научного руководителя проф. В.Т. Бурцева а также Г.У. Лубмана и П.В. Красовского за помощь в работе.

АСМ – ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Ашиккалиева К. Х.

Россия, Оренбург, Оренбургский государственный университет

E-mai: kuralai1986@mail.ru

Карбид кремния — это высокотемпературный радиационно-стойкий полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны, исключительно высокой твёрдостью, третьей после алмаза. Уникальные свойства карбида кремния обусловлены его внутренней структурой, в которой половина атомов углерода равномерно замещена атомами кремния и все атомы соединены прочными ковалентными связями. Он существует в двух основных кристаллических модификациях - гексагональной (α -SiC) и кубической (β -SiC), причём для гексагональной модификации характерно явление политипизма (2).

Технический продукт карбида кремния окрашен в зеленоватый или сине-черный цвет, который в дисперсном виде применяют для производства абразивов, огнеупоров и керамики. Известно, что высокодисперсные порошки карбида кремния существенно повышают спекаемость, прочность, термостойкость керамики (4). В работе (3) показано, что свойства керамики на основе карбида кремния во многом зависят от размера и морфологии карбидокремниевых частиц. При фиксированных размерах форма и удельная поверхность частиц карбида кремния оказывают прямое влияние на кинетику спекания керамики. Для эффективного использования ультрадисперсного карбида кремния при синтезе керамики важно учитывать качество поверхности частиц. В связи с этим, необходимо системное изучение морфологических особенностей ультрадисперсного карбида кремния с соответствующим подбором оптимальных методов исследования.

Целью настоящей работы было изучение морфологических особенностей ультрадисперсного зеленого карбида кремния до и после температурного воздействия. При температуре 1000°C в карбидокремниевых частицах протекают полиморфные превращения с экзотермическим эффектом (3), что может влиять на изменение морфологических характеристик частиц карбида кремния. Согласно результатам фазового анализа, частицы зеленого карбида кремния в исходном состоянии содержат поровну основных термостабильных гексагональных модификаций (I-3) и многослойных метастабильных политипов с ромбоэдрической решеткой (4-7) (4). В силу того, что собственная электропроводность карбида кремния мала, для исследования использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), который не накладывает ограничений на электропроводность образца.

Исследуемый порошок зеленого карбида кремния представляет собой отходный материал, который осыпается с абразивного инструмента при разрезании монокристаллического кремния на пластины (КХМЗ «АСТРА»). Для сканирования методом АСМ подготавливали две партии образцов - одна содержала исходные частицы карбида кремния, а другая - частицы карбида кремния после отжига. Отжиг карбида кремния проводили на воздухе в течение 1 часа при температуре 1000°C. Из исходного и отожженного порошков карбида кремния готовили взвеси частиц в спирте (этиловый 95%) и подвергали действию ультразвука в течение 30 минут для предотвращения возможной агломерации частиц. Полученные взвеси частиц наносили в виде капель на подложки из свежего скола слюды, после чего высушивали при комнатной температуре. Сканирование образцов проводили на мультимикроскопе СММ2000 (ЗАО «КПД», г. Зеленоград) в контактном режиме при нормальных условиях.

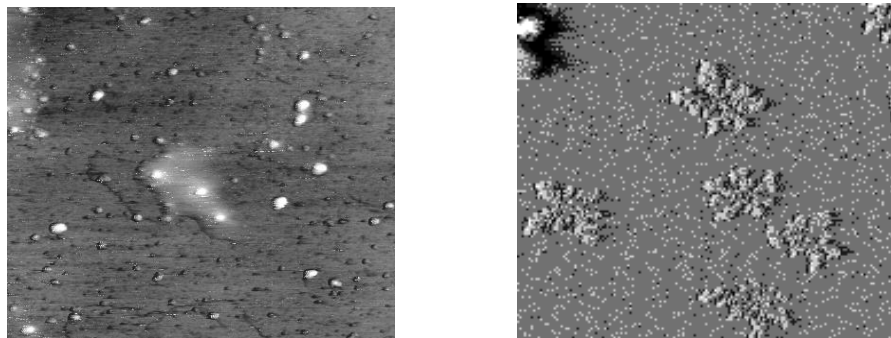


Рис.1 Морфология частиц карбида кремния до (а) и после отжига в 1000°C (б).

В результате АСМ сканирования образцов, содержащих исходный порошок карбида кремния, установлено, что характерный размер карбидокремниевых частиц лежит в диапазоне от 50 до 200 нм (рис.1 (а)). Частицы карбида кремния имеют преимущественно осколочную форму. Анализ рельефа поверхности частиц указывает на наличие неоднородных пиков и выступов высотой до 30 нм. После температурного воздействия в 1000 °С частицы карбида кремния приобрели сероватый оттенок, а в поле кадров сканирования видны «звездообразные» структуры, размеры которых составляли около 1 мкм (рис.1 (б)).

Полученные результаты можно проинтерпретировать следующим образом. Полидисперсный и осколочный характер частиц карбида кремния зеленого обусловлен методом их получения, когда происходит неравномерное дробление сrostков в целях получения абразивного порошка. Полидисперсность присутствует даже в соответствующих ГОСТу абразивных порошках, в которых содержание основной размерной фракции составляет 40-45%. Осколочная форма и развитая поверхность свидетельствуют о высокой удельной поверхности частиц и, следовательно, об их высокой поверхностной энергии и активности. Количественная оценка степени развитости поверхности возможна с применением фрактальных методик.

Изменение цвета карбида кремния после отжига может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, образованием оксидной оболочки на поверхности карбидокремниевых частиц. Известно, что при температуре в 800 °С карбид кремния реагирует с кислородом, в результате чего на кристаллах карбида кремния образуется аморфная кремнеземистая пленка (2). Во-вторых, полиморфными превращениями метастабильных политипов, происходящих в частицах карбида кремния при температурах выше 900 °С (3). Образование «звездообразных» карбидокремниевых структур обусловлено припеканием (начальной стадией спекания) частиц карбида кремния, когда под воздействием температуры в системе «порошок карбида кремния – воздух», стремящейся к снижению свободной энергии, происходило уменьшение поверхности раздела между твердой и воздушной фазами (1). Это определило появление массопереноса между поверхностями частиц и вызвало укрупнение размерных зерен порошка карбида кремния. Полиморфные превращения, образование кремнеземистой оболочки и высокая поверхностная энергия частиц, возможно, способствовали активизации взаимодействий между частицами.

Таким образом, в результате проведенного АСМ - исследования установлено, что исходные ультрадисперсные частицы карбида кремния зеленого имеют следующие характеристики: осколочную форму, размер порядка 50 – 200 нм и развитую поверхность. Развитость поверхности ультрадисперсных частиц карбида кремния была качественно оценена методом АСМ. Для количественных оценок степени развитости поверхности необходимо использовать фрактальные методики. Температурное воздействие в 1000 °С вызвало изменение цвета и укрупнение зерен ультрадисперсного карбида кремния до 1 мкм. Использование метода АСМ позволяет относительно просто и достоверно получать информацию о морфологии ультрадисперсного карбида кремния и может использоваться как один из методов для его аттестации. Так как зеленый карбид кремния является техногенным сырьем, полученные сведения могут служить базовой основой для разработок его вторичного применения.

Выражение благодарности: Автор признателен своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору О.Н. Каныгиной за помощь в написании статьи, аспиранту кафедры микробиологии А.С. Васильченко за полезные советы и помощь в сканировании образцов.

Литература:

1. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.Наука, 1984, 311с;
2. Карбид кремния. Государственное издательство технической литературы УССР, Киев, 1963;
3. Каныгина О.Н. Влияние удельной поверхности частиц на кинетику спекания системы кремнезем – SiC./ О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова // Актуальные проблемы прочности: сборник трудов XLVIII Международной конференции, посвященной памяти М.А. Криштала.- Тольятти: ТГУ, 2009.-С. 42-44.-ISBN 978-5-8259-0487-0;
4. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А. Эволюция структуры на микро- и наноуровнях в процессе синтеза армированной керамики./ О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев // Международная конференция «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург, 16-19 сент.2009, Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ с.36-38.

АТТЕСТАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХГЛАДКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ МНОГОСЛОЙНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

Барышева М.М.

Россия, Нижний Новгород,

Учреждение Российской академии наук Институт физики микроструктур РАН

maria@ipm.sci-nnov.ru

По мере развития рентгеновской оптики возрастают требования к качеству изготовления и аттестации как самих многослойных зеркал, так и подложек, на которые наносятся многослойные структуры. Так, для элементов изображающей оптики, применяемых в схемах EUV-литографии на длине волны $\lambda=13,5$ нм), отклонение формы поверхности от заданной не должно превышать 0,2-0,3 нм во всей области пространственных частот 10^{-6} - 10^3 мкм⁻¹ [1]. И изготовление, и диагностика поверхности зеркал и подложек с такой точностью представляет собой определенную сложность.

В данной работе мы ограничиваемся исследованием шероховатостей среднего (MSFR, 10^{-3} – 1 мкм⁻¹) и высокочастотного (HSFR, 1 - 10^3 мкм⁻¹) диапазонов. Для их изучения традиционно применяются методы оптический интерференционной микроскопии (в данной работе использован прибор Talysurf CCI 2000), атомно-силовой микроскопии (NT-MDT Solver P47-PRO), отражение и рассеяние «жесткого» рентгеновского излучения (дифрактометр Phillips X'Pert PRO, $\lambda = 0,154$ нм). Экспериментально изучались кварцевые подложки фирмы General Optics.

На начальном этапе исследований ансамбль подложек характеризовался величиной среднеквадратичного отклонения σ , определенной различными методами (см. Таблицу). В случае интерференционной (ИМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) σ вычисляется непосредственно по карте поверхности образца z_{ij} как $\sigma^2 = \sum (z_{ij} - \langle z \rangle)^2 / N$, где $N \times N$ – число точек изображения, $\langle z \rangle$ – среднее по поверхности. Использование зеркального рентгеновского отражения (РО) для определения σ предполагает аппроксимацию кривой отражения $R(\theta)$ функцией

$$R(\theta) = R_F(\theta) \exp\left(-\left(4\pi\sigma \sin \theta / \lambda\right)^2\right), \quad (1)$$

где R_F – коэффициент Френеля.

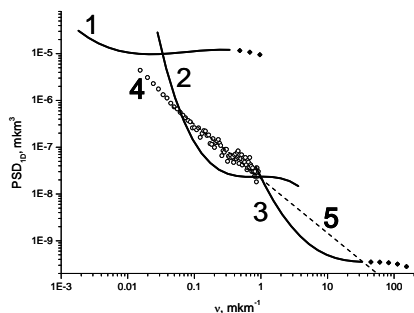
Можно видеть, что полученные разными методами значения шероховатости различаются довольно существенно. Поскольку цель исследования подложек состоит в отборе сверхгладких образцов для последующего нанесения многослойных зеркал, необходимо установить причину расхождений полученных результатов и понять, как их следует интерпретировать правильно.

Отметим, что подобное расхождение отмечалось и раньше [2, 3]. Известное объяснение состоит в негауссовом характере распределения шероховатостей по высотам [3], однако в нашем случае гистограмма высот шероховатостей, полученная в результате анализа АСМ изображения, имеет вид нормального распределения. Также наблюдается хорошее совпадение кривых отражения, измеренной и рассчитанной согласно (1).

Второе объяснение расхождения полученных результатов - наличие переходной области в приповерхностном слое. Считается, что в этом случае метод АСМ оказывается поверхностно-чувствительным, в то время как рентгеновское отражение захватывает приповерхностную область. При этом, однако, не вполне понятно, что такое переходная область с точки зрения АСМ, когда речь идет о масштабах порядка долей нанометров. Неясно также, почему в этом случае наблюдается совпадение с методом диффузного рассеяния рентгеновского излучения, отмеченное во многих работах (см. [4]): чувствительность диффузного рассеяния к переходному слою должна быть аналогична методу рентгеновского отражения.

Аргументом, подтверждающим адекватность метода зеркального рентгеновского отражения при описании микрошероховатостей подложек, является эксперимент по нанесению на эти подложки многослойных Mo/Si покрытий. В последнем столбце таблицы приведены коэффициенты отражения $R_{Mo/Si}$ таких зеркал на длине волны 13,5 нм. Из таблицы видна четкая корреляция между значениями $R_{Mo/Si}$ и данными шероховатости, полученными методом РО. Если исходить из данных АСМ, шероховатость всех подложек должна была обеспечивать высокие коэффициенты отражения. Наоборот, по данным ИМ высоких значений $R_{Mo/Si}$ ожидать не приходится.

Образец	Шероховатость, нм			$R_{Mo/Si}$, %
	РО	АСМ, 1×1 мкм	ИМ	
GO_0	0,4	0,08	0,92	67,5%
GO_1	1,1	0,28	1,02	49,2%
GO_2	0,7	0,20	1,0	-
GO_3	0,6	0,15	0,92	66,8%
GO_4	0,65	0,18	0,97	-
GO_t	0,48	0,18	1,9	-



Одномерные PSD-функции, построенные по данным различных методов. 1 –ИМ, L=450 мкм, N=512; 2 – ACM, L=30 мкм, N=256; 3 - ACM, L=1 мкм, N=256; 4 – диффузное рассеяние, 5 – линейная интерполяция в область высоких частот.

Для выяснения причин расхождения полученных результатов, для образца GO_t данным ИМ, ACM и диффузного рассеяния построим PSD («power spectral density»)-функции [4] – см. рис. В случае ИМ и ACM PSD –функция получается в результате фурье-анализа карты поверхности, частотный интервал определяется N и размером кадра L×L: $v \in [1/L, N/2L]$. Интенсивность индикатриссы рассеянного сигнала $\Pi(\theta)$ пропорционально связана с PSD(v) через оптические характеристики материала подложки [5]:

$$\Pi(\theta) = \frac{|\pi(1-\varepsilon)t(\theta_0)t(\theta)|^2}{2\lambda^3 \sin \theta_0 \sqrt{\cos \theta \cos \theta_0}} PSD(v), \quad (2)$$

где θ - угол рассеяния, θ_0 – угол падения, ε - диэлектрическая проницаемость, t – френелевский коэффициент прохождения.

Доступный спектр пространственных частот $v = |\cos \theta - \cos \theta_0|/\lambda$, определяется величиной отстройки $|\theta - \theta_0|$, при

которой измеренные значения индикатриссы рассеяния можно считать достоверными: область низких пространственных частот ограничена аппаратной функцией прибора, высоких – интенсивностью рассеянного сигнала.

Можно видеть, что кривые, полученные по данным ACM и рентгеновского рассеяния, довольно близки. Для высоких частот PSD-функция диффузного рассеяния хорошо описывается линейной зависимостью. Если полученную прямую продлить в область больших значений v и вычислить

$$\sigma_\infty^2 = \int_{v_{\min}}^{\infty} PSD(v) dv, \quad \text{то высота шероховатости составит } \sigma_\infty = 0,46 \text{ нм, что хорошо совпадает}$$

шероховатостью, рассчитанной для данной подложки по отражению рентгеновского излучения. Значение $v_{\min} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^{-1}$ соответствует минимальной частоте, вносящей вклад в кривую зеркального отражения, и определяется размером щели: гармоники с $v < v_{\min}$, рассеивают излучение на углы меньше угловой ширины детектора, а следовательно не снижают измеряемое значение $R(\theta)$.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы по проблеме аттестации шероховатости сверхгладких подложек для многослойной рентгеновской оптики. Практически полную корреляцию между измеренными значениями шероховатости подложек и коэффициентами отражения многослойных зеркал, нанесенных на эти подложки, демонстрирует метод зеркального отражения жесткого рентгеновского излучения. Адекватность этой методики определяется малой длиной волны излучения («зонд субнанометрового размера») и чувствительностью практически ко всем пространственным частотам. Данные диффузного рассеяния жесткого рентгеновского излучения и ACM могут применяться для изучения шероховатости сверхгладких поверхностей только при условии изучения PSD-функций и их аппроксимации на весь спектр пространственных частот. Широко используемые данные σ_{ACM} , полученные в узком частотном диапазоне, могут приводить к ошибке при заключении о годности или негодности подложки для рентгенооптических приложений. ИМ, на наш взгляд, не может применяться для характеристики сверхгладких поверхностей в лабораторных условиях.

Автор выражает благодарности Ю.А. Вайнеру, Б.А. Грибкову, М.В. Зориной, А.Е. Пестову, Д.Н. Рогачеву, Н.Н. Салашенко, Н.И. Чхало, принимавшим непосредственное участие в получении и интерпретации представленных результатов. Работа поддержана грантами РФФИ 08-02-00873, 09-02-00912 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

1. Katsuhiko Murakami. //Proc. of SPIE. 2008. V. 6921, 69210Q.

2. N.I. Chkhalo, A.E. Pestov, N.N., Salashchenko and M.N. Toropov (2010). Manufacturing and Investigating Objective Lens for Ultrahigh Resolution Lithography Facilities, Lithography, Michael Wang (Ed.), ISBN: 978-953-307-064-3, INTECH.

3. А.В. Бирюков, С.В. Гапонов, Б.А. Грибков, М.В. Зорина, В.Л. Миронов, Н.Н. Салашенко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. - №2, - С.17-20.

4. Занавескин, М.Л. // Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук. – Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН – Москва. – 2008.

5. V.E. Asadchicov, I.V. Kozhevnicov, Yu.S. Krivososov, R. Mercier et.al. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A. – 2004. – V. 530.- P. 575-595.

ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ИЗ АМОРФНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Волков П. А.

Россия, РНЦ “Курчатовский Институт”,

E-mail: paul.a.volkov@gmail.com

Аморфные алюминиевые сплавы обладают рядом уникальных свойств, необходимых при создании новых конструкций в аэрокосмической, автомобильной промышленности и ряде других областей. Во-первых - это сочетание низкого удельного веса и высокой прочности, во вторых - коррозионной стойкости, пластичности, термической стабильности и высокой прочности [1, 2]. Несмотря на то, что ряд алюминиевых сплавов с переходными (ПМ) и редкоземельными (РЗМ) металлами Al-ПМ-РМ (где ПМ – Ni, Fe, Co; а РЗМ – Y, Gd, La) изучены достаточно глубоко [3-4], множество вопросов по созданию и использованию новых сплавов, например, условия их получения, повышение термической стабильности, возможность улучшения механических свойств, требуют более глубокого анализа. Ответ на эти вопросы дает комплексное исследование микроструктуры и свойств сплавов. Одним из основных методов, позволяющих количественно описать сложные структуры сплавов, исследовать фазовый состав, морфологию фаз, дефекты в сплавах на атомном уровне, а также процесс кристаллизации, является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в сочетании с микроанализом и электронной дифракцией. Для таких исследований необходимо приготовить объекты толщиной не более 100 нм, прозрачные для электронов с энергией 100-300 кэВ, а для исследований с высоким разрешением, т.е. на уровне кристаллической решетки, толщина объекта не должна превышать 10 нм. В процессе приготовления объектов для ПЭМ важно сохранить исходную структуру, особенно метастабильных сплавов, к которым относится рассматриваемый класс материалов – сплавы в аморфном состоянии.

В качестве исходного материала была использована лента, полученная из аморфного сплава $Al_{85}Ni_8Fe_3La_4$ методом высокоскоростной закалки. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что сплав после закалки имеет аморфную структуру. В работе рассмотрено пять методик приготовления объектов для ПЭМ:

1) Механический разрыв ленты.

2) Электрохимическое утонение ленты на установке Tenupole 5 (Struers, Дания) в охлажденном электролите 20% хлористая кислота ($HClO_4$) + 80% этиловый спирт (C_2H_5OH) при напряжении 20,5 В, токе 58 мА и температуре $-5^\circ C$.

- Травление ионами Ag^+ с переменными параметрами облучения: U (ускоряющая энергия пучка ионов); α (угол падения- угол между направлением падающего пучка ионов Ag^+ и поверхностью образца), τ (время травления):

-на установках PIPS 691 (Gatan, Worrendail PA, США) и Fishione 1010 (Fishione, США):

3) $U=2KэВ$, $\tau=19$ часов при $\alpha=6^\circ$, $\tau=48$ часов при $\alpha=4^\circ$.

с предварительным механическим утонением:

4) $U=5KэВ$, $\tau=8$ часов при $\alpha=6^\circ$.

5) $U=5KэВ$ $\tau=4$ час при $\alpha=6-8^\circ$, при охлаждении предметного столика жидким азотом до температуры ниже $-100^\circ C$.

Структуру полученных указанными методами образцов исследовали в электронном микроскопе Titan 80-300 (FEI, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ. Изображения образцов, 1-5 представлены на рис.1 (номера соответствуют номерам образцов). Было обнаружено присутствие большого количества кристаллитов в образцах 3)-5), что свидетельствует об изменении исходной структуры сплава. В образце 1), в зоне, примыкающей к поверхности разрушения, также наблюдалось присутствие кристаллитов в аморфной матрице. Тем не менее, подробные ПЭМ и электронно-дифракционные исследования прозрачных областей в образцах, приготовленных разрывом, указывают на аморфную структуру сплава в большей части образца за исключением зоны максимальной деформации, примыкающей к поверхности разрушения. Однако данный способ нельзя считать вполне удовлетворительным из-за важного недостатка: размеры областей, прозрачных для электронов, минимальны и существенно меньше, чем в образцах, приготовленных электрохимическим и ионным травлением. В образце 2) кристаллических включений не было обнаружено, полученное изображение структуры сплава полностью соответствует аморфному состоянию.

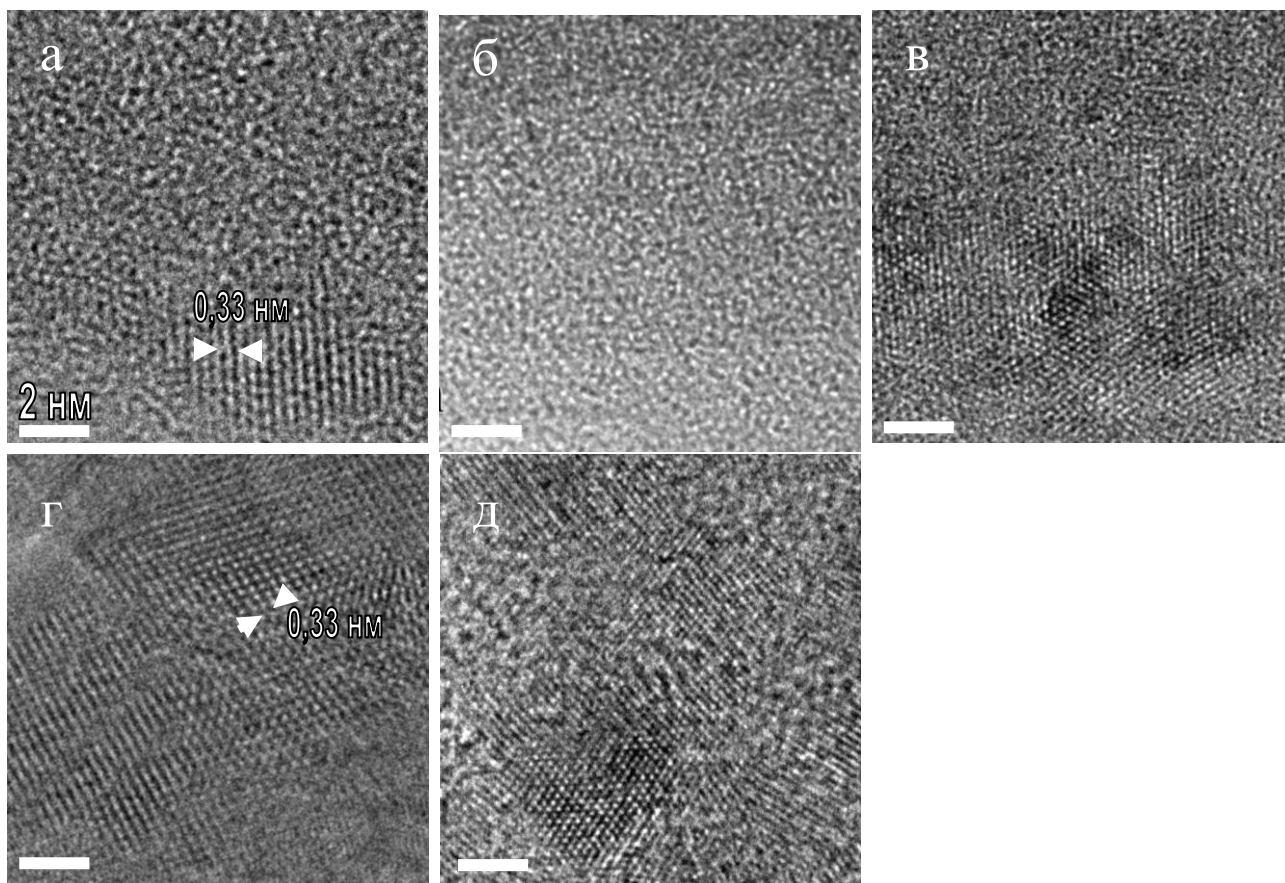


Рис. 1. Светлопольные ПЭМ изображения образцов с высоким разрешением: а)- Образец №1, б)- №2, в)- №3, г)-№4. д)-№5.

На основании полученных данных сделан вывод о возможности применения указанных способов для приготовления образцов. Наиболее оптимальным способом, сохраняющим аморфную структуру сплава, оказалось электрохимическое травление. Ионное травление приводит к кристаллизации, даже при охлаждении столика образца жидким азотом. Механический разрыв ленты может также вызывать кристаллизацию аморфного Al сплава.

Автор выражает признательность исследователям, принимавшим участие в данной работе, в особенности А.Г.Ивановой, Е. В. Тодоровой, Н.Д. Бахтеевой и своему научному руководителю А.Л. Васильеву.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 10-03-00622-а.

- 1) Kim Y.H., Choi G.S., Kim I.G., Inoue A. // *Materials Transactions, JIM*. 1996. V. 37. № 9. P. 1471-1478.
- 2) He Y., Schiflet G.J., Poon S.J. // *Acta Metall. Mater.*, 1995, v. 43, P. 83.
- 3) Magdefrau N.J., Vasiliev A.L., Aindow M., Blackburn M.J. and Watson T.J. // *Scripta Materialia*. 2004. V.51 P.485-489.
- 4) Vasiliev A.L., Aindow M., Blackburn M.J. and Watson T.J. // *Scripta Materialia*. 2005. V.52 P.699-704.

РАЗВИТИЕ НОВОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ И МОДЕЛИРОВАНИЮ ГЕНЕРАЦИИ И РАЗЛЕТА ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

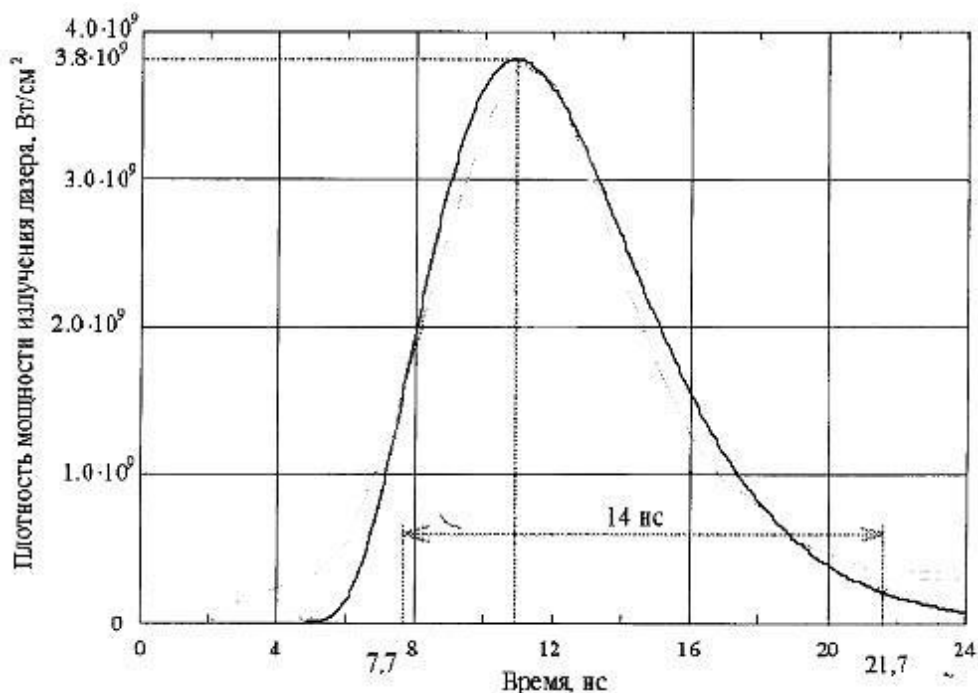
Волошко А.С.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии наук
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
volandser@km.ru

При выполнении качественного элементного анализа состава твердых веществ с помощью лазерного времяпролетного масс-спектрометра необходимо знание коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ). Решение такой задачи упрощается при наличии стандартных образцов, близких по составу к исследуемым веществам. Однако этот подход не всегда возможно реализовать, поскольку не для всех случаев существуют стандартные образцы, а их приготовление в ряде случаев сопряжено с достаточно затратной процедурой. Поэтому аналитики регулярно делают попытки использовать теоретические подходы, как альтернативные пути, и в частности, базирующиеся на построении физических моделей процессов, имеющих место в лазерной плазме, и разработке методов расчета КОЧ. Ранее для этой цели использовались методы, базирующиеся на предположении о локальном термодинамическом равновесии в лазерной плазме и использовании для расчета эффективности ионизации уравнения Саха. Вместе с тем, нередко в этом случае получаются искаженные результаты анализа. Последние исследования показали, что в диапазоне плотностей мощности излучения $1 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{10}$ Вт/см² при реальной зависимости плотности мощности излучения лазера от времени генерируемая плазма не является термодинамически равновесной. Отсюда классические приёмы [1,1], используемые для термодинамически равновесной плазмы, здесь не применимы.

В работе [3] показано что мощность лазерного импульса зависит от времени как

$$q = q_0 t^4 \exp(-0,65t)$$



В настоящей работе использован подход, опирающийся на новые представления о генерации лазерной плазмы в указанном выше диапазоне плотностей мощности излучения. В его реализации предполагается послойное испарение образца, и использован пошаговый метод [4], допускающий при соответствующем выборе длительности временного шага постоянство всех основных параметров: плотности мощности излучения лазера, концентрации ионов и электронов и т.п. Предыдущие исследования [5] показали что диффузия электронов с поверхности плазменного сгустка оказывает значительное влияние на развитие лавинообразного процесса генерации плазмы, поэтому в текущую работу внесены множественные поправки, учитывающие такие явления как прозрачность плазмы; отражающая способность плазмы; рекомбинационные процессы протекающие в плазме; диффузия электронов с поверхности плазменного сгустка; разлет плазменного сгустка под действием

избыточного объемного заряда, образующегося в результате диффузии электронов с поверхности; задержка вылета электронов с поверхности плазменного сгустка под действием двойного электрического слоя, образующегося при разлете плазмы и т.д.

Выбор размера временного шага определяется испарением с поверхности мишени слоя постоянной толщины, и равный здесь 0.05 мкм. Зная параметры плазмы на предыдущем шаге и плотность мощности лазера на текущем, определяется количество электронов генерируемых к концу шага. С учётом того, что время релаксации для электронов много меньше времени шага, определяется их энергия в соответствии с распределением Максвелла по скоростям. Это позволяет определить количество электронов, обладающих достаточной энергией, чтобы продолжить процесс ионизации на следующем шаге, а так же количество электронов, обладающих достаточной энергией, чтобы покинуть плазменный сгусток. Ввиду различий энергий ионизации для разных веществ их ионизация будет протекать с разной интенсивностью. Таким образом, расчет и моделирование процесса ионизации разных веществ позволяет получить представление о КОЧ.

Приводятся результаты расчета эффективности генерации ионов разных примесных элементов. На основе этого обсуждается схема вычисления КОЧ разных элементов.

Список литературы:

1. Ю.П. Райзер. Лазерная искра и распространение разрядов, М.: Наука, 1974. 307с.
2. Я.Б Зельдович, Ю.П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1988. 675с.
3. В.Б. Касьянов. Импульсное испарение и формирование ионных пакетов в лазерной времяпролетной масс-спектрометрии. Диссертация на соискание учёной степени к.ф.-м.н., Москва, МИФИ, 2006. 155с.
4. Г.Д. Конькова, Е.Е. Сильников, А.А. Сысоев, А.А. Сысоев. Модель импульсного испарения мишени и генерации ионов в лазерной плазме, письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып, 3 с. 96-102.
5. А.С. Волошко. Новый подход к расчёту эффективности ионизации элементов примесей в лазерной плазме, VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, М.: Интерконтакт наука, 2009, с. 118-122.

Автор выражает благодарность зав. лаб. №24 ИМЕТ РАН д.т.н. Л.В. Коваленко и в.н.с., д.т.н. Г.Э. Фолманису.

К ВОПРОСУ О РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛОВ

Воронин М.А.

Россия, г. Н.Новгород, НГТУ им. Р. Е. Алексеева, mechael777@rambler.ru

Проблемы прочности существует давно. Процесс разрушения до конца не изучен. Критерии разрушения не связаны с конечным продуктом – конструкцией, механизмом, машиной. Такое свойство как «работоспособность», «прочность» имеет плавающую основу. Нет четких взаимосвязей между конечными характеристиками и его структурно – энергетическими показателями. Обобщенное понятие «твёрдость» уже является не эффективным. Даваемое определение твёрдости, как «сопротивление пластической деформации» не полностью отражает сущности материала. Не отражает его конечных свойств, заявленных характеристик. Комплексный показатель качества должен учитывать уровень свойств и характер поведения. [1]

1. Качество определяется метод выплавки (уровень свойств)

2. Технологическое качество определяется условием обработки

Выбор материалов можно делать по уровню свойств (любых) и характеру (закономерностям) их поведения (изменения) под действием различных факторов.

Материал как сложная система, каким бы числом параметров, показателей не характеризовалась, согласно принципа синергетика, может быть описана всего 2-3 простыми (главными) факторами. Другими словами, уровень свойств зависит всего от этих не более трех главных факторов.

Таковыми главными внутренними факторами для всех материалов являются три: силовой (сила межатомной связи, реальная прочность и т.д, зависит от чистоты, хим состава, состояния- литое и т.д., структуры, свойств), временной (скорость самоорганизации, релаксации, разупрочнения и т.д., зависит от температуры), дефектный – (пространственно- геометрическая -степень искажения симметрии, степень разрыхления, зависит от насыщенности концентраторами напряжений на

границах раздела, микро, макро,- трещин, пор и других несплошностей, снижающих плотность материала от идеальной – теоретической, до любой реальной, т.е. зависимы от технологии изготовления).

Поскольку никакой материал без напряжений разрушить нельзя, то главное значение при выборе материалов приобретают значения - предельных характеристик (свойств - механических, диффузионных, критериев трещиностойкости- механики разрушения, критериев работоспособности синергетики т.д.) и их уровней. [2]

Поскольку при эксплуатации деталей, для которых мы выбираем материал, характер поведения предельных характеристик зависит от совокупного напряженного состояния (внутреннего и внешнего, которые разделять нельзя), то главная закономерность (характер), поведения материалов является его чувствительность к напряженному (и, естественно, деформированному) состоянию.

В качестве показателя напряженного состояния принято считать величину:

$$\text{Побщ} = \text{Пэс} \cdot \text{Пмех} \cdot \text{Пгеом} = ((\text{Уобъема} / \text{Уформы}) / (3G/E-1))^2, (1)$$

где Побщ – общий показатель напряженного состояния материала в детали, равный

$$\text{Побщ} = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / \sigma_T, (2)$$

Пэс – показатель структурно – энергетического состояния материала, пропорциональный твердости сплава по отношению к чистому металлу-основе сплава,

Пмех - механический показатель напряженного состояния, зависящий от вида нагрузки- по отношению к сдвигу

Пгеом – геометрический показатель напряженного состояния, зависит от сложности геометрии детали.

Функции предельных характеристик выражаются диаграммами предельных состояний, по tg углам наклона которых и нужно выбирать материалы.

Характер поведения сталей к переходу от одного значения показателя напряженного состояния П к другому, например, по диаграммам: $\sigma_T(\Pi)$; $\varphi(\Pi)$; $S(\Pi)$, $E_{\text{пред}}(\Pi)$ и т.д., оцениваемой по углу их наклона (по показателям $\pi_{\sigma}, \pi_{\varphi}$) - выражающим чувствительность каждого механического свойства к изменению напряженного состояния .

Установлено, что характер изменения предельных характеристик металлов под действием напряженного состояния подчиняется экспоненциальной зависимости.

Характер поведения сталей к переходу от одной температуры к другой: показатели чувствительности к температуре: по пластичности $\beta_{\varphi}(T)$, по прочности , $\beta_{\sigma}(T)$,

Характер поведения сталей к переходу от одной скорости деформации к другой: по показателям π_{φ} по пластичности, π_{σ} -по прочности, также может быть введена чувствительность материалов к примесям, чистоте и т.д.

Благодаря такому подходу вводится оценка материалов как по уровню свойств, так и по характеру их изменения.

Выбор материала по его состоянию по комплексу свойств и критериев разрушения:

1. После термообработки или обработки давлением: выбор металлов делается традиционно по комплексу их механических свойств: $\sigma_T, \sigma_B, \sigma_{-1}, \varphi, \delta, \text{НВ}$, и т.д.

2. То же, но по критериям трещиностойкости.

3. То же, но критериям работоспособности синергетики: зарождения трещин $K_{z.t}$, распространения трещин $K_{r.t}$, хрупкости K_{xp} , масштаба K_m

Выбор материал по характеру его поведения в технологиях:

1. в технологиях термообработки:

-на закаливаемость (по получаемому уровню твердости);

- на прокаливаемость (по протяженности, глубине одинаковой твердости);

2. в технологиях оmd:

- на деформируемость (ковкость, прокатываемость, штампуемость, прессуемость и т.д.)) по функциям изменения предельной деформации к условиям обработки.

2.1 например, по показателям пластичности $\beta_{\varphi}(T)$, по прочности , $\beta_{\sigma}(T)$, отражающих характер поведения сталей к переходу от одной температуры к другой;

2.2.аналогично, по показателям $\pi_{\varphi}(V)$ по пластичности, $\pi_{\sigma}(V)$ по прочности, отражающим по характеру поведения сталей к переходу от одной скорости деформации к другой

2.3 аналогично, по упрочняемости;

2.4 аналогично, по чувствительности предельной деформации к неравномерности напряженного состояния и т.д.

3. в технологиях нагрева

-на чувствительность к скорости нагрева;
- на чувствительность при нагреве материала к масштабу детали или слитка ;
-на чувствительность к окислению;
- на чувствительность к перегреву;
- на чувствительность к проявлению температурных зон хрупкости- хладноломкости, синеломкости, зернограничной хрупкости, красноломкости.
Таким образом, обобщая данные концепции, выбирается материал, используя механические, технологические испытания.

Выражение благодарности:

Скуднову В.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедры «Металловедение, термическая и пластическая обработка металлов», НГТУ им. Р.Е. Алексеева.

Список использованных источников

1. Васильев, А. С., Дальский, А.М., Золотаревский, Ю.М., Кондаков, А.И. Направленное формирование свойств машиностроения./Под ред. Д-ра техн. наук А. И. Кондакова. – М.: Машиностроение, 2005. – 352 с.

2. Скуднов, В. А. Синергетика явлений и процессов в металловедении, упрочняющих технологиях и разрушении./ В. А. Скуднов - НГТУ.- Нижний Новгород, 2007. - с.191

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТАНДАРТНОГО ИСПЫТАНИЯ СТАЛИ НА ПРОКАЛИВАЕМОСТЬ МЕТОДОМ ТОРЦЕВОЙ ЗАКАЛКИ Выборнов В.В.

Россия, Н.Новгород, НГТУ, E-mail:vybornov@bk.ru

В современной практике термической обработки для оценки восприимчивости стали к упрочнению закалкой широкое применение получило испытание на прокаливаемость методом торцевой закалки по ГОСТ 5657.

Испытание состоит в том, что цилиндрический образец, нагретый до температуры закалки, охлаждают струёй воды, направленной на один из торцов образца таким образом, чтобы боковая поверхность и противоположный торец охлаждались на воздухе.

Прокаливаемость испытываемой стали оценивается по уровню и характеру распределения твёрдости на закалённом таким образом образце. С этой целью на боковой поверхности по всей длине закалённого образца шлифовкой выполняют две диаметрально противоположные площадки для измерений твёрдости в точках, расположенных на различных расстояниях от водоохлаждаемого торца.

ГОСТ 5657 предусматривает испытание цилиндрического образца диаметром 25 и длиной 100 мм. Указанные размеры стандартного образца являются обязательными в данном испытании, поскольку отклонения от них приводят к изменению условий закалочного охлаждения, влияющих на результаты испытаний (изменению градиента скорости закалочного охлаждения образца). Такое регламентирование геометрии ограничивает область применения данного испытания: фактически использование его возможно лишь в случае, если габариты изделия, от которого отбирается проба, позволяют получить испытываемый образец в регламентируемых стандартом размерах. Тем самым исключается проведение испытания стали в изделиях, габариты которых не удовлетворяют этому условию. В частности, невозможны испытания листового проката, толщиной менее 25 мм.

С целью расширения применения испытания стали на прокаливаемость стандартным методом торцевой закалки предлагается совершенствование данного метода, предусматривающее использование составного образца, состоящего из базовой детали (1) и рабочей пластины (2), изготавливаемой из испытываемой стали и запрессовываемой в паз базовой детали (3) (рисунок).

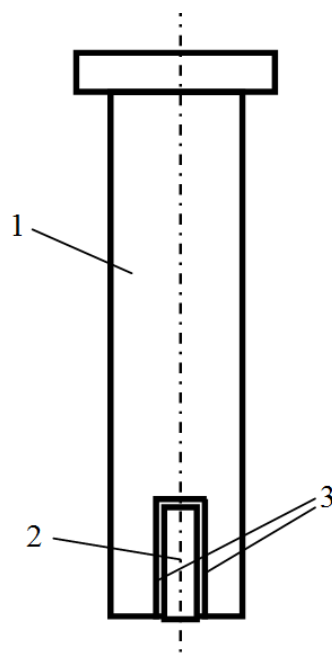


Рисунок. Эскиз модернизированного образца для испытания стали на прокаливаемость стандартным методом торцевой закалки

Это позволяет проводить испытания на прокаливаемость стали в пробах, отобранных от изделий практически любых габаритов.

В процессе нагрева под закалку, благодаря тепловому расширению металла степень запрессовки возрастает, что способствует установлению градиента скорости закалочного охлаждения образца, практически идентичного градиенту в стандартном испытании.

Таким образом, предложенная инновация в стандартное испытание значительно расширяет область применения этого метода, позволяя эффективно оценивать восприимчивости к закалке по различным технологиям стали, производимой в прокате (как листовом, так и прутковом) толщиной практически от 3-4 мм и выше без каких либо ограничений.

При этом базовую деталь может использоваться многократно. Тем самым сокращаются затраты, связанные с изготовлением для каждого испытания образца стандартной формы.

Кроме того, компактность испытываемой части образца (пластины, установленной в базовую деталь) позволяет более точно производить измерения твёрдости и расстояния от торца.

Примеры использования предлагаемой инновации.

1. Определение прокаливаемости стали марки 20С, производимой по специальным техническим условиям в горячекатаном листе толщиной 5,8 мм, применяемом для изготовления холодной штамповкой кожухов картеров ведущих мостов среднетоннажных автомобилей. Кожуха подвергаются закалке с индукционным нагревом и охлаждением потоком воды в закрытой закалочной камере. Закалка должна обеспечить упрочнение до твёрдости на поверхности не менее НВ 229 (HRB 98) при исходной твёрдости не более НВ 140 (HRB 79), что необходимо для обеспечения удовлетворительной штампуемости.

Результаты измерений оформлены в виде табл. 1.

Таблица 1

Измерения на площадке 1						Измерения 2						
Расстояние от торца, мм	1,7	3,4	5,4	7,7	10,7	1,7	3,4	5,1	7,1	8,9	10,6	12,1
Твёрдость, HRB	102,5	97	90	87,5	86,5	108	101	97,5	88	86	83	78

2. Определение прокаливаемости стали марки 55ПП, производимой по специальным техническим условиям, применяемой в производстве шестерён грузовых автомобилей. Шестерни подвергаются закалке с индукционным нагревом и охлаждением потоком воды в закрытой закалочной камере. Закалка должна обеспечить упрочнение до твёрдости на поверхности зубьев не менее HRC 58, в сердцевине HRC 30-45. Проба для определения прокаливаемости вырезалась из зуба в месте поперечного сечения размером 10 мм.

Результаты измерений оформлены в виде табл. 2.

Таблица 2

Измерения на площадке 1						Измерения 2						
Расстояние от торца, мм*	2,2	3,9	6,0	8,2	10,6	1,2	2,8	3,6	5,0	5,9	7,4	8,7
Твёрдость, HRC	51	34	33,5	29	30	59	44,5	36	32	32	30,5	30

* измерения выполнялись на инструментальном микроскопе

Автор выражает благодарность руководителю работы – профессору кафедры «Металловедение, термическая и пластическая обработка металлов» НГТУ, д.т.н. Р.Е. Глинеру.

ВЛИЯНИЕ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРУЕМОГО СПЛАВА $Fe_{75,6}Si_{11,4}B_{5,5}Nb_{2,9}Cu_{0,8}P_{3,8}$

Гаврилов Д.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, gavrilovda@mail.ru

Аморфные сплавы типа FINEMET – общепризнанные магнитно-мягкие материалы, применяющиеся в качестве альтернативы трансформаторным сталям. Данные сплавы после частичной кристаллизации приобретают высокие гистерезисные свойства, а индукция насыщения сплавов FINEMET более чем в два раза превышает индукцию насыщения «традиционных» высококремнистых электротехнических сталей.

Основное внимание при изучении этих материалов отводится вопросам взаимосвязи структуры и магнитных свойств. Вместе с тем, результаты ряда работ указывают на необходимость изучения влияния релаксационных процессов (в том числе нанокристаллизации) на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов. Известные данные [1-3] немногочисленны и противоречивы. Не решена и проблема, связанная с защитой от вихревых токов. Применяемые изоляционные покрытия из синтетических, химических материалов между витками трансформаторов значительно увеличивают их размеры и массу. Одним из путей решения этой проблемы является создание на поверхности лент сплавов высокорезистивных слоев, сформированных на базе самих сплавов, например, при анодном оксидировании.

Целью настоящей работы является разработка режимов анодного оксидирования и изучение влияния различных режимов термообработки на электрохимическое поведение и магнитные свойства сплава $Fe_{75,6}Si_{11,4}B_{5,5}Nb_{2,9}Cu_{0,8}P_{3,8}$.

В работе учитывались данные о кинетических закономерностях структурной релаксации, полученные ранее для систем FeSiBNbCu [4] и FeSiBNbCuP.

Структурное состояние изучали методом рентгеновской дифракции, для измерения электрохимических характеристик использовали метод потенциодинамической вольтамперометрии, удельное электросопротивление анодно-оксидных пленок с помощью омметра. Анодное оксидирование проводили в электролите (0,5н NaOH + 3н NaNO₂) при температуре 80 °С и плотности тока 200 мА/см² в течение 1 минуты с применением потенциостата П - 5827 М.

В результате анодного оксидирования в растворе 0,5н NaOH + 3н NaNO₂ на обеих поверхностях лент аморфных сплавов формировался оксидный слой с различными цветами побежалости толщиной около 0,7-0,9 мкм, хорошо сцепленный с поверхностью образцов. Данная пленка обладала высоким удельным омическим сопротивлением порядка 10⁷ мкОм·см (таблица 1). А в сочетании с применяемыми режимами термообработки удельное омическое сопротивление пленки возрастало до 10¹² мкОм·см.

Таблица.1. Магнитные свойства и значения удельного сопротивления сплава $Fe_{75,6}Si_{11,4}B_{5,5}Nb_{2,9}Cu_{0,8}P_{3,8}$ в зависимости от предварительной обработки

Вид обработки	H _c , Э	I _s , Гс	μ _{max} , Гс/Э	ρ, мкОм·см
Исход. состояние	0,33 ± 0,02	1,3 ± 0,2	—	(1,76 ± 0,25) · 10 ²
Отжиг 480 °С (6ч)	0,28 ± 0,02	1,2 ± 0,2	—	—
Отжиг 330 °С (2ч) + 480 °С (2ч)	0,24 ± 0,02	1,6 ± 0,2	24,91 ± 0,02	—
Отжиг 540 °С (2ч)	0,44 ± 0,02	1,5 ± 0,2	25,16 ± 0,02	—

Исходный оксид. образец	$0,53 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,2$	—	$(3,07 \pm 0,5) \cdot 10^7$
Оксид. + отжиг 330 °С (2ч) + 480 °С (2ч)	$0,16 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,2$	$12,75 \pm 0,02$	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$
Оксид. + отжиг 480 °С (6ч)	$0,23 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,2$	—	$(1,16 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$
Оксид. + отжиг 540 °С (2ч)	$0,2 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,2$	$12,58 \pm 0,02$	—

На рисунке 1 представлена кинетика установления свободного потенциала сплава в процессе экспозиции образцов в растворе 0,1М Na₂SO₄, моделирующем промышленную атмосферу после термообработки по различным режимам. Видно, что использование двухстадийного режима отжига (330 °С (2 часа) + 480 °С (2 часа)) и отжига при (480 °С (6ч)) как предварительно окисированных, так и неокисированных образцов вызывает значительное облагораживание стационарного потенциала по сравнению с образцами, отожженными при 540 °С. Данное свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов. При этом наблюдается незначительная потеря намагниченности насыщения сплавов (таблица 1), но с учетом высоких магнитных свойств эти изменения не носят принципиального характера.

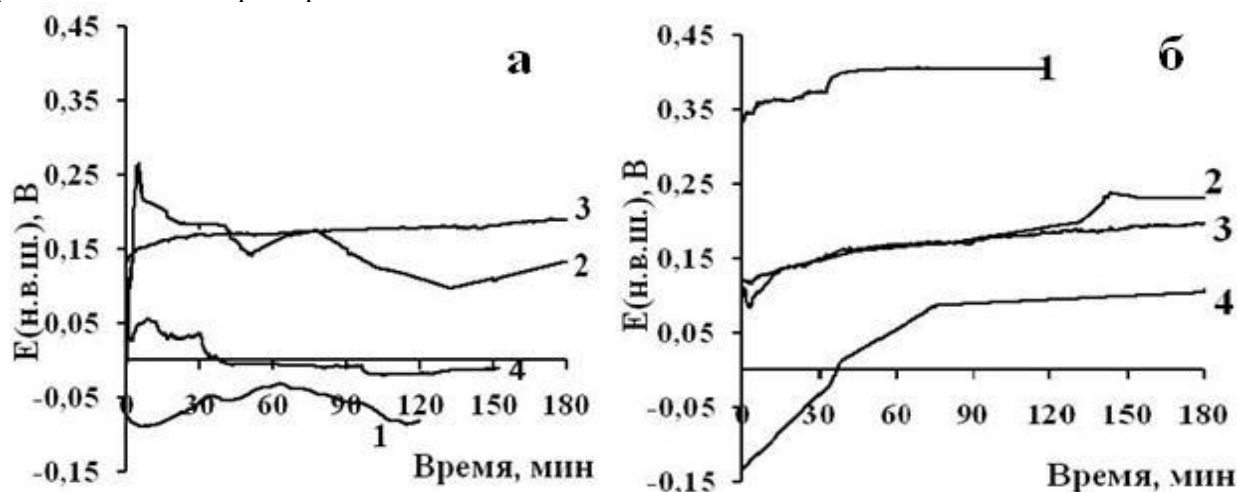


Рисунок 1 – Кинетика установления свободного потенциала сплава в процессе экспозиции образцов в 0,1 М Na₂SO₄ неокисированных(а) и окисированных образцов (б) после термообработки по различным режимам: 1 – исходное состояние; 2 - 480 °С 6часов; 3 - 330 °С (2часа) + 480 °С (2часа); 4 - 540 °С, 2часа.

Анализ поляризационных кривых для данного сплава в растворе 0,1М Na₂SO₄ показал, что сплав Fe_{75,6}Si_{11,4}B_{5,5}Nb_{2,9}Cu_{0,8}P_{3,8} в исходном состоянии активно растворялся. Предварительное окисирование с последующим отжигом по режимам (330 °С (2ч) + 480 °С (2ч)) и (480 °С (6ч)) приводило к заметному уменьшению перенапряжения катодного процесса, что значительно облегчает переход сплава в пассивное состояние (сплав самопассивируется). Предварительное анодное окисирование и последующий отжиг, выполненный по режиму (540 °С, (2ч)), вызывает значительное (в 5 раз) увеличение критического тока пассивации при анодной поляризации по сравнению с неокисированным образцом. Данное поведение обусловлено высокой степенью гетерогенности поверхности.

В работе обоснованы и экспериментально подтверждены способы электрохимической и термической обработки, позволяющие создавать на поверхности магнитно-мягких нанокристаллизующихся сплавов анодно-окисные пленки, обладающие высокой резистивной способностью и защитными свойствами:

1. Предварительное анодное окисирование позволяет создавать на поверхности сплава пленку с высоким удельным омическим сопротивлением порядка 10^{12} мкОм·см.

2. Двухстадийный режим отжига с целью достижения оптимальных коррозионно-электрохимических и магнитных свойств лент сплава: на первом этапе (отжиг 330 °С в течение 2 часов), после которого завершается распад аморфного раствора атомов меди с образованием ее выделений в виде кластеров [4, 5], и формирование на втором этапе (отжиг 480 °С, 2 часа) аморфно-кристаллической наноструктуры. При этом в поверхностном слое на глубине до 0,5 мкм присутствует только нанокристаллическая фаза α -Fe (данные рентгеновского дифракционного анализа).

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении работы проф., к.ф.-м.н. Пустову Ю.А., с.н.с., к.ф.-м.н. Шелехову Е.В.

Литература:

1. Souza C.A., Kuri S.E., Politti F.S. et al. // *J. Non-Cryst. Sol.*, 1999, V.247, P.69-73.
2. Maj J.E., Nascente P.A.P., Kuri S.E. // *Corros. Sci.*, 2006, V.48, P.1721-1732.
3. Chatteraj Indranil, Ram Mohan RaO K., Das Swapan et al.//*Corros. Sci.*, 1999, V.41, N1, P.1-16.
4. Пустов Ю.А., М.О.Аносова, Ю.В.Балдохин // *Известия вузов. Черная металлургия*, 2005, №1, С.38-45.
5. Hono K., Ping D.H. // *J. of Metastab. And Nanocryst. Mater.*, 1999, V.1, P.69-71.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ОБРАТНОГО МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИГНАЛОВ ЭДС

Головко В.П.

Украина, Институт металлофизики им.Г.В. Курдюмова, v_holovko@mail.ru

Для сплавов системы Fe-Ni было рассчитано скорость прямого и обратного мартенситного превращения на основе полученных импульсов ЭДС, которые возникают при МП взрывного типа. Величина скорости в случае прямого превращения совпадает с известными раньше значениями. Для обратного МП она в два раза меньше.

В 80-х годах в институте металлофизики Г.В. Курдюмова была осуществлена идея о появлении сигналов ЭРС в химически однородном материале, но с разной кристаллической структурой. Анализ литературы показал, что появление сигналов, в ходе мартенситного превращения, наблюдали в разных сплавах Ti-Ni, Fe-Ni, Cu-Zn. Но каждый автор появление сигналов трактовал по-разному. Так, к примеру, Джонсон и Катц [1] появление сигналов в TiNi объясняли мартенситным превращением, которое сопровождается эффектом памяти формы. Робин, Лорман, Гобин [2] считали, что причин может быть несколько: 1) при фазовом превращении в результате скачкоподобного изменения объема части образца в нём появляются ударные волны, которые взаимодействуя с границами могут приводить к появлению электрических колебаний; 2) подвижные междофазные границы могут ускорять электроны проводимости. И только Коваль и Молин [3] предположили, что причина заключается в образовании дифференциальной термопары аустенит-мартенсит.

Исследование сигналов при прямом мартенситном превращении дало нам возможность определить длительность фиксируемых сигналов. Попытка зафиксировать сигналы при обратном превращении [4] дала позитивный результат. Это открыло новые возможности в исследовании обратного мартенситного превращения.

Анализ литературы показал, что скорость распространения фронта превращения при прямом мартенситном превращении была определена впервые Буншом и Мейлом. Все последующие методики определения скорости были основаны на этой работе.

Сравнения длительности появления сигналов с результатами работы [5] показало их совпадения. Расчёт же скорости по их методике, но с использованием сигналов ЭДС, показал совпадение. Фиксация сигналов при обратном мартенситном превращении дает возможность определить скорость распространения фронта превращения при обратном мартенситном превращении.

Работа исполнена под руководством доктора технических наук, профессора, члена - корреспондента НАН Украины Ковалю Ю.Н.

1. Jonson A.D., Katz P.I. Spontaneous emf associated with shape memory effect. – *J. Appl.Phys.*, 1977, 48, p.73 - 74.
2. Robin M., Lormand G., Gobin P.F. Etude amplification électronique rapide de la propagation de la martensite dans un alliage Fer-Nickel. – *J. de Phys.*, 1977, 11, p.669-674.
3. Коваль Ю.Н., Молин А.И. Возникновение электродвижущей силы в сплавах Fe - Ni при $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращений.- *ФММ*, 1980, т. 50, вып. 2.
4. В.П. Головко, С.О. Пономарьова, Ю.М. Коваль, С.О. Дроц, Вісник Черкаського національного університету. 2008. Випуск 141. Серія „Фізико-математичні науки”. – Черкаси. 2008.
5. R.F. Bunshah and R.F. Mehl, *J. Met.* 5, 1250, 1950R.F.

ИЗУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ И СТРУКТУРЫ СПЛАВА ПТ5ВЛ, С КОЛЬЦЕВЫМИ КОНЦЕНТРАТОРАМИ НАПРЯЖЕНИЙ

Горунов А.И

Россия, Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, sopromat@vstu.ru

В работе изучена структура и конструкционная прочность литейного титанового сплава 5ВЛ в зонах концентрации напряжений при разрыве цилиндрических образцов. Изменение свойств обсуждается в связи с особенностями структурного состояния.

Несущая способность деталей машин и элементов большинства конструкций определяется напряженным состоянием и условиями прочности в местах концентрации, так как в них, прежде всего, наступает предельное состояние и разрушение [1]. По изменению сопротивления деформированию материалов, можно оценить чувствительность к концентрации напряжений.

Концентраторы напряжений усложняют характеристики напряжённо - деформированного состояния и изменяют механические свойства изделий. Задача оценки влияния этих геометрических концентраторов напряжений на механическое поведение исследуемых материалов и характер разрушения является актуальной. В данной работе испытания выполнены на гладких пятикратных цилиндрических образцах и образцах с кольцевым концентратором напряжений, изготовленных из титанового псевдо - α - сплава в двух структурных состояниях литейные 5ВЛ и деформируемые 5В. Радиус R концентратора составил 50, 20, 10, 5, 2,5 и 0,5, 0,02 мм. Отношение d/D задавали равным 0,7, где d – диаметр образца в надрезе, D – наибольший диаметр расчётной части. Растяжение образцов проводили на испытательной установке УМЭ-10ТМ с механическим приводом. В процессе испытаний записывали диаграмму «нагрузка – перемещение захвата» и периодически измеряли диаметр поперечного сечения образцов. В результате полученных данных были построены кривые деформирования для различных радиусов концентратора, которые показывают, что с уменьшением радиуса кривизны концентратора прочностные характеристики возрастают, а характеристики пластичности снижаются.

В работе предложена методика оценки влияния структурного состояния сплава на чувствительность к концентрации напряжений при испытании цилиндрических образцов с кольцевыми концентраторами. Для оценки влияния структуры закономерностей протекания малых деформаций в зоне концентратора, возможностей инструментальных исследований при оптическом увеличении по всему периметру концентратора использована специальная разрывная микромашинка, устанавливаемая на приборный столик микротвердомера ПМТ-3 [2]. При этом вся поверхность зона концентратора подготавливалась как металлографический шлиф.

При детальном изучении микрошлифов, были установлены закономерности развития и распространения трещин в разноразмерной структуре литейного титанового сплава. В результате проведённых испытаний образцов с кольцевыми концентраторами напряжений был построен график (рисунок 1) по оси ординат, которого, отложены значения максимальных условных напряжений σ_b^H в минимальном сечении и относительного остаточного сужения при разрыве ψ_k^H , в зависимости от логарифма исходного теоретического коэффициента концентрации напряжений α_σ . Здесь же для сравнения приведены данные испытания сплава 5В. По изменению σ_b^H можно выделить две области, граница между которыми обозначена предельным коэффициентом концентрации напряжений $\alpha_{\sigma_{\text{пл}}}$ [3]. Как и для сплава 5В, при $\alpha_\sigma < \alpha_{\sigma_{\text{пл}}}$ имеет место линейное (в полулогарифмических координатах) увеличение σ_b^H , более того, начальные участки графиков $\sigma_b^H = f(\alpha_\sigma)$ обоих сплавов практически совпадают. Однако для сплава 5ВЛ увеличение σ_b^H с ростом α_σ прекращается значительно раньше, при меньших напряжениях, чем для сплава 5В. Если максимальное значение σ_b^H для сплава 5В составляет 1550 МПа, то для сплава 5ВЛ – лишь 1250 МПа. Наибольшее значение σ_b^H для 5В достигается при α_σ , равном 3,8, а для сплава 5ВЛ – при существенно меньшей величине, равной 2,2. Прослеживается определённая взаимосвязь и с изменением сужения при разрыве ψ_k^H образцов с концентраторами. Эта связь заключается в том, что при $\alpha_\sigma < \alpha_{\sigma_{\text{пл}}}$ наблюдается интенсивное

снижение относительного сужения Ψ_K^H , однако количественные значения Ψ_K^H сплава 5ВЛ меньше, чем сплава 5В.

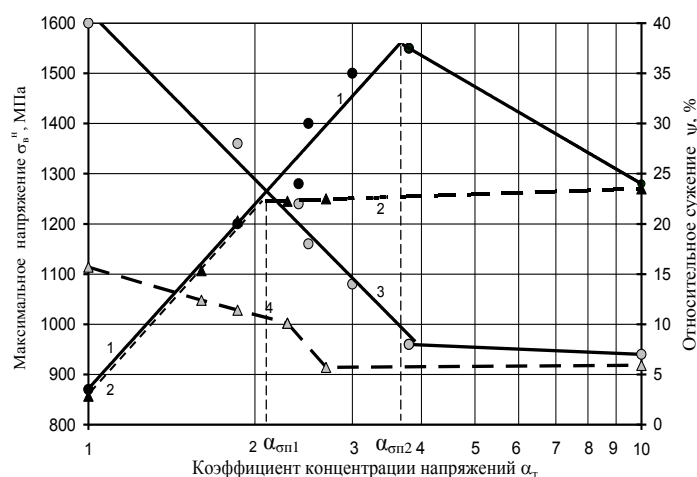


Рисунок 1 – Изменение условного предела прочности $\sigma_{\text{в}}^H$ и относительного остаточного сужения при разрыве Ψ_K^H для сплавов 5В (1 и 3) и 5ВЛ (2 и 4) в зависимости от теоретического коэффициента концентрации напряжений

При меньших значениях α_{σ} для сплава 5ВЛ наблюдается исчерпание пластичности Ψ_K^H , оставаясь в дальнейшем на уровне около 6 %. Полученные общие закономерности изменения характеристик прочности и пластичности в полной мере согласуются с полученными ранее [3] результатами для других конструкционных материалов – сталь 35, сталь 80, сталь ЭИ 961 и Д16Т. Наиболее интенсивное изменение характеристик прочности и пластичности наблюдается при изменении α_{σ} от единицы до $\alpha_{\text{сп}}$, при $\alpha_{\sigma} > \alpha_{\text{сп}}$ изменение менее интенсивно.

Результаты испытаний двух образцов с наибольшим и наименьшим значениями коэффициентов концентрации напряжений не дадут полной информации о чувствительности материала к концентрации напряжений. Диаграмма представленная на рисунке 1 позволяет выявить пиковые значения коэффициентов концентрации напряжений выраженные в резких изменениях направления кривых. Это явление связано с различным структурным состоянием рассматриваемых материалов. Структура сплава 5ВЛ неоднородная как по размерам зерен, так и по внутризёрённому строению. Внутри α - зерен можно наблюдать колонии α -пластин, размеры и ориентация которых характеризуется большим разнообразием. Структура сплава 5В имеет размер зёрен много меньше, чем литого сплава. Строение структуры отразилось на формировании поверхностного рельефа при пластической деформации: на поверхности пластически деформированного образца формируется грубый, крупнозернистый рельеф типа “лимонной корки”, размер поверхностных неровностей соизмерим с величиной первичных α - зерен. Распространение трещины по структуре сплава 5ВЛ происходит в основном по границам крупных зёрен и практически ничего не способствует их торможению, что не скажешь о сплаве 5В, где за счёт мелкой зернистости трещина приобретает в своём развитии более ветвистый характер, при этом повышается вязкость разрушения материала. Тем самым, в расчётах при определении сопротивления деформированию конкретных изделий необходимо учитывать их структурное состояние.

Выражение благодарности: д.т.н. профессору Багмутову Вячеславу Петровичу, к.т.н. доценту Водопьянову Валентину Ивановичу.

Список используемых источников:

1. Мавлютов, Р. Р. Концентрация напряжений в элементах авиационных конструкций / Р. Р. Мавлютов. – М.: Наука, 1981. – 141 с.
2. Пат. 2304274 РФ, МПК G 01 N 3/00. Разрывная машина / В.И. Водопьянов, О.В. Кондратьев, А.И. Горунов, С.Б. Гаманюк; ВолгГТУ. – 2007.
3. Водопьянов, В. И. Влияние концентрации напряжений на прочность и пластичность конструкционных материалов / В. И. Водопьянов, О. В. Кондратьев // Проблемы прочности. – 1991. – № 3. – С. 74–77.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ СТАТИСТИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ С МЕХАНИЗМАМИ РАЗРУШЕНИЯ

Демина Ю.А.

Россия, г. Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской Академии наук, deminayulia@mail.ru

Введение

Вероятностный подход, основанный на статистическом анализе экспериментальных данных, получил широкое применение в механике разрушения. Многие исследователи пытались установить взаимосвязь между механизмами разрушения и формой вероятностных кривых, которые в области смены механизма разрушения существенно отклоняются от прямой линии на вероятностной бумаге.

Так, Вейбулл показал [1], что при отклонении распределений от линейности, их можно разделить на два линейных субраспределения, соответствующих различным уровням прочности. Другие исследователи для оценки вероятности использовали весовые коэффициенты [2-3] и бимодальные распределения [4]. Тем не менее, взаимосвязь статистических характеристик, отражающих форму вероятностных кривых, и механизмов разрушения, изучена недостаточно.

Целью исследования является развитие альтернативного подхода, основанного на изучении зависимости между угловым коэффициентом вероятностных кривых распределения и факторами, определяющими долговечность материала (амплитудой нагружения σ и температурой испытаний T).

Материалы и методы исследования

Для установления взаимосвязи параметров статистических распределений с механизмами разрушения проведен анализ кумулятивных вероятностных кривых распределения долговечности $N - P$ стали 35CD4(LS) [5], полученных при различных амплитудах нагружения, а также анализ кривых распределения трещиностойкости $J_c - P$ стали 22NiMoCr37 [6], испытанной в интервале температур от -20 до -154°C . Для выполнения этой задачи при построении вероятностных кривых были использованы координаты, обратные общепризнанным, т.е. вдоль оси ординат откладывались параметры нагружения (σ , T), а вдоль оси абсцисс – кумулятивная вероятность разрушения.

Результаты исследования

На рис.1, а представлены кумулятивные вероятностные кривые $N - P$ распределения усталостной долговечности стали 35CD4(LS)[5], построенные при различных σ . Сплошные линии на рис. 1, а отвечают экспоненциальным соотношениям с коэффициентами корреляции r не ниже 0,89.

$$N = A \cdot \exp(\gamma \cdot P) \quad (1)$$

Как видно из рис.1, в, показатель γ в этих соотношениях повышается с понижением амплитуды нагружения. Причем, его зависимость от σ также может быть описана экспоненциальной функцией с угловым коэффициентом, который в области малоциклового усталости (500 и 529 МПа) остается практически постоянным. Штриховая кривая на графике описывает данные, отвечающие механизмам многоциклового усталости. В [8] показано, что и статистические распределения долговечности алюминиевого сплава подчиняются экспоненциальной зависимости.

Изменение показателя γ (рис.1, в) является следствием изменения механизма усталостного разрушения, так как с увеличением амплитуды циклического нагружения уменьшается длина трещины стабильного роста и меняется микрорельеф усталостных изломов [7].

Экспериментально подтвердить наличие корреляции между параметрами статистических распределений и сменой механизмов разрушения позволил анализ вероятностных кривых распределений трещиностойкости J_c стали 22NiMoCr37 [6], поскольку авторы этого исследования привели сведения о характере разрушения образцов.

Из рис.1, б следует, что кривые распределения трещиностойкости также удовлетворяют экспоненциальным соотношениям. Исключение составляет горизонтальный участок кривой 1, отвечающий высоким значениям трещиностойкости и преимущественно вязкому рельефу изломов. Нижний участок кривой соответствует низким значениям трещиностойкости, характеризующим разрушение по хрупкому механизму (подобно кривым 2 - 6). Таким образом, отклонение от экспоненциальной зависимости связано с изменением механизма разрушения в области перехода к полностью вязкому разрушению. Значения показателей в соотношениях, описывающих кривые на рис.1, б, возрастают с повышением температуры испытания, причем, их температурная зависимость также отвечает экспоненциальному соотношению. Штриховая кривая описывает данные лишь для хрупкого разрушения с высоким коэффициентом корреляции (рис.1, з).

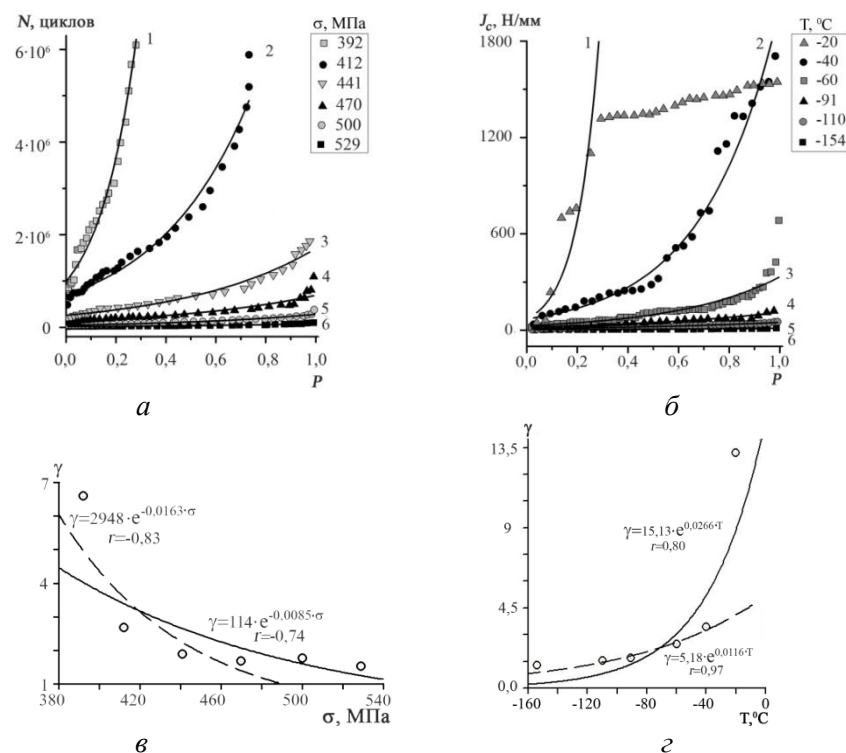


Рис. 1. Кумулятивные вероятностные кривые распределения долговечности стали 35CD4(LS) и трещиностойкости J_c стали 22NiMoCr37, построенные по данным работ [5] и [6] (а, б) и аппроксимированные экспоненциальными функциями (1) с показателем γ , зависящим от амплитуды нагружения (в – 35CD4(LS)) и температуры (г – сталь 22NiMoCr37)

Заключение

Проведенный анализ кумулятивных вероятностных кривых распределения долговечности $N - P$ и трещиностойкости $J_c - P$ позволил:

- описать вероятностные кривые $N - P$ и $J_c - P$ простыми экспоненциальными соотношениями (даже в области смены механизма разрушения);
- установить взаимосвязь показателей γ в этих распределениях с параметрами, определяющими механизм процесса разрушения - амплитудой циклического нагружения и температурой испытания в условиях ударного нагружения;
- связать количественные изменения параметров γ со сменой механизмов разрушения.

Следует отметить, что предложенный подход является альтернативным ранее развитым подходам и требует дальнейшего изучения вида зависимостей показателей γ в экспоненциальных соотношениях.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору, доктору технических наук Ботвиной Л.Р. за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной статьи.

Литература

1. Weibull W.A. // J. Appl. Mech. 1951. N 9. P. 293 - 297.
2. Захарова Т.П. // Проблемы прочности. 1974. №4. С.17-23.
3. Одинцов В.А. // МТТ. 1992. № 5. С. 48-55.
4. Махутов Н. А., Пермяков В.Н., Ботвина Л.Р., Кравцова Ю.А. // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций.2006. № 3. С. 65-76.
5. Ботвина Л.Р. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности. М.: Наука, 2008.- 330 с.
6. Okada K., Nishikawa I., Sakai T. et. al. In Proc.of the Eighth Intern. Conf. on the Mechanic. Behaviour. of Materials (ICM8). 1999. V.1. P. 231 - 236.
7. Heerens J., Hellman D., Ainsworth R..A. In Proc. Charpy Centenary Conference. 2001. V. 2. P. 567-576.
8. Ботвина Л.. Р., Демина Ю.А. // Доклады академии наук. 2010. т. 431.№ 4. С. 475-478.

СПРАВОЧНАЯ СИСТЕМА ПО ИНФОРМАЦИОННЫМ РЕСУРСАМ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С ДОСТУПОМ ИЗ ИНТЕРНЕТ

Дударев В.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, vic@ultra.imet.ac.ru

В современном мире наблюдается неуклонный рост потоков информации во всех отраслях человеческой деятельности. За последние десятилетия неорганическим материаловедением был накоплен колоссальный массив сведений по широкому спектру свойств современных материалов, а также технологиям их получения. По мере развития научно-технического прогресса наблюдалась естественная эволюция средств доставки информации до потребителей. В современном материаловедении за последние десятилетия был пройден путь от попыток систематизации накопленной информации в справочниках, статьях, монографиях до повсеместного использования специализированных баз данных. На текущий момент именно базы данных в наибольшей степени отвечают потребностям специалистов по неорганическому материаловедению, поскольку обеспечивают быстрый поиск информации, поддерживаемой, в отличие от бумажных носителей, в актуальном состоянии.

В последнее время в мире наблюдается неуклонный рост числа материаловедческих баз данных (БД) и основанных на них информационных систем. Разработка информационных систем (ИС) по свойствам веществ и процессам их получения на основе БД ведется во всех промышленно развитых странах на многих языках. Среди крупнейших разработчиков БД по свойствам неорганических веществ стоит выделить NIST (National Institute of Standards and Technology – Национальный институт стандартов и технологий, США) и STN (The Scientific and Technical Information Network – Международная сеть научно-технической информации).

Несмотря на увеличивающиеся объемы данных, содержащиеся в рамках БД, ни одна из них не содержит полного описания всех свойств веществ. Поэтому всестороннее изучение свойств того или иного материала требует анализа информации из целого ряда информационных систем. Такой анализ является необходимым, поскольку в современных многофункциональных устройствах только исчерпывающая характеристика материала позволяет материаловеда принять решение об его использовании. Таким образом, перед исследователем встает проблема поиска требуемой информации в разрозненных БД, что невозможно без систематизации самих БД по свойствам неорганических материалов. Именно задача систематизации наиболее значимых БД по свойствам неорганических веществ решалась на базе ИМЕТ РАН при разработке БД IRIC по информационным ресурсам в области неорганической химии (IRIC – Information Resources on Inorganic Chemistry). Как известно, любая ИС состоит наполовину из данных, а наполовину – из программного кода. Схема данных является наиболее критичной частью для реализации любой ИС, поскольку основные функции ИС разрабатываются именно на уровне схемы данных. Таким образом, если схема данных поддерживает некоторую функциональность, то программный код способен реализовать ее. Если нет, то, как бы хороша не была программная реализация, конечная ИС не сможет качественно поддерживать функции, изначально не заложенные в схему БД. Поэтому важно было выделить основные сущности для справочной системы IRIC и отношения между ними, которые позже легли в основу проектируемой БД.

Перечислим основные из сущностей, представленных в схеме данных: страны, организации-разработчики, БД, ключевые слова, литературные публикации и их авторы, условия доступа к БД. Перечисленные сущности, а также связи между ними представлены на диаграмме (рис. 1). Следует отметить, что при разработке схемы БД учитывалась возможность представления всей информации на двух языках: русском и английском. Это впоследствии открыло возможность для написания русскоязычного и англоязычного интерфейса к БД IRIC, что позволило широкому кругу материаловеда не только в нашей стране, но и за рубежом использовать данную ИС.

Интернет является средой обеспечивающей быстрый доступ к информации из любой точки мира. Именно поэтому для доступа к информации ИС IRIC было разработано Web-приложение, позволяющее конечным пользователям получить мгновенный доступ к информации через любую программу-браузер. Русскоязычный интерфейс доступен по адресу <http://iric.imet-db.ru>, полный англоязычный аналог – по адресу <http://en.iric.imet-db.ru>. Вся информация в ИС предоставляется в открытом доступе (бесплатно) для всех желающих.

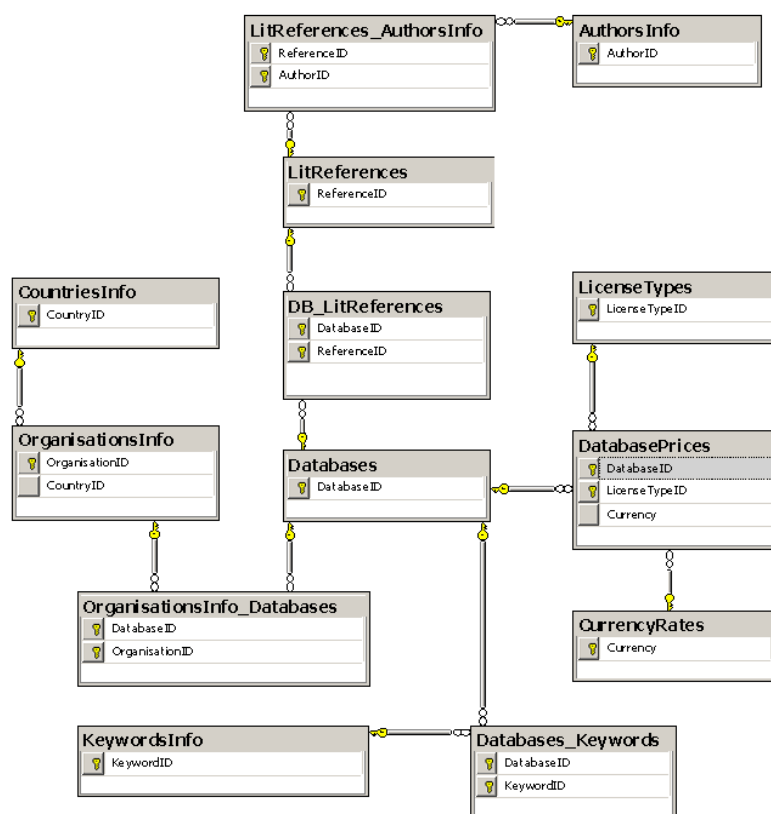


Рис. 1. Сущности БД и связи между ними.

ИС IRIC поддерживает ряд поисковых запросов, которые отличаются количеством и типом критериев поиска. Например, поддерживается поиск организации-разработчику, литературным публикациям, по заданному набору ключевых слов и др. На рис. 2 представлены результаты поиска для двух ключевых слов “энтальпия” и “энтропия”, как видно из снимка экрана, на сегодняшний день ИС IRIC известно три БД, удовлетворяющих критерию поиска.

Список БД по ключевым словам

Фильтр по ключевым словам: энтальпия, энтропия

№	Название (аббревиатура)	Контакты	Комментарий
1	БД термодинамических свойств индивидуальных веществ (ИВТАНТЕРМО) [подробнее...]	Сайт: http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan Тел: +74954851000 Факс: +74954851000 e-Mail: iorish@ihed.ras.ru	Термофизические (рекомендованные) данные для неорганических веществ.
2	БД по термодинамическим и транспортным свойствам чистых газов и жидкостей (NISTFLUIDS) [подробнее...]	Сайт: http://www.nist.gov/srd/nist23.htm Тел: +13019752208 Факс: +13019260416 e-Mail: Joan.Sauerwein@nist.gov	Термофизические и транспортные свойства чистых неорганических и органических жидкостей и газов.
3	БД по термохимическим свойствам органических и неорганических веществ с одним или двумя атомами углерода (JANAF) [подробнее...]	Сайт: Тел: Факс: e-Mail:	Термофизические и химические свойства неорганических веществ и органических веществ с одним-двумя атомами углерода.

Всего найдено: 3. 1-3

Рис. 2. Пример результатов запроса к ИС IRIC по ключевым словам.

Разработанная ИС IRIC позволяет материаловедам не только получать информацию о существующих в мире БД по свойствам неорганических веществ на русском и английском языках, но и проводить поиск таких БД по многокритериальным запросам. В последние годы для обеспечения специалистов полной информацией наблюдается тенденция к интеграции уже созданных БД, как на национальном, так и на международном уровнях, в том числе в рамках CODATA и ЮНЕСКО. Создание ИС IRIC позволяет систематизировать имеющуюся информацию в материаловедческих БД на самом верхнем уровне и указать варианты наиболее разумной интеграции созданных информационных систем с целью минимизации времени затрачиваемого специалистами на поиск требуемой информации. А это, в свою очередь, является важным шагом на пути к созданию единой интегрированной материаловедческой информационной системы следующего поколения.

Благодарности:

Киселева Н.Н. – д.х.н., зав. лаб. № 11 ИМЕТ РАН.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРЕКУРСОРАХ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Евдокимов И. И.

Россия, Нижний Новгород, Институт химии высокочистых веществ РАН, ilya.hjf@rambler.ru

В последние годы интенсивно ведутся работы по получению оптических керамических материалов на основе нанопорошков оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов, в частности, неодима. Суммарное содержание примесей переходных элементов в таких материалах не должно превышать 1 ppmwt, а в материалах, применяющихся в силовой оптике, этот уровень ещё на порядок ниже.

При отработке способов получения прекурсоров и керамики необходимо контролировать содержащиеся в них примеси. В соответствии с этим цель исследования – разработка экспрессных методик анализа перспективных прекурсоров оптической керамики: изопропилата алюминия, оксида иттрия, смеси оксидов иттрия и неодима, нанопорошка алюмоиттриевого граната (легированного неодимом) с пределом обнаружения примесей 1-0.01 ppmwt. Этим целям удовлетворяет атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) – современный экспрессный, высокочувствительный, многоэлементный метод анализа.

Метод ИСП-АЭС наиболее изучен и разработан для анализа водных растворов, поэтому пробы необходимо перевести в раствор. Массовая доля матричных элементов в растворах не должна превышать 1-2 масс. % в соответствии с рекомендациями производителя спектрометра. Предложена универсальная пробоподготовка, заключающаяся в растворении аналитической навески в азотной кислоте. Изопропилат алюминия, оксиды иттрия и неодима достаточно быстро растворяются в разбавленной (1:3) азотной кислоте. Остающийся в растворе после растворения изопропилата алюминия изопропиловый спирт упаривали в течение 20 минут при 60-70°C, т.к. большие количества спирта приводили к гашению плазмы. Изопропиловый спирт так же изменяет поверхностное натяжение раствора, оказывая влияние на эффективность распыления пробы в пневматическом распылителе. Всё это приводит к систематической погрешности результатов анализа. Конечная стадия пробоподготовки – разбавление полученных растворов проб особочистой водой до необходимой массовой концентрации матричных элементов. Для снижения поправки контрольного опыта воду и азотную кислоту доочищали непосредственно перед анализом дистилляцией без кипения. Содержание отдельных примесей в реактивах удалось снизить до 0.1-0.01 ppbwt. Для пробоподготовки использовали полипропиленовые пробирки с навинчивающимися крышками. Пробирки предварительно вымачивали в смеси азотной и соляной кислот, затем промывали особочистой водой.

Изучено влияние матрицы на результаты анализа. Установлено, что наиболее подходящими для анализа являются растворы с массовой долей алюминия 1 %, иттрия – 0.5 %, т.к. при этом достигается требуемый предел обнаружения примесей, а влияние матрицы незначительно или поддается учёту. В случае анализа изопропилата алюминия влияние матрицы минимизировали введением внутреннего стандарта – висмута. В присутствии матрицы наблюдали занижение результатов анализа на 10-15 % в зависимости от конкретной примеси. Основные причины занижения результатов анализа – уменьшение эффективности пневматического распыления раствора пробы под влиянием больших содержаний солей и сильной кислоты, а также понижение температуры плазмы. Для компенсации систематического занижения результатов анализа при анализе оксида иттрия, в том числе легированного неодимом, предложено использовать расчётные коэффициенты, определённые методом введено-найдено. Показано, что для чистого оксида иттрия, а также оксида иттрия, легированного неодимом до 5 масс. %, коэффициенты воспроизводятся с относительным стандартным отклонением <0.03. Применение коэффициентов для коррекции занижения позволило снизить относительную погрешность анализа оксида иттрия до ~ 10 %.

Правильность получаемых результатов подтверждена варьированием массой аналитической навески, методом «введено-найдено», сопоставлением с данными дугового атомно-эмиссионного анализа, лазерной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Предел обнаружения примесей Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Tl, V, Zn (3s-критерий) в пробах изопропилата алюминия составил 0.1-0.001 ppmwt, а в пробах нанопорошка алюмоиттриевого граната и оксидов иттрия и неодима – 1-0.01 ppmwt. Относительная погрешность результатов анализа – 0.05-0.1.

Автор выражает благодарность к.х.н. Пименову В. Г. за консультации при проведении работы, а также к.х.н. Балабанову С. С. за предоставленные образцы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ЭК-181 ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Емельянова О.С.

Россия, г. Томск, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
genyayes@mail.ru

В последнее время большое внимание ученых привлекают исследования поверхности материалов. Этому способствовало появление экспериментальных методик нового поколения, обладающих высокой разрешающей способностью и возможностью сканирования протяженных областей поверхности. Эксперименты показывают [1], что на свободной поверхности нагруженных образцов формируется специфический деформационный рельеф в виде шахматного распределения областей экструзии и интрузии, гофра, двойных и одинарных спиралей. Несмотря на накопленный экспериментальный опыт, удовлетворительного теоретического обоснования сложных многоуровневых явлений, происходящих на поверхности нагруженных материалов, до сих пор не получено.

В настоящей работе были проведены исследования эволюции деформационного рельефа на поверхности образцов стали ЭК-181, подвергнутых закалке и старению, на различных стадиях растяжения. Было получено, что на начальной и конечной стадиях деформации поверхностные структуры характеризуются периодичностью разного масштаба (рис. 1–3). Полосы появляются одновременно на всей поверхности образца. С увеличением степени деформации мезополосы становятся все более ярко выраженными на фоне деформационного рельефа поверхности, наблюдается укрупнение деформационных структур. При растяжении образцов развивается экструзия материала поверхностного слоя с образованием хаотически расположенных мезополос локализованной деформации, распространяющихся как поперек направления растяжения, так и вдоль сопряженных направлений максимальных касательных напряжений.

На начальном этапе образуются периодические складки мелкого масштаба, направленные перпендикулярно оси растяжения (рис. 1).

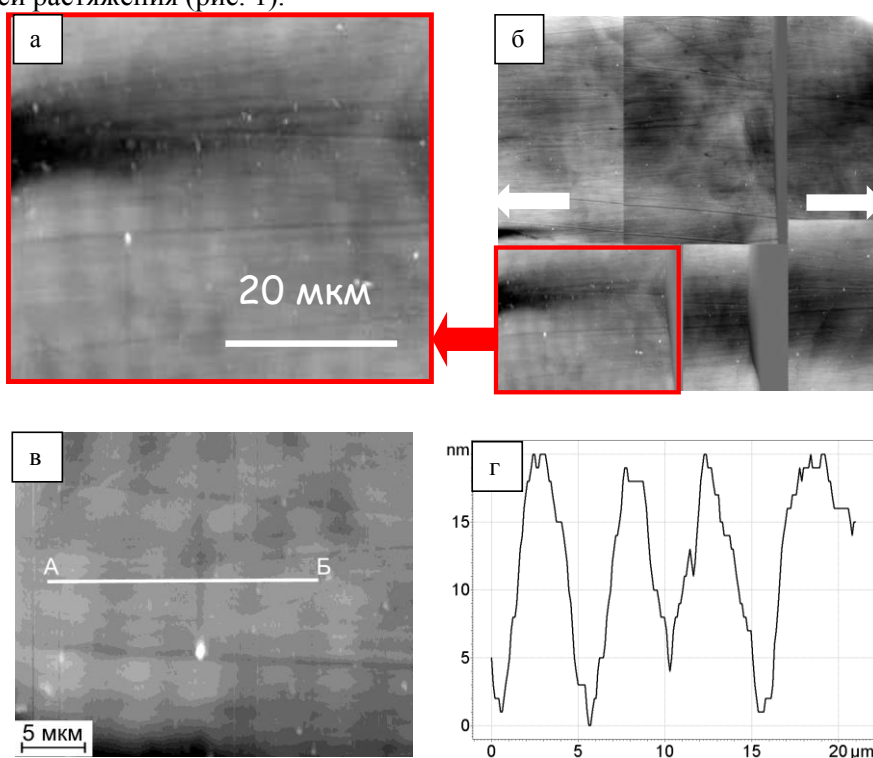


Рис. 1. АСМ-изображения (а, б, в) поверхности нагруженного образца малоактивируемой стали ЭК-181, растяжение, $\varepsilon = 2.3\%$, стрелками указано направление растяжения, г – профилограмма АБ.

На промежуточной стадии растяжения поверхностный рельеф более хаотичен. Периодические складки мелкого масштаба наблюдаются лишь в локальных областях поверхности, при этом проявляют тенденцию к образованию спиралей (рис. 2, б). На фоне мелких складок появляются крупные образования под углом примерно 45 градусов к оси растяжения (рис. 2, а).

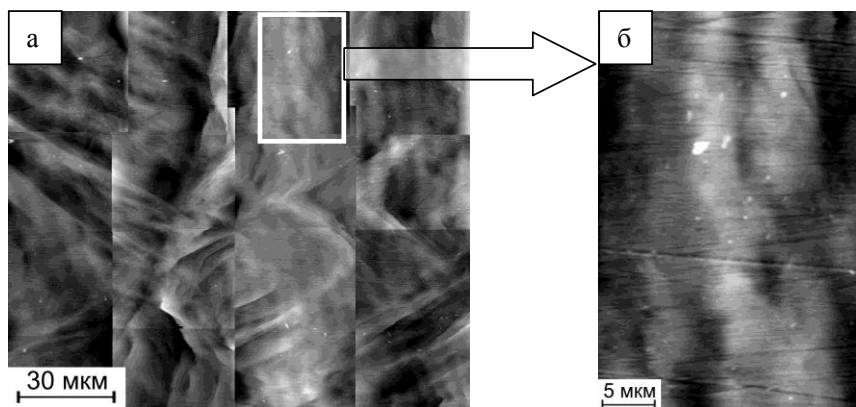


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности нагруженного образца малоактивируемой стали ЭК-181, растяжение, $\epsilon = 5.5\%$, стрелками указано направление растяжения.

На конечном этапе в структуре широких мезополос проявляется более мелкая мезоструктура в виде островков или складок (рис. 3). Деформационный рельеф представляет собой набор складчатых структур и мезополос локализованной деформации, ориентированных в различных направлениях.

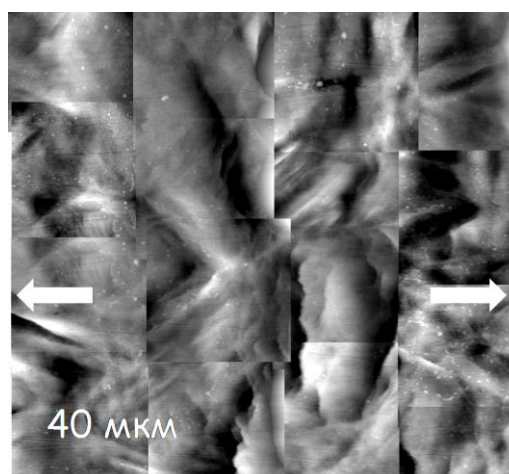


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности нагруженного образца стали ЭК-181, растяжение, $\epsilon = 12\%$, после разрушения.

Следует отметить, что на настоящем этапе проведенные исследования носят скорее описательный характер. Механизмы формирования деформационного рельефа на поверхности до конца не ясны. Мы предполагаем, что возможной причиной может быть структурная неоднородность. Для подтверждения этого предположения планируется далее провести численный эксперимент и исследовать напряжённо-деформированное состояние с учетом внутренней структуры.

Вообще проблема установления взаимосвязи деформационных процессов, происходящих на поверхности и в объеме материалов, является далеко не тривиальной. Эксперименты позволяют получить лишь косвенную информацию о взаимосогласованной эволюции напряженно-деформированного состояния на поверхности и в объеме, поскольку большинство экспериментальных методик либо сводится к исследованию объемных деформационных структур после снятия нагрузки, либо к изучению *in situ* поверхности образца в процессе активного нагружения. В этой связи важным инструментом исследования в дополнение к экспериментальным методикам является математическое численное моделирование.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н Романовой В. А., заведующему лабораторией физики поверхности ИФПМ СО РАН, д.ф.-м.н Панину А. В. и аспирантке Мельниковой Е. А. за полезные дискуссии и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках грантов Президента Российской Федерации № MD-6370.2010.1 и Российского фонда фундаментальных исследований №10-08-00084-а.

1. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Р.Р. Балохонов и др.; под ред. В. Е. Панина. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.

ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Забавин Е.В.

Россия, г.Саров Нижегородской обл., Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, tsarev@dep19.vniief.ru

Бурное развитие нанотехнологий, наблюдаемое в настоящее время, во многом связано с возможностью получения с их помощью качественно новых характеристик продукции самых разных областей промышленности и производства [1,2]. Вследствие этого значительный интерес представляет изучение различных физико-химических свойств нанодисперсных материалов, определяющих широчайший спектр направлений их использования. Целью настоящей работы являлось исследование химической активности, а также электропроводящих свойств нанодисперсных порошков алюминия и титана, поставляемых ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск, в сравнении с аналогичными свойствами порошков микронных размеров. Некоторые свойства исследуемых нанопорошков приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства исследуемых нанопорошков

Свойства исследуемых материалов	Нанопорошок алюминия	Нанопорошок титана
Внешний вид	серый порошок	пастообразная суспензия порошка в гексане
Способ получения	распыление проводника	электровзрывной метод
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	24,5	13,8
Содержание основного вещества, % масс.	90	95
Средний линейный размер частиц, нм	77	62

Для изучения химической активности порошков по отношению к воздуху были использованы методы термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов, заключающиеся в измерении массы исследуемого вещества во время его неизотермического нагрева с заданной линейной скоростью. Электрическое сопротивление измерялось по двухэлектродной схеме с помощью специального устройства, описанного в работе [3]. Результатом измерений являлась зависимость электрического сопротивления порошка от степени сжатия [4].

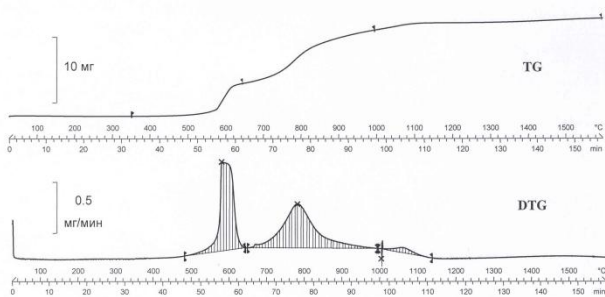


Рис. 1. Кривые ТГА и ДТГ нанопорошка алюминия

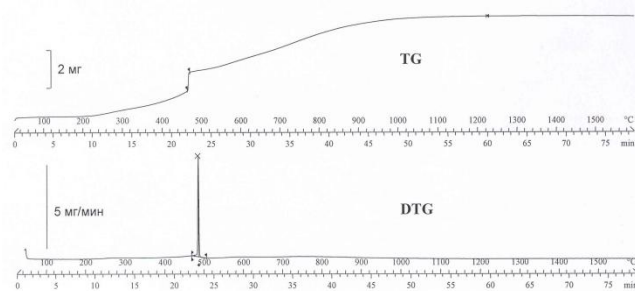


Рис. 2. Кривые ТГА и ДТГ нанопорошка титана

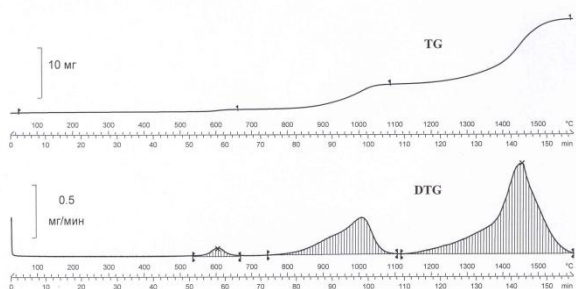


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТГ порошка алюминия марки АСД-4

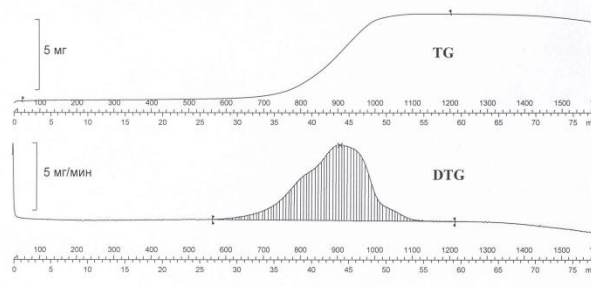


Рис. 4. Кривые ТГА и ДТГ порошка титана марки ПТОМ

Согласно полученным результатам (рис.1-4), химическая активность исследованных нанопорошков по отношению к кислороду воздуха значительно превышает активность порошков с микронными размерами частиц, что связано, в первую очередь, с их большей удельной поверхностью. В случае нанопорошка алюминия это выражается в значительно более высоких скоростях реакции на начальных стадиях окисления, а в случае нанопорошка титана – в наличии стадии воспламенения образца в процессе его нагрева.

На рисунке 5 представлены экспериментальные зависимости удельного электрического сопротивления исследуемых нанопорошков алюминия и титана от плотности, в сравнении с аналогичными зависимостями для порошков микронных размеров. Как видно из рисунка, характер данных зависимостей резко отличается. Ход кривых для микронных порошков является типичным для порошковых материалов [3,4] и характеризуется наличием участка резкого падения сопротивления на начальном этапе уплотнения, обусловленного образованием токопроводящего перколяционного кластера, связывающего между собой металлические основы частиц. В случае же нанопорошков, напротив, электрическое сопротивление плавно изменяется во всем диапазоне сжатия, начиная от насыпной плотности. Это свидетельствует о том, что на протяжении всего процесса уплотнения структура исследуемых материалов не претерпевает значительных изменений, а разрушения оксидного покрытия с образованием перколяционного кластера не происходит даже при высоких степенях уплотнения [3,4]. Высокие значения удельного сопротивления во всем диапазоне плотностей обусловлены низким содержанием активного металла в нанопорошках, а также низкими концентрациями носителей заряда по сравнению с порошками микронных размеров из-за сравнимости размеров зерна материала и длины свободного пробега электрона [5,6].

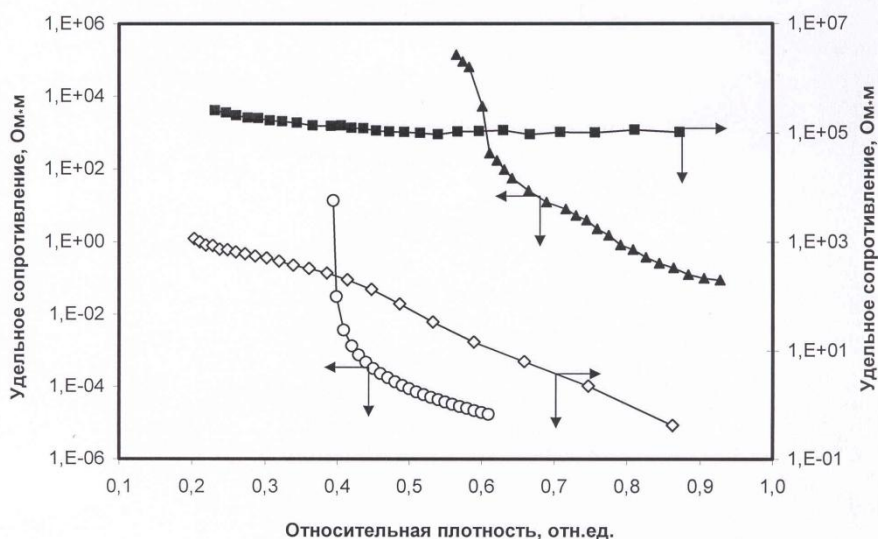


Рис. 7. Зависимости удельного сопротивления нанопорошка алюминия марки ALEX (■) и алюминия марки АСД-4 (▲); нанопорошка титана (◇) и титана марки ПТОМ (○) от относительной плотности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю данного направления исследований В.В.Мокрушину, а также М.В.Цареву, В.Н.Лошкареву и А.Ю.Постникову за помощь в постановке и проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998, 188с.
2. Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры – новое направление развития конструкционных материалов // Вестник РАН. 2003, Т.73, №5, с.422-434
3. Царев М.В., Мокрушин В.В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // ЖТФ, 2007, Т.77, Вып.3, с.80-86.
4. Мокрушин В.В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады АН. №3, том 357, 1997, с.332-334.
5. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984, 228с.
6. Царев М.В., Лошкарев В.Н., Постников А.Ю., Мокрушин В.В. Исследование химической активности и проводящих свойств нанодисперсных и микронных порошков титана и алюминия // Материаловедение, №10, 2008, с.24-28.

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Иванников А. Ю.

Россия, г. Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, ivannikov@vstu.ru

Создание современных высокотехнологичных покрытий твердых металлов успешно реализуется на основе технологии плазменного напыления. Но, как известно, получаемые покрытия имеют ряд недостатков: низкая адгезионная и когезионная прочность, пористость и шероховатость. Поэтому необходимыми являются разработка и развитие способов последующего воздействия на такие покрытия концентрированными потоками энергии. Одна из таких технологий – электрохимическая обработка (ЭМО) [1], которая за счет комплексного высокотемпературного и деформационного воздействия позволяет повышать основные физико-механические свойства плазменных покрытий. Целью данного исследования является создание расчетно-экспериментального метода оценки влияния основных режимов ЭМО на свойства плазменных покрытий.

Электрохимическое воздействие реализуется при пропускании электрического тока большой плотности и низкого напряжения через зону контакта детали и инструмента. При этом происходит высокоскоростной нагрев локального микрообъема поверхности с одновременным ее пластическим деформированием упрочняющим инструментом и последующее интенсивное охлаждение за счет отвода тепла вглубь материала. При моделировании этого процесса необходимо учитывать основные параметры обработки: плотность тока, площадь зоны контакта, контактное давление, а также параметры, описывающие перемещение упрочняющего инструмента. Для расчета процесса ЭМО плазменных покрытий необходимо иметь экспериментальные значения физико-механических характеристик поверхностного слоя.

При плазменном напылении порошков твердых металлов [2] на поверхности формируется существенно-неоднородный по физико-механическим характеристикам слой. Полученное покрытие, обладая неоднородными свойствами по глубине, требует дополнительного исследования для получения картины распределения интегральных характеристик физико-механических свойств в объеме покрытия, которые используются в последующих расчетах. Поэтому для расчетно-экспериментального моделирования процесса ЭМО плазменных покрытий применяется следующая последовательность проведения эксперимента по этапам: металлографическое исследование продольных шлифов, определение когезионной прочности покрытий, исследование микротвердости.

На этапе металлографического исследования продольных шлифов оцениваются размеры пор и их распределение, а также строится аппроксимирующая функция, которая позволяет учитывать пористость поверхностного слоя в расчетах. Кроме того, оцениваются параметры шероховатости поверхности после напыления. Эти исследования ведутся с привлечением специализированного программного обеспечения ПО «ВидеоТест Структура». Далее на этапе исследования механических свойств испытываются составные образцы с покрытиями на растяжение и кручение. Определяются характеристики прочности: максимальное нормальное и касательное напряжения. По полученной диаграмме деформирования на упругом участке вычисляется модуль упругости первого рода при растяжении, а в эксперименте на кручение – модуль упругости второго рода (модуль сдвига). После серии испытаний имеется комплекс величин: прочности при растяжении и кручении, модули Юнга и сдвига в зависимости от толщины покрытия. Следующим шагом в экспериментальном исследовании свойств плазменных покрытий является определение микротвердости по глубине и ширине поверхностного слоя; этот параметр уточняет картину физико-механических свойств в покрытии. Связываем среднее значение микротвердости с интегральными величинами физико-механических свойств, а далее через пропорцию пересчитываем их распределение по глубине в соответствии с экспериментально полученным распределением микротвердости.

Полученные в ходе экспериментального исследования зависимости, представляющие распределения физико-механические свойства в объеме поверхностного слоя, используются при математическом моделировании процесса электрохимической обработки плазменных покрытий.

Для определения эффективных режимов электрохимической обработки и свойств поверхности после нее рассчитывается напряженно-деформированное состояние образца с плазменным покрытием. Решается температурно-силовая контактная задача. В ходе решения на первом этапе определяется температурное поле в процессе импульсной электрохимической обработки. Полученная картина распределения температур используется при решении трехмерного уравнения Дюгамеля-Неймана. Результатом решения является картина перемещений. На следующем этапе расчета с использованием стандартной процедуры определяются деформации и напряжения в

двухслойном образце. Расчет в пластической области деформирования ведется на основе метода дополнительных деформаций в теории течения, где переход в пластическое состояние учитывается по условному пределу текучести покрытия, полученного в эксперименте. На этом этапе известными становятся картины перемещений, напряжений и деформаций. Для учета остаточных напряжений используется процедура, разработанная на основе теоремы о разгрузке с учетом вторичных пластических деформаций. Полученные данные о величине и направлении остаточных напряжений позволяют судить о пределе выносливости, а также описывают формирование дефектов при обработке. На основе оценки картины перемещений определяются микрорельеф формируемой поверхности и уплотнение покрытия. Расчетным путем устанавливается влияние основных параметров электромеханической обработки на свойства формируемых покрытий. Варьируя эти параметры при расчете, определяем их эффективное сочетание для обработки плазменных покрытий.

Экспериментальное исследование свойств покрытий после ЭМО показывает качественное соответствие экспериментальных и расчетных данных. На этом этапе возможно введение дополнительных параметров, которые позволят повысить точность расчета.

Таким образом, на основе экспериментального определения свойств плазменных покрытий и учета их при математическом моделировании ЭМО плазменных покрытий разработана расчетно-экспериментальная методика, позволяющая определять: напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя в ходе электромеханической обработки; профиль поверхности; величину и картину распределения остаточных напряжений. Также предложенная методика оценивает влияние основных режимов электромеханической обработки на свойства формируемой поверхности и позволяет назначать эффективные режимы обработки.

Автор выражает благодарность за помощь д.т.н., проф. В.П. Багмутову и д.т.н. В.И. Калите. Работа выполнена при поддержке гранта АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы" № 2.1.2/1397 и РФФИ 10-01-97000-р_поволжье_а.

Список используемых источников:

1. Багмутов В. П., Калита В. И., Паршев С. Н., Захаров И. Н. Способ комбинированного упрочнения поверхностей деталей. Патент РФ №2338005.
2. Калита В.И., Кудинов В.В., Верниковский Б.К., Коптева О.Г. Способ плазменного напыления. А.с. СССР № 1535064.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСПЛАВА

Каверинский В. В.

Украина, г. Киев, Институт проблем материаловедения НАН Украины; e-mail: ipmm@mail.ru

Для получения мелкозернистой структуры литого металла широко применяют модификаторы второго рода - твёрдые и тугоплавкие частицы, вводимые в жидкий металл в процессе кристаллизации, причем наиболее значимый эффект достигается при использовании наноразмерных ультрадисперсных порошков (УДП), частицы которых соизмеримы с размером первичного центра кристаллизации. Однако технологии получения и ввода в расплав наноразмерных УДП сложны и затратны, что существенно ограничивает их применение. Одним из способов повышения технологичности и эффективности модифицирования расплава УДП представляется ввод заведомо более крупных частиц, которые будучи введенными в расплав, растворились бы до размеров центров кристаллизации к моменту её начала, став тем самым дополнительными зародышами образующихся кристаллитов. Методика определения оптимальных размеров подобных УДП рассмотрена в настоящей работе.

Построены математические модели (равновесная и кинетические) неполного растворения частиц в расплаве при непрерывном охлаждении, учитывающие скорость охлаждения, динамическую вязкость и плотность жидкого металла, начальную и максимально возможную концентрацию диффундирующего вещества, радиус его атома для случаев различной растворимости и массы вводимых частиц. В равновесной модели предполагается прекращение растворения УДП при достижении в расплаве концентрации насыщения к моменту их растворения до размеров центров кристаллизации.

В основе кинетических моделей лежат первый и второй законы Фика. Кроме того, учитывался фактор скорости охлаждения расплава и изменение его температуры от момента ввода УДП до температуры начала кристаллизации, которая определяет время нахождения растворяющихся частиц в жидком металле. Одна из кинетических моделей дополнительно учитывает изменение текущей концентрации растворимого вещества в расплаве. В кинетических моделях принимали, что коэффициент диффузии зависит от линейно изменяющейся температуры и вычисляется по формуле Стокса-Эйнштейна. При построении моделей предполагалось, что для эффективного модифицирования конечный размер растворяемых частиц должен быть примерно равным критическому центру кристаллизации. Если к началу кристаллизации частица растворится до меньшего размера, она эквивалентна полностью растворившейся; если до большего, то её модифицирующий эффект падает.

Предложенные модели позволяют рассчитать исходную величину частиц УДП и температуру расплава при их вводе, необходимые для их растворения до размеров центров кристаллизации к моменту начала затвердевания жидкого металла. Целесообразность применения той или иной математической модели зависит от следующих факторов.

В том случае, когда возможно ввести такое количество частиц, которое достаточно для того, чтобы в процессе их растворения концентрация вещества частиц в расплаве достигла равновесной (вследствие чего растворение прекращается), оптимальный размер частиц модификатора можно определить по формуле (1):

$$r_0 = \frac{r_k}{\sqrt[3]{1 - \frac{M \cdot m_{p,0} \cdot (C_{\max} - C_0)}{m_{ч,0} \cdot (A - M \cdot (C_{\max} - C_0))}}} \quad (1)$$

где r_0 – оптимальный исходный размер вводимых частиц, м; r_k – требуемый конечный размер частиц (радиус центра кристаллизации), м; M – молекулярная масса вещества модификатора, а. е. м.; A – атомная масса одного из компонентов растворимого соединения, а. е. м.; C_0 – исходная концентрация растворяемого компонента в расплаве; C_{\max} – концентрация (максимальная) растворяемого компонента в расплаве, при которой растворение введенных частиц прекращается; $m_{p,0}$ – масса расплава, кг; $m_{ч,0}$ – масса вводимого модификатора, кг.

Следует отметить, что такой подход применим только к тем соединениям, предельная растворимость которых в железоуглеродистых расплавах низкая, например, к нитридам титана или циркония и реализуется в рамках равновесной модели.

Если масса вводимого УДП сравнительно мала и не может довести концентрацию растворимого вещества в расплаве до насыщения, то частицы модификатора через некоторое время растворятся полностью. Но, поскольку на растворение требуется время, можно подобрать такие начальные размеры частиц, скорость охлаждения и температуру расплава при их вводе, что часть растворяющихся частиц сохранится к моменту начала затвердевания, имея при этом размер эффективных центров кристаллизации. Параметры этого процесса описываются в рамках кинетической модели и определяются уравнением (2).

$$r_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot r_e^2 + \frac{\dot{I} \cdot K_B \cdot T_1 \cdot (T_1 - T_0) \cdot (4 \cdot C_0 \cdot m_{\partial,0} \cdot \rho_{\pm} - 4 \cdot \tilde{N}_{\max} \cdot m_{\partial,0} \cdot \rho_{\pm} + 3 \cdot m_{\pm,0} \cdot \rho^2)}{6 \cdot \pi \cdot \dot{A} \cdot m_{\partial,0} \cdot r_{\partial\partial} \cdot v_{\text{охла}} \cdot \eta \cdot \rho \cdot \rho_{\pm}}} \quad (2)$$

где r_0 – оптимальный исходный размер вводимых частиц, м; η – динамическая вязкость расплава, Па·с; $v_{\text{охла}}$ – скорость охлаждения системы, град./с; ρ_{\pm} – плотность частиц, кг/м³; ρ – плотность расплава, кг/м³; K_B – постоянная Больцмана; T_0 – температура расплава при вводе частиц модификатора, °С; T_1 – температура, при которой достигается размер частиц r_k (в данном случае температура начала кристаллизации), °С.

Для веществ, обладающих достаточно хорошей растворимостью в расплаве железа (например, нитрид ванадия, карбид ванадия, карбид кремния), оптимальный исходный размер вводимых порошков, обеспечивающий эффективное модифицирование, определяется несколько упрощённой кинетической моделью, не учитывающей изменение текущей концентрации растворимого компонента в жидком металле – уравнение (3).

$$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \sqrt{3 \cdot r_k^2 + \frac{M \cdot K_B \cdot T_1 \cdot (T_0 - T_1) \cdot (C_{\max.} - C_0)}{A \cdot r_{am} \cdot v_{охл.} \cdot \pi \cdot \rho \cdot \eta}} \quad (3)$$

В этом случае влияние изменения градиента концентрации на скорость растворения незначительно и практически не отражается на оптимальном исходном размере частиц УДП. Формулу (3) можно также использовать и для трудно растворимых соединений, но только в том случае, если масса вводимого модификатора мала и увеличение концентрации растворяемого вещества в расплаве незначительно по сравнению с его максимально возможной равновесной концентрацией.

Определенные по вышеприведенным формулам оптимальные размеры вводимых частиц модификаторов (в зависимости от их химического состава, массы УДП, скорости охлаждения и температуры ввода) следующие: для УДП нитрида титана от 0,80 до 30 мкм; для УДП нитрида ванадия от 40 до 220 мкм. Максимальные значения размеров частиц УДП соответствуют низким скоростям охлаждения и высоким температурам ввода.

Проведенные эксперименты подтвердили достоверность полученных результатов и их применимость при модифицировании железоуглеродистых расплавов для получения мелкозернистой структуры в литом металле.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Троцану А.И. за помощь и советы при выполнении работы.

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ Fe-Sn С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОЛОВА

Каракулов О.Е.

Россия, г. Ижевск, ГОУ ВПО ИжГТУ, slokam@mail.ru

До недавнего времени система Fe-Sn практически не находила применения в промышленности. Однако в связи с появлением новых областей применения данных сплавов измерение их теплофизических свойств становится весьма актуальной задачей. В качестве одной из возможностей применения данной системы можно отметить перспективу использования сплавов Fe – Sn в анодах аккумуляторов для сотовых телефонов. Так в работе [1] отмечена возможность использования соединения Fe-Sn-C, а в [2] Ag-Fe-Sn при изготовлении анодов Li-Ion аккумуляторов нового поколения. Кроме того, данная система, как отмечается в работе [3] является перспективной для создания новых износостойчивых материалов. Легкоплавкое и пластичное олово, наряду с прочной основой (железо) дают возможность создания хороших антифрикционных сплавов, работающих в режиме трения скольжения.

Нами проводились исследования температуропроводности сплавов Fe-Sn в широком температурном интервале для сплавов, как с малым [4], так и с повышенным содержанием олова в железе. Исследования проводились на усовершенствованной экспериментальной установке, позволяющей измерять температуропроводность, как в твердом, так и в жидком состоянии [4]. На рис. 1 представлены температурные зависимости температуропроводности для сплавов с высоким содержанием Sn. Как видно из рисунка, температуропроводность для этих сплавов мало зависит от температуры.

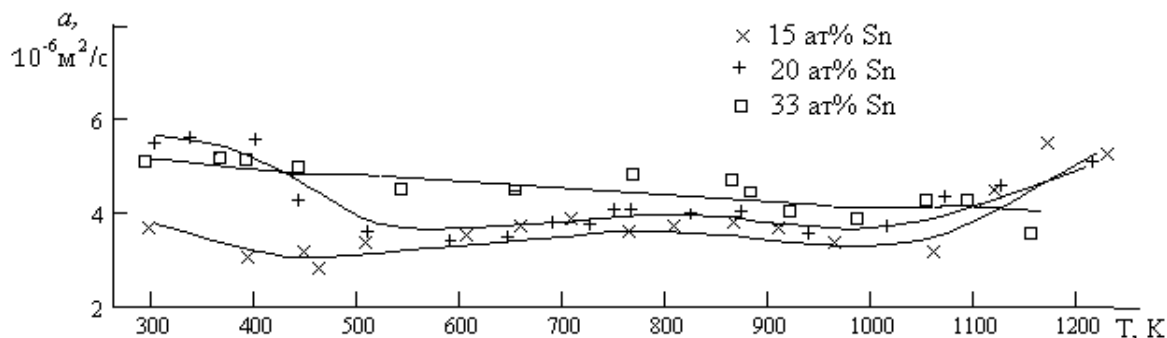


Рис. 1 Температурные зависимости температуропроводности для сплавов с высоким содержанием Sn

Объяснение такого поведения температуропроводности возможно дать с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии, проведенной в ФТИ УрО РАН (И.Н. Шабанова, Н.С. Терехова). Так для чистого железа и для сплавов с содержанием до 12,5 ат.% Sn [4] структура валентных полос практически не меняется. При содержании олова больше 12,5 ат.% (20,0; 33,0 ат.%) структура валентной полосы резко изменяется, появляются подполосы. Резкое изменение структуры валентной полосы в сплавах Fe-Sn с содержанием олова выше 12,5% указывает на уменьшение взаимодействия Fe-Fe и увеличение доли 3d-электронов, которые наряду с 4sp-электронами железа принимают участие в образовании ковалентной связи Fe-Sn. Обнаружено, что при концентрации примерно 12,5 ат. % Sn скачкообразно уменьшается плотность состояний на уровне Ферми. С дальнейшим увеличением концентрации олова значительных изменений в значении плотности состояний на уровне Ферми не обнаружено, что и обуславливает малую зависимость температуропроводности сплавов Fe-Sn от температуры.

Большая благодарность выражается автором научному руководителю д. ф.- м. н. Загребину Л.Д., без помощи которого осуществление и обсуждение вышеизложенных экспериментов были бы невозможны.

Литература:

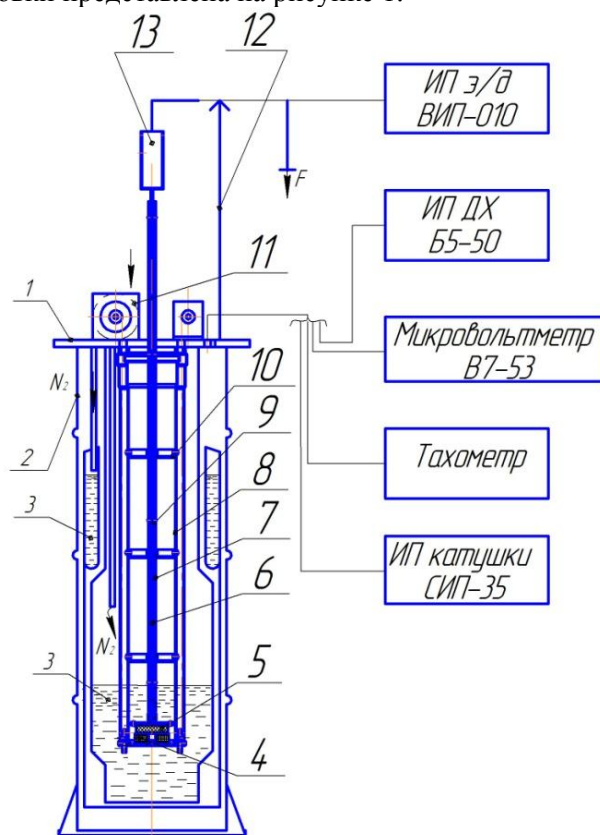
1. Mao, O.; Dahn, J.R. Mechanically alloyed Sn-Fe (-C) powders as anode materials for Li-ion batteries. // Journal of the Electrochemical Society. - 1999. - Vol. 146. №2. - P. 414-422
2. Masashi Wada, Jingtian Yin, Seiji Yoshida, Kouji Ishihara, Shigeo Tanase and Tetuo Sakai Preparation of Novel Ag-Fe-Sn Composite Anode Materials for Next Generation Li-Ion Batteries and Their Structural Changes during Charging and Discharging // J. Japan Inst. Metals. - 2003. - Vol. 67. No. 9. - P. 424-427
3. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы специального назначения на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии// Машиностроение и инженерное образование - 2004. - № 1. - С. 48–50.
4. Каракулов О.Е., Загребин Л.Д., Шабанова И.Н.// Измерение температуропроводности образцов в виде шара. Система Fe-Sn. // ТВТ-2010.-т. 48, № 3, -с. 368-372.
5. Загребин Л.Д., Каракулов О.Е., Терехова Н.С. Температуропроводность твердых растворов Fe-Sn при высоких температурах // Материалы XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. 4-7 октября – Санкт-Петербург. – 2005. т.2 С. 34-35.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПРИ ИХ ВРАЩЕНИИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Касаткина Т.И.

Россия, г. Воронеж, ВГТУ, kasatkinatatian@googlemail.com

Для исследования магнитомеханического эффекта существуют различные методы, использующие кручение образцов в виде проволок, колебание в виде пластинок, вращение в форме дисков. Открытие в 1986 высокотемпературной сверхпроводимости поставило перед исследователями новые задачи. Поскольку установки для исследования классических сверхпроводников, использующие в качестве криоагента жидкий гелий, не могли использоваться для ВТСП, имеющих ряд особенностей, такие как низкие критические магнитные поля, и как следствие, малую выталкивающую силу, то возникла необходимость создания новой установки, работающей на уровне температур жидкого азота, учитывающей массивность самих образцов, созданных по керамической технологии и малую подъемную силу. Возникла задача создания установки для исследования магнитомеханического эффекта в левитирующих высокотемпературных сверхпроводниках. Схема установки представлена на рисунке 1.



1-капка, 2-криостат, 3-жидкий азот, 4-обмотка возбуждения, 5-сверхпроводящий образец, 6- соединительная штанга, 7,8-трубки, 9,10-механические ограничители, 11 - шаговый двигатель, 12-рычажные весы, 13- электродвигатель постоянного тока.

Рисунок 1 – Схема установки.

Низкотемпературная часть включает укороченный криостат 2 типа ГК-100, в обе емкости которого заливается жидкий азот 3. В рабочем объеме размещена подвижная система, состоящая из обмотки возбуждения 4 магнитной системы в виде тора (неподвижный элемент) и образца 5 – сверхпроводящего диска (подвижный элемент). На капке 1 устанавливается электродвигатель постоянного тока 13 типа ДПМ, обеспечивающий вращение этого диска через соединительную штангу 6. Для питания электродвигателя используется источник тока типа ВИП-010.

В систему измерений входит низкотемпературный преобразователь Холла типа ПХЭ, который имеет небольшие размеры (1 x 0,25 мм) и достаточную чувствительность 100 мкВ/мТл с их помощью измерялось изменение индукции магнитного поля в зазоре между неподвижной катушкой 4, т.е. источником поля и подвижным образцом - сверхпроводником, в объеме которого существует идеальный диамагнетизм ($\mu=0$). Для запитки преобразователя Холла используется источник тока типа Б5-50. Равномерное перемещение преобразователя вдоль горизонтальной оси с заданным шагом обеспечивается шаговым двигателем 11, типа ДШИ, управление которым осуществляется с помощью компьютера через специальный контроллер. Это позволяет в рамках известных физических представлений изучать распределение магнитного потока по величине измеренной магнитной индукции.

Устойчивость данной подвижной системы в горизонтальной плоскости (радиальное направление) обеспечивалась центровкой всей этой подвижной системы с коаксиально расположенными трубками 7,8 при помощи механических ограничителей 9,10, которые обеспечивали малое трение, ничтожный по величине теплоприток и достаточную жесткость конструкции.

Запитка обмотки соленоида 4 осуществляется стабилизированным источником тока типа СИП-35. Величина тока определяется микровольтметром типа В7-53 по падению напряжения на калиброванном сопротивлении. Зазор между экраном и обмоткой возбуждения контролируется индикатором часового типа ИЧ-10. Для уравнивания системы и измерения величины силы выталкивания в установку включались рычажные весы 12, позволяющие бесконтактно вывесить массивный образец над источником магнитного поля.

Таким образом, создав установку для магнитомеханического эффекта, мы получили тонкий инструмент экспериментального исследования физических процессов динамики магнитного поля в объеме вращающегося сверхпроводника, который оказался единственным из известных (за исключением довольно сложных в исполнении статистических методов визуализации магнитного потока).

Выражение благодарности.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Милошенко В.Е. за помощь оказанную при написании данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Кольцов А.Г.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, 48elets@mail.ru

Работоспособность оборудования, используемого в энергетическом (обычном и ядерном), нефтехимическом и других производствах, зависит от гарантированной надежности материалов и изделий, которые находятся под воздействием механических и температурных нагрузок, влияния окружающей и агрессивных сред. Одним из перспективных методов оценки физико-механических параметров и структуры материалов являются акустические методы. В связи с бурным развитием вычислительных средств стало возможным извлечение более информативных параметров акустической информации, прямо или косвенно связанной со свойствами материалов.

Исследования были проведены несколькими методами: акустическим методом (скорость и коэффициент затухания ультразвука), методом акустической эмиссии (АЭ), dilatометрическим методом, испытанием на растяжение и методом фотометрического анализа структурных изображений. Проблема рассеяния света поверхностью конденсированных сред еще не получила достаточно ясного освещения в современной физической литературе. Ее анализ по большей части направлен на выяснение закономерностей данного явления в оптически однородных средах, лишенных локальных рассеивающих центров и проводится в приближении слабого рассеяния. В последние годы проблема рассеяния света получила мощный импульс для своего развития в направлении изучения флуктуаций физических переменных, описывающих кинетику фазовых переходов в кристаллических материалах с использованием лазерных источников света. Исследование закономерностей отражения видимого света от поверхности твердого вещества могут служить источником информации об энергетическом состоянии электронов этих веществ и их изменениях в результате внешних энергетических воздействий, вызывающих структурные изменения

либо посредством изменений в степени дефектности кристаллических решеток, либо в химическом или фазовом состоянии на его поверхности.

В качестве модельного вещества по причине исследованности физических свойств была выбрана сталь 20. Исследуемый сплав ЭП912-ВД представляет собой высоконикелевую нержавеющую сталь, используемую в активных зонах ядерных реакторов. В силу тяжелых температурных условий работы изделий из этих сталей становится актуальной информация и поведении ее упругих свойств в широком диапазоне температур. Сталь имеет следующее содержание легирующих элементов:

C	Si	Mn	S	P	W	Ni	Nb	Fe
0.03	0.32	0.06	0.005	0.005	9.13	35.97	0.93	Ост.

На образцах из стали 20 и ЭП-912-ВД проводились регистрация сигналов АЭ, измерение скорости распространения и коэффициента затухания продольных ультразвуковых волн, испытания на растяжение и произведен фотометрический анализ.

- Проведены калибровочные измерения на стали 20. Полученные результаты сопоставимы с опубликованными ранее данными в литературе.

- Проведены исследования акустических свойств стали ЭП912-ВД

- Проведен фотометрический анализ структурных изображений

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №14 ИМЕТ РАН.

КРАЕВЫЕ ОРИЕНТАЦИОННО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В ЗАКРУЧЕННОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЕ

Кондратьев Д.В.

Россия, г. Уфа, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
denisxxx@mail

В данной работе рассматриваются ориентационно-релаксационные явления в закрученной нематической ячейке для случаев сильного и слабого сцепления с подложкой, ограничивающей слой нематического жидкого кристалла. Также рассматривались времена релаксаций для различных режимов затухания вблизи температурного фазового перехода второго рода для системы «нематик-смектик А». Релаксация длинных осей молекул по отношению к закрученной нематической ячейке в присутствии внешнего электрического поля \vec{E} , направленного перпендикулярно к начальной ориентации молекул, рассчитывалась на основе баланса моментов действующих на директор \vec{n} . Влияние электрических, упругих, вязких, вращательных сил на ориентационную динамику директора хорошо отображается на поведение длинных осей молекул, возвращается к своим равновесным состояниям, но с различными временами затухания [1].

Динамическое уравнение, описывающее переориентацию директора в ячейке между двумя ограничивающими поверхностями, определяется балансом электрических, упругих и вязких моментов и имеет вид [2]

$$\mathbf{T}_{el} + \mathbf{T}_{elast} + \mathbf{T}_{vis} = 0. \quad (1)$$

В случае плоской геометрии директор имеет компоненты $\vec{n} = (\cos\phi(z), \sin\phi(z), 0)$; в отсутствие течения в нематической ячейке эти моменты записываются в виде $\mathbf{T}_{vis} = -\gamma_1 \vec{n} \times \frac{\partial \vec{n}}{\partial t}$, $\mathbf{T}_{el} = \varepsilon_0 \varepsilon_a \vec{n} \times \vec{E}(\vec{n} \cdot \vec{E})$, $\mathbf{T}_{elast} = \vec{n} \times \vec{h}_t$. Здесь $\vec{h}_t = -K_2 B \vec{\nabla} \times \vec{n} - K_2 \vec{\nabla} \times (B \vec{n})$, $B = \vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})$ [3], γ_1 – коэффициент вращательной вязкости, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, ε_a – диэлектрическая анизотропия жидких кристаллов.

Уравнение (1) можно преобразовать к безразмерному виду

$$\partial_\tau \phi(\tau, z) = \partial_{zz} \phi(\tau, z) + \delta \sin 2\phi(\tau, z), \quad (2)$$

где $\tau = \frac{K_2 t}{\gamma_1 d^2}$ – безразмерное время, $z = \frac{z}{d}$ – безразмерная координата по толщине нематической

ячейки, $\delta = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{E}{E_{th}} \right)^2$ – безразмерный параметр уравнения. Здесь $E_{th} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}}$ – пороговое поле

Фредерика для твистовой геометрии.

Можно исследовать уравнение (2) для стационарного случая

$$\partial_{zz}\phi_{eq}(z) + \delta \sin 2\phi_{eq}(z). \quad (3)$$

Уравнение (3) можно решить как численно, так и аналитически.

Для случая сильного сцепления молекул с подложкой решение (3) с граничными условиями

$$\phi(z)_{z=0} = 0, \quad \phi(z)_{z=1} = 0$$

имеет вид

$$z = 2\delta \int_0^{\psi} \frac{d\lambda}{\sqrt{1 - \sin^2 \phi_m \sin^2 \lambda}} = 2\delta K(\psi, \sin \phi_m), \quad 0 \leq z \leq \frac{1}{2},$$

где $K(\psi, k)$ – эллиптический интеграл первого рода с модулем k ($k = \sin \phi_m$), $\phi_m = \phi(1/2)$.

Рассматривается случай, когда электрическое поле имело значение близкое к критическому полю $E/E_{th} \approx 1$. Для этого случая азимутальный угол $\phi(\tau, z)$ релаксирует к малому равновесному углу $\phi_{eq}(z)$.

Было установлено, что с ростом величины электрического поля E/E_{th} от 1 до 10 значение времени релаксации τ_R уменьшается как минимум на два порядка, но важно отметить, что сильное сцепление с подложкой вызывает довольно быструю релаксацию к равновесному углу $\phi_{eq}(z)$.

Для случая слабого сцепления энергия взаимодействия молекул нематика с подложкой имеет вид [4]

$$W_{az} = W_{az}(\phi_s - \phi_0) = \frac{1}{2} A \sin^2(\phi_s - \phi_0),$$

где A – плотность энергии сцепления, ϕ_s и ϕ_0 – азимутальные углы, отвечающие ориентации директора на границе и оси легкого ориентирования \vec{e} соответственно.

Стационарное решение уравнения (3) с граничными условиями

$$(\partial_z \phi(z))_{z=0,1} = \pm A \frac{d}{K_2} \Delta \phi$$

искалось при помощи численных методов. Обнаружено, что значение $\phi(\tau, z)$ в случае $E/E_{th} \approx 1$ релаксирует к нулю, в то время как для $E/E_{th} > 1$ азимутальный угол релаксирует к равновесному углу $\phi_{eq}(z)$, быстро изменяется с ростом приложенного внешнего электрического поля E .

В области температур близких к T_{NC} флуктуации в системе нарастают и становятся конкурирующими с моментом вязкости \mathbf{T}_{vis} . Следует отметить, что плотность энергии $A \rightarrow \infty$, когда нормированная температура $\eta = (T/T_{NC} - 1) \rightarrow 0$. Удалось для отдельных видов нематических жидких кристаллов рассчитать пороговые напряжения вблизи температур фазового перехода.

В случае вращения директора в плоскости параллельной пластинам ограничивающим нематический жидкий кристалл электрические, упругие и вязкие силы могут не только усиливать распространяющиеся волны вдоль оси z , но и вызывают изменение шага спирали в закрученном нематике. Для слабых скоростей движения возмущений можно отметить прямо пропорциональную зависимость от приложенного электрического поля.

Расчеты времен релаксации в температурном интервале близком к переходу «нематик-смектик А» несколько десятков микрокельвин показывают слабое изменение возмущения директора в направлении перпендикулярном плоскостям.

Особенность этой работы заключается в том, что полосчатые структуры влияют как на релаксационные процессы в нематике, так и на появление фазового перехода «нематик-смектик»: возрастают времена релаксаций и выше становится температура перехода «нематик-смектик».

Автором выражается благодарность д.ф.-м.н., профессору, заведующему кафедрой теоретической физики физико-математического факультета Башкирского государственного педагогического университета имени М.Акумлы, Наилу Галихановичу Мигранову за активную помощь и консультации при выполнении данной работы.

Список литературы

1. Захаров А.В. Вращательная переориентация директора в нематических твистовых ячейках / А.В. Захаров, А.А. Вакуленко // Физика твердого тела – 2006. – Т.48. Вып. 5. – С.735-742.
2. Rosenblatt Ch. Liquid-crystal Freedericksz transition and surface-induced smectic ordering / Ch. Rosenblatt // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – Id. 791.
3. П. де Жен. Физика жидких кристаллов. Мир, М. (1977). 400 с.
4. Rapini A. Distorsion d'une lamelle nematique sous champ magnetique conditions d'ancrage aux parois / A.Rapini, M. Papoular // J. Phys. Colloques (Paris) C4 – 1969. – Tome 30. – P.54-56.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ СТАЛИ 65Г ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Коновалов С.В.

Россия, г. Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
konovalov@physics.sibsiu.ru

Характерной особенностью воздействия концентрированных потоков энергии являются сверхвысокие (10^8 - 10^{10} К/с) скорости нагрева и малые (10^{-6} - 10^{-3} с) времена воздействия высоких температур (вплоть до температуры плавления и испарения материала). Исключительно гибкими источниками, позволяющими реализовать высокоскоростной ввод энергии в тонкие поверхностные слои материала, являются интенсивные импульсные электронные пучки, использование которых в качестве способа модификации металлов и сплавов в определенных условиях способно приводить к существенному увеличению коррозионной стойкости, износостойкости и микротвердости поверхностных слоев неорганических материалов, в том числе и стали. Однако физическая природа многих процессов, протекающих при воздействии таких пучков на материалы, не раскрыта. Это связано, главным образом, с отсутствием систематических экспериментальных исследований эволюции фазового состава и микроструктуры облученных образцов в широком диапазоне параметров электронного пучка и материалов исследования на разных масштабных уровнях.

Целью работы являлось выявление закономерностей эволюции фазового состава и дефектной субструктуры стали 65Г, находящейся в феррито-перлитном состоянии, в условиях высокоскоростного нагрева и охлаждения, инициированных облучением низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком микросекундной длительности.

В качестве материала исследования выбрана широко используемая в промышленности углеродистая сталь 65Г. Перед проведением испытаний образцы подвергали термической обработки для получения феррито-перлитного состояния.

В качестве концентрированного потока энергии для обработки стали использовали низкоэнергетические сильноточные электронные пучки (НСЭП) микросекундной длительности. Для генерации широкоапертурных НСЭП использовали электронно-пучковую установку с плазменным анодом и взрывозамесным катодом, помещаемых во внешнее магнитное поле, разработанную в лаборатории вакуумной электроники Института сильноточной электроники СО РАН.

Электронно-пучковую обработку стали осуществляли НСЭП с параметрами: плотность энергии пучка электронов $E_s = 20$ - 25 Дж/см², длительность импульсов $\tau = 2,5$ мкс, количество импульсов облучения $N = 5$, временной промежуток между импульсами $t = 10$ с.

Исследование фазового состава и дефектной субструктуры облученной электронным пучком стали осуществляли методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. Анализировали структурно-фазовое состояние стали на различных расстояниях от поверхности облучения (в зоне термического влияния, в зоне твердофазного $\alpha \rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$ превращения, на дне ванны расплава и в поверхностном слое, формирующемся из расплавленного состояния). Электронно-микроскопические изображения дефектной субструктуры стали были использованы для морфологической классификации материала, определения типов дислокационной субструктуры и их объемной доли, оценки скалярной и избыточной плотности дислокаций. Фазовый состав стали изучали методами микродифракционного анализа путем индифференцирования микроэлектроннограмм.

В результате исследований обнаружены три зоны, находящиеся на различном состоянии от поверхности обработки: зона жидкофазного преобразования (поверхностный слой толщиной ~ 4 мкм),

зона твердофазного превращения (слой, расположенный на глубине ~10 мкм) и зона термического влияния (слой на глубине ~40 – 50 мкм).

Каждая из зон характеризуется рядом особенностей. В частности, в зоне жидкофазного преобразования наблюдается плавление, кристаллизация, динамическая рекристаллизация и последующая закалка. Формируется поликристаллическая структура, размеры зерен которой изменяются в пределах от субмикронных (0,5 - 1 мкм) до микронных (10 - 20 мкм). В зоне твердофазного превращения протекают начальные стадии развития процесса динамической рекристаллизации (формируются центры динамической рекристаллизации размерами 0,5 - 0,8 мкм) и $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ преобразования перлита с формированием структуры, состоящей из кристаллов пакетного и пластинчатого мартенсита, частиц цементита и островков либо прослоек остаточного аустенита. В зоне термического влияния эффект воздействия электронного пучка не выявляется.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в в зоне жидкофазного преобразования происходит формирование мартенситной структуры, средние поперечные размеры кристаллитов которой изменяются от 50 до 200 нм при увеличении размеров зерен от 1 до 20 мкм. В зернах субмикронных ($\leq 0,5$ мкм) размеров выявлено формирование одного кристалла мартенсита (зерно – кристалл мартенсита). Происходит формирование сетчатой дислокационной субструктуры $\langle \rho \rangle \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$; протекание процесса «самоотпуска» (распад пересыщенного твердого раствора и образование частиц цементита). Установлено формирование пересыщенного ($p = 0,42$ вес.%) твердого раствора углерода в кристаллической решетке мартенсита.

В зоне твердофазного превращения происходит увеличение (в 2 - 3 раза по отношению к исходному состоянию) количества источников и амплитуды дальнедействующих полей напряжений, протекание в колониях перлита мартенситного $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ превращения, особенностью которого является малая (в 5 - 10 раз меньше реализующихся при печной обработке) толщина кристаллов мартенсита. Происходит увеличение скалярной плотности дислокаций, расположенных в ферритных пластинах (до $(1 - 4) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), преобразование дислокационной субструктуры с формированием дислокационных фрагментов и сеток. Обнаружено формирование полос локального изменения химического состава стали, обусловленное растворением частиц цементита

В зоне термического влияния установлено увеличение скалярной плотности дислокаций (до $(1 - 2) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), рост числа источников кривизны-кручения кристаллической решетки и амплитуды дальнедействующих полей напряжений по сравнению со структурой исходного материала.

Таким образом, методами дифракционной электронной микроскопии выполнен анализ фазового состава и дефектной субструктуры стали 65Г, формирующихся на различных расстояниях от поверхности обработки импульсным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком микросекундной длительности.

Благодарности

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м. н., профессору Громову В.Е. и д.ф.-м.н., профессору Иванову Ю.Ф.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (гос. контракт №02.740.11.0538).

ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ ГЦК МЕТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ ЭДУ ПОСЛЕ ИПД КРУЧЕНИЕМ Корзникова Е.А.

Россия, Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, helenne@yandex.ru

Известно, что для материалов с низкой энергией дефекта упаковки (ЭДУ) и соответственно с низкой подвижностью дислокаций характерно образование полосовых структур при холодной деформации сдвигом [1], [2], [3]. В случае высокой ЭДУ и высокой подвижности дислокаций при структурообразовании в процессе деформации происходит образование ячеек и увеличение угла их разориентации. Такие различия наблюдаемые в структуре материала представляется интересным сравнить с эволюцией физических свойств в материалах с различной ЭДУ. Также была поставлена задача сравнить термостабильность металлов с различной величиной ЭДУ после ИПД.

В качестве материала для исследования была выбрали 3 ГЦК металла с различной ЭДУ: Ag 99.99%; Cu 99.99%; Ni 99.998% чистоты. Из исходных прутков с помощью электроискровой резки были вырезаны диски диаметром 8 и толщиной 0,8 мм, а затем очищены путем травления в растворе

азотной кислоты и подвергались отжигу в течение 6 часов при 640°C в атмосфере инертного газа. ИПД кручением под высоким квазигидростатическим давлением 4 ГПа до степеней деформации $\gamma_T = 2 - 50$. γ_T рассчитывали по формуле [4] $\gamma_T = r\phi/d$, где r - радиус образца, d - его толщина и ϕ - угол поворота наковальни в радианах. Образец подвергался кручению за счет сил трения, напряжения сдвига. Отсутствие проскальзывания контролировали путем измерения крутящего момента, который пересчитывали в напряжение сдвига τ_{shear} .

Основными методами анализа стали измерение остаточного электрического сопротивления четырехточечным методом после изохронных отжигов при температуре жидкого гелия. Продолжительность отжигов составляла 10 мин, интервал температур 50–350°C с шагом 25°C. В качестве второго метода использовали дифференциальную сканирующую калориметрию.

На рис.1, а показана зависимость запасенной энергии от степени деформации в меди, никеле и серебре при кручении под давлением 4 ГПа.

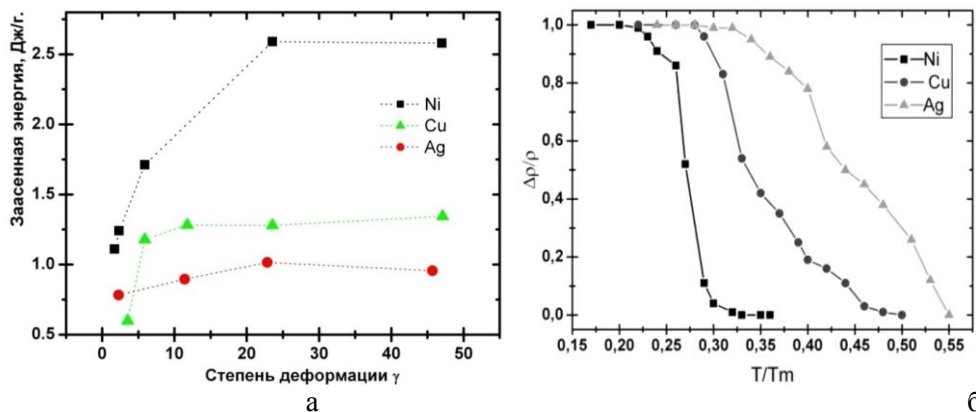


Рис.1. Зависимость запасенной энергии от степени деформации (а) и изменение остаточного электросопротивления после изохронных отжигов в Ag 99.99% Cu 99.99% и Ni 99,998% после ИПД кручением под давлением 4 ГПа.

Из рисунка видно, что в меди рост запасенной энергии имеет место только до степени деформации примерно $\gamma \approx 11$, и достигает насыщения уже при величине 1,2 Дж/г. Для никеля при деформации в тех же условиях наблюдается более интенсивный рост, который продолжается до степени $\gamma \approx 23$ и достигает величины $E_{\text{зап}} = 2,6$ Дж/г. Таким образом, во всем интервале степеней деформаций величина $E_{\text{зап}}(\text{Ni})$ примерно в 2 раза больше, чем $E_{\text{зап}}(\text{Cu})$. В случае серебра зависимость запасенной энергии от деформации γ также имеет 2 стадии, рост до $\gamma \approx 23$ и на второй стадии падение примерно на 5%. Минимальная величина $E_{\text{зап}}$ при $\gamma \approx 2,3$ составила примерно 0,78 Дж/г, максимальная при $\gamma \approx 2,3$ $E_{\text{зап}} = 1,05$ Дж/г, что несколько ниже, чем в случае меди. Из рис. 1, а также видно, что в случае рассматриваемых трех металлов Ni, Cu и Ag запасенная в процессе ИПД кручением энергия тем больше чем выше ЭДУ.

Для сравнения кинетики отжига дефектов образцы тех же трех металлов Ni, Cu и Ag после деформации кручением $\gamma \approx 48$ под давлением 4 ГПа подвергали отжигу в одинаковых условиях и проводили измерения остаточного электросопротивления. Видно, что на кривых зависимости сопротивления от температуры отжига можно выделить 3 стадии.

Для никеля первая стадия – это плавное снижение сопротивления в интервале температур 0,2-0,23 T_m , вторая – резкое падение величины при температуре 0,23-0,3 T_m и третья – выше 0,3 T_m , когда величина электросопротивления меняется слабо. На кривой падения сопротивления для меди на первой стадии снижения сопротивления не происходит, вторая имеет место при температуре 0,3 T_m , и третья стадия начинается с 0,4 T_m . Аналогичный характер имеет изохрона сопротивления для Ag. Первую стадию связывают с уменьшением внутренних напряжений, отжигом точечных дефектов, вторую – рекристаллизацией и началом роста зерен, третью – с интенсивным ростом зерен.

Тот факт, что в Cu и Ag первая стадия не связана с каким-либо падением электросопротивления, говорит о том, что релаксация внутренних напряжений и аннигиляция точечных дефектов в этих металлах происходит уже при комнатной температуре. Смещение кривых падения сопротивления в сторону более высоких гомологических температур для Cu и Ag можно объяснить более низким уровнем энергии дефекта упаковки.

Таким образом, на примере анализа электросопротивления трех металлов – Ni, Cu и Ag было установлено, что гомологическая температура отжига дефектов снижается, интервал температур отжига дефектов уменьшается, запасенная энергия увеличивается с ростом ЭДУ.

Список литературы

1. Валиев Р. З., Александров И. В.. Объемные наноструктурные металлические материалы. — Москва : ИКЦ "Академкнига", 2007.
2. Утяшев Ф.З.. Современные методы интенсивной пластической деформации. — Уфа : УГАТУ, 2008.
3. Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилюгин В.И., Кузнецов Р.И., Давыдова Л.С., Сазонов В.А.. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях // Физика металлов и металловедение. — 1986 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПЕНТАОКСИДЕ ВАНАДИЯ

Кряжков И.И.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: leco@bk.ru

Сферы применения ванадия непрерывно расширяются: быстрорежущие инструментальные и конструкционные стали, сплавы для авиационной, космической, судостроительной и атомной техники, материалы для термоядерных электростанций и др.

Тенденции развития ванадиевой отрасли за последние десятилетия свидетельствуют не только о росте потребности в ванадии, но и о необходимости производства его соединений высокого качества. Новые области использования ванадия требуют производства пентаоксида ванадия высокой степени чистоты и соответственно надежного аналитического контроля, как различных стадий технологической цепочки, так и конечного продукта при получении V_2O_5 .

Для определения примесей в порошках пентаоксида ванадия был использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП).

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция), являющемся прибором последнего поколения. Разрешение: 5 пм в диапазоне 120-320 нм, 10 пм в диапазоне 320-800 нм.

Метод АЭС с ИСП требует переведения анализируемых образцов в раствор. Причем степень окисления элемента не оказывает влияния на величину его аналитического сигнала. Соли ванадия богаты соединениями различной валентности. Выбраны кислоты для растворения образцов и получения устойчивых растворов матричного и определяемых примесных элементов. Растворение порошков пентаоксида ванадия проводили смесью азотной и хлороводородной кислот. Растворы устойчивы в 1М HCl.

В полученных растворах определяли содержание примесных элементов: Al, As, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Si, Ti. Предварительный выбор аналитических линий проводили, используя атласы эмиссионной спектроскопии. Выбраны свободные от взаимных влияний и влияния матричного элемента ванадия аналитические линии. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 -10 мкг/мл взаимные влияния не проявляются. Картина влияния матричного элемента ванадия не одинакова для разных элементов. Для устранения возможных матричных влияний и уменьшения погрешности определения элементов, градуировочные растворы готовили одинаковые по составу с растворами анализируемых образцов.

Анализ проб проводился по программе, разработанной для определения элементов на фоне ванадия.

Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа, а также паспортными данными стандартных образцов. Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами и соответствие сертификатам стандартов пентаоксидов ванадия различной степени чистоты.

Разработанные методики позволили проводить экспресс - анализ образцов, определять примеси, начиная от $1 \cdot 10^{-3}\%$, с хорошими метрологическими характеристиками, а также использовать их для контроля химического состава новых материалов. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,15.

Автор выражает благодарность зав. лаб №6 д.т.н. Казенасу Е.К. и в.н.с к.х.н. Волчёнковой В.А.

КИСЛОТОРАСТВОРИМЫЕ СОРБЕНТЫ И ПРОЦЕССЫ ОТГОНА АЗЕОТРОПОВ В ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТРУДНОЛЕТУЧИХ СПИРТОВ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Лисовенко Г.Б.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет povarovvg@rambler.ru, lisoenko@yahoo.com

Одна из актуальных задач современной аналитической химии заключается в разработке методов извлечения микроколичеств органических веществ из природной воды и промышленных стоков.

Широкое применение в газохроматографическом анализе нашел метод сорбционного концентрирования примесей, основанный на полном или частичном поглощении примесей сорбентами с высокоразвитой поверхностью. Недостатки метода связаны со стадией десорбции поглощенных веществ. Целью нашей работы была разработка двух альтернативных вариантов концентрирования труднолетучих органических примесей из воды, при которых отсутствует проблема полноты десорбции. В первом варианте в качестве исходного сорбента использован оксид магния с удельной поверхностью 280 м²/г, покрытый слоем оксидов переходных металлов в количестве 5% по массе. После стадии сорбции органических соединений на таком сорбенте его переносили в пенициллиновый флакон и растворяли в 2-3 мл 10% соляной кислоты, откуда аналиты экстрагировались 2-3 мл диэтилового эфира. Эфирный экстракт при помощи шприца переносили в специальную пробирку и упаривали в сушильном шкафу при 50°C до объема 50-100 мкл. Полученные пробы дозировались в испаритель хроматографа в количестве 1-3 мкл. Для анализа многокомпонентных проб использовались следующие условия хроматографирования: прибор Цвет-500М, ДИП, капиллярная колонка DB-5 0.25 мм x 30м, режим программирования температуры 80-200 °С, скорость подъема 5-10°C/мин. Было установлено, что модификация поверхности оксида оксидами переходных металлов увеличивает скорость сорбции в 5-10 раз. Максимальную эффективность удалось зафиксировать на сорбенте модифицированном оксидом железа (III) в количестве 5 % по массе.

Другой метод предварительного концентрирования предложен для определения диолов в водно-спиртовых растворах (антифризы, напитки, моющие средства). Метод основан на предварительном переводе диола из водно-спиртовой среды в раствор ацетонитрила при помощи процесса азеотропной отгонки. Это достигается прибавлением 7-10 мл ацетонитрила к 1 мл исходного раствора. Затем производилась дериватизация диолов в соответствующие диацетаты, которые, после упаривания избытка ацетонитрила, дозировались в испаритель хроматографа. Чувствительность метода (при использовании пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки) составила 10 мкг/л.

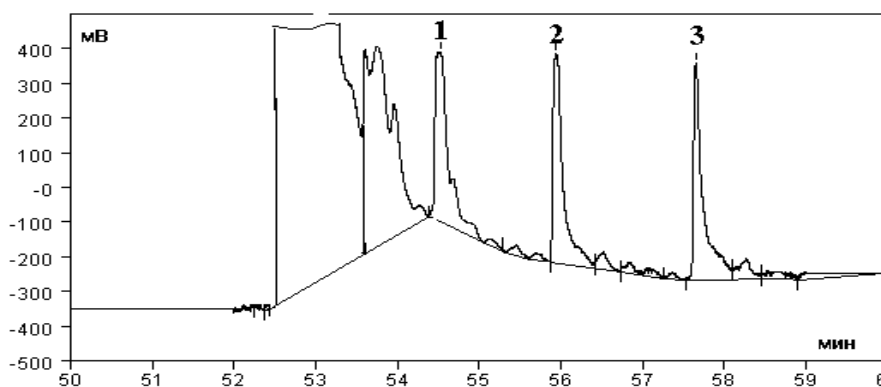


Рис.1. Типичная хроматограмма 1 мкл эфирного экстракта при анализе модельной смеси n – алканолов. 1-гексанол, 2-гептанол, 3-октанол. Концентрации спиртов 10 мг/л, масса сорбента 100 мг, проточное концентрирование, объем пропущенного раствора равен 25 мл.

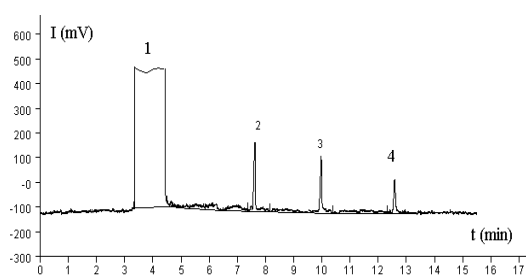


Рис.2. Хроматограмма градуировочного раствора диацетатов 1-2 этандиола (пик 2), 1-3 пропандиола (пик 3) и 1-4 бутандиола (пик 4) в ацетонитриле (концентрация диацетатов 1 мг/мл). Пики CH_3CN , AcOH и Ac_2O объединены в пик номер 1.

Благодарность: научному руководителю профессору, д.х.н. Поварову Владимиру Глебовичу.

НЕЙТРОННЫЙ РЕФЛЕКТОМЕТР-МАЛОУГЛОВОЙ СПЕКТРОМЕТР «ГОРИЗОНТ» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Литвин В.С.

Россия, Москва, Институт ядерных исследований РАН, vlitvin@inr.ru

Нейтронная рефлектометрия позволяет исследовать поверхности и границы раздела, многослойных нанопленок (металлических, магнитных, полупроводниковых, полимерных и др.). Малоугловое рассеяние нейтронов позволяет определять размер, форму и наночастиц, дефектов, кластеров, дефектов. Высокая проникающая способность нейтрона позволяет исследовать структуру образцов в различных условиях, например под давлением или при высоких температурах.

ПИЯФ РАН по заданию ИЯИ РАН разработан и изготовлен нейтронный времяпролетный рефлектометр-малоугловой спектрометр «Горизонт» для работы на импульсном нейтронном источнике ИН-06 Московской мезонной фабрики ИЯИ РАН. В режиме рефлектометра плоскость образца может оставаться горизонтальной, что позволяет исследовать явления на поверхностях жидкостей. Для увеличения интенсивности потока нейтронов используется зеркальный изогнутый нейтронотвод, который пропускает нейтроны с длиной волны от 1 Å. Методом Монте-Карло с помощью программы VITESS [1] проведено моделирование оптической схемы установки. Рассчитанные параметры установки приведены в таблице [2]. В настоящее время установка смонтирована на источнике, пуск источника и испытания планируются на конец 2010 г.

Благодарности. Автор выражает благодарность научным руководителям Э.А. Коптелову и Р.А. Садыкову, а также В.А. Трунову, В.А. Ульянову, А.П. Булкину, С.И. Калинину (ПИЯФ РАН).

Таблица. Параметры установки «Горизонт»

Частота повторения нейтронных импульсов, Гц	25 и 50
Длительность нейтронных импульсов, мкс	60÷200
Рабочий диапазон длин волн нейтрона, Å	1,5 ÷ 9,0
Рабочий диапазон переданных импульсов нейтрона, Å ⁻¹	0,003 ÷ 1,5
Расстояние источник-образец, м	14,4
Расстояние образец-детектор, м	4,0
Максимально допустимый размер пучка, мм	10 (по вертикали) x 70 (по горизонтали)
Угловая расходимость, мрад.	0,2 ÷ 8,7
Максимальный угол обзора детектора, град.	12 (вверх), 9 (вниз)

1. G. Zsigmond, K. Lieutenant. Neutron News. 2002, V. 13. № 4. P. 1114.

2. В.С. Литвин, В.А Трунов, А.П. Булкин и др. Поверхность.Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010, № 11 (в печати).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНИИ

Мансурова Е.Р.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии наук. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, katrina.ssh@gmail.com

Цирконий относится к VI группе периодической таблицы Менделеева с соседними элементами титаном и гафнием. Он образует очень устойчивые оксиды. Цирконий встречается, по меньшей мере, в 37 минеральных формах, но преобладающим промышленным источником является минеральный цирконий, то есть ортосиликат циркония. Другие минеральные источники - бадделит и эвдиалит. Цирконий – тяжелый, блестящий, ковкий металл по внешнему виду напоминающий нержавеющую сталь.

Самым первым потребителем металлического циркония была черная металлургия. Цирконий оказался хорошим раскислителем. По раскисляющему действию он превосходит даже марганец и титан. Одновременно цирконий уменьшает содержание в стали газов и серы, присутствие которых делает ее менее пластичной.

Есть и другие области применения металлического циркония. Высокая коррозионная стойкость и относительная тугоплавкость позволили использовать его во многих отраслях промышленности. Фильтры для производства искусственного волокна, детали горячей арматуры, лабораторное и медицинское оборудование, катализаторы — вот далеко не полный перечень изделий из металлического циркония.

Однако не металлургия и не машиностроение стали основными потребителями этого металла. Огромные количества циркония потребовались ядерной энергетике.

В земной коре цирконию всегда сопутствует гафний. В циркониевых рудах, например, его содержание обычно составляет от 0,5 до 2,0%. Химический аналог циркония (в менделеевской таблице гафний стоит непосредственно под цирконием) захватывает тепловые нейтроны в 500 раз интенсивнее циркония. Даже незначительные примеси гафния сильно сказываются на ходе реакции. Например, 1,5%-ная примесь гафния в 20 раз повышает сечение захвата циркония.

Перед техникой встала проблема — полностью разделить цирконий и гафний. Если индивидуальные свойства обоих металлов весьма привлекательны, то их совместное присутствие делает материал абсолютно непригодным для атомной техники.

Цирконий и его сплавы широко используются в ядерной энергетике, а присутствие примесей неблагоприятно влияет на свойства изделий, поэтому, в настоящее время, существует необходимость определения примесных элементов в этом металле.

Целью данной работы является разработка прямого (без отделения основы) определения примесей в цирконии с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Для определения примесей в цирконии были разработаны способы переведения образцов в раствор, выбраны оптимальные аналитические длины волн и изучено влияние матричного состава проб на определение примесных элементов.

Разработанная методика ИСП-АЭС определения ряда примесей позволила определять элементы в циркониевой матрице от $10^{-3}\%$ и выше с удовлетворительными метрологическими характеристиками ($Sr \leq 0.1$).

Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа.

Автор выражает благодарность Волченковой В.А. и Григоровичу К.В.

ПРОЯВЛЕНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТВЁРДОСТИ МЕТАЛЛА НА РАЗНЫХ МАСШТАБНЫХ УРОВНЯХ ДЕФОРМИРУЕМОГО ОБЪЁМА

Марченков А.Ю.

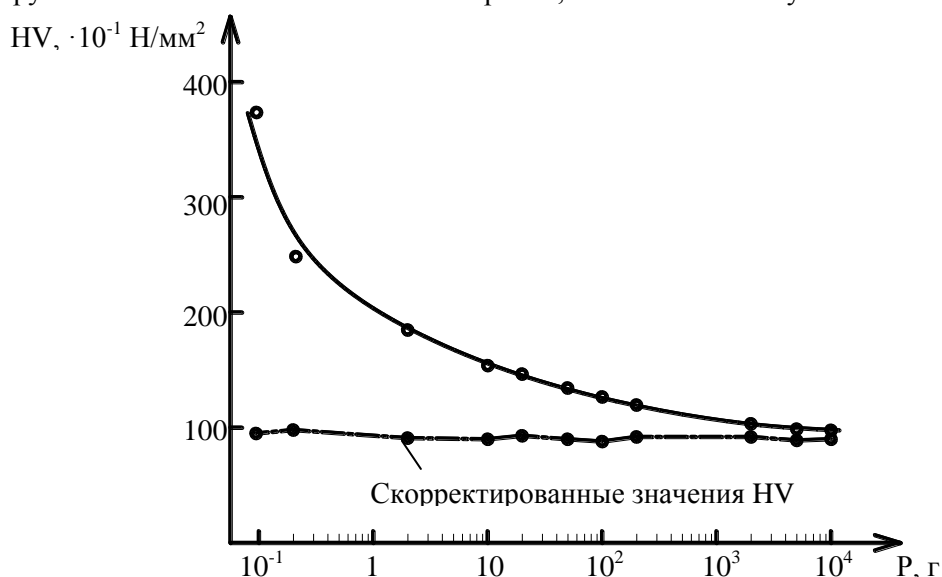
МЭИ (ТУ), г. Москва; e-mail: art-marchenkov@yandex.ru

Метод определения твёрдости вдавливанием индентора является одним из самых простых и оперативных методов контроля механических свойств материалов. Возможность проведения неразрушающих испытаний вдавливанием индентора в большом диапазоне нагрузок и деформируемого объёма объясняет его широкое применение и вызывает научный интерес. Востребованность этого метода в последние годы возросла в связи с бурным развитием исследований в области наноматериаловедения и нанотехнологий, где необходимы испытания на микро- и наноуровнях деформируемого объёма.

Из результатов испытаний вдавливанием пирамиды, проведённых в различных работах, известно, что при уменьшении нагрузки и размеров отпечатка определяемые значения твёрдости, как правило, возрастают. В этом проявляется размерный (масштабный) эффект. Однако, встречаются и противоположные выводы, согласно которым, значения твёрдости могут понижаться, например, на микроуровне. Противоречивые выводы можно объяснить, в какой-то мере, условиями нагружения, инструментальными погрешностями, состоянием тонкого поверхностного слоя, размерами структурных составляющих и другими факторами.

В настоящей работе были проведены испытания вдавливанием пирамиды в диапазоне нагрузок от 0.1 Г до 10000 Г. В качестве испытуемого материала было выбрано армко-железо с размером зёрен до 270 мкм, что позволяло нанести достаточное количество отпечатков в его пределах. Макротвёрдость армко-железа при нагрузке вдавливания 10 кГ составила $HV_{10} 95 \text{ кГ/мм}^2$ (932 Н/мм^2). Для снятия поверхностного наклёпа, полученного при подготовке микрошлифа, его поверхность подвергалась электролитной обработке. Определение твёрдости на наноуровне выполнялось на приборе “Nanoscan – 3D” при вдавливании пирамиды Берковича. Для испытания на микроуровне использовался микротвердомер ПМТ-3, а на макроуровне – прибор МЭИ Т-7, снабжённый индентором в виде четырёхгранной пирамиды. Значения твёрдости HV определялись как средние из результатов 3 - 5 испытаний.

Анализ полученных результатов показал, что при вдавливании пирамиды в указанном диапазоне нагрузок значения твёрдости HV для армко-железа возрастали по мере уменьшения нагрузки. Чем меньше была нагрузка вдавливания, а следовательно, и деформируемый объём, тем более резко возрастала твёрдость. Объём отпечатка при нагрузке 10000 Г составил $0.7 \cdot 10^9 \text{ мкм}^3$, а при нагрузке 0.1 Г – $0.84 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$. Таким образом, объём отпечатка уменьшился на 12 порядков.



Зависимость твёрдости HV армко-железа от нагрузки вдавливания P

На рисунке представлена зависимость твёрдости HV от нагрузки вдавливания P. Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что эту зависимость можно аппроксимировать степенным уравнением следующего вида:

$$HV = a \cdot P^b, \quad (1)$$

где a и b – постоянные коэффициенты для данного материала. Коэффициенты a и b можно определить и более простым путём по результатам двух вдавливания, проведённых при разных нагрузках:

$$b = \frac{\ln\left(\frac{HV_1}{HV_2}\right)}{\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)} ; \quad a = \frac{HV_1}{P_1^b} \quad \text{или} \quad a = \frac{HV_2}{P_2^b}, \quad (2)$$

где HV_1 и HV_2 – значения твёрдости, определяемые при нагрузках P_1 и P_2 соответственно.

Для исследуемого армко-железа значения этих коэффициентов составили: $b = -0.10$, $a = 118$ кГ/(мм²·кГ^{-0.1}). Значения a и b , определённые по формуле (2), отличаются от значений, определённых статистической обработкой по формуле (1), не более, чем на 5%.

В последние годы появились научные публикации, в которых авторы предприняли попытки скорректировать значения твёрдости HV таким образом, чтобы они не зависели от нагрузки вдавливания и были бы близки к твёрдости на макроуровне[1,2]. Одной из таких коррекций является эмпирическая модификация формулы Д. Тейта, предложенная М. Аткинсоном[2]:

$$H_0 = \frac{1.854 \cdot P}{(d + \beta \cdot d^{1/3})^2} \quad (3)$$

где H_0 – значение макротвёрдости, d – диагональ отпечатка, β – ISE-параметр при измерении твёрдости по Виккерсу, определяемый по результатам регрессионного анализа данных индентирования.

Согласно данным М. Аткинсона, уравнение (3) удовлетворительно работает при любой нагрузке более 15 Г. Применение уравнения (3) для экспериментальных данных полученных нами на армко-железе, показало, что действительно скорректированные значения HV остаются примерно постоянными на всех масштабных уровнях (см. рисунок).

Однако, по нашему мнению, эта коррекция нецелесообразна, т.к. она, по существу, исключает влияние размерного эффекта на сопротивление металла упругопластической деформации при вдавливании индентора. Размерный эффект, как физическое явление, проявляется при всех видах механических испытаний металла, включая испытания вдавливанием индентора. Одной из основных причин проявления размерного эффекта, в результате которого повышается твёрдость металла HV при изменении нагрузки вдавливания, является многократное уменьшение деформируемого объёма. Это приводит к усложнению напряжённо-деформированного состояния, увеличению энергии поверхностного слоя, изменению механизма пластической деформации и её скорости, а также к другим эффектам, следствием которых является повышение удельного сопротивления металла внедрению индентора. При соизмеримости деформируемого объёма с объёмом элементарных кристаллических ячеек твёрдость металла стремится к своему максимальному теоретическому значению[3]. Вместе с тем, согласно [3], при уменьшении размерного параметра, определяющего деформируемый объём металла, в области наноиндентирования (при глубинах отпечатка менее 10 нм), может произойти тенденция к стабилизации или даже к снижению максимальной твёрдости. Но эти выводы требуют экспериментального подтверждения.

Список литературы

1. Федосов С.А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики. – М.: Физический факультет МГУ, 2004. – 100 с.
2. M. Atkinson. Journal of material science, 33 (1998) 2937.
3. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Изд. Машиностроение, 2009. – 312 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – д.т.н., проф. Матюнину В.М. за помощь в подготовке данного материала и проведении экспериментов.

ЭЛЕКТРОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

Меледин А.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, alex.meledin@gmail.com

Интерес к фундаментальным и прикладным исследованиям стекловолокна, полученного плавлением базальтовых пород, обусловлен уникальными химическими (стойкость в агрессивных средах) и механическими (высокие значения модуля упругости, твердость, износостойкость) характеристиками данного материала. В настоящее время рассматриваются следующие базальтовые материалы и области их применения: 1) строительство - базальтовые волокна в качестве звуко-теплоизолятора, наполнитель в композитах (стеклофибробетонах, например, при создании стеновых панелей и дорожных покрытий), заменитель канцерогенных хризотил-асбестов; 2) машиностроение и электроника - стеклокерамика с повышенной износостойкостью; 3) радиозащита - массивные оболочки для инкапсуляции ядерных отходов. Теплоизолирующее назначение базальтоволокнистых материалов предполагает их работу в условиях теплосмен. Циклические термические напряжения приводят к подрастанию микротрещин и усталостному разрушению волокон - «осыпанию». Одной из причин этого явления является термоупругая деформация материала в градиенте температур, другой - окислительная коррозия волокон, которая вызвана окислением Fe^{2+} , входящего в состав базальтового стекла, до состояния железа Fe^{3+} , кислотная функция которого начинает конкурировать с каркасообразующими элементами (кремний, алюминий). Это приводит образованию железосодержащих фаз с иным молярным объемом. Очевидно, избежать окисления базальтовых стекол невозможно. Есть, однако, основания предполагать, что кинетика окислительной коррозии, т.е. скорость процесса и режим его протекания (внутри или на поверхности волокна), может существенным образом зависеть от характера распределения железа в стеклообразной матрице [1]. В зависимости от состава исходного природного сырья (магматические породы группы габбро-базальта) и технологических параметров диспергирования базальтового расплава могут быть получены волокнистые материалы с различной микроморфологией и типом неоднородностей, вызванных распределением железа и его частичным окислением на стадии охлаждения расплава [2]. Это, в свою очередь, предопределяет эксплуатационные характеристики волокна и, главным образом - долговечность. С этой точки зрения исследование базальтоволокнистых материалов от различных производителей, а также полупродуктов производств, является необходимым этапом подобного исследования.

Исследования процессов, происходящих при термической и гидролитической обработке в различных условиях промышленного базальтового стекловолокна различного состава (как соответствующего природному габбробазальту, так и подшихтованного для увеличения содержания CaO) и толщины проводились на микроскопах LEO Supra 50 VP и CrossBeam 1540EsB Carl Zeiss (Германия). Образцы исследовались как в режиме низкого вакуума (давление в камере 39 Па) для нивелирования зарядки поверхности образца, так и в режиме высокого вакуума. На образцы, для исследования поперечного среза волокна, напылялась тонкая (~200 нм) углеродная пленка.

В случае режима высокого вакуума фотографирование осуществлялось на ускоряющем напряжении 5 кВ внутрилинзовым и SE2 детекторами вторичных электронов, с диафрагмой в 30 мкм, фокусное расстояние ~5-10 мм, и 10 кВ детектором обратнорассеянных электронов EsB, диафрагма 30 и 120 мкм, фокусное расстояние ~5-15 мм. В случае же съемки в режиме низкого вакуума ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, детектирование осуществлялось квадрупольным детектором обратнорассеянных электронов и детектором вторичных электронов VPSE, диафрагма 120 мкм, фокусное расстояние ~15 мм.

Определение элементного состава твердых растворов методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) проводили с использованием энергодисперсионных спектрометров INCA Energy+ и INCAx-act (Oxford Instruments, Англия), установленных на растровых электронных микроскопах Supra 50VP и CrossBeam 1540EsB соответственно. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 10 и 20 кэВ, с использованием диафрагмы 120 мкм. Набор спектров проводили при разрешении спектрометра 10 эВ на канал и скорости счета от 2000 до 20000 имп/с (постоянная скорости счета 6, 5, 4).

Было установлено как среднее содержание катионов в волокне, так и распределение элементов в сечении волокна до и после термообработки в окислительных условиях. Сопоставление полученных линейных карт распределения элементов и соответствующих РЭМ микрофотографий позволило сделать вывод о достижении пространственного разрешения рентгеновского картирования порядка

0.5 мкм. Анализ распределения катионов в сечении волокна показал, что отжиг в окислительных условиях с окислением входящего в состав волокна Fe^{+2} приводит к увеличению у поверхности волокна концентрации Ca в случае неподшихнутого материала и Na в случае стекла с повышенным содержанием CaO. На относительно толстых волокнах этот вывод был подтвержден и анализом усредненного по площади состава окисленных и неокисленных волокон. Также показано изменение катионного состава волокна в результате как кислого, так и щелочного гидролиза в различных средах и показано изменение среднего катионного состава волокон в результате гидролитической обработки как в щелочных (моделирующих жидкую фазу твердеющего цементного камня), так и в кислых средах. Исследование композита базальтовое волокно / цементный камень подтвердило полученные ранее данные рН-метрии модельных щелочных растворов, что катионное перераспределение с повышением основности приповерхностного слоя волокна на диффузионной стадии окисления может значительно замедлять щелочной гидролиз волокна в т.ч. и в цементном камне. Так было установлено, что термически необработанное волокно характеризуется намного большей глубиной проникновения Ca из цементной матрицы, чем отожженное в окислительных условиях. Исследование методом РСМА среднего элементного состава волокна, проработавшего в течении 3-х лет в составе вентилируемого фасада показало (по уменьшению кажущегося содержания Na), преобладание в этих условиях кислотного гидролиза, вызванного, очевидно, низким значением рН контактирующей с волокном воды над процессами окисления воздухом.

Исследование методом РСМА волокон, отожженных на воздухе при $400^{\circ}C$ в течение 12 ч. показало, что в данном случае наблюдается обогащение поверхности натрием, причем содержание Ca, Fe и Si при этом понижается. Учитывая большую подвижность Na, чем Ca в стекле, полученные данные можно считать подтверждением повышения основности поверхности стекла в результате окислительного отжига, аналогичной наблюдавшейся ранее [3] на тонких волокнах марки БСТВ. Исследование образцов, отожженных при различных температурах и временах отжига, показало, что повышение приповерхностной концентрации натрия наблюдается методом РСМА после отжигов при температурах от $400^{\circ}C$ и выше. При этом растровая электронная микроскопия в отраженных электронах показала, появление в образцах с обнаруженным перераспределением катионов светлого контраста по периметру границы среза волокна.

Изучение кинетики обогащения поверхности образца натрием показало, что при $600^{\circ}C$ рассматриваемый эффект становится заметным уже после отжига в течение 10 мин., а после 20 мин. меняется уже слабо.

Упомянутый светлый контраст около поверхности волокон, наблюдаемый на микрофотографиях, полученных в режиме отраженных электронов, свидетельствует о большем (по сравнению с центром волокна) среднем атомном номере вещества в этой области. В то же время, определенные методом РСМА распределения катионов по сечению образца показывают уменьшение среднего атомного номера около поверхности, при условии протекания процесса через перераспределение подвижных катионов (одно- и двухзарядных) в каналах незначительно изменяющегося кремний-кислородного каркаса. Таким образом (учитывая данные РЭМ в отраженных электронах) можно сделать вывод о протекании при окислении параллельно с перераспределением катионов и перестройки ковалентно связанного каркаса, приводящей к уплотнению приповерхностных слоев материала.

Также посредством электрономикроскопических исследований установлена значительная адгезия волокна с цементной матрицей (формирование на волокнах гидросиликатных новообразований характерной формы)

1. А.А. Пашенко, В.П. Сербин, В.С. Клименко, А.П. Паславская, под ред. А.А. Пашенко. Физико-химические основы композиции «неорганическое вяжущее - стекловолокно» // Киев, «Вища Школа», 1979, 224 стр.

2. Ф.Н. Рабинович. О свойствах цементного камня, армированного ориентированными волокнами // Бетон и железобетон, 1976, №10, с. 20 – 23.

3. А. В. Кнотько, А. В. Гаршев, И. Б. Давыдова, В. И. Путляев, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков. Химические процессы при термообработке базальтового волокна // Коррозия: материалы, защита, 2007, №3, стр. 37-42.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.х.н. А.В. Кнотько и к.х.н. А.В. Гаршеву за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НАГРУЗКИ

Михайловский К.В.

Россия, Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, konst_mi@mail.ru

В связи с увеличением доли керамоматричных композиционных материалов (ККМ) в ответственных многоразовых ракетно-космических конструкциях (передние кромки крыльев, носовые обтекатели, раструбы сопел, тормозные диски, высокотемпературные подшипники и т.д.) становится актуальной проблема прочностных расчетов таких конструкций с оценкой их работоспособности при воздействии эксплуатационных нагрузок. Известно, что данные материалы имеют сложную многоуровневую структуру и значительную анизотропию свойств. Так определяющую роль в ККМ играет схема армирования, которая выбирается на основе: адаптации анизотропии механических и теплофизических свойств к действующим нагрузкам; адаптации каркаса к геометрии изделия и формирование такой пористой структуры каркаса, которая позволяет равномерно распределить матрицу в технологическом процессе уплотнения.

Вследствие чего, характер «поведения» материала под нагрузкой достаточно сложный. В рамках же классической механики композитных сред и механики сплошной среды затруднительно описать напряженно-деформированное состояние (НДС) реального объекта, например, носового обтекателя многоразового космического аппарата из ККМ с учетом фактической структуры и наличия в ней дефектов, возникающих при эксплуатации. Зачастую эту проблему решают, основываясь на результатах сложных и дорогостоящих натурных испытаний и экспериментов на образцах-свидетелях с использованием математических моделей механики композитных сред и полуэмпирических зависимостей. Данный подход позволяет с достаточной точностью оценивать НДС и, как следствие, работоспособность конструкций из ККМ, но он трудно применим для определения областей появления дефектов, а также их влияния на надежность. А именно такое влияние представляет исключительный интерес на стадии прогнозирования работоспособности ответственных конструкций из ККМ.

Настоящая работа нацелена на разработку математических моделей и алгоритмов, позволяющих прогнозировать появление дефектов различных структурных уровней с предсказанием их влияния на работоспособность многоразовых объектов ракетно-космической техники из ККМ в процессе эксплуатации. Фундаментальное значение для оптимального проектирования многоразовых конструкций ракетно-космической техники из ККМ имеет многомасштабный подход к моделированию возникновения и развития дефектов структуры, возникающих на различных этапах жизненного цикла конструкций. В рамках этого подхода моделирование выполняется на макро, микроуровне для всеобъемлющего анализа поведения ККМ и прогнозирования работоспособности конструкции.

Отработка, верификация и апробация предлагаемых моделей и алгоритмов была проведена на основе анализа и моделирования «поведения» образца из углерод-керамического композиционного материала C-SiC (УККМ) при испытании на растяжения (рис. 1, 2). Данные вариант целесообразно рассматривать на первоначальном этапе, когда необходимо корректно построить и верифицировать модель и алгоритм. Моделирование на простом объекте снизит временные и финансовые затраты, а также позволит выявить особенности разрушения.

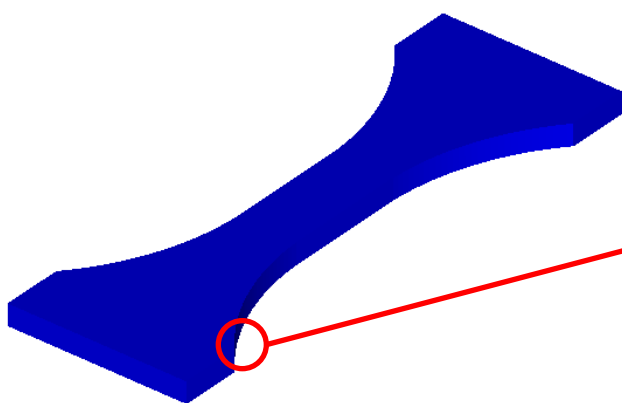


Рис. 1. Геометрическая модель образца УККМ для испытаний на растяжение

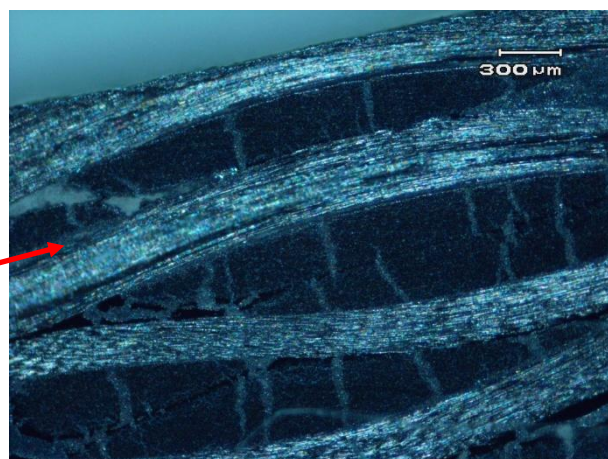


Рис. 2. Микроструктура УККМ

Расчет по предлагаемым в работе математическим моделям осуществляется с использованием численных алгоритмов и в частности метода конечных элементов и метода конечных разностей. Отдельные результаты моделирования процесса испытаний на растяжение образца УККМ представлены на рис. 3. Четко прослеживается область и характер действия различных факторов нагрузки. На примере сопоставления механизма разрушения с детальным математическим моделированием процесса испытаний образца УККМ на растяжение можно не только сформулировать достаточно четко особенности «поведения» материала под нагрузкой, но и выявить и, по возможности, строго описать появления дефектов УККМ. Такой подход позволит выявить области первичного образования дефектов в образце материала (рис. 3).

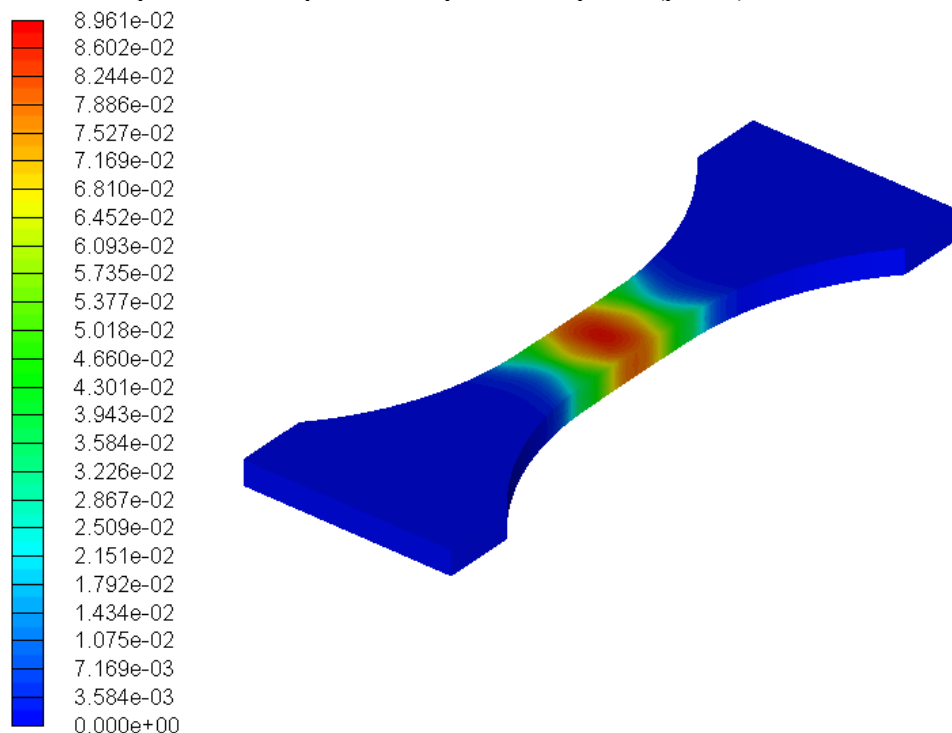


Рис. 3. Области вероятного появления растрескивания в образце материала УККМ при испытаниях на растяжение (0,1 мс с начала нагружения)

После проведения детального математического моделирования процесса испытаний образца УККМ на растяжение и определение областей и характера разрушения на макро уровне, с осреднением по сути реальных структурных особенностей материала, осуществляется моделирование на микро уровне. Первично происходит построение представительного элемента объема материала с учетом реальной геометрии структуры. Затем к нему прикладываются промежуточные граничные условия, полученные из расчета на макро уровне в областях концентраций напряжений.

Рассмотрение особенностей деформирования УККМ на микро уровне с учетом реальной геометрии структуры позволяет проанализировать закономерности появления и развития дефектов во внутренней структуре материала, где взаимодействие происходит между пучком волокон и матрицей.

Такой подход помогает проанализировать комплексно НДС и определить области максимальных концентрации напряжений не только на макроструктурном уровне, но и на микроструктурном уровне, оценить взаимодействие волокнистого тканого каркаса и матрицы во время воздействия эксплуатационных нагрузок, а также выявить области растрескивания. Применение на практике подобных расчетов и исследований позволит более точно прогнозировать «поведение» многоразовых объектов ракетно-космической техники из УККМ при эксплуатации и уменьшить количество натурных испытаний и экспериментов на образцах-свидетелях.

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.т.н., профессору Резнику Сергей Васильевичу за консультацию при выполнении данной работы.

Отдельные результаты настоящей работы получены при финансовой поддержке по грантам РФФИ № 08-08-01065а, № 09-08-00607а и по проекту № 2.1.2/5865 Аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ОДНОДОМЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПО КРИВЫМ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Момот Н.А.

Россия, Красноярск, Институт физики им. Киренского СО РАН

alexanam@yandex.ru

Эффекты неоднородности фундаментальных констант в интегральных магнитных свойствах наночастиц обычно проявляются наряду с размерными эффектами, эффектами, обусловленными распределением частиц по размерам [1], и т.д., поэтому на эксперименте необходимы комплексные исследования, для разделения вкладов перечисленных эффектов на кривые намагничивания.

В данной работе мы предложили и опробовали на практике метод восстановления функции распределения наночастиц по ряду локальных магнитных параметров материала, а так же метод восстановления распределения наночастиц по размерам из температурной зависимости коэрцитивного поля. Предложенные методы опробованы в работе на примере наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках [2].

Статические магнитные измерения проводились на автоматизированном вибрационном магнетометре в интервале полей до 8 кЭ и температур от 77 К до 300 К [2]. Кривые намагничивания были измерены для температур 77 К, 90 К, 100 К и далее с шагом 10 К до 320 К.

Для восстановления функции распределения по полю анизотропии предлагается провести усреднение кривых Стонера-Вольфарта [3] в неоднородном ансамбле случайно ориентированных частиц, так как отличие экспериментальной петли гистерезиса от петли Стонера-Вольфарта в первую очередь связано с неоднородностью энергии магнитной анизотропии K в системе частиц. Таким образом, вводя функцию распределения частиц по энергии магнитной анизотропии, можно описать экспериментальную кривую $M(H)$ (рис.1 сверху) используя стандартную процедуру усреднения. Мы провели такое описание для петель гистерезиса, измеренных при различных температурах.

Полученные диаграммы распределения энергии магнитной анизотропии в исследуемых наночастицах цементита Fe_3C оказались несимметричными (рис.1). Для описания этих диаграмм мы воспользовались двухмодальной функцией распределения Гаусса. Двухмодальность функции распределения означает наличие в исследуемом материале двух типов частиц Fe_3C , отличающихся величиной энергии магнитной анизотропии. Проведена оценка следующих параметров для упомянутых магнитных частиц двух типов: $T_{b1} = 380$ К, $T_{b2} = 615$ К; $H_{c1}(0) = 2.4$ кЭ; $H_{c2}(0) = 5.1$ кЭ.

Предлагаемый метод восстановления функции распределения частиц по температурам блокировки на следующих рассуждениях. Характерная зависимость поля коэрцитивности от температуры (при значениях до температуры блокировки T_b) в системе однодоменных, обменно невзаимодействующих частиц описывается степенным законом [4, 5]:

$$H_c(T) = H_k(0) \left(1 - (T/T_b)^{1/2}\right) \quad (1)$$

Экспериментальные данные описываются этой зависимостью в области низких температур, по мере приближения температуры экспериментальных измерений к температуре блокировки

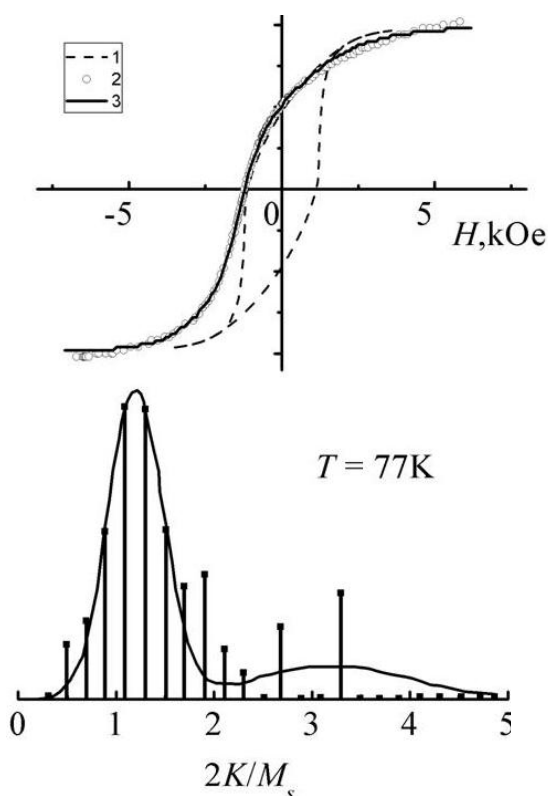


Рис. 1 – Вверху: петля Стонера-Вольфарта (1), эксперимент (2), результаты описания эксперимента в рамках метода (3). Внизу: диаграмма распределения энергии магнитной анизотропии

материала наблюдается отклонение от этой зависимости. Это отклонение может быть обусловлено двумя различными механизмами. Первый механизм – стабилизация магнитоупорядоченного состояния в системе наночастиц за счет диполь-дипольного взаимодействия (см. например [6]). Второй механизм связан с неоднородностью температуры блокировки в системе исследуемых наночастиц. В результате оценки диполь-дипольного взаимодействия мы получаем, что характерное отношение энергий U/k_bT в диапазоне температур от 150 К до 320 К (в котором наблюдается отклонение $H_c(T)$ от зависимости $H_c \sim T^{1/2}$) не превышает 8 %. Это означает, что вклад первого механизма в наблюдаемое отклонение H_c от зависимости (1) не существен.

Описание экспериментальной зависимости $H_c(T)$ на основе представлений о неоднородности температуры блокировки в системе исследуемых наночастиц, проведем на основе соответствующей функции распределения $f(T_b)$, $f'(H_{c0})$. Для описания коэрцитивной силы используем стандартную процедуру усреднения. Путем подбора соответствующей функции распределения $f(T_b)$ можно определить вид функции распределения наилучшим образом описывающий эксперимент. Однако здесь возникает вопрос: при каких условиях можно проводить такую процедуру усреднения? Этот вопрос решен и подробно описан авторами работы [7].

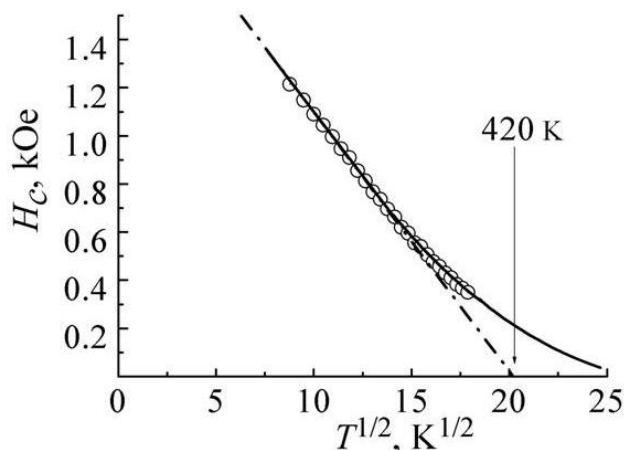


Рис. 2 - Экспериментальная зависимость $H_c(T)$ - кружки; пунктирная черная линия - теоретическая зависимость $H_c(T)$ по теории Нееля-Брауна; сплошная черная линия соответствует численной модели описания зависимости $H_c(T)$

сферическую форму.

Выражаю благодарность моим научным руководителям Исхакову Рауфу Садыковичу и Комогорцеву Сергею Викторовичу.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы

Список литературы:

- [1] Губин С.П., Кокшаров Ю.А. // Неорганические материалы. 2002. Т.38. №11. С.1287-1305.
- [2] Комогорцев С.В, Исхаков Р.С., Балаев А.Д., и др. // ФТТ. 2007. Т.49. №4. С.700-703.
- [3] Stoner E. C., Wholfarth E. P. // Phil. Trans. Roy. Soc. A 1948. Vol. 240. P. 559-564.
- [4] Brown W.F. // Phys.Rev. 1963. Vol. 130. P. 1677-1686.
- [5] Neel L. // Ann. Geophysique.1949. Vol. 5. P. 99-103.
- [6] Iskhakov R.S., Frolov G.I. et al. // Phys. Met. Metallography. 2006. Vol.102. Suppl.1. P. 561-563.
- [7] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков и др. // ФТТ, 2009, том 51, вып. 11. С. 2155- 2159.

ВЫБОР РЕНТГЕНОВСКОГО РЕФЛЕКСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ФАЗ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Назаркин Р.М.

РФ, Москва, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, r_nazarkin@pochta.ru

В связи с освоением технологии монокристалльного литья многокомпонентных жаропрочных сплавов (ЖС) на никелевой основе, состоящих из двух частично когерентных фаз - γ - твердого раствора на основе никеля (кристаллическая решетка класса Fm3m) и γ' -интерметаллидной фазы на основе соединения Ni3Al (кристаллическая решетка класса L12); большое внимание уделяется одной из субструктурных характеристик этих материалов – разности параметров кристаллических решеток (мисфит, D) основных γ и γ' фаз: $D = (a\gamma - a\gamma') / a\gamma$ (1), где $a\gamma$; $a\gamma'$ – параметры кристаллических решеток фаз. Объекты исследования в настоящей работе представляют собой цилиндрические монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов с ориентацией затравки $\langle 001 \rangle$, диаметром 5-15 мм с частично когерентной границей γ/γ' фаз при различном соотношении количеств фаз.

Величина мисфита для сплавов указанного класса мала и не превышает $\pm (0,1 \div 0,65)$ %, поэтому для достоверности результата требуется корректная методика эксперимента и надёжная аналитическая обработка (визуализация) γ и γ' фазовых синглетов. При определении мисфита используются операционные рефлексы с величиной угла Брэгга $2\theta > 90^\circ$ из-за максимального разрешения рефлексов при больших углах: (004) $\text{CuK}\alpha$ ($2\theta \sim 118$ град), (224) $\text{CuK}\beta$ ($2\theta \sim 144$ град) или (222) $\text{FeK}\alpha$ ($2\theta \sim 139$ град). В работе [1] сообщалось, что при определении различными группами исследователей параметров решеток фаз никелевых сплавов возможны значительные различия в получаемых результатах. Также о влиянии условий эксперимента на получаемые результаты рентгеноструктурного исследования монокристаллов никелевых сплавов сообщается в [2].

Наиболее распространенная за рубежом методика определения несоответствия параметров γ/γ' фаз никелевых жаропрочных сплавов кратко описана в [3]. Часто полисинглетное расслоение рефлексов фаз объясняется тетрагональностью решетки твердого раствора, как в [4]. Также наряду с тетрагональностью упоминаются влияние когерентных напряжений; различная температурная дилатация элементов инфраструктуры (осей и межосных пространств) и др. [5,6,7].

Возможно использование методики определения параметров решетки интерметаллидной и твердорастворной фаз на порошковых образцах, что описано в работе [8] применительно к интерметаллидной фазе, однако данная методика сопряжена с некоторыми трудностями и имеет ограниченную область применения.

Можно предположить, что статистический разброс и других субструктурных характеристик (например концентрационная неоднородность и неоднородная температурная дилатация различных структурных зон (осей) кристалла) скорее вызывает уширение рефлекса, чем его смещение. Несостоятельна и аргументация в пользу “тетрагональности” γ фазы, поскольку её первородная кубическая симметрия не даёт оснований для тетрагональных образований в недрах общей γ/γ' ГЦК решетки сплава. Фазовый анализ также не подтверждает наличия в γ/γ' спектре этих сплавов общих структурных признаков тетрагональности.

На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа сплава типа ВЖМ с использованием различных операционных рефлексов.

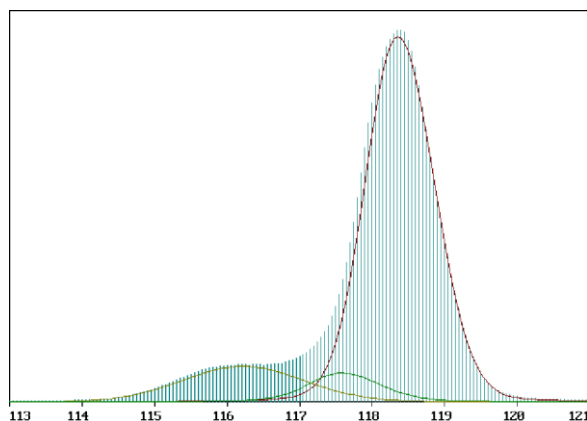


Рис.1а Рефлекс (400) $\text{CuK}\alpha$ сплава типа ВЖМ. ($D1 = 1.085$ %, $D2 = 0.40$ %)

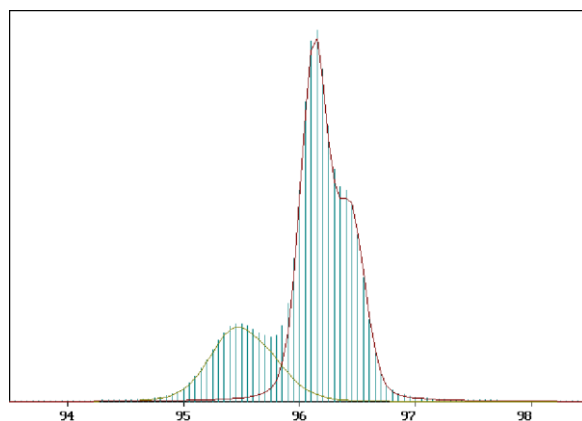


Рис.16. Рефлекс (222) CuK α сплава типа ВЖМ. ($a_\gamma = 3.607$ $a_{\gamma'} = 3.587$, $D = 0.57$ %)

Сравнение результатов разложения рефлексов (004) и (222) показывает сложность проблемы определения мисфита на монокристаллах жаропрочных сплавов. К условию обеспечения максимальной точности определения параметра решетки – ($2\theta \rightarrow \max$) – появляется не менее важное дополнительное:- операционный рефлекс должен быть моноиндексным. В ином случае искажение профиля рефлекса, как показывают результаты, представленные на рис.1 не позволяют с достаточной достоверностью не только определить величину мисфита. Таким образом, моноиндексность операционного рефлекса при определении параметров решеток γ и γ' фаз вообще и мисфита - в частности - становится вторым основным условием корректности эксперимента.

Заключение.

1. Для определения мисфита решеток когерентных фаз в никелевых жаропрочных сплавах следует использовать операционные рефлексы с величиной угла $2\theta > 90^\circ$: (004) CuK α ($2\theta \sim 118$ град), (224) CuK β ($2\theta \sim 144$ град) или (222) FeK α ($2\theta \sim 139$ град). Однако необходимо учитывать влияние эффекта расслоения на дифракционную картину, получаемую при записи рефлекса.
2. При определении мисфита решеток фаз на монокристаллических образцах рекомендуется использовать моноиндексные рефлексы типа (hhh). В этом случае характерно постоянство деформации вдоль [111] любой из граней кубической оболочки, что вытекает из идентичности напряженного состояния граней ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z$); и из равенства углов между направлением деформации [111] и плоскостями действия межфазных напряжений (100); (010); (001). Применение моноиндексных рефлексов при определении мисфита фаз никелевых жаропрочных сплавов позволяет избавиться от влияния на результаты разделения рефлексов межфазных напряжений и упростить процедуру обработки данных и повысить точность результатов рентгеноструктурного анализа.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность Каблову Евгению Николаевичу за научное руководство, Самойлову Андрею Ильичу за ценные методические рекомендации при проведении рентгеноструктурного анализа и обработке данных, Петрушину Николаю Васильевичу за предоставленные сведения о перспективных жаропрочных сплавах на никелевой основе.

Список литературы.

1. T. Wang et al.// Metals and Materials Transactions A.2007. Vol.38A. pp. 562 – 569.
2. А.И. Самойлов, Е.Н. Каблов, Н.В. Петрушин, И.Н. Рощина. Размерные несоответствия кристаллических решеток γ и γ' фаз в никелевых ренийсодержащих жаропрочных сплавах// Сб. Литейные жаропрочные сплавы: эффект Кишкина. М.:Наука.2006.С.131-141
3. R.Gilles et al.// Acta Materialia 54 (2006) pp. 1307-1316
4. W.Chen et al.// Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B. 246 (2006) pp.201-205
5. Протасова Н.А., Светлов И.Л., Бронфин М.Б., Петрушин Н.В. Размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ - и γ' -фаз в монокристаллах жаропрочных никелевых сплавов. //Ф.М.М.. Том 106. №5. С. 512-519.
6. Епишин А.И., Линк Т., Брюкнер У., Феделих Б. Остаточные напряжения в дендритной структуре монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов. //Ф.М.М. Том 100. №2. С. 104–112.
7. Müller A. et al.: Lattice Mismatches in Highly Imperfect Single Crystals (II)// Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 159. P. 375 – 396
8. J.Ma, Y.Du // Journal of Alloys and Compounds 395 (2005) pp. 277-279.

ОСОБЕННОСТИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМИ ТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Овчинникова И. Н.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ino1985@yandex.ru

Твердые и упругие материалы, которые характеризуются высоким отношением твердости к модулю упругости, Н/Е считаются оптимальными с точки зрения износостойкости и трибологических характеристик благодаря аккомодации поверхностной деформации и поглощению ударных нагрузок без разрушения [1]. К сверхупругим твердым материалам относятся некоторые продукты превращения фуллеренов под давлением [2, 3]. Уникальные свойства продуктов превращения фуллеренов под давлением используются для создания металлических (металломатричных) композиционных материалов (КМ), армированных сверхупругими твердыми углеродными частицами, полученными из фуллеренов непосредственно в процессе высокотемпературного спекания под давлением смеси порошков металла и фуллеритов. Армирующие частицы имеют твердость 7-24 ГПа, модуль упругости 40-120 ГПа а их упругое восстановление при индетировании превышает 85% [4].

Образцы КМ (диаметром 4-5 мм и 10 мм и высотой 3-4 мм и 5-6 мм, соответственно) получены из порошков металла (железа, кобальта, легированных сталей) и 10 вес. % фуллеренов (сажевого экстракта фуллеренов - смеси C_{60} и C_{70} , а также чистых фуллеренов C_{60} и C_{70}) на гидравлическом прессе в стандартных камерах высокого квазигидростатического давления, используемых для синтеза сверхтвердых материалов, под давлением 5 и 8 ГПа при температурах 1200-1400°C (с выдержкой 0,5-3 мин.). Углеродные фазы исследованы методами рамановской спектроскопии (U-1000 Jobin-Yvon) и рентгеновской дифракции (DRON-3М, $CuK\alpha$ излучение). Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Reichert. Трибологические испытания образцов КМ проводили в Институте машиноведения РАН на установке ПРУ-1 по схеме возвратно-поступательного движения образцов со скоростью 0,16 м/сек по стальным пластинам твердостью 43 и 55 HRC в течение 30 мин под нагрузкой 5 и 50 кг условиях сухого трения на воздухе, а также в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН на многофункциональной испытательной установке Universal Tester UMT-3MO (CETR) по схеме палец-диск со скоростью 0,3 м/сек по диску из высокоуглеродистой стали твердостью 62 HRC. Испытания проводили в течение 2 часов под нагрузками 5, 10 и 50 кг в условиях сухого трения на воздухе. Поверхность образцов после трибологических испытаний исследована с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

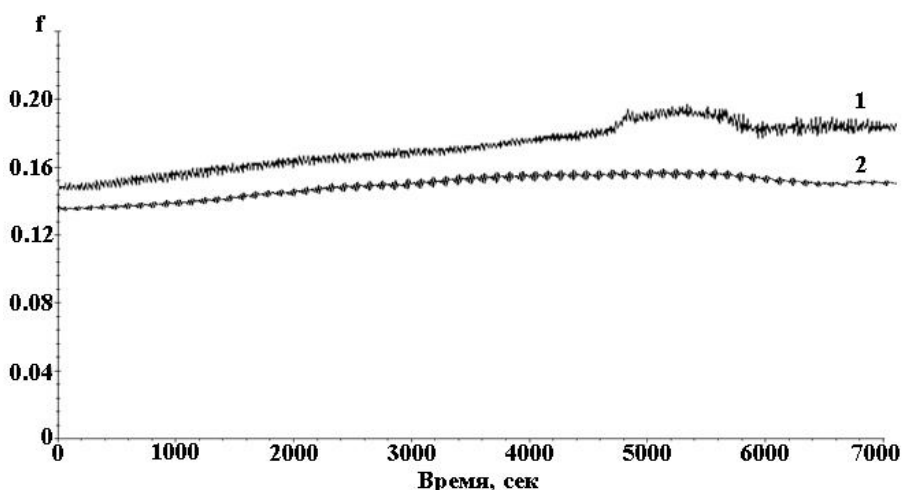


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения от времени испытания на установке UMT-3MO (ИМЕТ РАН).

Коэффициент трения f КМ варьируется в широких пределах от 0,04 до 0,6 в зависимости от состава исходных порошков и параметров синтеза КМ. Наиболее низкие значения f (0,04) наблюдаются на КМ с кобальтовой матрицей, армированных частицами, полученными из сажевого

экстракта фуллеренов (10 вес.%). На образцах с железной матрицей коэффициент трения в среднем составляет 0,1-0,2 (рис. 1).

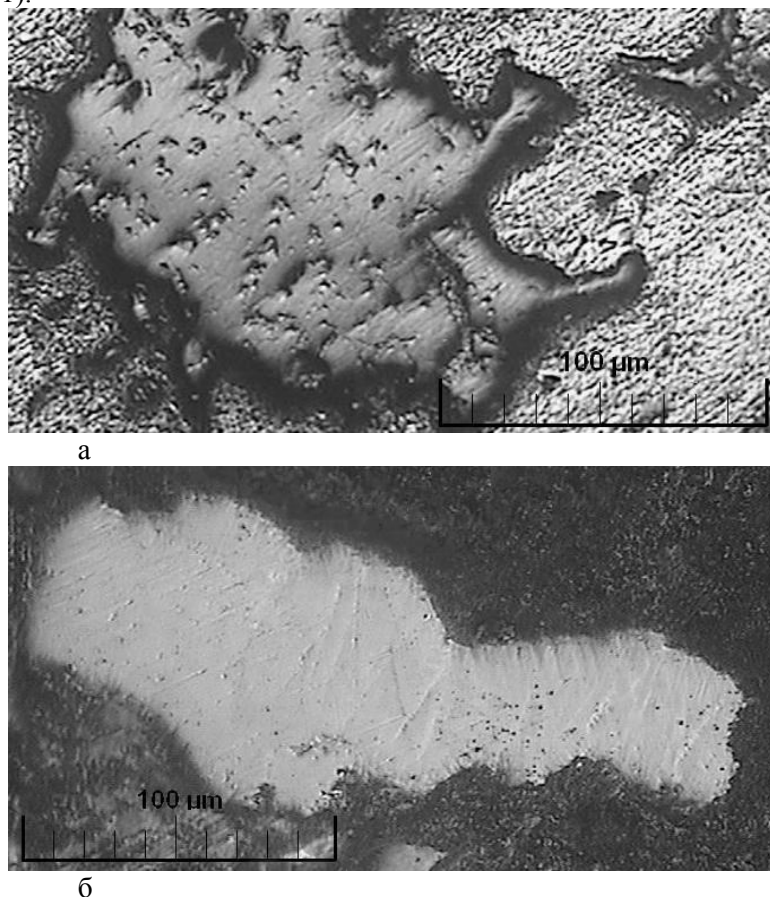


Рис. 2. Углеродные частицы в КМ на железной основе (а) частица вне зоны контакта с контртелом и (б) частица с выглаженной поверхностью в зоне контакта после трибологических испытаний.

К особенностям трибологических испытаний исследуемых КМ относится замедленный процесс притирки поверхности образца к контртелу, что связано с высокой износостойкостью армирующих частиц. В связи с этим сохраняется высокое фактическое давление в течение всего времени испытания (до 4 ГПа), при этом углеродные частицы не разрушаются. Поверхность частиц выглаживается (рис. 1) от шероховатости 360 вне зоны контакта до 140 нм в зоне контакта. Микровыступы на поверхности самой частицы не только упруго деформируются, но и срезаются, подвергаясь диспергированию. Продукты изнашивания тонким черным слоем покрывают поверхность металлической матрицы и дорожку трения на контртеле. Диспергированные продукты изнашивания, согласно результатам рамановской спектроскопии, представляют собой графитоподобный материал, который может играть роль твердой смазки. Аналогичные результаты получены в работе [11] на нитриде углерода. Полученные низкие значения f в условиях сухого трения могут быть обусловлены как уникальными свойствами сверхупругих твердых углеродных частиц, армирующих КМ, так и образованием разупорядоченного графита в зоне контакта КМ с контртелом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-03-00794а) и НШ-3904.2008.3. Автор выражает благодарность научному руководителю академику О.А. Банных и консультантам: к.т.н. Черногоровой О.П. и к.т.н. Дроздовой Е.И.

Литература:

1. Leyland A., Matthews A. Surface and Coatings Technology, 2004, v. 177-178, p. 317-324.
2. Wood R.A., Lewis M.H., West G., Bennington S.M., Cain M.G., Kitamura N. J. Phys.: Condens. Matter, 2000, no. 12, p. 10411-10421.
3. Talyzin A.V., Dubrovinsky L.S., Oden M., Jansson U. Diamond and Related Materials, 2001, 10, p. 2044-2048.
4. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. Российские нанотехнологии, 3, 2008, стр. 150-157

СВОЙСТВА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Опра Д.П.

Российская Федерация, г. Владивосток, Институт химии ДВО РАН, e-mail: ayacks@mail.ru

На сегодняшний день литиевые химические источники тока (ЛХИТ) удерживают лидирующие позиции в мире по объему производства и продаж. Тенденции развития науки и техники требуют, чтобы современный ХИТ характеризовался как можно меньшим размером, большой удельной энергией и высокой мощностью. Среди ЛХИТ система литий/фторуглерод $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$, занимает одно из ведущих мест по удельному энергозапасу, надежности и безопасности. Но несмотря на это $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ значительно уступает по количеству продаж системе литий/диоксид марганца Li/MnO_2 , удельная энергоёмкость, которой значительно ниже. Такое распределение на рынке определяется несколькими факторами:

1) малая удельная мощность систем литий/фторуглерод, связанная с низкой электронной проводимостью самих $(\text{CF}_x)_n$ материалов, приводящей к невозможности использования катодов на их основе без применения электропроводящих добавок, таких как сажа а также связующее, доля которых обычно составляет около 20% от общей массы катода, что в свою очередь снижает эффективность ХИТа.

2) получение $(\text{CF}_x)_n$ соединений на сегодняшний день осуществляется при помощи весьма дорогостоящего и достаточно трудоемкого процесса фторирования элементарным фтором таких материалов как, например, графит, углерод, графен, нефтяной кокс и др.

В лаборатории фторидных материалов Института химии ДВО РАН было разработано и освоено производство ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), более известного как порошок ФОРУМ, являющегося основным компонентом антифрикционных присадок к маслам торговой марки Форум®. При определенном температурном режиме в результате термодеструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ) образуются порошкообразный УПТФЭ и некоторые фторуглеродные соединения в качестве остатка. Эти соединения обладают большим содержанием фтора (например, $F/C=1,7$ против $F/C=1$ для полимонофторида углерода $(\text{CF}_1)_n$, широко используемого на сегодняшний день в производстве ЛХИТ) и к тому же содержат в своем составе атомарный наноразмерный углерод, образующийся в процессе термодеструкции. Этот углерод в значительной степени повышает электропроводность фторуглеродных соединений, в связи с чем получаемые материалы при использовании их в качестве катодов ЛХИТ не требуют таких добавок как сажа или связующее, что позволяет увеличить активную массу элементов на их основе, не изменяя ни габариты, ни мощность. Таким образом, использование этих соединений в ХИТ индустрии является весьма перспективным направлением.

В настоящей работе представлены результаты исследования материалов А (530) и В (550), полученных методом газодинамической термодеструкции ПТФЭ при температурах 530 °С и 550 °С, соответственно.

ЭСМ-фото А (530) и В (550) представленные на рис. 1 (а) и 1 (б) соответственно, показывают что размеры частиц меняются в пределах от 0,5 до 5 мкм, в то время как, размеры частиц полимонофторида углерода $(\text{CF}_1)_n$, согласно литературным данным, находятся в пределах от 10 до 35 мкм. Таким образом, дисперсность А (530) и В (550) выше, а следовательно, и активная площадь катодов на их основе больше. По данным электронного микронзондового анализа было рассчитано соотношение F/C для каждого из материалов (см. таблицу), исходя из которого определялась максимальная теоретическая удельная емкость Q_{th}^{v0} и энергоёмкость ε_{th}^{v0} ЛХИТ на их основе (таблица).

ЛХИТ на основе материалов А (530) и В (550) были исследованы на установке Solartron Analytical Celltest System 1470E посредством гальваностатической разрядки при $I=30$ мкА (рис. 2).

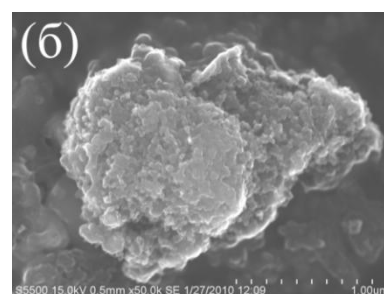
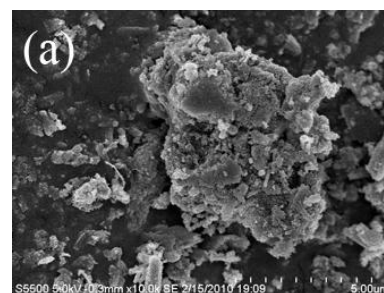


Рис. 1. ЭСМ-фото исследуемых порошков $(\text{CF}_x)_n$. (а) – А (530); (б) – В (550)

Таблица. Характеристики исследуемых $(CF_x)_n$ материалов

Материал	F/C	$Q_{th}^{y\theta}, \frac{mA \cdot \mu}{\rho}$	$\varepsilon_{th}^{y\theta}, \frac{mBm \cdot \mu}{\rho}$
A (530)	1,68	1100	3200
B (550)	0,29	444	1400

Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) элементов составляло >3 В, что достаточно близко к теоретическому. В течение некоторого небольшого промежутка времени для обеих систем, наблюдалось весьма резкое снижение напряжения до рабочего $\sim 2,4$ В. Дальнейшая динамика разрядных кривых несколько отличалось, а именно, в то время как, для материала А (530) наблюдалось постепенное снижение напряжения в процессе разрядки, для материала В (550) было характерно появление разрядного плато. Такое поведение, по-видимому, определяется свойствами самих материалов, т.е. эти вариации возникают из-за различной электронной проводимости материалов, обусловленной как раз различным содержанием атомарного углерода. Именно этот свободный наноразмерный углерод и позволяет снизить катодное перенапряжение. Таким образом, чем ниже отношение F/C, тем более ярко выражено плато на кривой разряда.

Для каждого из материалов, увеличение тока разрядки на порядок и более приводило к резкому падению напряжения ниже рабочего диапазона т.е. <2 В. Именно поэтому на данном этапе не удалось увеличить скорость разряда ЛХИТ на основе фторуглеродных соединений полученных методом газодинамической термодеструкции ПТФЭ. Причиной этого, по видимому, является большая энергия связи F с C в $(CF_x)_n$, приводящая к различию в скоростях анодной и катодной полуреакций системы при ускоренных разрядах.

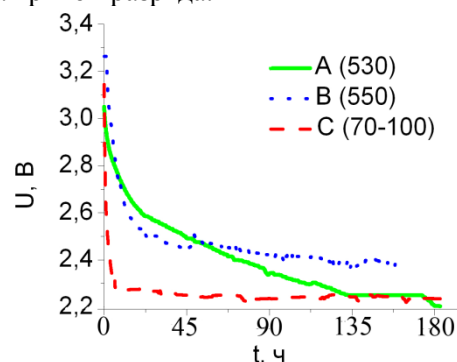


Рис. 2. Разрядные кривые А (530), В (550) и С (70-100) при $I=30$ мкА

Для изучения динамики состояния батарей в процессе разряда были проведены электрохимические исследования с помощью анализатора частотного отклика FRA 1455 в диапазоне частот от 10 мГц до 1 МГц. Путем моделирования экспериментальных импедансных спектров с использованием соответствующих эквивалентных электрических схем были оценены параметры исследуемых ЛХИТ.

С целью получения ЛХИТ большей мощности были изготовлены и исследованы (рис. 2) ячейки на основе одной из низкомолекулярной фракции УПТФЭ (С(70-100)), полученной путем его возгонки при температурах от 70 до 100 °С. Эта фракция содержит в своем составе большое количество групп CF_3 и концевые группы с двойной связью, что делает их использование в качестве катодных материалов весьма перспективным, т.к. разрушение ковалентной связи C–F здесь будет происходить с меньшими затратами энергии, а это в свою очередь позволит увеличить токи разряда элементов на их основе, т.е. мощность ЛХИТа.

Таким образом, с точки зрения полученных экспериментальных результатов, исследуемые материалы являются перспективными при использовании в ЛХИТ различного назначения: 1) А (530) – в источниках, обеспечивающих высокую энергоемкость; 2) В (550) в источниках, обеспечивающих высокие значения разрядного тока.

В настоящей работе исследованы морфологические и структурные свойства фторуглеродных соединений, полученных методом газодинамической термодеструкции политетрафторэтилена при различных температурах и методом возгонки ультрадисперсного политетрафторэтилена. Посредством гальваностатической разрядки и электрохимической импедансной спектроскопии оценена перспективность их использования в качестве катодных материалов литиевых химических источников тока.

Выражаю искреннюю благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН за содействие в выполнении данной работы, а именно Л.А. Матвеевко и к.х.н. А.К. Цветникову за осуществление синтеза фторуглеродных материалов, к.х.н. В.Г. Курявому за исследование материалов с помощью сканирующей электронной микроскопии и проведение электронного микроразнозондового анализа, а также с.н.с., к.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову и научному руководителю д.х.н., профессору С.В. Гнеденкову за критический анализ и поддержку, оказанную как в ходе проведения экспериментов, так и на этапе обсуждения результатов.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Ошемкова Н.А.

Россия, Учреждение Российской Академии наук
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
natali@oshemkova.ru

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) в настоящее время является одним из основных методов элементного анализа и широко используется для анализа различных химических соединений [1,2]. АЭС с ИСП основана на способности атомов и ионов анализируемых элементов, возбуждённых в плазме, испускать фотоны определённой энергии. Оптическое излучение пробы разлагается в спектр на дифракционной решётке и регистрируется фотоэлектрическим способом. Метод позволяет одновременно определять большое число элементов в широком диапазоне концентраций. Градуировочные графики, связывающие содержание аналита в плазме с инструментальным откликом, линейны в интервале пяти порядков величины концентрации. Пределы обнаружения обычно очень низки (0,1-10ppb). АЭС с ИСП менее подвержена помехам, чем любой другой сопоставимый с ней спектроскопический метод. Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы. Обычно эта задача решается путем отделения элемента основы, что связано со значительными трудностями (каждая новая стадия анализа вносит дополнительные погрешности за счет роста величины контрольного опыта). На фоне сложных матриц особенно затруднено определение элементов вблизи пределов их обнаружения. Это обусловлено и временным дрейфом фона, и сложной формой фона в области аналитической линии, и слабой интенсивностью сигналов. Увеличение времени интегрирования снижает пределы обнаружения, но не решает проблему влияния матричного эффекта. Это в первую очередь искривление градуировочных графиков вследствие заметного уменьшения аналитических сигналов ряда элементов вблизи пределов их обнаружения и, следовательно, ухудшение метрологических характеристик определения элементов [3,4].

В данной работе предлагаются математические методы для решения проблем определения элементов вблизи пределов их обнаружения методом АЭС с ИСП.

Исследования проводились на последовательном оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA Jobin Yvon» – модель «ULTIMA 2», который является прибором последнего поколения. Он включает в себя монохроматор, твердотельный генератор с частотой 40,68 МГц и микро-ЭВМ, под контролем которой программируются и осуществляются условия анализа. Монохроматор Черни-Тернера имеет следующие характеристики: Фокусное расстояние 1,0 м. Голографическая решетка 2400 штрихов/мм, первый и второй порядок. Спектральный диапазон: стандартный 160–800 нм с опцией для УФ-области 120-180 нм. Разрешение: 5 нм в диапазоне 120-320 нм, 10 нм в диапазоне 320-800 нм. Оптика заполнена азотом и термостабилизирована с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Перемещение решетки осуществляется шаговым мотором с размером шага 0,001 и механической воспроизводимостью 0,0004 нм.

При определении низких концентраций элементов на фоне легкоионизируемых алюминиевых, магниевых, кальциевых и натриевых матриц возникает проблема резкого ухудшения метрологических характеристик результатов анализируемых элементов [3,4]. Изучено изменение величины аналитического сигнала в зависимости от концентрации матричных элементов в растворе (1 - 10 мг/мл). Проведенные эксперименты показали, что с увеличением концентрации матричных элементов в растворе наблюдается изменение угла наклона градуировочного графика, а в некоторых случаях его сдвиг и искривление. Наблюдаемое уменьшение аналитических сигналов в присутствии макроколичеств элементов можно, вероятно, объяснить как изменением физических свойств раствора (увеличение вязкости, плотности и т.п.), так и изменением механизмов процессов возбуждения спектра в плазме. Последним, очевидно, объясняется столь заметное уменьшение сигналов ряда элементов особенно вблизи пределов их обнаружения.

Для учёта матричного влияния и уменьшения погрешности определения элементов использовали метод аппроксимации многомерными сплайнами для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов.

В работе решается задача построения калибровочных функций (с допустимыми погрешностями) при определении низких концентраций элементов. Для решения данной проблемы используются методы интерполяции сплайнами второго порядка с дефектом единица. В двумерном случае при получении разбиения отрезка измерения N точками, в которых известны значения

искомой функции (по показаниям прибора), программа действует по следующему индуктивному алгоритму :

База: выбирает точки x_N, x_{N-1} и строит через них сплайн второго порядка с левосторонней производной в точке x_N равной K (тангенс угла наклона асимптоты функции - считается известным). У построенного сплайна вычисляет правостороннюю производную в точке x_{N-1} .

Шаг: выбирает точки x_{i-1}, x_i и строит через них сплайн второго порядка с левосторонней производной в точке x_i равной правосторонней производной сплайна (полученного на предыдущем шаге, проходящего через x_i, x_{i+1}) в точке x_i .

И так далее пока не дойдем до точки x_1 .

Таким образом, на выходе алгоритма мы имеем функцию g класса C^1 .

Многомерный случай аналогичен - можно либо строить функцию многомерными сплайнами, либо рекурсивно свести построение к одномерному: фиксируя все координаты кроме одной (имеем одномерный случай) и, используя алгоритм 1, понижать размерность.

Пусть имеется последовательность разбиений $\{x_k^L\}$, и по ним при помощи вышеописанного алгоритма построена последовательность функций g_L . Тогда если диаметр $\{x_k^L\}$ стремится к 0, а L стремится к бесконечности, то g_L сходится к f равномерно. Таким образом данный метод позволяет построить калибровочную функцию с нужной степенью точности.

Анализ проб проводился по программе, разработанной для определения элементов с использованием предложенного алгоритма построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов. Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа. Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами. Использование математических методов обработки данных позволило проводить анализ образцов алюминиевых, магниевых, кальциевых и натриевых соединений и определять в них примеси, начиная от $1 \cdot 10^{-3}\%$, с хорошими метрологическими характеристиками без предварительного отделения матрицы. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,15.

Автор выражает благодарность зав. лаб №24 д.т.н. Коваленко Л.В. и в.н.с., д.т.н. Фолманису Г.Э.

Литература.

1. Томпсон М., Уэлш Д. «Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой». М.: Недра, 1988г.

2. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.:ВИНИТИ, 1990г.

3. Прямое определение следовых содержаний металлов в алюминии методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой. Page A.G., Madraswala K.H., Godbole S. V., Mallapurkar Vanita S., Joshi B. D. «Fresenius Z. Anal. Chem.», 1983, 316, №7, p.713-714

4. Определение элементов вблизи предела обнаружения с помощью последовательно сканирующего эмиссионного спектрометра с индукционной плазмой. Nygaard D.D., Chase D.S., Leighty D.A. Appl. Spectrosc., 1983, 37, №5, p.432-435.

ИЗМЕРЕНИЕ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТУГОПЛАВКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, ЛАЗЕРНЫМ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Павлин С.В.

Россия, Москва, Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

e-mail: edflight@mail.ru

Проблема неразрушающего контроля композиционных материалов по фактическому состоянию является весьма актуальной, поскольку дефекты и изменения структуры материала, возникающие при изготовлении и в процессе эксплуатации изделий, могут существенно уменьшить их прочность. Механические свойства материала (например, упругие модули) несут ценную информацию для определения остаточного ресурса детали или изделия. В процессе старения уменьшение упругих модулей может составлять 15-20% [1], в частности, это может возникать из-за возрастающей пористости материала.

В настоящей работе предложен и экспериментально реализован лазерный оптико-акустический метод измерения локальных упругих модулей изотропных композиционных материалов. Он основан на лазерном термооптическом механизме возбуждения ультразвука и измерении фазовых скоростей продольных и сдвиговых акустических волн в образцах в спектральном диапазоне 0,2÷100 МГц [2]. Его основное преимущество перед традиционными ультразвуковыми методиками заключается в возможности эффективного возбуждения коротких и мощных зондирующих импульсов, необходимых для диагностики сильно поглощающих ультразвуком неоднородных композиционных материалов. В предложенном методе толщина исследуемых образцов может составлять 0,1÷70 мм, локальность измерений в поперечном направлении 1÷2 мм, максимальная относительная погрешность определения модуля Юнга составляет 6%, модуля сдвига – 4%, коэффициента Пуассона – 5%.

В качестве исследуемых образцов были взяты поликристаллические композиционные материалы на базе матрицы из алюминия с добавлением частиц титана со средним диаметром 300 мкм (образцы серии 07) или смеси частиц титана с наночастицами алмаза со средним диаметром 50 нм (серия 09) и 150 нм (серия 010). Образцы были получены методом реакционного литья с замешиванием в расплав матрицы порошка из наполнителей. В результате реакции в матрице образуются интерметаллидные фазы, влияющие на упругие свойства композиционного материала. Образец № 070 являлся алюминием чистотой 99,999%. Все образцы представляли собой диски диаметром 25 мм. По результатам измерений проведена оценка влияния времени выдержки расплава до заливки на значения упругих модулей образцов.

Расчет значений модуля Юнга E , модуля сдвига G и коэффициента Пуассона ν в образцах производится по формулам:

$$E = \rho c_s^2 \left[\frac{3c_l^2 - 4c_s^2}{c_l^2 - c_s^2} \right], \quad (1)$$

$$G = \rho c_s^2, \quad (2)$$

$$\nu = \left[\frac{c_l^2 - 2c_s^2}{2c_l^2 - 2c_s^2} \right], \quad (3)$$

где ρ - значение плотности образца, полученное по результатам гидростатического взвешивания, c_l и c_s - измеренные значения фазовых скоростей продольных и сдвиговых акустических волн в образце соответственно.

Параметры и результаты измерений представлены в таблицах 1-4.

Таблица 1. Алюминий

№ образца	Выдержка в расплаве, мин	Плотность ρ , г/см ³	Толщина H , мм	E , ГПа	G , ГПа	ν
070	60	2,685	5,60	70±4	26,2±1,0	0,340±0,16

Как видно из таблицы 1, значения упругих модулей, полученные для образца алюминия, совпадают со справочными [3] в пределах погрешностей измерений. Это говорит о достоверности результатов, получаемых лазерным оптико-акустическим методом.

Таблица 2. Образцы серии 07

№ образца	Выдержка в расплаве, мин	Плотность ρ , г/см ³	Толщина H , мм	E , ГПа	G , ГПа	ν
071	2	2,702	5,02	65±4	23,7±0,9	0,365±0,16
072	20	2,685	10,21	68±4	25,4±1,0	0,340±0,16
073	60	2,725	10,14	79±5	29,9±1,2	0,323±0,16
074	90	2,754	5,51	80±5	30,0±1,2	0,329±0,16

Таблица 3. Образцы серии 09

№ образца	Выдержка в расплаве, мин	Плотность ρ , г/см ³	Толщина H , мм	E , ГПа	G , ГПа	ν
091	2	2,530	5,00	62±4	22,9±0,9	0,354±0,16
092	20	2,649	5,08	68±4	25,3±1,0	0,349±0,16
093	60	2,618	5,21	68±4	25,1±1,0	0,352±0,16
094	90	2,626	4,88	71±4	26,2±1,0	0,345±0,16

Таблица 4. Образцы серии 010

№ образца	Выдержка в расплаве, мин	Плотность ρ , г/см ³	Толщина H , мм	E , ГПа	G , ГПа	ν
0101	2	2,634	5,60	60±4	21,8±0,9	0,378±0,17
0102	20	2,580	5,16	56±3	20,1±0,8	0,382±0,17
0103	60	2,511	5,58	62±4	22,6±0,9	0,362±0,16
0104	90	2,612	5,34	62±4	22,7±0,9	0,366±0,16

Как видно из таблицы 2, значения упругих модулей в образцах серии 07 возрастают с увеличением времени выдержки расплава до разливки по формам, что связано с ростом объемной доли интерметаллидной фазы Al_3Ti [4]– наблюдается интерметаллидное упрочнение.

В образцах серии 09-10 при добавлении наночастиц алмаза в структуре также образуются фазы TiC [4], однако при этом плотность образцов уменьшается по сравнению с алюминием и с образцами серии 07. Это указывает на возникающую пористость в образцах, поскольку объемная доля TiC не превышает 1%. Поэтому упругие модули образцов этих серий не превышают в пределах погрешности измерений значений для алюминия (см. таблицы 3-4) для выбранных времен выдержки материала в расплаве.

Таким образом, предложенный лазерный оптико-акустический метод позволяет количественно оценить влияние технологических параметров при получении композиционного материала на его прочностные свойства. Это даст возможность выработать оптимальные условия технологии изготовления новых материалов.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Подымовой Наталье Борисовне за интересную тему исследования и всестороннюю поддержку и помощь при выполнении данной работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-02-90041-Бел_а).

Литература

1. Прикладная механика композитов (под ред. Тарнопольского Ю.М.). М.: Мир, 1989. 358 с.
2. Карабутов А.А., Кобелева Л.И. и др. // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75. № 3. С. 27-33.
3. Физические величины. Справочник. // Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
4. Чернышова Т.А., Болотова Л.К., Калашников И.Е. и др. // Металлы. 2007. Т. 3. С.79-84.

ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННЫХ РЯДОВ ФУРЬЕ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Паунов А.К.

Москва, Учреждение Российской Академии наук
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
paunov_ak@mail.ru

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) в настоящее время стала доминирующим методом элементного анализа и широко используется для анализа различных химических соединений. Метод менее подвержен помехам, чем любой другой спектроскопический метод. Все влияния, которые имеют место, можно разделить на три группы: спектральные наложения, рассеянный свет и матричные помехи. Спектральные помехи и влияние рассеянного света связаны со спектрометром, в то время как матричные помехи более тесно связаны с введением пробы и источником возбуждения системы. Из различных типов помех лучше всего известны и понятны спектральные помехи. Часто они устраняются просто увеличением разрешения спектрометра или сменой спектральной линии. Расширяется использование голографических решеток, которые обладают меньшим светорассеянием. Часть помех можно избежать или уменьшить, если подобрать матричный состав стандартных образцов, идентичный основе проб. На фоне сложных матриц особенно затруднено определение элементов вблизи пределов их обнаружения. Это обусловлено и временным дрейфом фона, и сложной формой фона в области аналитической линии, и слабой интенсивностью сигналов. Увеличение времени интегрирования снижает пределы обнаружения, но не решает проблему влияния матричного эффекта. Это в первую очередь искривление градуировочных графиков вследствие заметного уменьшения аналитических сигналов ряда элементов вблизи пределов их обнаружения и, следовательно, ухудшение метрологических характеристик определения элементов.

Для решения данных проблем при нахождении значений функции концентрации в зависимости от интенсивности излучения предлагается использование метода орторекурсивных разложений (ОРР).

Напомним определение орторекурсивных разложений. Пусть H - гильбертово пространство, $\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$ принадлежит $H \setminus \{0\}$. Для произвольного элемента f из H положим $r_0(f) = f$; если уже определен $r_n(f)$, то положим $f_{n+1} = \frac{(r_n(f), e_{n+1})}{(e_{n+1}, e_{n+1})} e_{n+1}$, $r_{n+1} = r_n - f_{n+1}$. Ряд $\sum_{n=1}^{\infty} f_n e_n$ называется орторекурсивным разложением элемента f по системе $\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$.

Данный вид разложений был предложен Тарасом Павловичем Лукашенко в 1998г. ОРР являются обобщением рядов Фурье и в случае ортогональной системы с ними совпадают. Для орторекурсивных разложений так же как и для рядов Фурье остаются верны неравенство Бесселя и равенство Парсевала [1]. Одним из преимуществ данных разложений является отсутствие необходимости ортогонализации [2] системы перед разложением по ней, что иногда невозможно сделать с нужной точностью (можно рассмотреть пример Гильберта).

Довольно часто орторекурсивные разложения выгодно рассматривать по переполненным системам для избежания ошибок в вычислениях. В качестве примера такой системы можно рассмотреть систему Фабера-Шаудера [3] со сдвигами.

Пусть $H = L^2[0,1]$. Положим $\varphi(x)$ равной $2x$ на отрезке $[0, 1/2]$, $2-2x$ на отрезке $[1/2, 1]$ (эта функция является порождающей для системы Фабера-Шаудера. Будем считать, что вне отрезка $[0,1]$

функция $\varphi(x)$ равна нулю. Будем рассматривать пачки функций вида $\varphi_{j,k}(x) = \varphi(2^{-j}x - k/2^j)$

(порядок в каждой пачке может быть разным, например, есть два естественных способа: подряд, и когда сначала идут функции, соответствующие четным j , а затем соответствующие нечетным или можно рассматривать жадные разложения по пачкам). На самом деле n -я пачка является базисом в

пространстве ломаных с вершинами в точках вида $\frac{k}{2^{n+1}}$.

Теорема 1.

Для любой функции f из $L^2[0,1]$ ее орторекурсивное разложение по системе, состоящей из подпоследовательности пачек, упорядоченных произвольным способом, сходится к f в метрике L^2 . В случае, когда раскладываемая функция непрерывна, имеет место усиление теоремы:

Теорема 2.

Для любой непрерывной функции f из $C[0,1]$ ее орторекурсивное разложение по системе, состоящей из подпоследовательности пачек, упорядоченных произвольным способом, сходится к f в метрике C . Если же f имеет конечное число разрывов первого рода, то ее орторекурсивное разложение сходится к f равномерно на любом компакте, где f непрерывна, а в точках разрыва к среднему арифметическому односторонних пределов.

Таким образом орторекурсивное разложение по данной системе выдерживает любое конечное число ошибок, допущенных при вычислении коэффициентов. Системы, обладающие таким свойством, также выдерживают бесконечные количества относительных и абсолютных ошибок из некоторых классов (результат В.В. Галатенко) [2].

Как уже было сказано, бывает удобно рассматривать орторекурсивные разложения по базисам систем вложенных подпространств. В качестве еще одного результата для данных систем выступает следующая:

Теорема 3.

Пусть $H_1 \subset H_2 \subset H_3 \subset \dots$ - последовательность вложенных конечномерных гильбертовых пространств; $H = \bigcup_{i=1}^{\infty} H_i$; $\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}$ - базис в H_i , где $d_i = \dim H_i$; H^i - матрица Грама для H_i и базиса $\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}$; $\alpha_i = \min_{j=1, \dots, d_i} |H_{jj}^i|$, $\beta_i = \max_{j=1, \dots, d_i} |H_{jj}^i|$.

Тогда если существует возрастающая последовательность натуральных чисел l_k , такая что $\forall m$

$\prod_{l=m}^{\infty} \frac{\beta_{l_k}}{\alpha_{l_k}} = 0$, то $\forall f \in H$ ОРР по системе $\{\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}\}_{i=1}^{\infty}$ сходится к f по норме в H .

Данная теорема позволяет проводить ОРР для систем, не удовлетворяющим ранее полученным достаточным условиям сходимости.

Таким образом устойчивость орторекурсивных разложений к ошибкам позволяет улучшить точность вычислений и, зачастую, повысить скорость при обработке данных.

Литература.

1. Лукашенко Т.П. О свойствах орторекурсивных разложений по неортогональным системам. Вестник МГУ. Сер.1. Матем.,мех. 2001, №1, с.51-53.
2. Кашин Б.С., Саакян А.А. Ортогональные ряды. Изд.2, доп. М.: Изд-во АФЦ. 1999, с.127.
3. Лукашенко Т.П. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера - Шаудера. Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та. 2000, с.168.

Автор выражает благодарность зав. лаб.№6 ИМЕТ РАН д.т.н. Е.К. Казенасу и в.н.с., к.х.н. В.А. Волченковой.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ОЛОВА И СВИНЦА

Подгорбунский А.Б.

Российская Федерация, г. Владивосток, Институт химии ДВО РАН, e-mail:
defrag_2008@mail.ru

Твердые тела, имеющие высокую ионную проводимость (суперионные проводники - СИП), сочетают в себе свойства жидкостей (проводимость, характерную для жидкого расплава или раствора) и твердых тел (механическую жесткость кристаллов). Поэтому они используются в промышленности и в качестве преобразователей энергии (мембраны в топливных элементах, электрохромные устройства, конденсаторы сверхбольшой емкости (ионисторы), электродные материалы для источников питания, солнечные батареи), и в роли преобразователей информации (химические сенсоры, высокотемпературные датчики температур, ячейки памяти и т.д.). Спектр применения суперионных проводников необычайно широк, что вызывает обширный интерес со стороны синтетиков и исследователей, однако трудность изучения данного класса материалов (моно- и поликристаллические, полимерные, стеклянные СИП) связана со сложностью и многостадийностью процессов, происходящих при переносе заряда как внутри твердого электролита, так и на границе раздела электролит/электрод. Выявление и моделирование этих процессов невозможно без применения различных методов исследования.

Для получения высокопроводящего СИП (от 10^{-3} до 1 См/см при комнатной температуре) необходимо реализовать следующие условия:

1) высокую подвижность «быстрых» ионов (катионов, анионов) обусловленную их размером и/или окружением кристаллической решетки (наличие дефектов - вакансий или «каналов проводимости»);

2) низкую энергию активации $< 0,6$ эВ;

3) низкую электронную проводимость $\sim 10^{-9}$ См/см (в случае несмешанной проводимости).

Класс анионных фтор-проводящих твердых электролитов на основе олова вызывает пристальный интерес исследователей как перспективных соединений для производства СИП (высокие значения проводимости, сравнимые с эталонными представителями СИП). С этой целью в настоящей работе исследовались вещества на основе дифторидов олова $(1-x)\text{SnF}_2-x\text{MF}$ и тетрафтора станната свинца $(1-x)\text{PbSnF}_4-x\text{NF}$, где x – количество примеси, моль %, $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}, \text{Rb}$ и $N = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Суперионик PbSnF_4 уже при комнатной температуре обладает удельной проводимостью 10^{-3} См/см. В литературе приводится описание структуры и температурного поведения этого материала. Целью данной работы было – показать, каким образом примесные элементы влияют на проводимость, фазовые переходы и активационные процессы в данных материалах.

Ионная проводимость твердых электролитов является термически активируемым процессом и подчиняется закону Аррениуса: $\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$, где σ – удельная проводимость (См/см), T – температура (К), E_a – энергия активации (эВ), k – постоянная Больцмана ($8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ·К⁻¹), параметр σ_0 определяет механизм проводимости, понимание которого наряду с моделированием процессов переноса заряда является главной целью при исследовании СИП. В этой связи основным инструментом для их изучения является импедансная спектроскопия (ИС) в совокупности с методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Метод ИС, измеряя отклик системы на внешнее слабое возмущение (переменный электрический сигнал малой амплитуды), позволяет моделировать процессы, происходящие в системе при возбуждении, используя метод эквивалентных электрических схем (ЭЭС).

Исследование материалов методом импедансной спектроскопии производилось в широком диапазоне температур при частоте от 1Гц до 7МГц на установочном комплексе, включающем в себя: Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260, Solartron Dielectric Interface 1296, печь Lenton с температурным контроллером Eurotherm 2704 и ячейку Probostat. Нагрев производился при вакууме $2 \div 4 \cdot 10^{-2}$ кПа. Низкотемпературная съемка осуществлялась на криостате Janis Research Cryostat SVT200T.

В процессе анализа импедансных спектров удалось разделить процессы, связанные с границей раздела электрод/электролит от объемных процессов и выделить собственную проводимость образца. На рисунке приведены температурные зависимости удельной проводимости некоторых из исследованных ионных проводников в координатах $\lg \sigma - 10^3/T$. Угол наклона построенных кривых определяет величину энергии активации.

В приведенной ниже таблице указаны рассчитанные по методу ЭЭС значения энергии активации, величина $\lg(\sigma T)$ и значения собственной удельной проводимости исследованных материалов (σ).

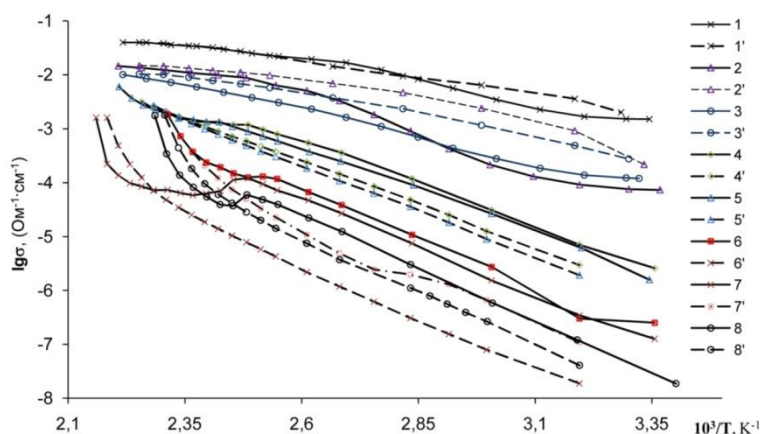


Рис. Зависимость проводимости от температуры. Цифрами обозначены образцы, состав которых указан в таблице, без штриха – нагрев, со штрихом – охлаждение соответствующего образца

Таблица

№	Состав образца	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(\sigma T)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
1	PbSnF ₄	312-371	0,40±0,01	6,20±0,20	1,51·10 ⁻³ (299)
		382-441	0,18±0,01	1,57±0,13	4,01·10 ⁻² (451)
2	85PbSnF ₄ -15CsF	323-383	0,68±0,02	10,80±0,31	7,37·10 ⁻⁵ (297)
		403-453	0,161±0,003	1,65±0,05	1,46·10 ⁻² (453)
3	85PbSnF ₄ -15NaF	322-392	0,45±0,01	7,35±0,22	1,20·10 ⁻⁴ (301)
		392-451	0,308±0,005	3,75±0,13	1,01·10 ⁻² (451)
4	90SnF ₂ -10CsF	298-398	0,758±0,003	13,35±0,50	2,52·10 ⁻⁷ (296)
		413-313	0,737±0,035	13,64±0,40	1,86·10 ⁻³ (433)
5	90SnF ₂ -10RbF	298-403	0,62±0,01	10,98±0,38	2,58·10 ⁻⁶ (296)
		438-313	0,628±0,004	10,16±0,24	3,19·10 ⁻³ (443)
6	90SnF ₂ -10NaF	296-412	0,70±0,01	13,87±0,33	2,05·10 ⁻⁸ (296)
		417-447	0,89±0,05	12,62±0,50	2,52·10 ⁻⁴ (453)
7	90SnF ₂ -10LiF	294-403	0,77±0,01	14,9±0,4	1,87·10 ⁻⁸ (294)
		413-313	0,79±0,01	14,4±0,2	1,76·10 ⁻³ (438)
8	SnF ₂	298-403	0,70±0,01	13,4±0,3	1,27·10 ⁻⁷ (298)
		433-313	0,77±0,01	14,3±0,1	1,60·10 ⁻³ (463)

Анализ графиков и табличных данных показывает, что наибольшей проводимостью в ряду материалов на основе дифторида олова во всем диапазоне исследуемых температур обладают твердые электролиты с примесью Rb. В случае же ионных проводников на основе тетрафтора станната свинца максимальную проводимость имеет чистый PbSnF₄. (см табл.). Во всех случаях наблюдается гистерезис кривых, связанный с температурными фазовыми переходами, что подтверждается литературными данными. По данным рентгенофазового анализа при разной концентрации примесных элементов появляются новые фазы, что в ряде случаев обуславливает изменение поведения проводимости с температурой. Анализ данных, полученных взаимодополняющими методами исследования, позволил предложить гипотезу, объясняющую экспериментальные результаты. На основе проделанной работы можно сделать вывод о том, что данные материалы обладают высокой ионной проводимостью и являются перспективными для дальнейшего изучения с целью получения еще более высоких значений проводимости и раскрытия ее механизма.

Выражаю благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН за содействие в выполнении данной работы: Т.И. Усольцевой и д.х.н., профессору В.К. Гончаруку за синтез исследуемых материалов, а также научному руководителю с.н.с., к.х.н., доценту С.Л. Синябрюхову и д.х.н., профессору С.В. Гнеденкову за критический анализ и поддержку, оказанную в ходе проведения экспериментов и при обсуждении полученных результатов.

МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ И МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СКОМПЕНСИРОВАННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Политова Г.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, gpolitova@gmail.com

Введение: Известно, что соединения RT_2 ($T - 3d$ – переходной металл) типа фаз Лавеса обладают гигантской магнитострикцией. Среди них - широко используемый на практике состав $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ (терфенол – Д), в котором скомпенсирована магнитная анизотропия в РЗ подрешетке (главным образом, константы первого порядка K_1). Наряду с гигантской магнитострикцией в этих соединениях в области магнитных фазовых переходов наблюдается и значительный по величине магнитокалорический эффект (МКЭ) [1, 2]. Целью данной работы явилось комплексное исследование магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств соединений типа терфенол - Д, со скомпенсированной магнитной анизотропией. Мультикомпонентные составы с компенсацией констант анизотропии более высокого порядка ($Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$, $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Co_2$ и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_{1.8}Fe_{0.2}$) были предварительно рассчитаны на основе модели одноионной анизотропии.

Эксперимент: Исследуемые соединения (в качестве исходных компонентов использовались металлы высокой степени чистоты) синтезированы в дуговой электропечи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере аргона. Равномерность состава соединений обеспечивалась трехкратным переплавом и последующим отжигом в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре $900^{\circ}C$ в течение 100 часов. Фазовый состав синтезированных соединений контролировался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН – 3М. Соединения были аттестованы также методами металлографического, рентгенофлуоресцентного и термомагнитного анализов. Измерения МКЭ проводились прямым методом в полях до 18 кЭ и интервале температур от 80 до 350 К. Измерение теплового расширения и магнитострикции проводились тензометрическим методом с использованием сверхпроводящего магнита Oxford (в Международной Лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша) в полях до 100 кЭ в температурном интервале от 4.2К до 280К. Полевые и температурные зависимости намагниченности были измерены с помощью СКВИД- магнитометра.

Результаты и обсуждение: Рентгеноструктурный анализ показал, что соединения практически однофазны и имеют кубическую структуру $MgCu_2$. Рассчитанные параметры решетки a , а также объем элементарной ячейки даны в табл.1.

Табл. 1.

№	Соединение	a , Å	V , Å ³	T_c , К	Тип перехода
1	$Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$	7,18	370,46	131	Первого рода
2	$Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Co_2$	7,19	371,36	162	Первого рода
3	$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$	7,19	371,70	170	Первого рода
4	$Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_{1.8}Fe_{0.2}$	7,21	375,21	290	Второго рода

В области температур перехода была измерена намагниченность исследуемых соединений. По пику производной намагниченности $d\sigma/dT$ были определены температуры перехода. Вблизи точки Кюри, согласно термодинамической теории Ландау, зависимость намагниченности от поля выглядит следующим образом :

$$H / M = a(T) + b(T) \cdot M^2 + c(T)M^4$$

Аппроксимируя экспериментальные данные были рассчитаны термодинамические коэффициенты $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ с помощью которых и определен род перехода (табл.1).

Для всех исследуемых соединений был измерен МКЭ в области температур магнитного упорядочивания (рис.1). Видно, что для соединений №1, 2 и 3 МКЭ наблюдается в области температур от 130 до 170 К и составляет 1.5 – 1.8 К при изменении магнитного поля от 0 до 12 кЭ. Частичное замещение атомов Со атомами Fe позволяет сдвинуть температуру перехода к комнатной, однако при этом величина эффекта снижается в 3 раза (см. рис. 1 кривая 4). На рис.2 показана полевая зависимость МКЭ исследуемых соединений. Видно, что в соединениях с большей компенсацией МА (№1 и 2) МКЭ в полях до 1.5 кЭ демонстрирует более высокие значения, чем МКЭ в соединении $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, что важно для практического использования данных соединений. Аналогичная ситуация наблюдается и с полевыми зависимостями магнитострикции, что позволяет предположить, что изменение магнитоупругой энергии дает значительный вклад в изменение магнитной энтропии [3]. Этот факт подтверждается также с помощью рис. 3, где показаны

температурные зависимости объемной магнитострикции исследуемых соединений в поле 12 кЭ. Кроме того нами были получены данные по теплоемкости соединений. (рис. 4). По результатам измерений был рассчитан МКЭ и произведено сравнение с данными, полученными прямым методом.

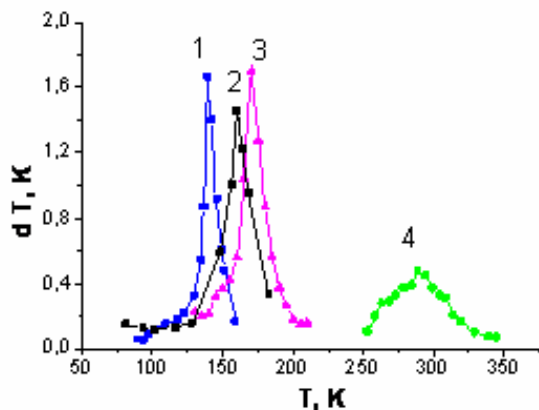


Рис.1. МКЭ соединений $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ (3), $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$ (1), $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Co_2$ (2) и $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_{1.8}Fe_{0.2}$ (4) в поле 12 кЭ.

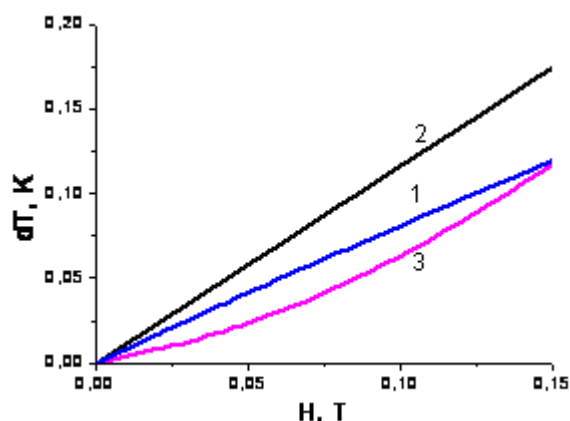


Рис. 2. Полевые зависимости МКЭ соединений $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ (3), $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$ (1) и $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Co_2$ (2) при T_c .

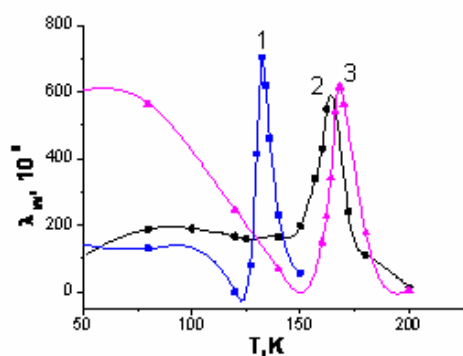


Рис.3. Температурные зависимости объемной магнитострикции $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ (3), $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$ (1) и $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Co_2$ (2) в поле 12 кЭ.

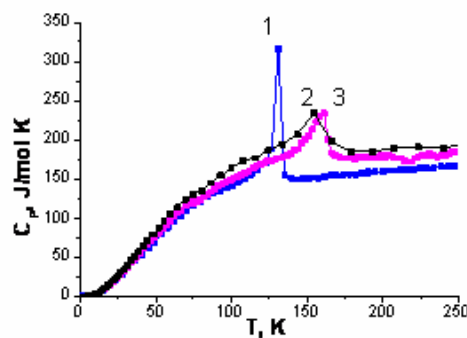


Рис.4. Температурная зависимость теплоемкости C_p соединений $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$ (3), $Tb_{0.23}Dy_{0.27}Ho_{0.5}Co_2$ (1) и $Tb_{0.35}Dy_{0.45}Er_{0.2}Co_2$ (2).

Таким образом, проведено комплексное исследование соединений типа $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, со скомпенсированной магнитной анизотропией, в результате которого установлено, что сплавы обладают достаточно большим МКЭ и могут быть использованы на практике в определенном интервале температур и магнитных полей.

Автор выражает глубокую благодарность Терешинной И.С., Никитину С.А. и Бурханову Г.С. за полезные дискуссии и Чистякову О.Д. за приготовление образцов

[1] Белов К.П. Магнитострикционные явления и их приложения, Наука, М. (1987), 240.

[2] S.A. Nikitin, A.M. Tishin, Cryogenics 31 (1991) 166.

[3] Политова Г.А. Сборник статей VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, (2009) 164.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЯ

Пономарева С. А.

Украина, Киев, Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,

Sv-Ponomaryova@yandex.ru

Известно, что при низких температурах (~ 100 К) в чистом церию наблюдается фазовый электронный переход, сопровождающийся значительным уменьшением объема (до 16-17 %), а также аномалиями других физических свойств. Несмотря на ряд существующих теоретических [1, 2] и

экспериментальных [3] работ, объясняющих некоторые наблюдаемые при переходе особенности, интерес к дальнейшему изучению данного материала остается.

Прежде всего это мало исследованный эффект памяти формы в чистом материале, а также сплавах, основу которых составляет церий [4].

В данной работе осуществлено экспериментальное исследование эффекта памяти формы (эпф) в сплавах на основе церия. Отдельно рассмотрено влияние легирования на восстановление формы.

Установлено, что на первом термическом цикле восстановление формы в чистом материале составляет 70 %. Это значение можно повысить с помощью легирования. В первую очередь было рассмотрено добавление иттрия и алюминия со скандием.

Термоциклирование в интервале превращения приводит к уменьшению деформации, которая возникает при фазовом превращении и повышению восстановления формы.

Как в чистом Се, так и в сплавах Се-У и Се-Al-Sc восстановление формы при нагревании происходит в два этапа.

Таким образом, появляется возможность управлять степенью восстановления формы, а также температурным диапазоном реализации превращения путем внесения добавок и предварительного термоциклирования.

Автор благодарит Ю. Н. Ковалю за обсуждение результатов и предоставленные ценные замечания.

1. Laegsgaard J. and Svane A., Phys. Rev. B, vol. 59, № 5: 3450 (1999).
2. Хомский Д.И., УФН, 129, вып. 3: 443 (1979).
3. Gschneider K.A., Elliot Jr. R. O., McDonald R.R., J. Phys. Chem. Solids, 23, № 8-9: 555 (1962).
4. Коваль Ю. Н., Лариков Л. Н., Монастырский Г.Е., Русанова Н.И., Металлофизика 8: 97 (1986).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ХРУПКИХ ТЕЛ ВЫСОКОВЯЗКИМИ ЖИДКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Попов Д.А.

Россия, Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
PopovDmitryA@gmail.com

Целью работы является оценка эффективности поверхностного упрочнения хрупких тел по отношению к быстро изменяющейся во времени внешней нагрузке высоковязкими жидкими покрытиями. Предложена модель страгивания поверхностных трещин при активном нагружении с постоянной скоростью и при периодической внешней нагрузке.

Пусть тело имеет поверхностную трещину длины L_c , заполненную жидкой высоковязкой средой. Среда подбирается таким образом, чтобы с одной стороны хорошо смачивать материал и заполнять всю трещину, а с другой – не снижать заметно его прочность, т.е. $K_{ISCC} \cong K_{IC}$. Предполагается, что среда является несжимаемой ньютоновской жидкостью с вязкостью μ , а страгивание трещины происходит при достижении критического значения КИН. Эффект упрочнения обусловлен снижением давления жидкости при раскрытии поверхностной трещины, что влечет за собой снижение КИН по сравнению с «геометрическим» значением, вычисленным для свободной от жидкости трещины. В рамках предлагаемой модели эволюция истинного значения КИН определяется решением задачи Коши

$$\dot{K}_I = - \frac{(1 - \nu_p) K_I^3 (K_I - K_I^{(0)})}{6,14 \sqrt{\pi} \mu G^2 L_c^{3/2}}$$

$$K_I(0) = K_I^{(0)}(0)$$

где $K_I^{(0)} \cong 1,12 \sqrt{\pi L_c} \sigma_\infty$ – текущее значение «геометрического» КИН.

На графике рис. 1 представлена зависимость КИН от его величины $K_I^{(0)}$ при нагружении с постоянной скоростью.

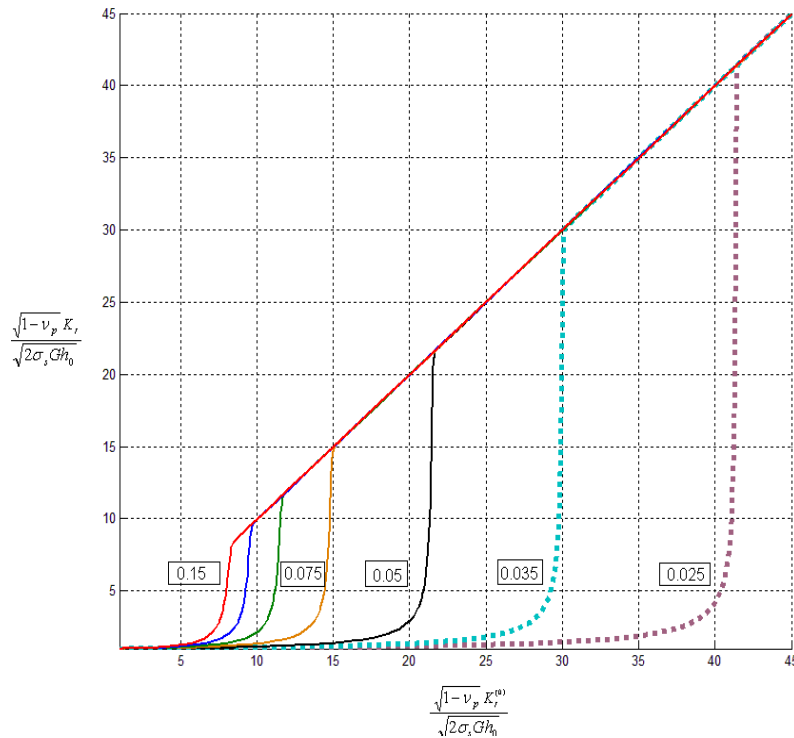


Рис. 1. Соотношение между действительным и «геометрическим» значениями КИН при нагружении с постоянной скоростью (числа на графике соответствуют параметру $0,91h_0\sigma_s/L_c\sqrt{(1+\nu_p)\mu\dot{\epsilon}G}$)

Видно, что длительная стадия незначительного роста КИН сменяется его скачкообразным ростом до «геометрического» значения $K_I^{(0)}$. Это объясняется возникновением отрицательного давления среды в трещине при её раскрытии, понижающем локальные напряжения в вершине, и сильной зависимостью времени релаксации давления от раскрытия трещины.

При периодической внешней нагрузке $\sigma_\infty = \sigma_0 + \Delta\sigma \sin(\omega t)/2$. При условии, что $\frac{(1-\nu_p)^2(K_I/K_I^{(0)})^3}{6,14\sqrt{\pi}\mu G^2\omega L_c^{3/2}} \ll 1$, получено асимптотическое выражение для истинного размаха КИН и к $2\Delta K_I^{(0)}$, равное

$$\frac{2\Delta K_I}{2\Delta K_I^{(0)}} \cong 0,16 \frac{(1-\nu_p)^2 \pi^{3/2} K_I^{(0)3}}{\mu G^2 \omega \sqrt{L_c}}$$

На рис. 2 представлена зависимость отношения размаха КИН к размаху $K_I^{(0)}$ от значений вязкости и частоты.

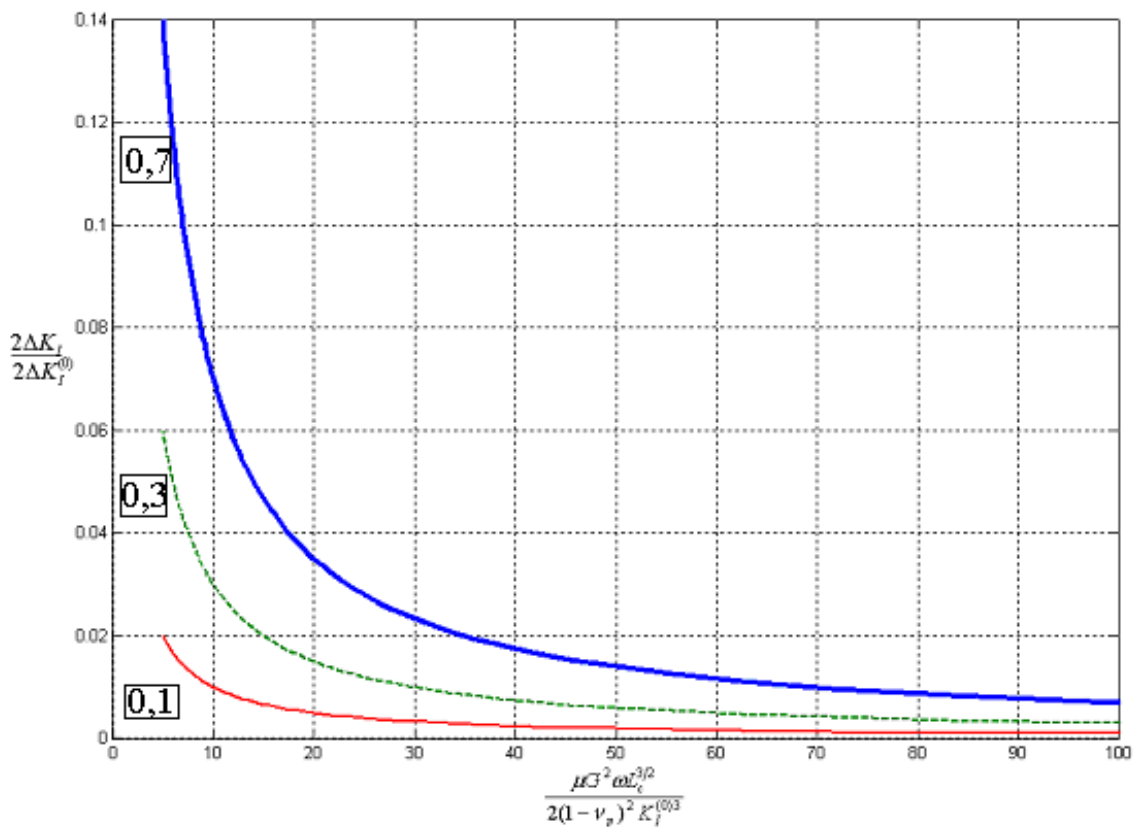


Рис. 2. Зависимость размаха КИН от вязкости среды и частоты периодической нагрузки (числа на графике соответствуют безразмерным значениям амплитуды $\Delta K_I / 2\Delta K_I^{(0)}$).

Как и в рассмотренном выше случае, здесь процесс раскрытия трещины сопровождается снижением давления среды в трещине до отрицательных величин, однако процесс носит периодический характер.

Таким образом теоретически обоснован эффект упрочнения хрупких тел, подверженных периодическому нагружению, высоковязкими покрытиями. Показано значительное снижение КИН по сравнению со свободной от покрытия трещиной.

Автор благодарит А.И.Малкина и Ф.А. Куликова-Костюшко за ценные рекомендации и поддержку.

ФЛЮКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СОЛЕВОЙ ПАССИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Попова В. А.

Россия, Москва РУДН, vera27525@mail.ru

Разработана теоретическая модель образования пассивирующего солевого слоя на поверхности анодно-растворяющегося металла. Механизм этого процесса пока что не был раскрыт. Учитывается энергетическая неоднородность поверхности реальных металлов, связанная с их кристаллитной структурой.

Вследствие неоднородности, на участках поверхности S плотности тока растворения неодинаковы, т.е. флюктуируют на S . Поэтому концентрации ионов M^{z+} металла и анионов A^{n-} электролита на разных участках поверхности отличаются.

На наиболее активных (т.е. выделяющих большее количество ионов M^{z+}) участках возникают локализованные области ΔV_k электролита с повышенной концентрацией ионных компонент.

Если положительные флюктуации достаточно велики, то в объеме ΔV_k эти концентрации достигают уровня насыщения. Тогда эти объемы можно рассматривать как материнскую фазу в которой с определенной вероятностью образуется зародыш соли A_nM_m . Если она труднорастворима, то из этих зародышей формируется защитный пассивирующий слой. Рассмотрен процесс формирования материнской фазы.

Исследована кинетика зародышеобразования. Определена функциональная зависимость критического радиуса и времени образования зародыша от различных параметров. Достигнуто совпадение полученных результатов с экспериментальными данными [1].

Поскольку образование зародышей происходит в необычных условиях (в малом объеме ΔV_k), то в результате его рождения материнская фаза изменяется и он оказывается в неравновесных условиях, начинается его эволюция. Получено уравнение эволюции.

Зародыши образуют родственную подложку, на которой формируется пассивный слой конечной толщины. Согласно экспериментальным данным [2] структура этого слоя является динамической, т.е. при стабильном функционировании слоя, его внутренняя структура изменяется во времени. Дано объяснение этому явлению. Для этого рассмотрены уравнения движения ионов M^{z+} и A^{n-} в структуре слоя. Получено их решение с помощью специального метода, называемого гомогенным приближением.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Попову Ю.А. за помощь и поддержку.

Литература.

[1] Keddam M., Froment M., Moree P. // *Compt. Rend. Acad.*, 1961, V. 253, № 22, P. 2529–2531.

[2] А. И. Сухотин. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Ленинград. Химия. 1989. 320 с.

«ТРИКОТАЖНАЯ МОДЕЛЬ» ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ГРАФЕНА

Попова Н.А.

Россия, Москва, Российский университет дружбы народов (РУДН),
nad.3785@mail.ru

Настоящая работа посвящена вычислительному эксперименту, в результате которого исследуются деформация и разрушение графена под действием пошагового одноосного растяжения. Основой вычислительного подхода является представление деформации и разрушения как механо-химической реакции и описание ее в терминах механо-химических координат (МХК) [1, 2]. Микроскопическое исследование проведено методами квантовой химии при использовании для расчетов неограниченного приближения Хартри-Фока нарушенной симметрии. Макроскопические механические характеристики графена были определены в рамках линейной теории упругости при использовании сил деформации, определенных на микроскопическом уровне. Изменение МХК сопровождается изменением длин химических связей, валентных и торсионных углов. Эти изменения являются количественным проявлением характера и типа протекающей механо-химической реакции. Дополнительными характеристиками реакции являются молекулярная и атомная химические восприимчивости N_D и N_{D_A} , представляющие собой полное и атомно-парциальное число эффективно не спаренных электронов на атомах графена [3].

В случае прямоугольного графенового листа с краевыми конфигурациями С-С связей по типу кресла и зигзага при одноосном растяжении МХК располагаются вдоль соответствующих краев, определяя две деформационные моды растяжения по типу «зигзаг» и «кресло». Начальные длины координат равны L_0 , текущая длина координат в обоих случаях составляла $L = L_0 + n\delta L$, где δL – шаг удлинения координаты, n – число шагов. Закрепление концов означает исключение соответствующих атомов из процесса оптимизации структуры объекта при поиске минимума полной энергии. Это обуславливает появление остаточного градиента полной энергии системы на этих координатах, которые, в свою очередь, определяют силы деформации F_i , приложенные к каждой i -той МХК.

Table 1. Micro-macroscopic mechanical characteristics of benzene molecule and (5, 5) nanographene¹⁾.

	Critical elongation <i>nm</i>	Critical force of response F_{cr} $N \cdot 10^{-9}$	Stress σ $(N/m^2) \cdot 10^9$	Stiffness coefficient k <i>N/m</i>	Young's modulus $E \cdot TPa$
Benzene <i>zg</i> mode	0.27	12.54	153.72	46.46	3.2
Benzene <i>ach</i> mode	0.38	9.82	206.31	25.84	4.23
(5, 5) graphene <i>zg</i> mode	1.47	45.08	116.18	30.66	1.14
(5, 5) graphene <i>ach</i> mode	1.5	50.09	129.11	33.4	1.2
H-terminated (5, 5) graphene <i>zg</i> mode	1.38	47.29	121.89	34.27	1.33
H-terminated (5, 5) graphene <i>ach</i> mode	1.56	54.53	140.53	34.95	1.24

¹⁾ Critical elongations correspond to the positions of the first zero values of the first force-of-response derivatives over the elongation. Stress and stiffness coefficient are determined at critical force of response. The Young moduli are determined as tangents of slope angles of the stress-strain curves at first steps of deformation.

Анализ механических свойств графена предваряет расчет разрушения молекулы бензола под действием одноосного растяжения, который позволил (1) выявить структурную анизотропию разрушения молекулы при двух модах деформации и (2) установить ключевую роль этой особенности бензоидного кольца в деформации и разрушении графена. Вместе с тем, деформационная асимметрия графена оказывается намного сложнее. Как оказалось, графеновый листок можно уподобить куску трикотажа, прочность которого зависит от направления деформации и пространственной конфигурации его петель, роль которого исполняет бензоидное кольцо. Эта зависимость позволяет объяснить различие в поведении графена при двух модах деформации. В случае деформационной моды по типу «кресло» разрыв полотна начинается и завершается разрывом одного ряда петель. В случае деформационной моды зигзаг разрыв петель центрально ряда «тянет за ниточку» остальные петли, на месте которых формируется все удлиняющаяся нить атомов углерода [4]. Образование одноатомной цепочки из атомов углерода в условиях напряженного графена обнаружено экспериментально [5].

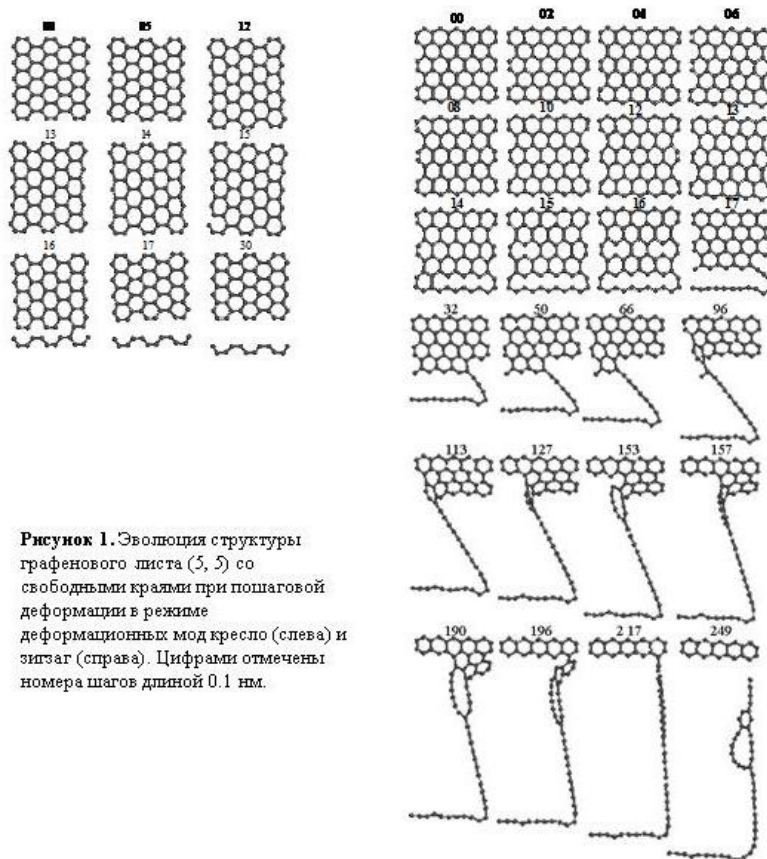


Рисунок 1. Эволюция структуры графенового листа (5, 5) со свободными краями при пошаговой деформации в режиме деформационных мод кресло (слева) и зигзаг (справа). Цифрами отмечены номера шагов длиной 0.1 нм.

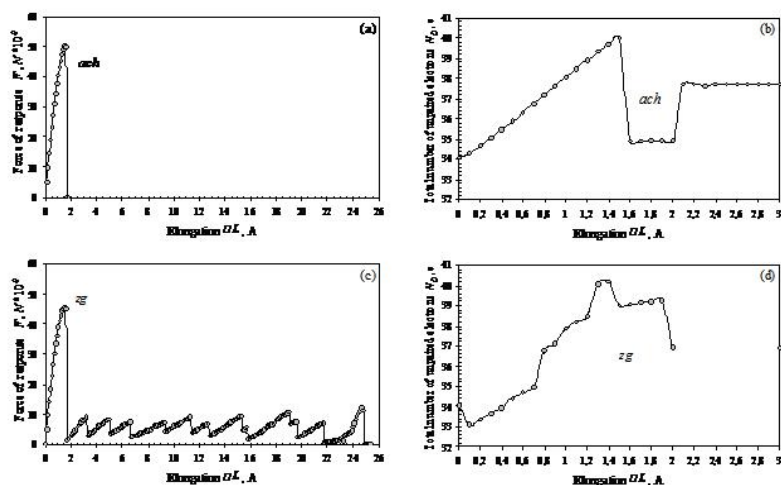


Рисунок 2. Микроскопические характеристики деформация листа графена (5, 5) для двух деформационных мод. Зависимости сила деформации-удлинение (*a* и *c*) и число неспаренных электронов-удлинение (*b* и *d*).

Автор выражает глубокую признательность Е.Ф. Шека, В. Поповой, Л. Шаймардановой и Е.А. Никитиной за плодотворное творческое содружество и поддержку при выполнении настоящей работы.

- [1] V.Khavryutchenko, E.Nikitina, A.Malkin, E.Sheka Physics Low-Dimens.Struct., 6, 65 (1995).
- [2] E.A.Nikitina, V.D.Khavryutchenko, E.F.Sheka, H.Barthel, J.Weis. J.Phys.Chem. A, 103, 11355 (1999).
- [3] E.F. Sheka, Int.Journ.Quant.Chem. 107, 2935 (2007).
- [4] E.F.Sheka, N.A.Popova, V.A.Popova, E.A.Nikitina. L.Kh. Shaymardanova. Письма в ЖЭТФ (послано).
- [5] C. Jin, H.Lan, L.Peng, K.Suenaga, S.Iijima Phys.Rev.Lett, 102, 205501 (2009).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ СТАЛИ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Седов А.А.

Россия, г. Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, кафедра «Сопротивление материалов», sed0ff@yandex.ru

Детали машин в процессе эксплуатации подвергаются сложным режимам нагружения, когда последовательность значений амплитуд и средних напряжений цикла может изменяться случайным образом. При этом число циклов до разрушения зависит от характера нагружения, т.е. максимальных значений напряжений, их доли в суммарном числе циклов, средних напряжений цикла, последовательности высоких и низких напряжений и других факторов. Существующие методики позволяют схематизировать случайное нагружение, представить его в виде случайной функции нагружения, либо в виде блочной нагрузки. Одним из главных факторов, способствующем математическому описанию процесса повреждаемости материала при переменном нагружении, является выбор модели повреждения на основании принятых критериальных параметров. На настоящий момент наибольшее распространение получила линейная модель повреждаемости Пальмгрена-Майнера, в соответствии с которой условие разрушения при блочном нагружении записывается в виде

$$D = \sum_{j=1}^{\lambda} \left(\sum_{i=1}^r \frac{n_i}{N_i} \right) = 1,$$

где $i = 1 \div r$ - число ступеней в блоке нагружения, $\frac{n_i}{N_i}$ - относительная долговечность работы материала на i -ой ступени нагружения, λ – предельное число блоков до разрушения.

Имея преимущество, связанное с минимальным числом входных параметров, линейная модель, тем не менее, не лишена недостатков, таких как неучёт истории нагружения, взаимодействия амплитуд внешнего нагружения на повреждаемость материала.

В определённой мере этот пробел устраняют другие модели феноменологического и полуфеноменологического типа, а также модели, основанные на деформационных и энергетических критериях повреждаемости.

Целью работы является сравнительный анализ различных методов моделирования поврежденности при нестационарном переменном нагружении и прогнозировании долговечности металла.

Испытания проводили на стационарном, блочном и случайном нагружении на сервогидравлической машине BISS-100kN, позволяющей реализовать переменное симметричное нагружение по заданной программе с записью динамической петли механического гистерезиса.

На рисунке показаны кривые усталости стали 40X при стационарном (1) и нестационарном блочном нагружении.

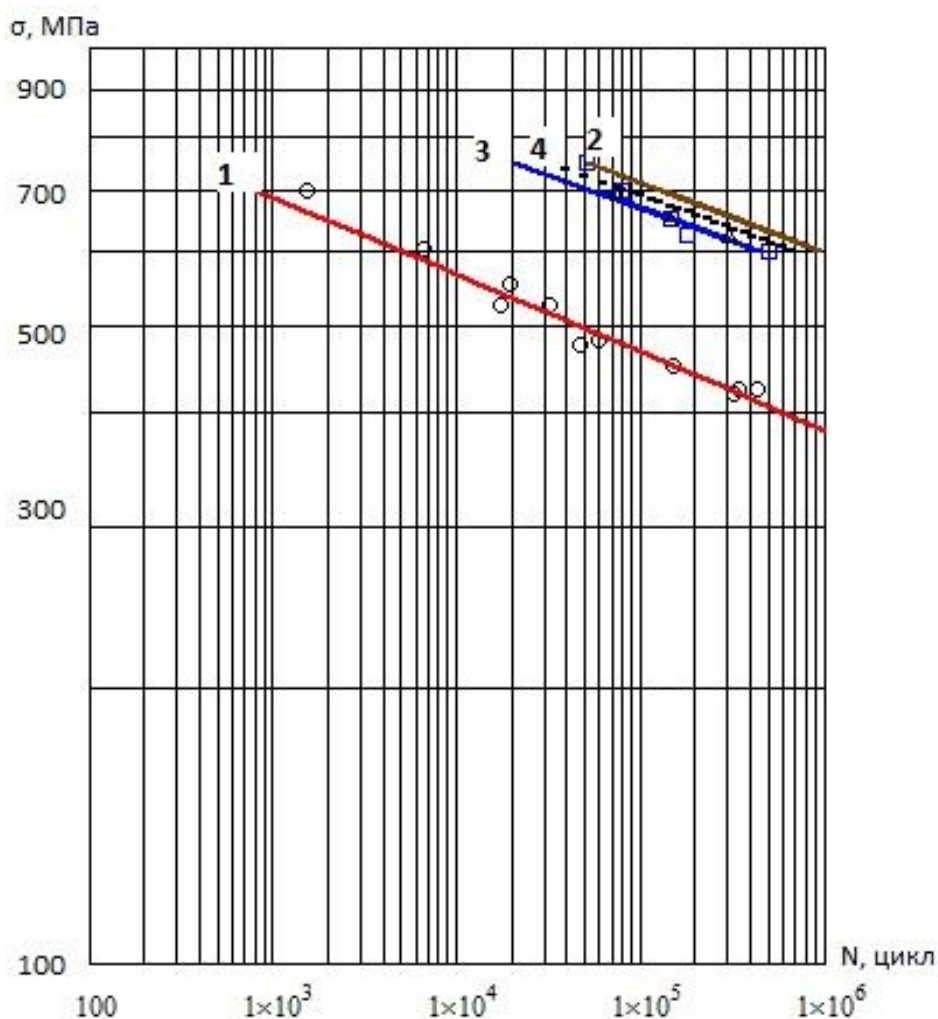


Рисунок. Кривые усталости стали 40X при стационарном (1) и нестационарном (2-4) симметричном циклическом нагружении:

■ - блочное нагружение по программе «сверху-вниз», ▲ - блочное нагружение по программе «снизу-вверх»

Кривая 2 соответствует прогнозу долговечности стали по линейной модели, 3 – по скорректированной линейной модели Серенсена-Когаева, 4 – по нелинейной модели суммирования усталостных повреждений. Был проведён анализ повреждаемости металла с учётом деформационных и энергетических критериев металла. Показано, что оценка повреждаемости на основании энергетических параметров лучше соответствует экспериментальным данным по сравнению с линейной моделью суммирования усталости повреждений. Модель Серенсена-Когаева и нелинейная модель также показали результаты расчёта, близкие к эксперименту.

Выражение благодарности:

Д.т.н., проф. Савкину Алексею Николаевичу, д.т.н., проф. Багмутову Вячеславу Петровичу.

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕМПФИРУЮЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ДЕТАЛЯХ МАШИН

Серебряков Н.Н.

Россия, г. Москва, ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», shorr@ciam.ru

Одним из способов обеспечения усталостной прочности деталей машин, например, лопаток турбин и компрессоров авиационных двигателей, является повышение конструкционного демпфирования, в частности, путем применения демпфирующих покрытий.

Обычно демпфирующая способность покрытий оценивается путем возбуждения резонансных колебаний образцов с покрытиями и получении их экспериментальных амплитудно-частотных характеристик (АЧХ).

Важной особенностью демпфирования в материале образцов и покрытий является зависимость декремента колебаний от величины амплитуды переменных напряжений, что отражается, в отличие от линейно-вязкого демпфирования, на различных демпфирующих характеристиках образца в целом и материала образца. Это отличие должно учитываться при расчете по АЧХ логарифмических декрементов колебаний образцов с покрытиями δ_{Σ} и без них δ_0 в зависимости от частоты возбуждения f и уровня контролируемых напряжений σ_k .

Определение демпфирующих характеристик материалов образца и покрытия основано на представлении рассеяния энергии в образце и покрытии как сумме рассеянной энергии в их элементах. В случае амплитудно-зависимого трения рассеяние энергии зависит от распределения по детали действующих переменных напряжений. Демпфирование в материале зависит в основном от работы касательных напряжений на сдвиговых деформациях, равной при сложном напряженном состоянии $W = 0.5\sigma_i\varepsilon_i$, где σ_i и ε_i интенсивности напряжения и деформации. В около резонансной области распределение напряжений практически не отличается от их распределения при соответствующей собственной форме колебаний, поэтому амплитуду интенсивности напряжения в произвольной точке образца можно представить в виде $\sigma_i = \sigma_k \bar{\sigma}_i$, где σ_k - контролируемое при испытаниях напряжение, а $\bar{\sigma}_i$ - нормированное значение σ_i , распределение которой для выбранной формы колебаний рассчитывается по 3D конечно-элементной модели детали.

Для расчетов используется аппроксимация зависимости декремента колебаний образца с покрытием и без него, а также их материалов, от амплитуды напряжений в виде степенных функций. Параметры функций для образцов определяется по экспериментальным точкам, а для материалов - рассчитываются из баланса энергий. Различия демпфирующих характеристик образцов и материалов зависят от геометрии образцов и толщин покрытий, распределения амплитуд интенсивности напряжений по образцу и покрытиям, и рассчитанных характеристик демпфирования материалов.

Изложенный метод был применен для обработки приведенных в работе [1] результатов испытаний образцов из титанового сплава ВТ3-1 как без, так и с наноструктурированными покрытиями, разработанными в Институте электросварки им. Е. О. Патона.

Полученные «экспериментально-расчетные» логарифмические декременты колебаний материалов образца (титана ВТ3-1) и покрытия (меди) приведены на рис.1а и 1б. Кривые 1 соответствуют экспериментальным точкам для образцов, кривые 2 на рис. 1а относятся к материалу образцов, а на рис.1б - к материалу покрытия. Тонкими линиями показаны характеристики при частоте колебаний 143 Гц, а толстыми - при частоте колебаний 620 Гц.

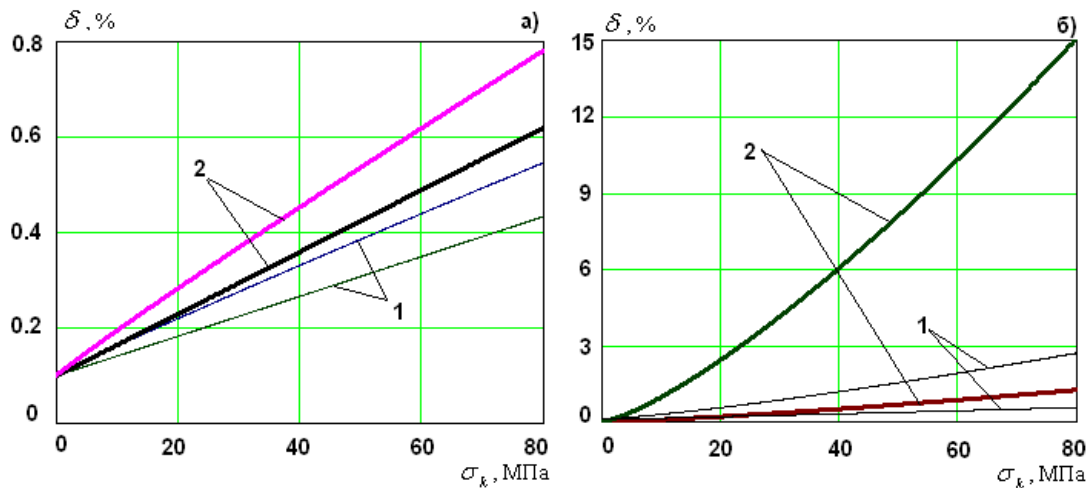


Рис.1. Экспериментально-расчетные логарифмические декременты колебаний образцов и материалов образца а) и покрытия б)

Оценить эффективность применения демпфирующих покрытий для снижения переменных напряжений в деталях машин, в частности, в лопатках компрессоров, можно, рассчитав логарифмические декременты колебаний δ и коэффициенты динамического усиления $\xi(\sigma) = \pi / \delta$ без покрытия и с покрытием на резонансном режиме при одинаковой вынуждающей силе.

Предварительно проводится расчет собственных частот и форм колебаний детали и для выбранной формы находятся распределения интенсивности напряжений по элементам детали (включая покрытие), которые «нормируются» по отношению к напряжению σ_k в выбранной контрольной точке по формулам $\bar{\sigma}_i = \sigma_i / \sigma_k$ и $\bar{\sigma}_{i,*} = \sigma_{i,*} / \sigma_k$. При известных характеристиках материалов детали и покрытия вычисляются декременты колебаний лопатки без покрытия и с покрытиями.

Для иллюстрации потенциальных возможностей демпфирующих покрытий на рис.2 построена диаграмма расчетного декремента колебаний лопатки компрессора с исследованными в работе [1] покрытиями разного типа и толщины h .

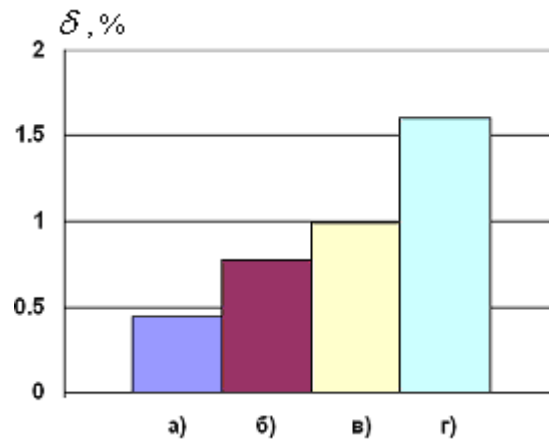


Рис.2. Расчетные декременты колебаний лопатки компрессора без покрытий (а) и с покрытиями: медь $h=0.1$ мм (б), $h=0.2$ мм (в), Al-CuFe $h=0.2$ мм (г)

Все декременты соответствуют одинаковым вынуждающим нагрузкам, вызывающим на лопатке без покрытия резонансные колебания с заданной амплитудой.

Выражаю благодарность за помощь в подготовке тезисов своему научному руководителю главному научному сотруднику отд.200 ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова» д.т.н., проф. Шорру Б.Ф.

Литература

1. Зиньковский А.П., Токарь М.Г. Демпфирующая способность конструктивных элементов с наноструктурированными покрытиями. Вестник двигателестроения, №2, 2009, с.36-41.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО АТОМЫ АЗОТА

Смирнова Т.А.

Россия, г. Троицк Московской области, ФГУ ТИСНУМ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, tas_88@mail.ru.

Одной из важнейших проблем в физике твердого тела является исследование влияния примесей на структурные и колебательные свойства кристалла. Монокристаллы алмаза, природные и синтетические, содержат значительное количество азота. Считается, что большая часть атомов азота занимает позиции замещения атомов углерода в решетке алмаза. Однако, как показали молекулярно-динамические расчеты [1], положения атомов азота может быть смещенным по направлению [111]. В данной работе мы исследуем из первых принципов структуру, плотность фононных состояний (ПФС) и степень локализации колебаний в алмазе с примесью азота, как в позиции замещения атомов углерода, так и в смещенной позиции по направлению [111].

Вычисления проводились в приближении DFT-GGA-PAW, в базе плоских волн, используя пакет ABINIT [2]. Периодические граничные условия применялись к кубической 64-атомной ячейке $2a \times 2a \times 2a$ (a – параметр ячейки г.ц.к. решетки алмаза), в которой один атом углерода замещался на атом азота (суперячейка NC_{63}). Расчеты были проведены также и для суперячейки, в которой атомы азота и ближайшего углерода смещались в разные стороны вдоль [111] (суперячейка $N'C_{63}$). После релаксации суперячейки максимальные силы на атомах не превышали 0.01 эВ/Å, а напряжения 10^{-6} эВ/Å³. Полная энергия суперячейки $N'C_{63}$ оказалась меньше на ~ 0.4 эВ.

Параметр решетки релаксированной ячейки NC_{63} уменьшился на 1.1%, а для $N'C_{63}$ увеличился на 2.2% по сравнению с релаксированной ячейкой алмаза без атома азота. В релаксированной ячейке NC_{63} сохранялась четверная координация всех атомов, но углеродные тетраэдры, примыкающие к азоту, деформировались. В этих тетраэдрах связи C^1-C оказались короче длины связи $d(C-C)$ в алмазе (1.5333 Å) на 0.3%, а связь $N-C^1$ с ближайшим атомом углерода увеличивалась до 1.65 Å. Длина связи $Csh-C$ в $N'C_{63}$ оказалась короче длины связи $d(C-C)$ в алмазе на 0.5%, а длина связи $N-Csh$ составляла 2.01 Å (Рис. 1).

Для вычисления функции ПФС кристаллов NC_{63} и $N'C_{63}$ мы использовали прямой метод вычисления силовых констант межатомных взаимодействий [3]. После определения сил создавалась матрица силовых констант путем деления сил на смещения. Полученная матрица была использована для вычисления ПФС с помощью программы PHON [4].

Интенсивный максимум вблизи 1240 cm^{-1} в ПФС алмаза (Рис. 2) практически полностью определяется вкладом оптических мод. Добавление азота приводит не только к уширению ПФС алмаза, но и к сдвигу интенсивного максимума и к появлению новых особенностей в ПФС. Для того чтобы понять, колебания каких типов атомов вносят вклад в эти особенности, были вычислены парциальные вклады отдельно атомов углерода и азота. Парциальные ПФС атомов углерода в кристаллах NC_{63} и чистого алмаза несколько различны, что может быть обусловлено некоторой модификацией структуры NC_{63} . Вклад в ПФС атомов азота виден во всей области полной ПФС с образованием двух максимумов вблизи 200 и 520 cm^{-1} . Для выяснения отнесения новых полос

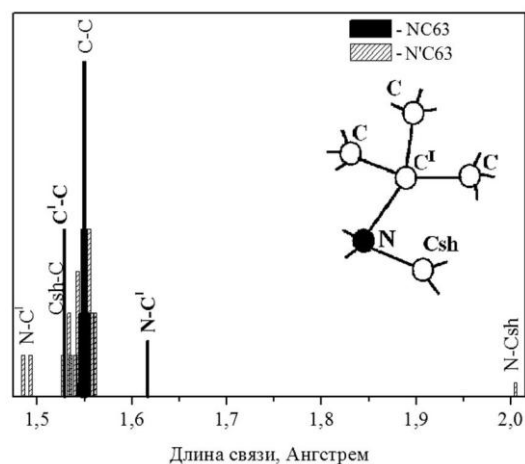


Рис. 1. Распределение длин межатомных связей в кристалле NC_{63} и $N'C_{63}$.

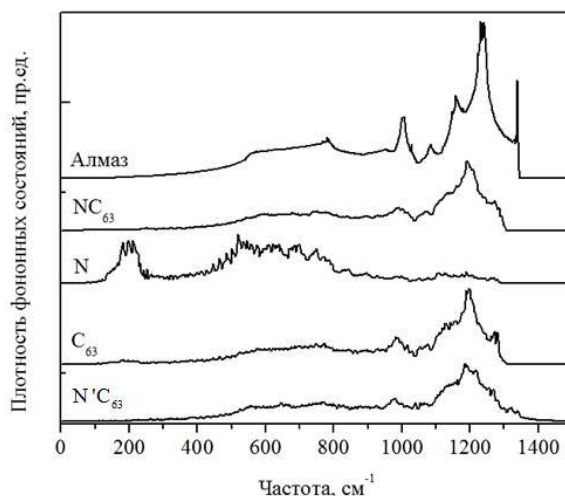


Рис. 2. Плотности фононных состояний (ПФС) алмаза, кристаллов NC_{63} и $N'C_{63}$, парциальные ПФС атомов N и C_{63} .

оказалось полезным вычисление парциальных ПФС отдельных групп атомов в ячейке. На Рис. 3 показаны ПФС суперячейки NC_{63} , а на Рис. 4 – суперячейки $\text{N}'\text{C}_{63}$. На вставке обозначена цепочка атомов 1-2-3-4-5-6 в 8-атомной ячейке алмаза. Таких цепочек в ячейке несколько, которые эквивалентны и проходят через другие атомы. Атом 6 находится в центре суперячейки и наиболее удален от атома азота.

Парциальные фононные плотности ПФС1 - ПФС6 атомов 1-6 представлены на Рис. 3 и 4. Видно, что дополнительный максимум вблизи 200 см^{-1} имеет наибольшую интенсивность в ПФС1, меньшую в ПФС2 и практически отсутствует в ПФС3-ПФС6. Это позволяет сделать вывод о доминирующем вкладе атомов азота и ближайших атомов углерода в максимум 200 см^{-1} . Интенсивность дополнительной полосы 520 см^{-1} также быстро уменьшается с увеличением расстояния от атома азота.

Таким образом, присутствие атомов азота в алмазе обуславливает деформацию углеродных тетраэдров, граничащих с примесью, низкочастотное смещение и уширение максимумов ПФС алмаза, а также возникновение дополнительных полос. Анализ парциальных ПФС атомов показал, что эти полосы обусловлены доминирующим вкладом атомов азота с небольшим вкладом только ближайших к примеси атомов углерода.

Автор благодарен научному руководителю д.ф.-м.н. Маврину Б.Н. за постановку задачи и помощь в работе. Работа выполнена при финансовой поддержке программ «Физика новых материалов и структур» ОФН РАН и «Квантовая физика конденсированных сред» Президиума РАН на вычислительных ресурсах МСЦ.

Литература

1. Kajihara S.A, Antonelli A, Bernholc J, Car R.. Nitrogen and potential n-type dopants in diamond. Phys. Rev., 1991, v. 66, number 15, p.2010-2013.
2. URL: <http://abinit.org>.
3. Parlinski K. First-principle lattice dynamics and thermodynamics of crystals. J. Phys.: Conference Series, 2007, v. 92, p. 012009-1-5.
4. Alfè D., Price G.D., Gillan M.J. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions. Phys. Rev., 2001, B64, issue 4, p. 045123-1-16.

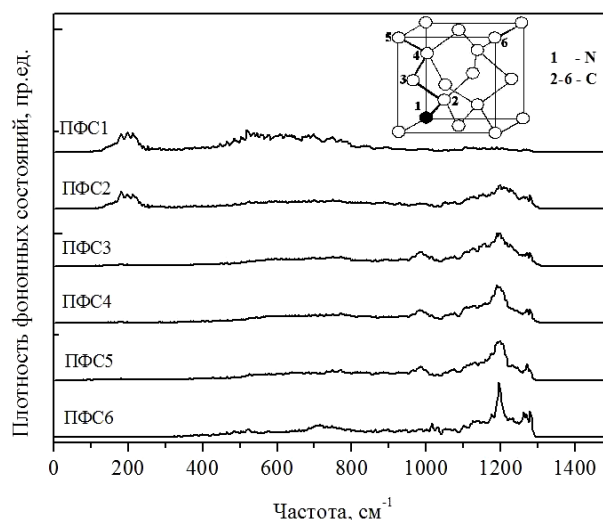


Рис. 3. Парциальные плотности фононных состояний ПФС1-ПФС6 атомов азота(1 на вставке) и атомов углерода (2-6) в ячейке кристалла NC_{63} .

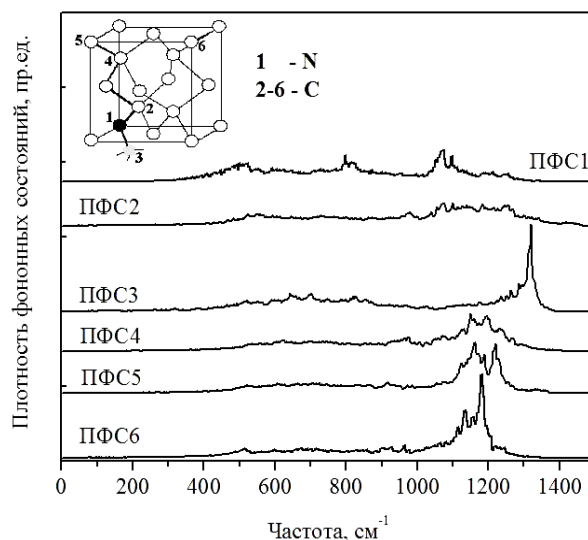


Рис. 4. Парциальные плотности фононных состояний ПФС1-ПФС6 атомов азота (1 на вставке) и атомов углерода (2-6) в ячейке кристалла $\text{N}'\text{C}_{63}$.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИТАХ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B

Спрыгин Г.С.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, engaer@rambler.ru

Научные исследования нового магнитного материала - неодим-железо-бор (Nd-Fe-B) - начались с 80-х годов прошлого века, а его широкое применение в промышленности - с 1984 года. Магниты Nd-Fe-B имеют широкий диапазон рабочих температур (от -40 °С до +150 °С), некоторые их виды можно использовать вплоть до 200 °С. В настоящее время магниты Nd-Fe-B очень широко используются в двигателях электроприводов в компьютерной технике благодаря своим высоким энергетическим магнитным характеристикам.

Для предотвращения коррозии и защиты от других неблагоприятных условий внешней среды магниты Nd-Fe-B, в случае необходимости, покрываются различными материалами. Это покрытия никель-никель и никель-медь-никель (10-20 микрон), цинк (8-20 микрон), никель-медь-золото (10-20 микрон), дополненные, в ряде случаев, внешним слоем эпоксидной смолы, специального стойкого полимерного материала или обработанные фосфатами. Окраска, покрытие эпоксидной смолой хороши в качестве защиты от окисления, но добавляют лишний слой между магнитом и другими частями изделия. Этот слой вызывает дополнительное магнитное сопротивление в цепи, подобно сопротивлению в электрической цепи.

Для исследования свойств, структуры и однородности экспериментальных защитных покрытий состава Ni-Cu-Ni была разработана специальная методика количественного послойного анализа на спектрометре тлеющего разряда GDS 850A, фирмы LECO. Для калибровки прибора по глубине были использованы аттестованные образцы хромированного стального проката с различной толщиной покрытия хрома, а также образцы легированной стали с покрытиями титана и нитрида титана известной толщины.

Пример количественного послойного анализа на спектрометре тлеющего разряда показан на рис. 1

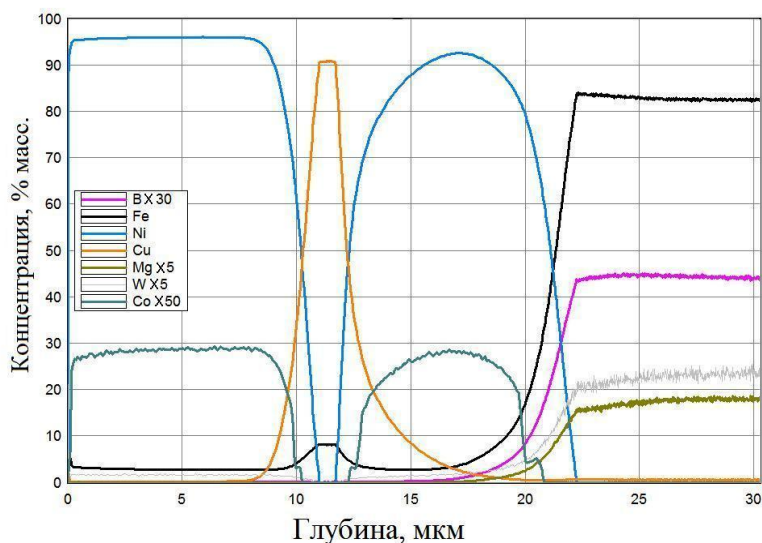


Рис. 1 – Результат количественного послойного анализа магнита на спектрометре тлеющего разряда GDS 850A.

Также толщина слоёв защитного покрытия была проанализирована на оптическом микроскопе OLYMPUS PME-3. На фотографии (рис. 2) хорошо видны слои никеля и меди. Толщина слоёв согласуется с результатами, полученными при послойном анализе на спектрометре тлеющего разряда, что подтверждает возможность комплексного изучения материалов с покрытиями при помощи сочетания спектрального анализа и других аналитических методов.

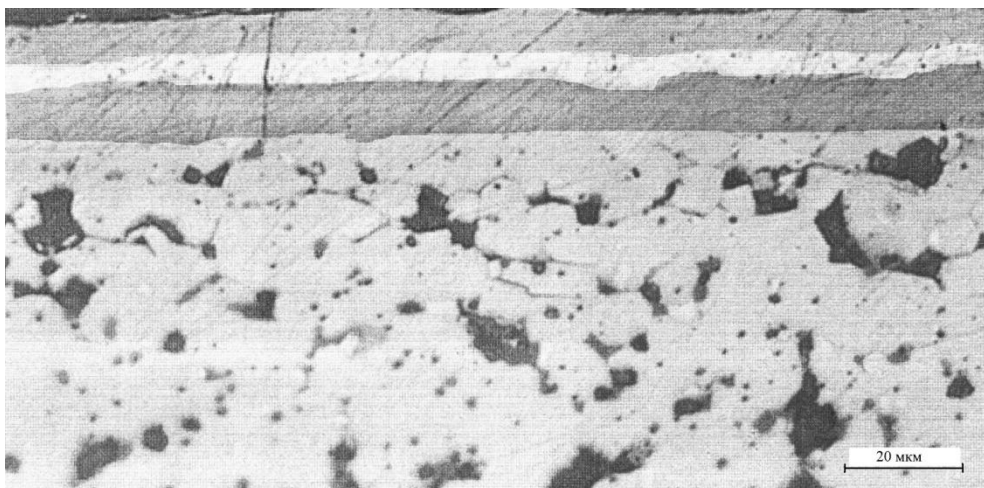


Рис. 2 – Оптический микроскоп, $\times 100$, фотография защитного покрытия на магните системы Nd-Fe-B.

Научный руководитель работы – Чл-корр. РАН Григорович К.В.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ РЕАГИРУЮЩЕЙ
ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Zr-B С УЧЕТОМ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕУПАКОВКИ ЧАСТИЦ**
Товпинец А. О.

Россия, Калининград, Российский государственный университет им. И. Канта, tovpinets_a@mail.ru

Проводилось моделирование процесса синтеза порошкового смесового компакта, под действием интенсивного динамического нагружения.

Для проведения вычислительных экспериментов использована многоуровневая модель реагирующей порошковой смеси [1], описывающая физико-химические процессы ударного синтеза на микро и макроуровнях, учитывающая параметры исходной структуры, пористости, начальной температуры, возможности фазовых переходов всех компонентов реагирующей среды, образования жидкой фазы реагирующих компонентов, изменения их реакционной способности в процессе механического нагружения, и другие технологические факторы.

Спецификой поведения экзотермически реагирующего порошкового материала типа Zr-B является возможность смены механизма внутреннего трения с вязко-пластического деформирования твердых порошковых частиц на вязкое деформирование суспензии твердых частиц, на первых этапах ударной модификации, не приводящей к пластическому деформированию всего объема частиц [2]. Поэтому в модели, используемой для вычислительных экспериментов, необходим учет возможности переупаковки частиц в момент появления жидкого слоя на поверхности частиц компонентов смеси и влияния возникновения коллапса (схлопывания пор) на особенности протекания синтеза.

Порошковая структура характеризуется различной степенью концентрационной неоднородности. На рис. 1 представлены распределения начальных концентраций компонентов смеси Zr-B, соответствующие модельным порошковым смесям с различными параметрами макроскопической структуры концентрационной неоднородности.

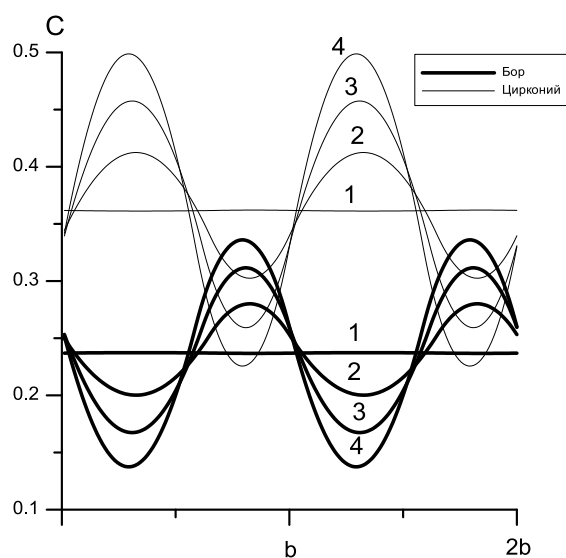


Рисунок 1. Начальные распределения концентраций компонентов порошковой смеси по длине реакционной ячейки для различных значений концентрационной неоднородности. Соответствующие режимы распределения концентраций: 1 – отвечает значению концентрационной неоднородности 1.1 – однородное распределение концентраций; 2 – 1.2; 3 – 1.3; 4 – 1.4.

Динамическое воздействие моделировалось единичным макроскопически плоским импульсом амплитудой 10 - 20 ГПа, длительностью 0.1 мкс, распространяющимся с лицевой стороны смеси. В качестве начальной температуры T_0 порошкового компакта рассматривалось значение 500 К. Относительная исходная пористость модельной смеси принималась равной $P_0 = 0.4$.

На рисунке 2 представлены результаты по исследованию влияния возможности возникновения коллапса (схлопывания пор) на особенности протекания синтеза.

Рассматриваются зависимости массовой доли прореагировавших компонентов смеси от величины амплитуды динамического импульса для различных значений концентрационной неоднородности моделируемой смеси.

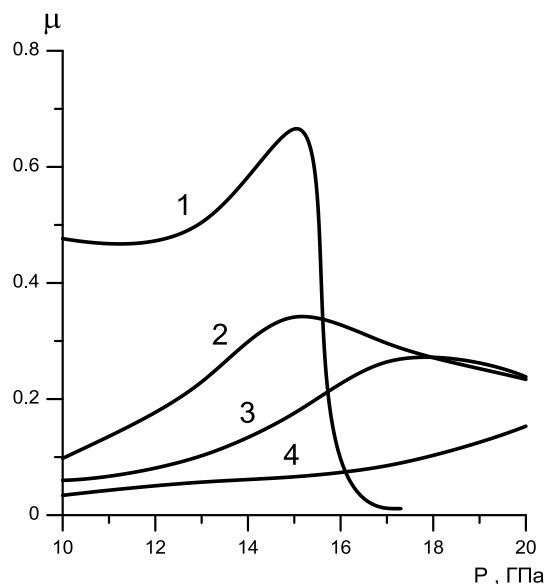


Рис. 2. Зависимость массовой доли прореагировавших компонентов смеси от величины амплитуды динамического импульса. 1 – соответствует режиму распределения концентраций 1 из рисунка 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – отвечает значению концентрационной неоднородности 1.5.

Возникновение коллапса (схлопывания пор) приводит к резкому уменьшению доли прореагировавших компонентов смеси. Наблюдается пороговое значение давления ударного

импульса, переход через которое вызывает переупаковку частиц и снижение степени выхода продукта реакции.

Для смесей с концентрационной неоднородностью 1.5 в моделируемом диапазоне амплитуд динамического импульса 10 – 20 ГПа возникновение коллапса не происходит.

Представленные результаты вычислительных экспериментов свидетельствуют, что переупаковка твердых частиц за счет расплава одного или обоих компонентов смеси является одним из определяющих факторов ударного запуска химических превращений наряду с параметрами структуры и интенсивности механического воздействия.

Наблюдается пороговое значение давления ударного импульса, переход через которое вызывает переупаковку частиц и снижение степени выхода продукта реакции.

Учет возможности переупаковки частиц (схлопывания пор) на первых этапах ударного нагружения необходим при проведении подобных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту моб_ст_2010 № 10-01-90704.

Большая благодарность научному руководителю канд. физ. – мат. наук Дмитриевой М.А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейцин В.Н, Дмитриева М.А. Моделирование механохимических процессов в реагирующих порошковых средах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 188с.

2. Кобраль И. В. Компьютерное моделирование процессов динамического уплотнения химически реагирующих порошковых материалов Ti-C и Zr-V: дис. канд. физ. – мат. наук / И. В. Кобраль. – Томск, 2006. – 153с.

РАСЧЕТ ПЛОЩАДИ КЛАСТЕРОВ В ЖИДКОСТИ

Турдукожаева А.М.

Казахстан, г. Караганда, Химико-металлургический институт, e-mail: asra_mun@mail.ru

Известно, что в жидкости присутствуют динамически неустойчивые зародыши твердой фазы – кластеры. Их виртуальное существование по отношению к каждому из них тем не менее характеризуется статистическим постоянством всего множества. Это множество может быть выражено через общую долю кластеров, их распределение по числу входящих в них частиц, по размерам кластеров, их форме, общему числу и геометрическим показателям всего множества, среди которых определенным интерес представляет общая площадь поверхности всей виртуальной твердой фазы, которая до сих пор не оценивалась. Между тем, она по сути является виртуальной границей раздела твердой и жидкой фаз и может определять интегральные свойства жидкого вещества, связанные с физико-химической активностью или инертностью. В любом случае виртуальное состояние жидкости все еще нуждается в более точной диагностике.

Ранее на основе концепции хаотизированных частиц нам удалось определить общую долю кластеров виртуальной твердой фазы в жидкости [1, 2], названных кристаллоподвижными частицами,

$$P_{crm} = 1 - \exp[-\Delta H_m / (RT)], \quad (1)$$

где ΔH_m – теплота плавления, Дж/моль; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Затем было найдено распределение кластеров по числу n входящих в них частиц (атомов или молекул) [3] и среднее число частиц в кластере

$$P_{crm,n} = P_{crm}^n (1 - P_{crm}), \quad (2)$$

$$\bar{i} = \bar{i}_1 - 1 / \ln P_{crm}, \quad (3)$$

где n_n – наименьше заданное число частиц в кластере, с которого начинается учет всех остальных виртуальных ассоциатов вплоть до $n \rightarrow \infty$ (крайне маловероятных, судя по формуле (2)).

Принимая для практических расчетов округлую форму кластеров, диктуемую малой упорядоченностью виртуальных частиц и стремлением к наиболее энергетически выгодной форме – шару, можно с помощью выражения для площади сферы $4\pi R^2$ (R – радиус шара) найти связь ее с числом частиц в шаре и их размером.

Так, приравнявая общее число частиц в кластере объему шара $n = 4\pi R^3/3$, находим выражение R через n :

$$R = \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} \text{ частиц.} \quad (4)$$

Каждая частица имеет размер $2r$, где r – радиус частицы – справочная величина для атомов, ионов, молекул или других наименьших частиц, способных пребывать в жидкости в свободном (неагрегированном) состоянии. Отсюда

$$R = 2r \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} = r(6n/\pi)^{1/3}, \text{ м.} \quad (5)$$

Соответственно площадь кластера будет равна

$$F_{k,n} = 4\pi r^2 (6n/\pi)^{2/3}, \text{ м}^2. \quad (6)$$

В первом приближении общую площадь кластеров можно оценить через среднеинтегральное число частиц в кластере \bar{n} , их долю по (2) и общее число кластеров среднего размера в моле вещества $N_{\Sigma,k,\bar{n}} = N_A/\bar{n} = 6,0221415 \cdot 10^{23}/\bar{n}$, кластер/моль:

$$F_{\Sigma} = F_{k,\bar{n}} \cdot P_{crm,\bar{n}} \cdot N_{\Sigma,k,\bar{n}} = 4\pi r^2 P_{crm,\bar{n}} (N_A/\bar{n}) (6\bar{n}/\pi)^{2/3} (1 - P_{crm}), \text{ м}^2/\text{моль.} \quad (7)$$

Например, для типичного металла – бария по [4] $\Delta H_m = 7120$ Дж/моль, температура плавления $T_m = 1000$ К, температура кипения $T_b = 2170$ К, металлический радиус $r = 2,21 \text{ \AA} = 0,221 \text{ нм} = 2,21 \cdot 10^{-10}$ м. С помощью формул (1) и (4) с учетом начала отсчета числа частиц в кластере с $n_n = 2$ получаем для температуры плавления значения $P_{crm,m} = 0,575$, $\bar{n}_m = 3,809$ и для температуры кипения – $P_{crm,b} = 0,326$, $\bar{n}_b = 2,892$.

Подставляя эти данные в уравнение (7), находим $F_{\Sigma,m} = 18812 \text{ м}^2/\text{моль}$, $F_{\Sigma,b} = 10525 \text{ м}^2/\text{моль}$. Это конечно, достаточно большие величины, но вполне соразмерные с абсолютными числами частиц в моле вещества, скомпонованными в кластеры и при температуре плавления равными

$$\dot{i}_{\Sigma,\delta} = N_A \cdot P_{crm,\bar{n}_m} = N_A \cdot P_{crm,\bar{n}_m} (1 - P_{crm,m}) = 3,11 \cdot 10^{22} \text{ частиц/моль,}$$

а при температуре кипения –

$$\dot{i}_{\Sigma,b} = N_A \cdot P_{crm,\bar{n}_b} = N_A \cdot P_{crm,\bar{n}_b} (1 - P_{crm,b}) = 1,59 \cdot 10^{22} \text{ частиц/моль.}$$

Общее число кластеров составит

$$N_{\Sigma,k,m} = n_{\Sigma,m}/\bar{n}_m = 8,16 \cdot 10^{21} \text{ кластер/моль и } N_{\Sigma,k,b} = n_{\Sigma,b}/\bar{n}_b = 5,50 \cdot 10^{21} \text{ кластер/моль,}$$

что представляет также очень большое количество даже при температуре кипения.

Столь же просто можно перейти к расчету площади общего числа кластеров для любой массы вещества, деля полученные мольные величины на молекулярную массу и умножая на интересующую величину массы.

Полученные количественные оценки F_{Σ} и N_k для моля вещества, т.е. для массы порядка 10-100 г, дают представление о скрытых громадных ресурсах виртуальной твердой фазы в жидкости. Так, общая площадь поверхности этой фазы составляет порядка $100000 \text{ м}^2/\text{моль}$, что соразмерно десятку

футбольных полей. Но более впечатляющим оказывается общее число кластеров, порядка 10^{22} . С этим можно сопоставить лишь общее число звезд во Вселенной. По последним данным [5], в наблюдаемой части Вселенной содержится порядка 100 млрд. галактик, в каждой из которых около 100 млрд. звезд, и таким образом полное число звезд равно $10^{11} \cdot 10^{11} = 10^{22}$. Так что моль вещества – это целый космос кластеров, притом что доля их в общей массе частиц составляет где-то 10 %.

Общее воздействие кристаллоподвижных частиц, из которых состоят кластеры, коррелирует с такими наблюдаемыми и измеряемыми свойствами жидкости, как вязкость.

Литература

1. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // Вестник КазНУ, сер. хим. – 2004. – № 3(35). – С. 53-67.
2. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М., Сулейменов Т. Основные понятия и зависимости в концепции хаотизированных частиц // Вестник инженерной академии. – 2009. – № 1. – С. 71-85.
3. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Равновесная самоорганизация наноразмерных кластеров твердой фазы в жидкости // Энциклопедия инженера-химика. – 2009. – № 4: – С. 2-8; № 5: – С. 2-6; № 6: – С. 5-11.
4. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
5. Тернер М. Происхождение Вселенной // В мире науки. – 2009. – № 11. – С. 17-23.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИИ МАГНИТОМЯГКИХ ТОНКИХ ПЛЁНОК С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Харин Е.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, harin-eugene@ya.ru

В настоящее время активно проводятся исследования нанокристаллических магнитомягких плёнок как эмпирическими методами [1], так и с использованием модели случайной магнитокристаллической анизотропии [2]. Высокую магнитомягкость достигают за счёт формирования в плёнке нанокристаллической структуры со случайной кристаллографической ориентировкой. При этом размер зерна должен быть намного меньше длины обменного ферромагнитного взаимодействия в данном материале, что приводит к усреднению магнитокристаллической анизотропии случайно ориентированных отдельных зёрен, расположенных внутри ансамбля связанного обменным взаимодействием. В результате подавляется магнитокристаллическая анизотропия отдельных зёрен, а ферромагнитный порядок формируется под действием усреднённой анизотропии ансамблей зёрен, которая по величине на два порядка меньше магнитокристаллической анизотропии отдельных зёрен. Уровень магнитных свойств материала определяется как магнитокристаллической анизотропией, так и магнитоупругой, определяемой, в том числе, магнитострикционными деформациями, вызванными полями механических напряжений отдельных доменов, возникающих при вращении их магнитных моментов. В наноструктурированном ферромагнетике со случайной кристаллической анизотропией сильно возрастает вклад магнитоупругой анизотропии в эффективную магнитную анизотропию, определяющую поведение материала во внешнем магнитном поле. Для снижения магнитоупругой анизотропии в нанокристаллических Fe-плёнках формируют двухфазную структуру, в которой кристаллическая фаза (тело зерна) обладает отрицательной магнитострикцией (λ_s^{cr}), а аморфная фаза (границы зёрен) – положительной (λ_s^{am}). При определённом соотношении объёмных долей этих двух структурных составляющих (V_{cr} – объёмная доля кристаллической фазы) можно достигнуть равенства их магнитострикций: $V_{cr} \cdot (-\lambda_s^{cr}) = (1 - V_{cr}) \cdot \lambda_s^{am}$ и обеспечить близкое к нулю значение магнитострикции всего материала. Экспериментальное определение магнитострикции плёнок на подложках является сложной задачей из-за влияния подложки, которая вынуждает рассматривать систему «плёнка-подложка» как биметалл, изгибающийся под действием упругих напряжений в тонком слое плёнки. Для прямого измерения магнитострикции плёнок применяют ёмкостной метод [3], основанный на измерении изменения ёмкости конденсатора, одной из обкладок которого выступает плёнка, а также различные вариации консольного метода [4], в котором измеряется изгиб подложки, закреплённой с одного конца. Косвенный метод измерения магнитострикции плёнок

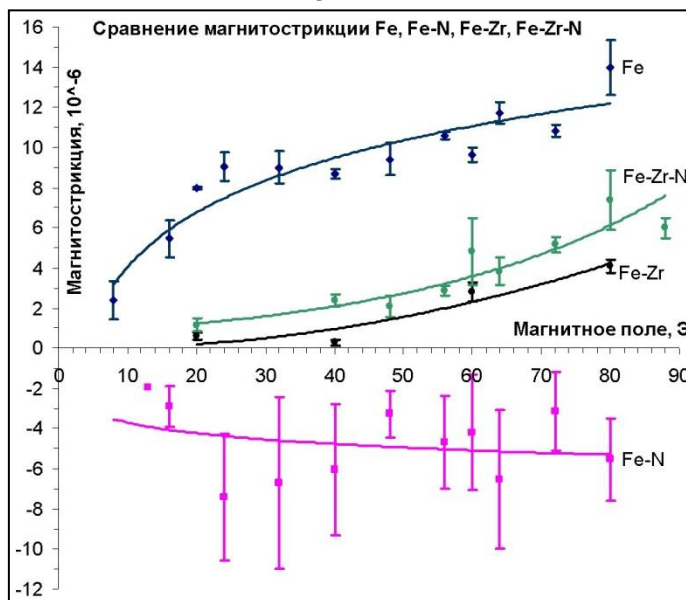
заключается в определении сдвига ферромагнитного резонанса, вызванного наведённой магнитоупругой анизотропией, под действием внешнего механического напряжения, приложенного к плёнке [5]. Этот метод позволяет определить только магнитострикцию насыщения, без зависимости от напряжённости поля. Для измерения магнитострикции лент и проволок используют сканирующую силовую микроскопию [6,7]. Экспериментальное измерение магнитострикции плёнок на атомно-силовом микроскопе [8] выполнено только в направлении нормали к плоскости и потребовало применение микроскопа с высокой разрешающей способностью (не хуже 0,1 Å).

В настоящей работе представлены результаты апробации развитого метода, позволяющего проводить прямые измерения полевой зависимости магнитострикции в плоскости плёнки на атомно-силовом микроскопе. Для проверки адекватности метода были изготовлены плёнки методом магнетронного напыления на постоянном токе трёх химических составов: Ni, Fe, Fe₉₀N₁₀, толщиной 0,18, 0,37 и 0,3 мкм, соответственно, и плёнки двух составов, полученные высокочастотным магнетронным напылением, Fe₉₅Zr₅, Fe₈₅Zr₅N₁₀ толщиной 0,37 и 0,5 мкм, соответственно. Структура плёнок была изучена с помощью рентгеновской дифракции, показавшей, что все они находятся в нанокристаллическом состоянии со средним размером зерна 10, 39, 15, 34 и 11 нм в плёнках Ni, Fe, Fe₉₀N₁₀, Fe₉₅Zr₅ и Fe₈₅Zr₅N₁₀, соответственно. Фазовый состав плёнок без азота представлен одной фазой (ГЦК-Ni и ОЦК-Fe, соответственно); в плёнках с азотом выявлено небольшое количество нитрида Fe₂N. Измерения изгиба подложки под действием внешнего магнитного поля выполнены в двух направлениях: вдоль длинной стороны образца и перпендикулярно ей. Деформация в каждом из направлений приложения поля рассчитана из изгиба подложки по формуле [9]:

$$\lambda = \frac{D}{3} \frac{h_s^2}{h_f l^2} \frac{E_s (1 + \nu_s)}{E_f (1 + \nu_f)}$$

где D – изгиб подложки, h_f – толщина плёнки, h_s – толщина подложки, E_f – модуль Юнга плёнки, E_s – модуль Юнга подложки, l – рабочая длина плёнки при измерении изгиба, ν_f – коэффициент Пуассона плёнки, ν_s – коэффициент Пуассона подложки. Тогда магнитострикция в плоскости плёнки равна:

$$\lambda = \frac{2}{3} (\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$$



Результаты измерений находятся в хорошем согласии с литературными данными и подтверждают важность Zr и N как элементов, способствующих аморфизации плёнки, что при правильном соотношении аморфной и кристаллической фаз приводит к снижению магнитострикции до значений близких к нулю. Точность представленного метода, определённая как минимальный разброс экспериментальных данных, составляет $\sim 10^{-7}$.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Е.Н. Шефтель (ИМЕТ РАН) и А.И. Крикунову (ИРЭ РАН), изготовившему плёнки.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 08-03-00104а и Президента РФ НШ-7075.2010.3.

- [1] Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials // Journal of magnetism and magnetic materials, 1992, vol. 112, p. 258–262
- [2] Исхаков Р.С., Комогорцев С.В. Магнитная микроструктура наноструктурированных ферромагнетиков // Известия РАН. Серия физическая, 2007, том 71, №11, с. 1661-1663
- [3] Weber M., Koch R., Rieder K. UHV Cantilever Beam Technique for Quantitative Measurements of Magnetization, Magnetostriction, and Intrinsic Stress of Ultrathin Magnetic Films // Physical Review Letters, vol. 73, №8, p. 1166-1169
- [4] Sander D., Enders A., Kirschner J. A simple technique to measure stress in ultrathin films during growth // Review of Scientific Instruments, 1995, vol. 66, p. 4734-4735
- [5] Bushnell S., Nowak W., Oliver S., Vittoria C. The measurement of magnetostriction constants of thin films using planar microwave devices and ferromagnetic resonance // Review of Scientific Instruments, 1992, vol. 63, p. 2021-2026
- [6] Costa J., Nogues J., Rao K. Direct measurements of magnetostrictive process in amorphous wires using scanning tunneling microscopy // Applied Physics Letters, 1995, vol. 66 (24), p. 3374-3375
- [7] Papageorgopoulos A., Wang H., Guerrero C., Garcia N. Magnetostriction measurement with atomic force microscopy: a novel approach // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, vol. 268, p. 198-204
- [8] Wittborn J., Canalias C., Rao K., Polushkin N. Local magnetostrictive response using atomic force microscopy // NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 5, Modern Trends in Magnetostriction Study and Application, p. 263-281
- [9] du Tremolet de Lacheisserie E., Peuzin J. Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1994, vol. 136, p. 189-196

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТИПА Nd₂Fe₁₄B

Химюк Я.Я.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, savory@inbox.ru

Известно, что кислород в значительной степени влияет на магнитные свойства сплавов Nd₂Fe₁₄B. Поэтому контроль содержания кислорода как в шихтовых материалах, так и в готовом продукте является неотъемлемой операцией при производстве магнитов. На основе промышленных экспериментов было показано, что получение в готовом продукте сверхнизких концентраций кислорода является обязательным условием при производстве магнитов высших марок [1].

В работе были исследованы промышленные образцы сплавов Nd₂Fe₁₄B с различными магнитными свойствами. Методом фракционного газового анализа [2] проведен анализ образцов. На основе экспериментальных данных определены формы присутствия кислорода в образцах Nd₂Fe₁₄B, выявлено влияние содержания общего кислорода, а также кислорода в форме различных оксидов на магнитные свойства образцов.

Благодарности

Автор выражает благодарность за поддержку и ценные обсуждения по теме работы научному руководителю чл.-корр. РАН Григоровичу К.В., к.т.н. Шibaеву С.С. и к.т.н. Кольчугину Н.Б. Автор благодарит всех сотрудников лаборатории диагностики материалов №17 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, а также д.т.н. Беляева И.В. (ОАО НПО "Магнетон").

Список используемых источников

- 1 Григорович К.В., Гарбер А.К., Шibaев С.С., Кольчугина Н.Б., Беляев И.В., Кутепов А.В. Определение форм присутствия кислорода в магнитах типа Nd-Fe-B методом фракционного газового анализа // Докл.межд.конф. "Магниты и магн. материалы" Суздаль,2006 Отд.вып.ГИАБ 2007 №ОВ1.М.:МГТУ с.120-132
- 2 Григорович К.В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль. 2000. т.4. №3. С.244-251.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АСИММЕТРИЧНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ, МЕТОДОМ ТРАНСФЕР МАТРИЦ Худобин Р.В.

Россия, Москва, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. stiman@chph.ras.ru

Результаты динамических механических испытаний (ДМТА) свидетельствуют, что полимеры, содержащие частицы слоистых силикатов нанометровой толщины, демонстрируют повышенную теплостойкость при достаточно низких степенях наполнения. В частности, в работе [1] показано, что относительный модуль накопления нанокompозита на основе полипропилена (ПП), содержащего 7 масс % ($\approx 3,5$ об %) монтмориллонита (ММТ), возрастает в широком диапазоне температур (от -40°C до 140°C) (рис. 1б, кривая 5).

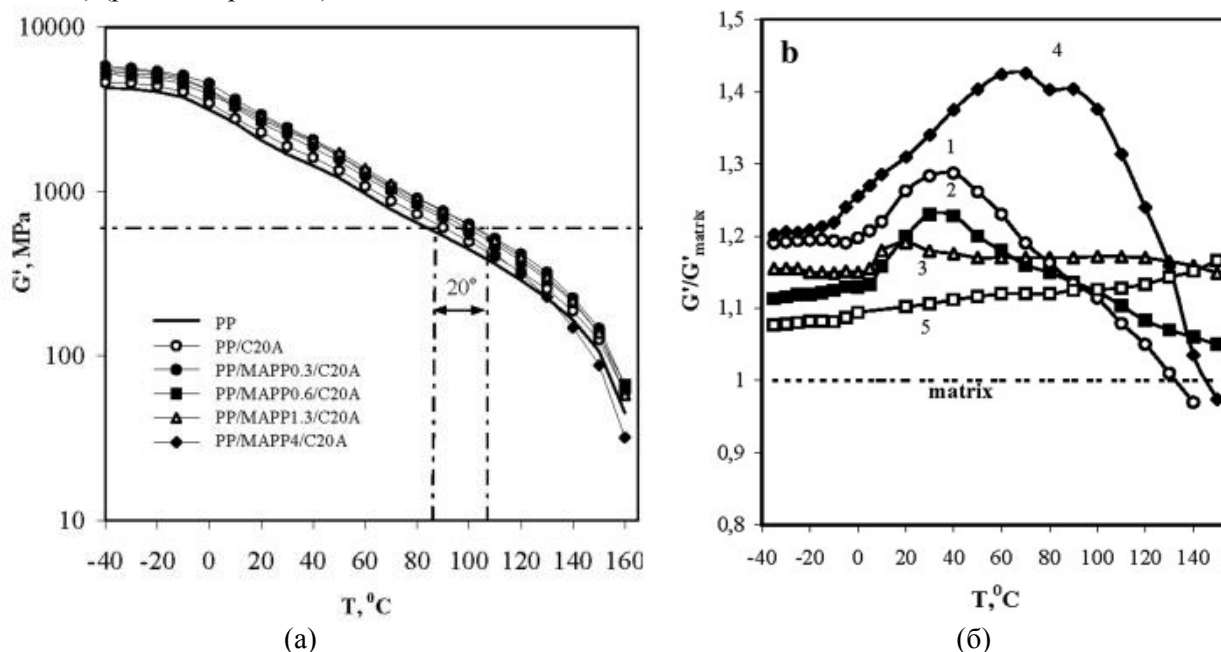


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости абсолютного (а) и относительного (б) модулей накопления чистого ПП и нанокompозитов, содержащих 7 масс % монтмориллонита, на основе смесей ПП-компатибилизатор.

Эффективность армирования зависит от механических свойств и формы включений, уровня взаимодействия на границе раздела фаз, от структуры и степени наполнения композита. Одной из причин повышения теплостойкости полимерного нанокompозита может являться усиление армирующего влияния пластин ММТ по мере снижения на несколько порядков модуля накопления матрицы (рис. 1а). Для оценки армирующего эффекта асимметричных частиц формально применимы хорошо развитые аналитические подходы механики композитов [2-5]. Однако эти решения предполагают сохранение формы включений (изменяются только их размеры и ориентация) и не учитывают их изгиба, возникающего из-за неоднородности микромеханических полей, что приводит [6] к завышенным оценкам эффективных модулей композита в случае включений с большим отношением характерных размеров (аспектным отношением, *a.o.*).

В данной работе температурные зависимости динамических модулей полимерного композита, содержащего хаотически расположенные однонаправленные жесткие включения, определялись на основе решения краевых задач механики сплошной среды методом конечных элементов (МКЭ). Механическое поведение полимерной матрицы моделировалось определяющими соотношениями линейной теории вязкоупругости [7]. Температурная зависимость модулей матрицы соответствовала данным ДМТА для ПП, приведенным в работе [1] (см., также, рис. 1а). Включения предполагались упругими с независимыми от температуры жесткостями. Аспектное отношение включений варьировалось от 30 до 400.

Основная трудность при численном моделировании связана с тем, что высокая степень асимметрии включений приводит к необходимости сильной дискретизации континуальных уравнений. Для расчета модулей композита в работе использован метод трансфер-матриц [8], позволяющий эффективно определять макроскопические свойства неоднородного материала на образцах, имеющих форму длинных лент. Выполненные расчеты, в частности, свидетельствуют, что для надежной оценки динамических модулей композита отношение длин ленты и включения должно

быть порядка 10^3 при содержании наполнителя 10 об %.

МКЭ-оценки концентрационных зависимостей продольного модуля накопления композита оказались ниже соответствующих оценок по модели Хальпина и Цая [3] (рис. 2). С повышением температуры (соответственно с увеличением отношения модулей компонент) и содержания наполнителя отличие оценок возрастает, поскольку оба фактора способствуют нарастанию степени неоднородности механических полей, что, в свою очередь, увеличивает кривизну асимметричных включений и снижает эффективность армирования.

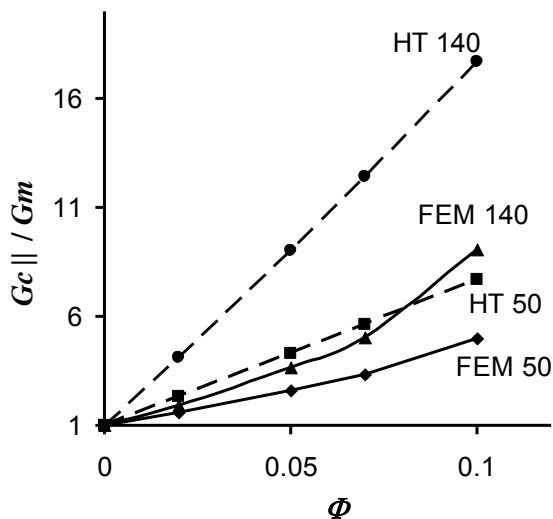


Рис 2. Концентрационные зависимости относительного модуля накопления композита, содержащего включения с $a.o. = 10^2$, при 50 и 140°C, рассчитанные МКЭ (кривые FEM50 и FEM140) и по модели Халпина-Цая (HT50 и HT140).

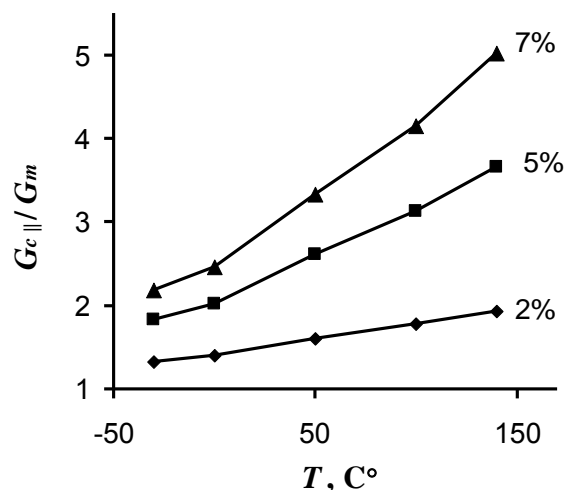


Рис 3. Температурные зависимости относительного продольного модуля накопления композита при различной концентрации включений и $a.o. = 10^2$.

Экспериментальная (рис. 1б, кривая 5) и рассчитанные МКЭ (рис. 3) температурные зависимости модулей накопления композитов качественно соответствуют друг другу в том случае, когда для приготовления материала в качестве матрицы использовался чистый ПП (без компатибилизатора). С повышением температуры наблюдается монотонный рост относительного модуля композита. Оценка продольного модуля композита МКЭ оказалась завышена, в первую очередь, из-за того, что при численном анализе включения в композите предполагались однонаправленными, тогда как в реальном образце они ориентированы хаотически.

Однако основное отличие результатов моделирования (рис. 3) от экспериментальных данных (рис. 1) заключается в том, что температурные зависимости динамических модулей реальных композитов носят экстремальный (т.е. немонотонный) характер (рис. 1б, кривые 1-4), если в качестве матриц используются смеси ПП-компатибилизатор. Учитывая, что соответствующие зависимости для смесей и чистого ПП качественно совпадают (рис. 1а), данное отличие позволяет выдвинуть гипотезу о том, что температурная немонотонность связана с изменением морфологии смесей, которое не учитывается использованной композитной моделью механики сплошных сред.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям: С.А. Тиману и С.Л. Баженову.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 08-03-00420) и ОХНМ РАН (программа 2/ОХ-08).

Литература.

1. Dubnikova I.L., Berezina S.M., Korolev Yu.M., Kim G.-M., Lomakin S.M. J. Appl. Polym. Sci. 2007, 105, 3836.
2. Mori T., Tanaka K. Acta Metall. 1973, 21, 571.
3. Halpin J.C., Kardos J.L. Polym. Engng. Sci. 1976, 16, 344.
4. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
5. Tucker C.L., Liang E. Compos. Sci. Technol. 1999, 59, 655.
6. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Polymer. 2004, 45, 487.
7. Ferry J.D. Viscoelastic properties of polymers. 1980. NY:Wiley.
8. Oshmyan V.G., Patlazhan S.A., Timan S.A. Phys. Rev. E. 2001, 64, 056108.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ СВС

Царев М.В.

Россия, г.Саров Нижегородской обл., Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, tsarev@dep19.vniief.ru

Состояние поверхности частиц порошковых композиций для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в значительной мере определяет условия их зажигания, скорость горения, а также свойства и качество синтезированных таким образом материалов. Одним из наиболее доступных, чувствительных и информативных методов исследования состояния контактной поверхности частиц в порошковых материалах является резистометрический метод анализа. Применение этого метода в науке и технологии СВС позволяет изучать и оптимизировать процессы смешения, механоактивации, спекания и другие физико-химические и механические превращения в порошковых материалах, а также получать дополнительные сведения о свойствах и структуре гетерогенных систем (см., например, [1-9]).

Одной из наиболее перспективных областей применения резистометрического метода для исследования порошковых композиций для СВС является оптимизация процессов перемешивания исходных компонентов в смесителях различного типа. В данной работе приведены результаты резистометрического исследования процесса получения модельной двухкомпонентной СВС композиции путем смешения порошков окислителя и горючего в смесителе типа «шаровая мельница» с последующим анализом свойств полученных составов при различных временах перемешивания [5]. Цель работы заключалась в определении оптимального времени смешения исходных компонентов, соответствующего наиболее равномерному их распределению друг относительно друга при минимальных энергетических затратах на перемешивание, а также поиске резистометрического параметра, позволяющего прогнозировать скорость горения получаемой СВС композиции на основе резистометрических измерений.

Смешение окислителя и горючего в шаровой мельнице осуществлялось в интервале времен от 0,5 до 50 часов. Горючее представляло собой металлический порошок крупностью <10 микрон, хорошо проводящий электрический ток, в то время как окислитель, имеющий более мелкие частицы, проявлял диэлектрические свойства. После смешения для каждой полученной композиции определялась скорость ее горения V и снималась экспериментальная зависимость электрического сопротивления смеси σ от относительной плотности ϑ по методике, подробно описанной в работе [6]. Экстраполяция полученной зависимости на предельное сжатие ($\vartheta=1$ отн.ед.) с использованием подхода, развитого в работах [6,7], позволило определить гипотетические значения удельного сопротивления исследуемых порошков в беспористом состоянии $\sigma_{\text{бп}}$, характеризующие их проводящие свойства [5-7]. Дополнительным определяемым параметром являлась величина относительного проводящего сечения исследуемого порошка $\alpha_{\text{п}} = \frac{\sigma}{\sigma_{\text{бп}}}$, представляющая собой долю контактов в поперечном сечении уплотняемой смеси, участвующих в переносе электрического тока, по отношению к общей площади поперечного сечения образца.

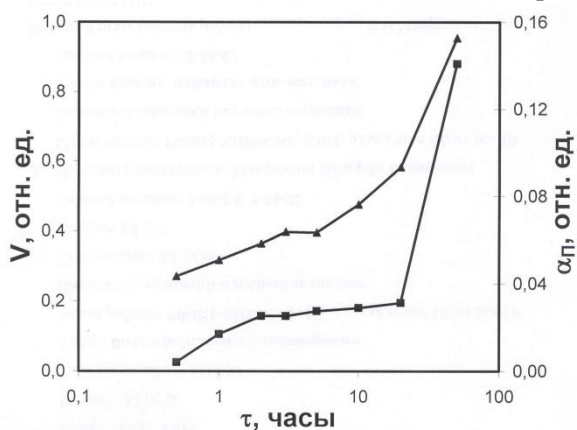


Рис.1. Зависимость относительной скорости горения V (▲) и относительного проводящего сечения $\alpha_{\text{п}}$ (■) смеси при $\vartheta = 0,6$ отн.ед. от времени перемешивания

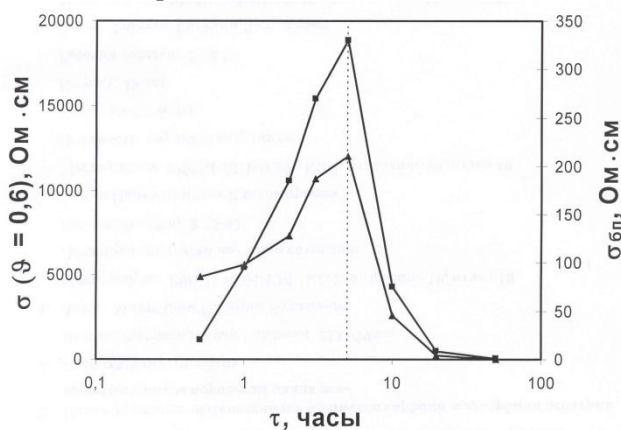


Рис.2. Зависимость удельного сопротивления смеси при $\vartheta = 0,6$ отн. ед. (▲), и в беспористом состоянии $\sigma_{\text{бп}}$ (■), от времени перемешивания

На рис.1 представлены зависимости скорости горения и относительного проводящего сечения полученных СВС композиций при плотности 0,6 отн. ед. от времени перемешивания исходных компонентов в шаровой мельнице. Скорость горения СВС композиции пропорциональна поверхности контакта между частицами окислителя и горючего в смеси, возрастающего при увеличении времени перемешивания. Доля поперечного сечения образца, участвующая в протекании по нему электрического тока $\alpha_{\text{п}}$, возрастает аналогичным образом (рис.1), что связано с изменением геометрии токопроводящих путей, образованных контактирующими между собой частицами металлического горючего [4-7]. Взаимосвязь данных параметров позволяет прогнозировать скорость горения исследуемой смеси на основе результатов измерения ее электрического сопротивления.

Как видно из рис.2, зависимости удельного электрического сопротивления модельной смеси при плотности 0,6 отн. ед. и в беспористом состоянии от времени перемешивания в шаровой мельнице проходят через максимум, соответствующий 5 часам (на графике отмечено пунктиром). Увеличение значения удельного сопротивления смеси до этого времени отражает улучшение экранирования контактной поверхности частиц горючего слоем непроводящего компонента, благодаря более равномерному его распределению в смеси, достигаемому в результате перемешивания. Дальнейшее смешение приводит к вдавливанию более мелких частиц окислителя в более крупные и пластичные частицы металлического горючего, и сопровождается ростом суммарной площади металлических контактов в смеси и соответствующим уменьшением значения ее удельного сопротивления.

На основании полученных результатов можно заключить, что пятичасовое смешение исходных компонентов исследуемой СВС композиции в шаровой мельнице соответствует достижению максимальной однородности смеси при минимальных энергетических затратах на перемешивание. Показано наличие устойчивой корреляции между скоростью горения полученной смеси и ее относительным проводящим сечением, что позволяет прогнозировать скорость горения на основе результатов резистометрических измерений.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю данного направления исследований В.В.Мокрушину, а также Н.А.Костюку за помощь в постановке и проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Емельянов А.Н., Шкиро В.М., Рогачев А.С. и др. Электросопротивление и теплопроводность порошковых смесей на основе титана для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2002, №2, с.67-70.
2. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Емельянов А.Н. и др. Микроструктура гетерогенных смесей для безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2004, т.40, №5, с.74-80.
3. Блошенко В.Н., Бокий В.А., Боровинская И.П. О растворении оксидной пленки металла в процессе синтеза карбида титана // Физика горения и взрыва. 1984, т.20, №6, с.87-90.
4. Фролов Ю.В., Пивкина А.Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1997, т.33, №5, с.3-19.
5. Mokrushin V.V., Tsarev M.V. Resistivity Measurements for Characterization of SHS Powders // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007, Vol.16, No.2, pp.96-104.
6. Царев М.В., Мокрушин В.В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // Журнал технической физики, 2007, Том. 77, Вып. 3, с.80-86.
7. Мокрушин В.В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады Академии наук. 1997, т.357, №3, с.332-334.
8. Царев М.В., Мокрушин В.В., Забавин Е.В. Исследование электропроводящих свойств порошков гидрида циркония с различным размером частиц // Журнал функциональных материалов, №5, 2008, с. 192-197.
9. Царев М.В., Мокрушин В.В., Стеньгач А.В., Тарасова А.И., Бережко П.Г., Кремзуков И.К., Забавин Е.В. Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом измерения его электрического сопротивления // Журнал физической химии. 2010, т.84, №4, с.1-6.

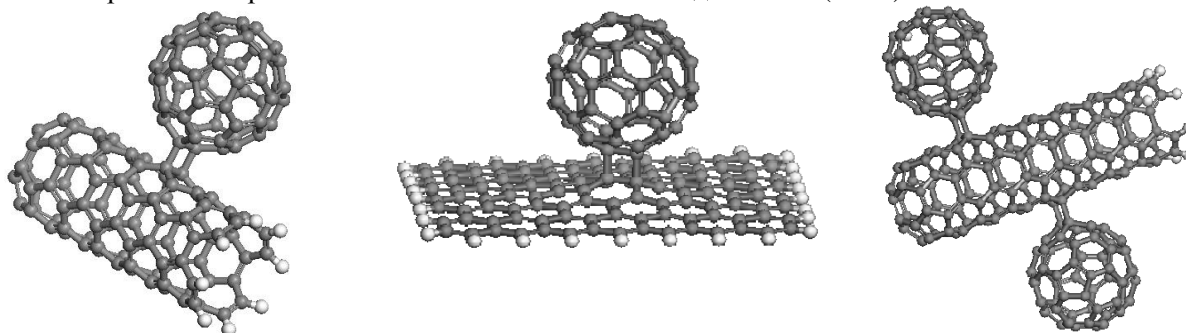
МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР ФУЛЛЕРЕН-УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА-ГРАФЕН

Шаймарданова Л. Х.

Россия, г.Москва, Российский Университет Дружбы Народов, landy.nur@gmail.com

В настоящей работе в рамках квантово-химического моделирования исследовались структурные, энергетические и электронные свойства комплексов фуллерена (C_{60}) с одностенными углеродными нанотрубками (УНТ) и фуллерена (C_{60}) с графеновым листом. В современной литературе [1] указывается на то, что комплексы фуллерена (C_{60}) с одностенными углеродными нанотрубками (УНТ) могут быть перспективными материалами для фотогальванических элементов. При этом УНТ, особенно одностенные, являются хорошими проводниками электронов, а фуллерены являются сильными донорами электронов.

В работе были построены модельные комплексы УНТ различной длины и структуры с молекулой фуллерена C_{60} , а также комплексы графенового листа с молекулой фуллерена C_{60} . При этом были рассмотрены два случая, когда частицы связаны между собой слабыми межмолекулярными Ван-дер-Ваальсовыми связями и когда между частицами в комплексах образуются ковалентные связи. Пространственное строение комплексов для обоих случаев оптимизировалось в рамках квантово-химического метода NDDO (AM1).



В работе было рассчитано перераспределение электронной плотности на компонентах комплексов при переходе от индивидуальных частиц к их физио- и хемосорбированному состоянию. Кроме того, для того, чтобы оценить энергетику комплексов рассчитывался путь реакции образования ковалентных связей между частицами.

Литература

[1]. С. Li, Y. Chen, Y. Wang, Z. Iqbal, M. Chhowalla, S. Mitra *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 2406–2411.

Выражение благодарности: Научному руководителю проф. Шека Е. Ф.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КВАЗИРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ К ОПИСАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЦК РАСТВОРА СИСТЕМЫ Fe-Cr

Шнайдер А.А.

Россия, Великий Новгород, НовГУ, schneider@mail.natm.ru

Важнейшей задачей практического материаловедения является разработка новых веществ с заранее заданными термодинамическими свойствами. Для уменьшения временных и материальных затрат при данной работе необходимо проведение теоретического прогнозирования тепловых и кинетических свойств таких систем. Построение количественной термодинамики реальных систем из «первых принципов» сегодня крайне проблематично, так как вычисление многомерных конфигурационных интегралов с потенциалами общего вида является на сегодняшний день серьезной математической проблемой. Поэтому важную роль играют феноменологические модели реальных веществ, основанные на очевидных физических допущениях о строении системы, межчастичных потенциалах взаимодействия и учитывающих основные особенности частиц, входящих в систему.

В данном докладе представлено обобщение решеточной модели с целью расширения сферы применимости феноменологического подхода. Мы представляем квазирешеточную модель многокомпонентных систем (КРМ), основанную на предложенной и разработанной в [1,2] обобщенной решеточной модели. Важно, что каждый из вводимых параметров теории имеет ясный физический смысл, а все основные положения формулируются на основе единого математического аппарата. Используемые при этом приближения имеют строго обоснованную область применимости.

В рамках предложенной модели получены следующие результаты [3]:

выведено уравнение состояния для однородной многокомпонентной фазы, а также получено выражение для химического потенциала;

рассмотрены термодинамические функции в частных случаях разреженной и конденсированной фаз;

получено уравнение фазового равновесия между конденсированной и разреженной фазами и проведен анализ его разрешимости;

выведена низкотемпературная зависимость давления насыщенного пара от температуры, из эксперимента получены уравнения связи на параметры теории;

получено выражение для критической плотности.

Дальнейшим развитием КРМ является введение в рассмотрение внутренних степеней свободы. Учет конфигурационных и магнитных степеней свободы планируется осуществить, применительно к структурам ОЦК сплавов систем Fe-Cr. В кубической объемно-центрированной решетке атомы расположены в вершинах куба, а один атом — в центре его объема. Результаты, изложенные в работах А.Л. Удовского, говорят о необходимости построения для таких веществ трехподрешеточной системы с тремя неэквивалентными типами узлов. Поэтому, введенный в [3] формализм КРМ, необходимо уточнить для многоподрешеточных систем. Это возможно осуществить следующим образом.

Короткодействующая часть межатомных взаимодействий приводит к ограничению расстояний, на которые могут сближаться частицы, и может быть учтена введением условия упаковки:

$$\sum_{i=1}^m \omega_i^\alpha n_i^\alpha(\vec{r}) = s^\alpha, \quad (1)$$
$$\sum_{\alpha=1}^f s^\alpha = 1,$$

где ω_i^α - собственных атомных объемов компонента, где нижний индекс i характеризует номер компонента ($i = 1 \div m$, m - число компонентов в системе), а верхний индекс α характеризует номер подрешетки ($\alpha = 1 \div f$, f - число подрешеток в системе), n_i^α - локальная плотность числа частиц i -го типа в подрешетке α , s^α - доля объема, приходящаяся на α -подрешетку.

Функционал свободной энергии Гельмольца представим в виде:

$$F = E + T \sum_{i=1}^m \int_V n_i(\vec{r}) \ln \left(\frac{n_i(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right) d^3 r. \quad (2)$$

Конфигурационная часть свободной энергии, записанная с учетом подрешеток имеет следующий вид:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint_V K_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}') n_i^\alpha(\vec{r}) n_j^\beta(\vec{r}') d^3 r d^3 r',$$

где $K_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}')$ - потенциальная энергия взаимодействия частиц i -го и j -го компонентов, находящихся в точках \vec{r} и \vec{r}' подсистем α и β ; T - абсолютная температура в энергетических единицах; $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m n_i(\vec{r})$ - суммарная плотность числа частиц, $n_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^f n_i^\alpha(\vec{r})$ - плотность числа частиц i -го типа.

Равновесное распределение компонентов в системе определяется из условия минимума функционала свободной энергии Гельмольца (2) при учете условия упаковки (1) и учета условия сохранения числа частиц компонентов:

$$\int n_i(\vec{r}) d^3 r = N_i, \quad (3)$$

где N_i - число частиц каждого из компонентов. На основе системы уравнений для равновесного распределения компонентов будут получены уравнения состояния многочастичных систем с учетом конфигурационных и магнитных степеней свободы.

Автор выражает искреннюю благодарность за руководство работой научному руководителю А.Ю. Захарову и научному консультанту А.Л. Удовскому. Автор благодарит РФФИ за поддержку работы (грант 10-03-90746).

Список публикаций:

- [1] А.Ю. Захаров, С.В. Терехов. Обобщенная решеточная модель фазовых равновесий в многокомпонентных системах.// Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985.
- [2] А.Ю. Захаров, А.Л. Удовский. Обобщенная решеточная модель и ее применение к прогнозированию термодинамических свойств многокомпонентных растворов.// Физика и химия обработки материалов. 2005. № 1. С. 5-17.
- [3] A.Yu. Zakharov, A.A. Schneider, A.L. Udovsky. Variable-lattice model of multi-component systems. 1. General consideration.// E-Print Arxiv: cond-mat.stat-mech/1003.2731, 2010. 10 pp.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ Fe-Zr-B, СТИМУЛИРОВАННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКОЙ

Звягина С.С.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им А.А.Байкова РАН, Sofka13@mail.ru

Целью данной работы является анализ структурных изменений наноструктурной пленки на основе Fe-Zr-B, возникших в результате воздействия напряжений растяжения. Исследуемый образец представляет собой композиционный материал из пленки из сплава основе Fe-Zr-B в наноструктурном состоянии, нанесенной на лавсановую подложку. Поверхность наблюдения образца имела размеры $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Толщина лавсановой подложки 30 мкм, а наноструктурной пленки 5 мкм. Для выполнения данной задачи использовался метод фотометрического анализа структурных изображений (ФАСИ). [1,2]. ФАСИ представляет собой программный измерительно-аналитический комплекс многофункционального назначения, предназначенный для совместного анализа фрагментов поверхности исследуемого материала и спектров яркости отражения от них видимого света от внешнего источника, падающего на них. Эти процедуры выполняются дважды: до и после воздействия на материал внешних энергетических полей определенной природы или химических сред.

В нашем конкретном случае, рассматривается случай механического воздействия на исследуемый материал в специальном нагружающем устройстве, обеспечивающим возможность снятия с поверхности материала как до его нагружения, так и после него. Для того, чтобы получить данные о механическом поведении собственно наноструктурной пленки предварительно были испытаны образцы, представляющие собой подложку с покрытием и без него. Эти испытания были проведены на универсальной испытательной машине «Instron-Micro Tran 5848» с максимальным разрывным усилием 200 кг. Скорость деформирования при этом составляла $9,25 \cdot 10^{-4}$ 1/сек. Результаты, проведенных механических испытаний композита и отдельно материала подложки, приведены в таблице №1.

Таблица №1

№	Размеры, мм	Механические характеристики		
		Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Отн. Удлинение, %
1	0,025×5,0×23,0	19,2	32,0	4,7
2	0,03×5,0×14,0	45	74,7	17,4

По результатам механических испытаний была построена кривая деформирования наноструктурного сплава покрытия. Эксперименты по нагружению композитных образцов в нагружающем устройстве для изучения структурных особенностей методом ФАСИ осуществлялись по программе со ступенчатым изменением нагрузки. При каждом уровне нагрузки снимались изображения поверхности образца и спектр яркости отражения от него света. На рисунке 1 показаны результаты анализа спектров яркости отражения и изображений поверхности, с которых они получены до и после деформации на 0,063, которая соответствует напряжениям в наноструктурной пленке 1810,5 МПа.

Программный комплекс позволяет построить спектры яркости отражения в виде графиков, которые отражают количественные и качественные изменения во всех интервалах интенсивности отражения. Разностный спектр также дает представление об общем характере изменений, которое вносит действие механической нагрузки в изменение отражающей способности поверхности образца. Гистограмма яркости показывает относительные площади, занятые отдельными областями поверхностей. Из гистограммы яркости выбранного фрагмента можно получить данные, соответствующие каждой области.

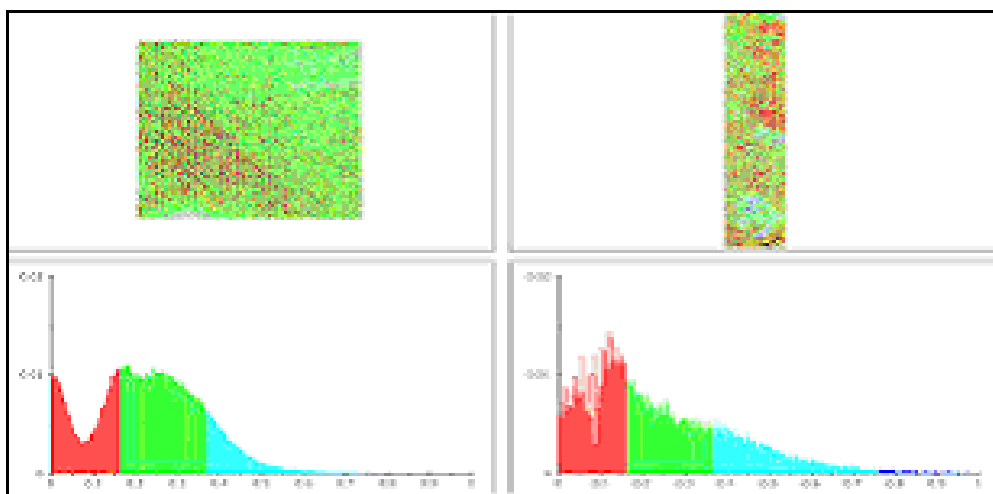


Рис.1. Фрагмент поверхности образца пленки на основе Fe-Zr-V на лавсановой подложке и спектры отражения от него белого света от внешнего источника до и после деформирования.

В структуре поверхности исследуемого образца после растяжения преобладает область поглощения. Из полученных результатов видно, что под действием приложенных напряжений растяжения наноструктурная пленка исследуемого сплава стала более фрагментированной, фрагменты с различной отражающей способностью распределяются по поверхности образца более равномерно в сравнении с исходным состоянием. Однако степень поврежденности поверхности, связанная с увеличением ее шероховатости, при этом повышается. Метод ФАСИ позволяет по фотографическим изображениям структуры поверхности получить количественные данные, характеризующие степень поврежденности материала, получить наглядную картину распределения участков поверхности с наибольшей локальной поврежденностью по полю наблюдения, а в совокупности с данными о величине действующих напряжений получить в явном виде зависимость прочности наноструктурных пленок от степени их структурной поврежденности.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

- 1) Применение метода ФАСИ для анализа структурной эволюции поверхности исследуемого наноструктурного материала позволяет количественно оценить изменения структурной поврежденности материала в зависимости от степени деформации и величины действующих напряжений.
- 2) Была получена качественная и количественная информация о характере распределения фрагментов поверхности с разной степенью поврежденности по поверхности образца, дающая наглядное представление о геометрических особенностях развития процесса разрушения.
- 3) Показано, что в результате деформирования происходит образование и расширение зон с повышенной поглощающей способностью видимого света, которые возникают как результат увеличения шероховатости поверхности.

Литература

1. “Институт металлургии и металловедении им.А.А.Байкова РАН- 70 лет”,Сборник научных трудов под редакцией академика К.А. Солнцева. Москва Интерконтакт Наука,2008.стр.696-705.
2. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Система фотометрического анализа структурных изображений и ее применение для исследования материалов в условиях усталости. Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2008. №10 С.38-44.

Выражаю благодарность за помощь в проведение эксперимента Фролову С.Н., за предоставленные материалы для исследования Федотовой Н.Л., моему руководителю Ермишкину В.А.

ТЕРОМОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ Fe-Zr-B –Co ПО ДАННЫМ ДИЛОТОМЕТРИИ

Рощина М.В.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им А.А.Байкова РАН, Москва, Ленинский пр-т,49, Россия, Roshchina_masha@mail.ru

Термоактивационный анализ (ТАА) деформационных процессов представляет интерес как для изучения элементарных процессов фазовых и структурных превращений, так и для комплексного учета влияния механико-термических факторов при выборе оптимальных технологических режимов обработки конструкционных материалов [1,2]. В теоретическом плане все известные до настоящего времени экспериментальные методы определения эффективного значения энергии активации

($U(\sigma)$) восходят к известной формуле Аррениуса для описания скоростей химических реакций (1), которую по аналогии переносят для описания скорости пластического деформирования ($\dot{\epsilon}$) от температурно-силовых условий этого процесса :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp\left[-\frac{U(\sigma)}{kT}\right] \quad (1)$$

В экспериментальном плане этот анализ опирается на использование либо зависимостей вида: $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ при $T = \text{const}$ (k - постоянная Больцмана), для получения которых требуется большой объем длительных экспериментов. Недостатками этого метода определения ТАА являются : 1) большая серия экспериментов по ползучести для получения зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$; 2) для сокращения требуемого объема дорогостоящих экспериментов приходится вводить упрощающие предположения. В частности используется предположение о слабой температурной зависимости предэкспоненциального $\dot{\epsilon}$ в 40-60°C температурном интервале, что оправдывается далеко не всегда; 3) в экспериментах на высокотемпературную ползучесть для повышения точности измерения скоростей деформации требуются продолжительные временные выдержки. В дилатометрических экспериментах аппаратными средствами обеспечивается высокая точность измерения деформаций, времени испытаний и температуры, обеспечивается возможность измерений в условиях изменения рабочих температур, на одном образце можно получить результаты как при изотермических выдержках, так и при нагреве с постоянной скоростью и охлаждении в свободном режиме. Однако при дилатометрических экспериментах отсутствуют приложенные напряжения и пластическая деформация образца осуществляется за счет переменных внутренних напряжений, для которых еще не разработано общепринятой методики оценки. В работах [3,4] , была разработана методика оценки ТАА по данным анализа дилатометрических данных. В ее основе лежит уравнение:

$$\frac{\epsilon_{i+3} - \epsilon_{i+2}}{\epsilon_{i+1} - \epsilon_i} = \frac{t_{i+3} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT_{i+3}}\right) - t_{i+2} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT_{i+2}}\right)}{t_{i+1} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT_{i+1}}\right) - t_i \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT_i}\right)} \quad (2)$$

где: индексы $i+3$, $i+2$, $i+1$, i - обозначают последовательность измерений соответствующих переменных. Оно было получено из описания накопления деформаций, полученных в изотермических условиях степенной зависимостью от эффективного времени процесса.

Экспериментальная апробация этого метода была осуществлена на сплавах Al-Zn и сталях. В настоящей работе этот метод использован применительно к дилатометрическому исследованию пленки из наноструктурного сплава на основе Fe-Co-Zr-B, напыленного на подложку из алюминия. Эксперименты выполнялись на высокоскоростном дилатометре типа DL-1500-RH при скорости нагрева 0,5 К/сек. Для получения данных для собственно наноструктурного сплава были выполнены эксперименты на композите: наноструктурное покрытие + подложка из алюминия и подложке без покрытия. По разности дилатометрических измерений этих двух типов образцов были получены дилатометрические данные для наноструктурного сплава, которые были и обработаны по изложенной выше методике. На рис.1 показана дилатометрическая кривая для исследованного наноструктурного сплава нагретого до температуры 500 °С.

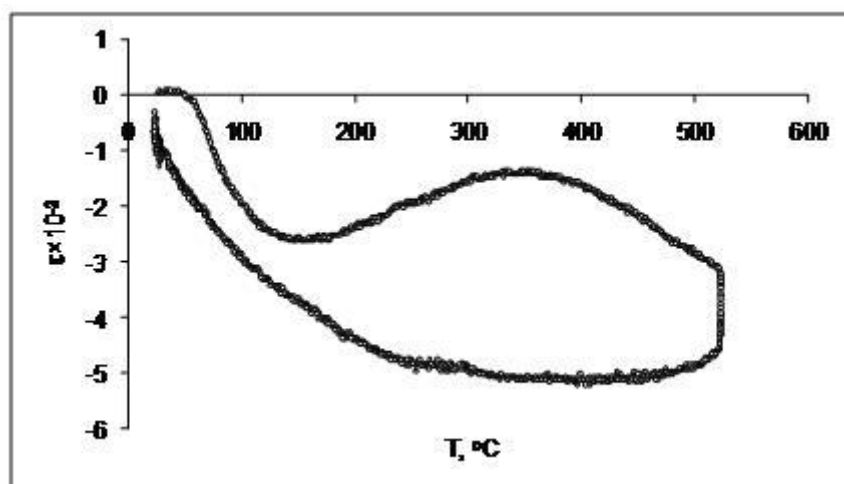


Рис.1 Дилатометрические кривые наноструктурного сплава на основе Fe-Co-Zr-B. Из рисунка видно, что термическое расширение сплава заканчивается при температуре не превышающей 40 °С., при дальнейшем повышении температуры происходит отжиг избыточных вакансий, зафиксированных в сплаве при высокоскоростной закалке в процессе осаждения пленки на подложку

Литература

1. Инденбом В.Л., Орлов А.Н. Вступительная статья. // Сб. статей. Термически активированные процессы в кристаллах. М.:Мир. 1973. С. 5-22.
2. Ивенс А., Роулигс Р. Термически активированная деформация кристаллических материалов. // Сб. статей. Термически активированные процессы в кристаллах. М.:Мир. 1973. С. 172-206.
3. Ермишкин В.А. Фотометрический анализ структурных изображений. Сб. научных трудов Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 70 лет. М.: Интерконтакт Наука, 2008, с.696-706
4. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Применение фотометрического анализа структурных изображений для оценки сопротивления усталостному разрушению. Автоматизация и современные технологии. 2008. №2 С.11-21.

Выражаю благодарность за помощь в проведение эксперимента Фролову С.Н.и Мининой Н.А., за предоставленные материалы для исследования Федотовой Н.Л., моему руководителю Ермишкину В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ZrO_2 МЕТОДОМ ПЭМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Возгорьков А.М.

Россия, Воронеж, Воронежский государственный технический университет, e-mail: rnileme@mail.ru

Актуальность. Диоксид циркония (ZrO_2) перспективный материал, обладающий практически важными свойствами: прочность, износостойкость, термостойкость, химическая устойчивость, стабильность при воздействии излучений, ионная проводимость. Вследствие высокой диэлектрической проницаемости пленки ZrO_2 перспективны для создания сверхтонких диэлектрических затворных слоев МОП структур. В большинстве исследований внимание акцентируется лишь на свойствах, без анализа субструктуры. К настоящему времени нет систематических данных об ориентационных соотношениях между кристаллическими решетками Zr и оксида.

Цель работы: исследование методом ПЭМ высокого разрешения субструктуры хемоэпитаксиальных пленок ZrO_2

Методика эксперимента. Для решения поставленной задачи необходимо иметь образцы плёнок Zr с контролируемой ориентацией. Тонкие ориентированные плёнки Zr (50-60 нм) получали методом электронно-лучевого испарения навески металла и конденсации в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-4}$ Па в установке с безмасляными средствами откачки. Конденсацию Zr проводили со скоростью $0,7 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ на свежий скол поверхности (001) монокристаллов KCl при температуре подложки 400°C . Плёнки Zr отделяли растворением кристаллов в воде и помещали на медно-никелевую предметную сетку.

Отжиг образцов проводили на воздухе в течение 5 или 30 мин при температуре 800⁰С. Исследование методами ДБЭ и ПЭМ выполнено на микроскопах ЭМВ-100БР и Philips EM-430 ST.

Результаты и обсуждение.

На рис. 1 приведены электронограмма (а), ПЭМ-изображение (б) и схема индирования электронограммы (в) исходной плёнки Zr. Из них следует, что плёнка содержит незначительное количество ZrO и имеет блочную (мозаичную) субструктуру, образованную нанозернами (средний размер около 15 нм) более чем одной эпитаксиальной ориентации. Из электронограммы следует, что основная ориентация (двухосная текстура) представлена двумя азимутальными позициями (1, 2 на рис. 1в), разориентированными на 90⁰:

$$(1 \bar{1} 02), [11 \bar{2} 0] \text{Zr} \parallel (001), [110] \text{ и } [1 \bar{1} 0] \text{KCl}, \quad (1)$$

В меньшей доле представлены двухосные текстуры 3 и 4 с соответствующими им двойниковыми позициями 3' и 4':

$$\begin{aligned} <4 \bar{5} 13>, (1 \bar{1} 03)\text{Zr} \parallel <001>, (110) \text{ и } (1 \bar{1} 0)\text{KCl}, \\ <\bar{4} 5 \bar{1} \bar{3}>, (1 \bar{1} 03)\text{Zr} \parallel <001>, (110) \text{ и } (1 \bar{1} 0)\text{KCl}. \end{aligned}$$

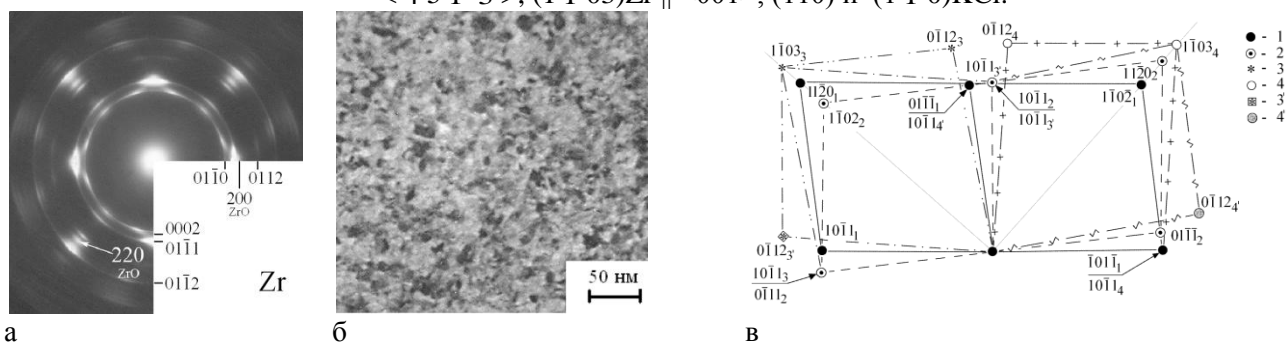


Рис.1

На рис. 2 представлена электронограмма (а), ПЭМ-изображение (б) и схема индирования электронограммы (в) для пленки отожженной при температуре 800⁰С в течение 5 мин. Отжиг приводит к формированию поликристаллической пленки оксида ZrO₂(М). Анализ электронограммы (схема на рис. 2в) показал, что кристаллы ZrO₂ образуют двенадцать двухосных текстур (с учетом 90 - градусных и двойниковых позиций), наследуемых от текстуры (1) пленки Zr по ОС:

$$<001>, (\bar{1} 10) \text{ZrO}_2(\text{M}) \parallel <\bar{1} 101>, (11 \bar{2} 0) \text{Zr}, \quad (2)$$

$$<1 \bar{1} 2>, (\bar{1} 10) \text{ZrO}_2(\text{M}) \parallel <\bar{1} 101>, (11 \bar{2} 0) \text{Zr}, \quad (3)$$

$$<11 \bar{2}>, (\bar{1} 10) \text{ZrO}_2(\text{M}) \parallel <\bar{1} 101>, (11 \bar{2} 0) \text{Zr}. \quad (4)$$

Закономерные ориентационные соотношения между кристаллическими решетками оксида и Zr свидетельствуют хемозепитаксиальном росте ZrO₂.

Зеренная субструктура оксида организована чередованием блоков четырех азимутальных ориентаций для каждой из аксиальных текстур (2), (3) и (4). Существенное увеличение размера зерен и субзерен до 20 и 100 нм - результат собирательной рекристаллизации оксида при 0.35Т_{пл}. Этот вывод подтверждается тем, что отжиг пленки Zr в вакууме при 800⁰С в течение 30 мин не привел к заметному изменению ее субструктуры.

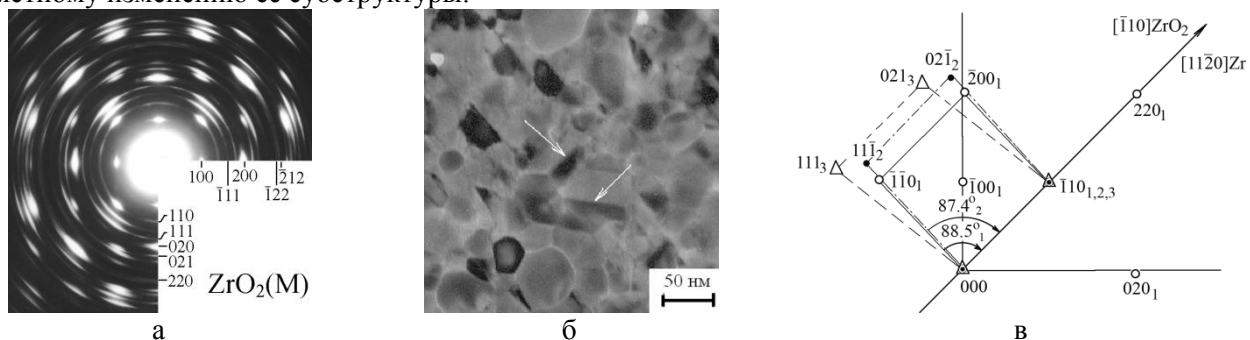
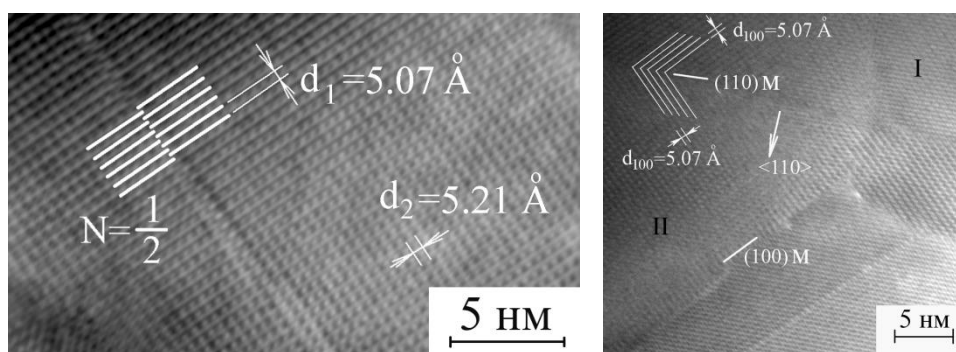


Рис.2

Анализ сопряжения кристаллических решеток ZrO₂(М) и циркония показал, что для текстур задаваемых параллельностью плоскостей сопряжения (001) ZrO₂ || (1̄ 1 02) Zr (2), (1 1̄ 2) ZrO₂ || (1̄ 1 02) Zr (3) и (11 2̄) ZrO₂ || (1̄ 1 02) Zr (4), выполняется кристаллогеометрический критерий параллельности

плотнупакованных направлений. Азимутальные ориентации соотношений отвечают соотношениям: $\langle \bar{1} 10 \rangle \text{ZrO}_2 \parallel \langle 11 \bar{2} 0 \rangle \text{Zr}$ для (2); $\langle \bar{1} 10 \rangle \text{ZrO}_2 \parallel \langle 11 \bar{2} 0 \rangle \text{Zr}$ для (3); $\langle \bar{1} 10 \rangle \text{ZrO}_2 \parallel \langle 11 \bar{2} 0 \rangle \text{Zr}$ для (4).



а

б

Рис.3

На рис. 3а приведено ПЭМ изображение высокого разрешения участка зерна, находящегося в ориентации $\langle 001 \rangle$, $\{110\} \text{ZrO}_2(\text{C}) \parallel \langle \bar{1} 101 \rangle$, $\{11 \bar{2} 0\} \text{Zr}$. Действующие отражения 100, 010, 110 и $\bar{1} 10$ создают фазовый контраст с периодами полос 0.507, 0.521, 0.363 и 0.363 нм соответственно. Угол между направлениями $[110]$ и $[\bar{1} 10]$ составляет 88.5° . Фазовый сдвиг для g_{100} вдоль $[100]$ на $N = 1/2$ вызван дефектом упаковки (ДУ) по плоскости (010).

Природа расщепления дислокаций и образование ДУ в моноклинной решетке так как структура $\text{ZrO}_2(\text{M})$ характеризуется тем, что в ней возможны полные дислокации с относительно большим вектором Бюргерса ($\mathbf{b} = [100]$). Расщепление дислокаций в решетке $\text{ZrO}_2(\text{M})$ и образование ДУ в силу отсутствия легких систем скольжения затруднительно. Поэтому для понимания их образования целесообразно рассматривать гомологически близкую к решетке $\text{ZrO}_2(\text{M})$ кубическую модификацию. Такой подход, по-видимому, допустим, когда моноклинная решетка в окрестности ДУ деформируется к кубической. В этом случае вектор сдвига соответствует $\mathbf{R} = \frac{1}{2}[101]$ и $\mathbf{b}_1 = \frac{1}{2}[101]$, $\mathbf{b}_2 = \frac{1}{2}[10\bar{1}]$. Деформационный ДУ должен иметь относительно высокую энергию, что подтверждается небольшой его шириной. ДУ ростовой природы, образующийся в результате смещения решеток при срастании двух частей зерна, как правило, проходит через весь кристалл (рис. 3а).

Вследствие эквивалентности двойниковых позиций по ОС (2) пленка ZrO_2 содержит высокоугловые границы двойникового типа. На ПЭМ изображении (рис. 3б) показан участок, содержащий зерно (I) в ориентации (2) и его двойник (II), ось двойникового $\langle 110 \rangle$. На данном участке выявляются двойниковые границы по (110) и (100) либо (010) матрицы (I).

Выводы: 1. Определены кристаллогеометрические критерии отбора ОС для ZrO_2 .

2. Выявлены внутризеренные дислокации, дефекты упаковки и границы двойников.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику РАН, профессору, д.ф.-м.н, В.М. Иевлеву и к.ф.-м.н. С.А. Солдатенко при подготовке материалов тезисов.

Работа выполнена в рамках проекта НЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 (ГК № 02.740.11.0126).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

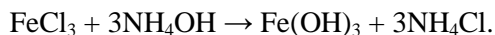
Фолманис Ю.Г.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, folm@imet.ac.ru

В глубокой древности была разработана оригинальная технология прямого получения железа. На территории России еще в 1400 году до нашей эры, по мнению археологов, уже выплавляли железо так называемым кричным методом, при этом получали сравнительно чистое железо, из которого изготавливали различные предметы быта и оружие. Позже способ восстановления железа углем с последующей ковкой позже заменил доменный процесс, который существует и в современной металлургии.

Изменившаяся экономика и высокие требования к чистоте металла снова возродили старый, испытанный метод. В наши дни наиболее приемлемым способом восстановления железа можно считать восстановление чистым водородом.

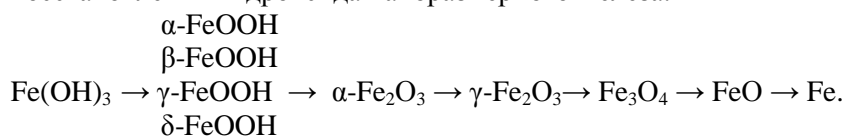
Металлсодержащие наноразмерные материалы получали химико-металлургическим способом, включающим низкотемпературное водородное восстановление наноразмерного гидроксида железа, который получали по реакции взаимодействия хлорного железа с водным аммиаком:



Электронно-микроскопический анализ полученных продуктов показал наличие гомогенного порошка, имеющего произвольную форму частиц размером от 5 до 20 нм. Частицы образуют агрегаты значительной величины.

С целью исследования структуры промежуточных продуктов, возникающих в процессе восстановления, наноразмерный гидроксид железа помещали в реактор с атмосферой водорода и выдерживали при температуре 400⁰С в течение различного времени.

В настоящей работе получены результаты, характеризующие образующиеся промежуточные фазы железа, определены параметры их мессбауэровских спектров. Измерения мессбауэровских спектров проводились с использованием источника ⁵⁷Со (Rh) активностью 10 мС. Установлено, что в случае низкотемпературного водородного восстановления наноразмерного гидроксида железа, помимо стабильных оксидов железа (α -и γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄), в процессе восстановления возникают и другие соединения железа. Предложена следующая возможная схема превращений при восстановлении гидроксида наноразмерного железа:



Полученные данные согласуются с представлениями академика А.А. Байкова о том, что во время восстановления оксидов железа химические превращения совершаются последовательно, проходя все те химические соединения, которые могут существовать в данной системе.

Наноразмерные порошки железа, как и ряд промежуточных продуктов, отличались биологически активными свойствами. Исследованный образец наноразмерного биологически активного материала имел следующий состав: α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃ – в сумме 7,5%, Fe₃O₄ – 17,5%, α -Fe – 51%. Компонента оксидов железа(III) и FeO составляют в сумме 13%. Наноразмерный материал проявляет ранозаживляющие свойства и характеризуется наличием поверхностного пассивирующего оксидного слоя.

Вывод: В процессе низкотемпературного водородного восстановления наноразмерного гидроксида железа, помимо стабильных оксидов железа, таких как α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄, возникают и другие соединения железа, в том числе α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, δ -FeOOH и FeO.

Автор выражает искреннюю благодарность к.ф.-м.н. Корнееву В.П. за руководство данной работой.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ МИКРОПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВ

Александрова Е.В.

Россия, г. Москва, НИЯУ «МИФИ», cleverlenys@yandex.ru

Экспериментальные результаты работы [1] по электроимпульсному спеканию порошков - это формирование и рост пустот на периферии контактной области.

Схема установки для спекания, используемая в эксперименте, следующая: рост перешейков наблюдался между восемнадцатью медными сферами (каждая 3 мм в диаметре) и двумя медными пластинами (1 мм толщина, 18,25 мм радиус), которые соприкасались со сферами сверху и снизу. Сразу за пластиной, верхней и нижней, располагался слой тонкой графитовой фольги, за фольгой медные плунжеры: верхний и нижний, соответственно. Спекание проводилось при постоянной температуре 900⁰С. Температура измерялась термопарой К-типа: маленькое отверстие было просверлено в центре нижнего медного плунжера, и нижнего слоя фольги, чтобы термопара находилась в контакте с нижней медной пластиной (рис.1).

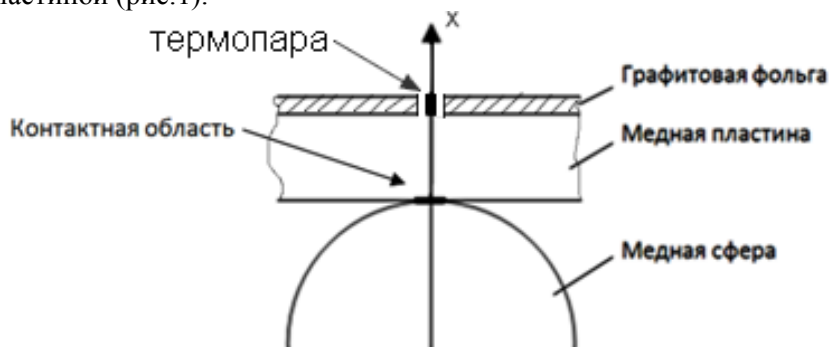


Рисунок 1 – Частичная схема установки для спекания.

Пулсирующий постоянный ток имел следующие параметры: 12 импульсов подавалось и 2 импульса пауза, продолжительность каждого импульса 3 мс. Время, в течении которого проводилось электроимпульсное спекание : 1 час.

Проведём анализ экспериментальных данных [1] на основе одномерной плоской задачи распределения тепла от центра контактной области вдоль оси X как от точечного источника (рис.1). При моделировании данного процесса использовался упрощённый режим импульсов: длительность импульса 36 мс, пауза 6 мс.

Для описания этого процесса, в ходе моделирования использовалось уравнение теплопроводности, где в качестве функции источника был использован контактный джоулев нагрев. В безразмерном виде данное уравнение для задачи выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{t}} = a * \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2} + b * J(t),$$

где \tilde{T} - безразмерная температура, \tilde{t} - безразмерное время, x - координата по оси X, a и b - коэффициенты, зависящие от теплопроводности меди, её молярной массы, теплоёмкости, плотности, электросопротивления, характерной температуры $T_0 = 900$ °С, характерного времени $t_0 = 6$ мс, плотности тока $J_0 = 14 * 10^7$ а/м²: $a = 0,5683$, $b = 0,002333$. Функция $J(t)$, зависит от времени в соответствии с режимом импульсов тока, а также убывает со временем, так как со временем растёт площадь сечения контакта [1].

В качестве граничного условия использовалось: $T(x_{\text{термопары}}) = 900^0$, где $x_{\text{термопары}}$ - расстояние от контактной области до термопары, т.е. толщина медной пластинки.

В результате решения данной задачи, получена зависимость температуры от времени за 30 минут эксперимента для центра контакта - рис.2. Подобный расчёт проводился и для периферии контакта, результат расчёта представлен на рис. 3. Рассчитанная температура для края контакта завышена, так как не учтено, что с изменением сечения контакта, меняется сопротивление стягивания, и соответственно плотность тока [2]. Изменение температурного поля представлено за 30 минут эксперимента.

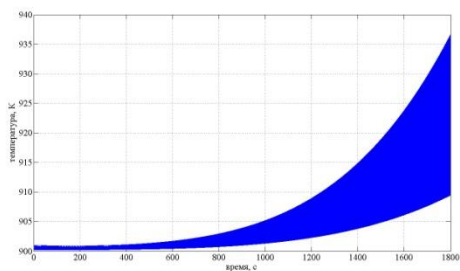


Рисунок 2 – Зависимость температуры от времени T(t) для центра контакта, за 30 минут эксперимента.

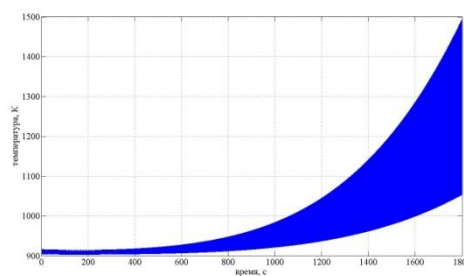


Рисунок 3 – Зависимость температуры от времени T(t) для края контакта, за 30 минут эксперимента.

Полученный результат говорит, что со временем в контактной области образуется и растёт перепад температур, который после 30 минут эксперимента для центра контакта составил:

$$\Delta T_{\text{центра}} = 911,97 \text{ К} - 910,53 \text{ К} = 26,55 \text{ К};$$

для периферии контакта:

$$\Delta T_{\text{края}} = 1493,91 \text{ К} - 1053,63 \text{ К} = 440,28 \text{ К}.$$

Нестационарное температурное поле определяет концентрацию вакансий в соответствии со следующим выражением:

$$C_v = \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right)$$

, где E_v^F - энергия образования вакансий. Отсюда можно заключить, что при скачках температуры мы имеем скачок концентрации дефектов. Рассмотрим подробнее вид отдельной температурной пульсации при воздействии электрическим импульсом 36 мс и паузы в 6 мс представлен на рис.4.

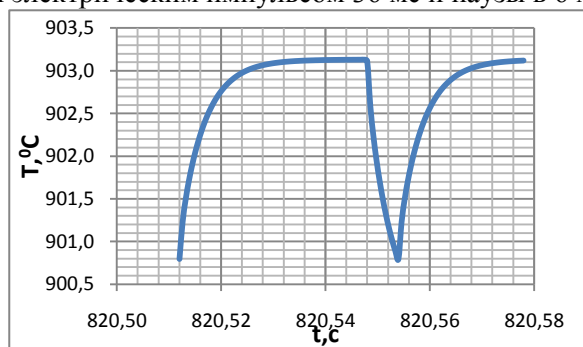


Рисунок 4 – Вид пульсации температуры.

Видно, что после скачка температуры, наблюдается её некоторая релаксация, она происходит за время паузы в импульсах ($t_{\text{паузы}}=6$ мс). Релаксации температуры, соответствует определённая релаксация концентрации дефектов, время необходимое для полной релаксации дефектов больше, чем время необходимое для релаксации температурного поля, следовательно, мы наблюдаем закалку дефектов: при более низкой температуре фиксируется концентрация дефектов характерная для более высокой температуры.

Полученная гипотеза о закалке дефектов, объясняет их накопление на периферии контактной области со временем. Авторы статьи в качестве одного из возможных механизмов роста полостей упоминают электромиграцию частиц.

Автор приносит свою благодарность Григорьеву Е.Г., за постановку задачи, за помощь в проведении работы, обсуждении полученных результатов.

Список литературы:

1. James M.; Anselmi-Tamburini, Umberto; Munir, Zuhair A. «Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method». Journal of Applied Physics, Volume 101, Issue 11, pp. 114914-114914-8 (2007).

2. Хольм Р. Электрические контакты. М.: Иностранная литература. 1961. 464с.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ 09Г2С ПРИ УСКОРЕННОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Костерев В.Б.

Россия, г. Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
gromov@physics.sibsiu.ru

Управление эксплуатационными свойствами металлических изделий и разработка оптимальных режимов их упрочнения невозможны без знания процессов структурообразования при различных технологических воздействиях. С этой целью в настоящей работе был выполнен электронно-микроскопический анализ механизмов формирования структуры поверхностного слоя двутавра ДП155 класса 345 из стали 09Г2С при ускоренном охлаждении в линии сортового стана 450 ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат».

Исследования структуры и фазового состава стали осуществляли методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии тонких фольг. Для проведения исследований от передних концов раскатов отбирались пробы длиной 10 мм. Пластинки толщиной 0,3...0,4 мм, непосредственно примыкающие к поверхности охлаждения, вырезали параллельно внутренней поверхности профиля двутавра.

Анализ фазового состава, осуществленный путем индицирования микроэлектроннограмм, позволил выявить в поверхностном слое исследуемых образцов, независимо от режима обработки, следующие фазы: α -фазу, карбид железа и, в единичных случаях, γ -фазу. Основной фазой исследуемых образцов, независимо от режима ускоренного охлаждения проката, является α -фаза. Однако режим охлаждения оказывает существенное влияние на морфологию и дефектную субструктуру α -фазы.

В исходных образцах (без ускоренного охлаждения) в поверхностном слое формируется зеренно-субзеренная структура. Субзерна анизотропны, размер субзерен изменяется в пределах от 100 до 300 нм; азимутальная составляющая угла полной разориентации субзерен $\Delta\alpha$ изменяется в пределах от 5 до 10,5 град. В объеме субзерен выявляется дислокационная субструктура. Дислокации расположены хаотически, либо формируют сетчатую субструктуру. Скалярная плотность дислокаций, определяемая по светлопольным изображениям структуры методом секущих, достигает величины $3,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

В объеме и на границах субзерен методами темнопольного анализа выявлены частицы второй фазы. Частицы имеют округлую форму; размеры частиц изменяются в пределах от 5 до 15 нм. Анализ микроэлектроннограмм, полученных с выделений второй фазы, позволил выявить весьма слабые рефлексы, не принадлежащие кристаллической решетке α -фазы. Индицирование микроэлектроннограмм позволило высказать предположение, что частицы второй фазы являются карбидом железа (цементитом).

В единичных случаях в поверхностном слое α -фаза выявляется в виде кристаллов мартенсита. По морфологическому признаку мартенсит относится к пакетному. По границам кристаллов мартенсита располагаются прослойки второй фазы, которые, как показывает анализ микроэлектроннограмм, являются остаточным аустенитом (γ -фаза). Также крайне редко α -фаза в поверхностном слое выявляется в структуре зерен пластинчатого перлита. Толщина пластин α -фазы, разделенных пластинками карбида, ~70 нм; толщина пластин карбидной фазы ~25 нм.

В поверхностном слое образца стали, после ускоренного охлаждения наряду с зеренно-субзеренной структурой, обнаруживается структура пластинчатого типа, относительное содержание которой достигает 0,5 объема материала. Поперечные размеры пластин изменяются в пределах от 200 до 450 нм. В объеме пластин выявляется дислокационная субструктура сетчатого типа; скалярная плотность дислокаций $\sim 4,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Пластины расположены параллельно друг другу и образуют пакеты, по морфологическому признаку напоминая пакетный мартенсит. Анализируя характерное изображение таких пакетов, можно отметить чередование пластин светлого и темного контраста. Микродифракционный анализ выявил присутствие лишь рефлексов α -фазы. Рефлексы остаточного аустенита и частиц карбидной фазы не выявляются. Одновременно с этим в структуре более темных пластин выявляется крапчатый контраст, напоминающий контраст от частиц второй фазы.

В поверхностном слое основным морфологическим типом α -фазы являются пластины разной степени совершенства границ: от четких прямолинейных до слабовыраженных рассыпающихся. Поперечные размеры пластин изменяются в весьма широких пределах от 0,1 до 1,8 мкм. В объеме пластин присутствует дислокационная субструктура сетчатого типа; скалярная плотность дислокаций $\sim 5,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Тип дислокационной субструктуры (сетчатая) и сравнительно высокая скалярная плотность дислокаций, отсутствие в объеме пластин частиц карбидной фазы, группирование пластин в пакеты позволяют предположить, что данный тип структуры α -фазы сформировался в результате мартенситного $\gamma \Rightarrow \alpha$ -превращения. В незначительном количестве ($\sim 0,1$ объема исследованного материала) в поверхностном слое присутствуют зерна α -фазы. В объеме зерен выявляется дислокационная субструктура в виде хаоса и сеток; скалярная плотность дислокаций $\sim 2,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Микродифракционный анализ с применением темнопольной методики позволил выявить на границах пластин и зерен α -фазы частицы карбида железа. Частицы имеют сферическую (глобулярную) форму, либо форму тонких прослоек. Размеры частиц изменяются в пределах 25-35 нм.

Благодарности

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м. н., профессорам Громову В.Е., Иванову Ю.Ф. и к.т.н., доценту Коновалову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (гос. контракт № П332).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ MoSi_2 - WSi_2 -АЛЮМОСИЛИКАТ

Титов Д.Д.

Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН)

mitytitov@gmail.com

В настоящее время современные разработки постоянно выдвигают все более жесткие требования к материалам, стимулируя их совершенствование, что обусловлено необходимостью поднять на новый уровень характеристики изготавливаемых изделий и оборудования. Значительные усилия в науке и технике направлены на поиск и изучение материалов, способных работать в условиях окислительных сред и высоких температур, а так же новых способов получения или комбинации уже известных методов спекания силицидов.

Сегодня на основе дисилицида молибдена изготавливают нагревательные элементы для высокотемпературных печей. Ресурс данных нагревательных элементов невелик при их термоциклировании. Так же невозможно использовать их при температуре ниже 1000°C , так как MoSi_2 устойчив к окислителям только благодаря покрывающей его глазури SiO_2 . Однако КТР SiO_2 и MoSi_2 сильно различаются (соответственно $0,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), в следствие этого различия защитное покрытие разрушается при термоциклировании.

MoSi_2 и WSi_2 обладают схожими кристаллографическими характеристиками и физико-химическими свойствами [1]. Хотя MoSi_2 превосходит WSi_2 по многим техническим параметрам, но WSi_2 более тугоплавко и способен увеличить прочность керамики [2]. Это позволит повысить жаростойкость и жаропрочность системы $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$.

Введение оксидной добавки Al_2O_3 - MgO - SiO_2 предотвращает окисление на низких температурах и позволяет увеличить срок службы нагревательных элементов данного типа при термоциклировании, так как защитное оксидное покрытие распределено не только по поверхности, а также за счет жидкофазного спекания оксидная фаза распределяется по границам зерен $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$. При этом КТР фазы Al_2O_3 - MgO - SiO_2 ($5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) выше КТР SiO_2 . Были выбраны две оксидные системы: в области образования кордиерита и кристобалита, соответственно состав 1 и состав 2 (рис. 1).

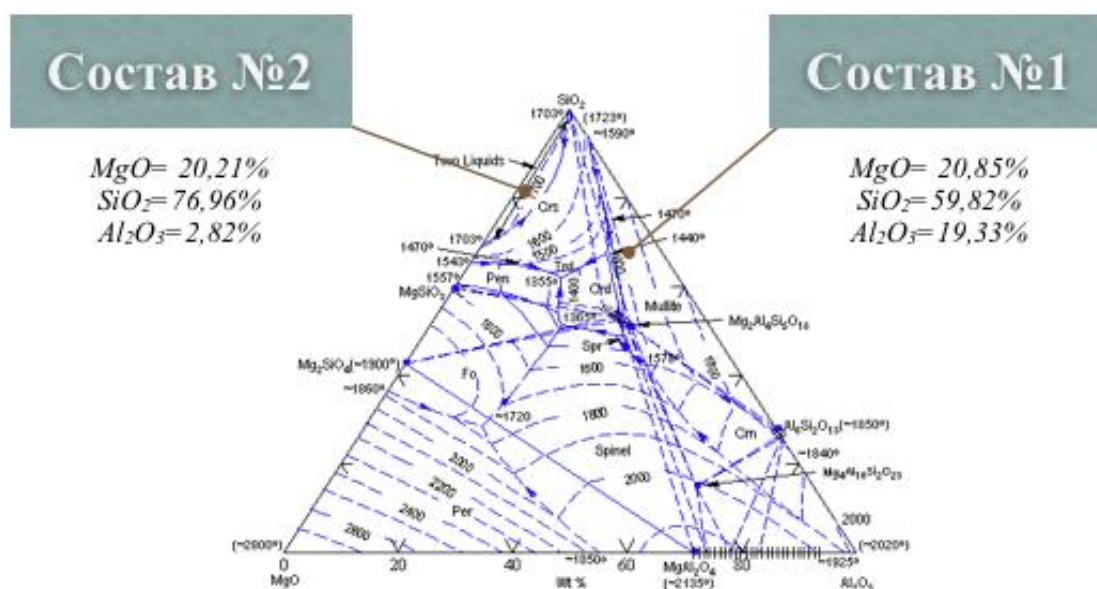


Рисунок 1. Фазовая диаграмма Al_2O_3 - MgO - SiO_2 [00712]

Образцы дисилицида молибдена с добавлением 10, 15, 20 и 30 об.% состава 1 и 2 были подвержены низкотемпературному окислению в муфельной печи при температуре 750 °С. Эта температура была выбрана, исходя из литературных данных и данных термогравиметрии. При этой температуре дисилицид молибде наиболее уязвим к окислению (рис. 2). Как мы видим из рисунка 2, изменение массы образцов с 10 и 15 об.% оксида после 30 часов окисления менее 0,2%.

В работе исследовалась система $MoSi_2 - WSi_2$. Ранее было показано, что наилучшим показателем прочности обладают композиты с 30 и 50 мас.% дисилицида вольфрама [3]. Характер взаимодействия при высоких температурах был исследован в интервале от 1400 до 1800 °С с шагом 100 °С, на рис. 3 приведен график изменения предела прочности в зависимости от температуры обжига для образца с 30 мас.% WSi_2 . На высокотемпературном dilatометре фирмы Netzsch была получена кривая непрерывной усадки вплоть до температуры 1800 °С. В матрицу $MoSi_2$ вводились оксидные добавки состава 1 и 2, для повышения стойкости к окислению. В качестве второго компонента совместно с алюмосиликатом вводился WSi_2 в различных соотношениях. Была проведена серия спеканий в вакуумной печи и горячем прессе в среде Ag. Полученные образцы были исследованы на РФА, РЭМ, для каждого было определено удельное сопротивление и прочность на изгиб.

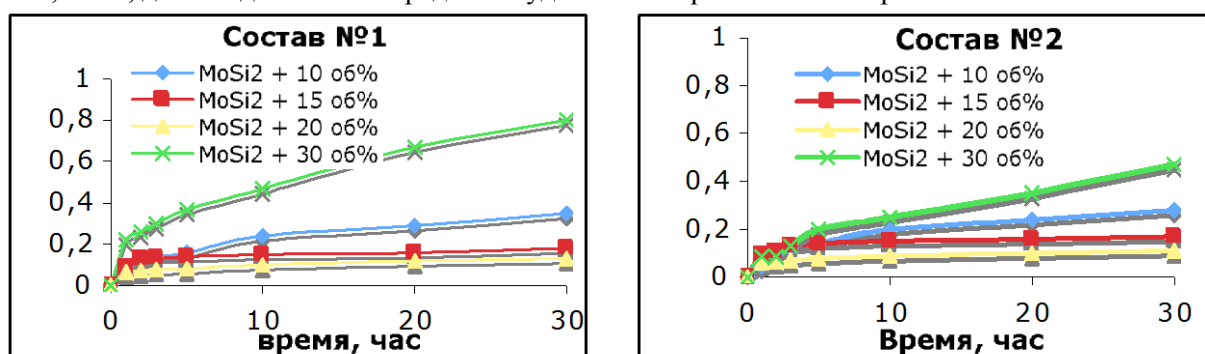


Рисунок 2. Окисление при 750 °С

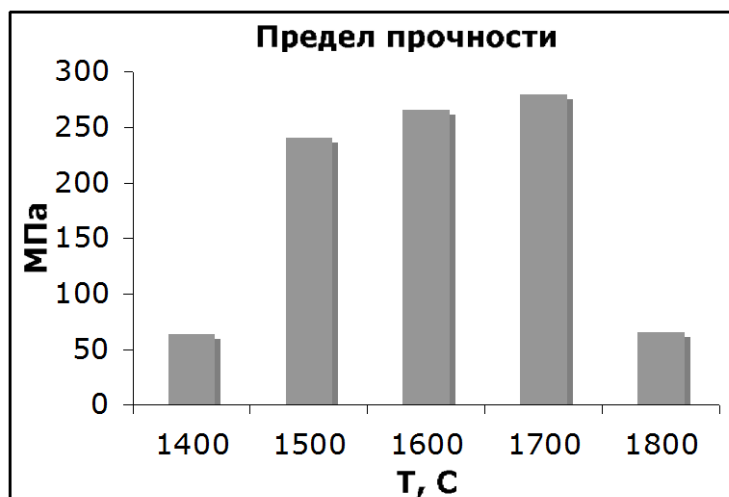


Рисунок 3. Влияние температуры обжига на прочностные характеристики композита $\text{MoSi}_2 - \text{WSi}_2$

Исследования показали, что введение WSi_2 в количестве 30 и 50 мас.% приводит к увеличению предела прочности на изгиб, причем своего максимального значения прочности композит достигает при температуре обжига 1700 °C. В свою очередь введение оксидных добавок позволяет предотвратить низкотемпературное окисление. Использование комбинированной добавки алюмомагний силикат + дисилицид вольфрама позволяет довести предел прочности на изгиб керамической матрицы MoSi_2 до 250 МПа и остановить низкотемпературное окисление.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Каргину Ю.Ф. и Поповой Н.А. за всестороннюю помощь при подготовке данного материала, Институту ИСМАН г. Черноголовка в лице Горшкова В.А. за предоставленные порошки MoSi_2 и WSi_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П -18.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды, М.: Металлургия, 1979
- [2] Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Siwen Tang. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 22 (2004). 271–275
- [3] Титов Д.Д. Перспективные материалы, Материалы VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. М., Интерконтакт Наука. 6 (2009) стр.111

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
КЕРАМИЧЕСКИЕ
И КОМПОЗИЦИОННЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ**

ОСОБЕННОСТИ ПРОНИКНОВЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ Y-ВТСП

Авдеев М.А.

Россия, Воронеж, Воронежский государственный технический университет, miguel14@mail.ru

Исследование проникновения магнитного поля в высокотемпературные сверхпроводники является актуальной задачей физики твердого тела. Ее решение, в первую очередь связанное с определением набора нижних критических полей [1], наталкивается на ряд трудностей, определяемых структурными особенностями материалов. В этой связи необходимо изучение влияния фактора размагничивания, энергетического барьера, фазового состава на процессы, протекающие в ВТСП.

Большой интерес представляет изучение проникновения поля в текстурированные перекристаллизованные керамики с плотностью, близкой к теоретической. В таких материалах практически полностью отсутствует межгранульная среда, что обуславливает высокие критические параметры и, следовательно, перспективы использования таких металлооксидов.

В данном докладе рассмотрено проникновение магнитного потока в текстурированные ВТСП на основе иттрия. Исследования выполнялись индуктивным методом [2]. Чувствительным элементом служила измерительная катушка из 110 – 150 витков тонкого (0,07 мм) медного провода, плотно намотанная на образец. Магнитный поток Φ в сверхпроводнике в зависимости от внешнего магнитного поля B_e измерялся с помощью электронного микроверметра Ф-191, обеспечивающего разрешение по потоку до 10^{-8} Вб. Кривая $\Phi(B_e)$ для каждого образца была получена графическим вычитанием из экспериментальной зависимости прямой, продляющей линейный участок.

В качестве объекта исследования выбраны металлооксиды $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученные по методике текстурирования в расплаве (MTG). Предварительно синтезированные порошки фаз $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) и Y_2BaCuO_5 (Y-211) смешивались в соотношении 1: (0,1÷0,3). Спрессованные из этой смеси таблетки помещались в печь и выдерживались при $1050^{\circ}C$ в течение 15 минут, при этом происходило частичное плавление образца. Затем образцы быстро охлаждались (100 град./ч) до $1000^{\circ}C$, после чего проводилась кристаллизация расплава путем медленного охлаждения (со скоростью 1 град./ч) до $850^{\circ}C$. На заключительной стадии таблетки охлаждались до комнатной температуры со скоростью 20 град./ч. В результате описанного процесса были получены плотные материалы с микроструктурой, обладающей выраженной преимущественной ориентацией.

Полученные 3 партии металлокерамик (№1 – 3) имели различное содержание зеленой фазы Y_2BaCuO_5 (Y-211) (партия №1 – 32% зеленой фазы; №2 – 27%; №3 – 20%). Размеры экспериментальных образцов составляли: $10 \div 15 \times 4 \times 4$ мм³.

Исследования электрофизических параметров, проведенные резистивным методом, показали, что сверхпроводящий переход у полученных материалов наблюдается при температуре $T_k \approx 90,5$ К (при ширине перехода менее 0,5 К).

При измерении магнитного потока Φ (рис.1) получены следующие результаты.

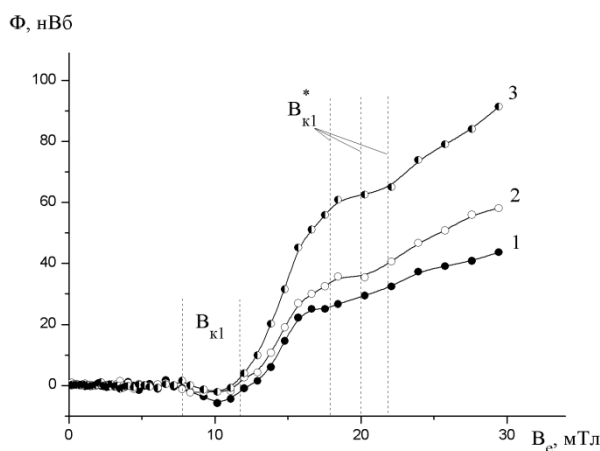


Рис.1

В полях, близких к $B_e \approx 7$ мТл, кривые для всех трех партий имеют несколько пиков, обусловленных чередованием проникновения части магнитного потока и его последующего выдавливания. Однако, если при этих полях можно наблюдать небольшой рост Φ , то затем следует

«диамагнитный провал». Предположительно, в поведении кривых $\Phi(B_e)$ проявляется аномальный эффект выдавливания, отмеченный ранее в керамических ВТСП на основе таллия [3] и иттрия (легированных серебром) [4]. Однако, такой «диамагнитный провал» не получает объяснения в рамках обычного механизма эффекта выдавливания [4]. Вследствие существования «провала», затруднено определение величины поля $B_{к1}$, которое, таким образом, лежит в интервале 7 – 12 мТл. В этом интервале существует минимум $\Phi(B_e)$, приходящийся на $B_e \approx 10$ мТл. При данном значении поля первая производная меняет знак. Далее кривые $\Phi(B_e)$ испытывают резкий рост, завершающийся выходом на плато, после чего зависимости продолжают монотонно возрастать. Таким образом, поле перегрева $B_{к1}^*$ может быть определено достаточно точно как точка окончания плато и начала дальнейшего роста графика и варьируется в зависимости от содержания зеленой фазы от 18 до 22 мТл.

Известно, что, в отличие от керамических ВТСП [5] для текстурированных сверхпроводников характерен размерный эффект [6]. Интересно его влияние на зависимости $\Phi(B_e)$. На рис.2 приведены эти зависимости для образцов партии №1 (кривая 1 – размеры образца $14,5 \times 4 \times 4$; 2 – $14,5 \times 3 \times 3$; 3 – $14,5 \times 2 \times 2$). Видно, что даже такое уменьшение размеров сечения образца приводит к последовательному сглаживанию «диамагнитного провала». При этом влияние побочных факторов, таких как неодинаковость плотности прилегания витков медного провода к сверхпроводнику (для образцов разного размера), также исключается с помощью графического вычитания из экспериментальной зависимости прямой, продляющей линейный участок.

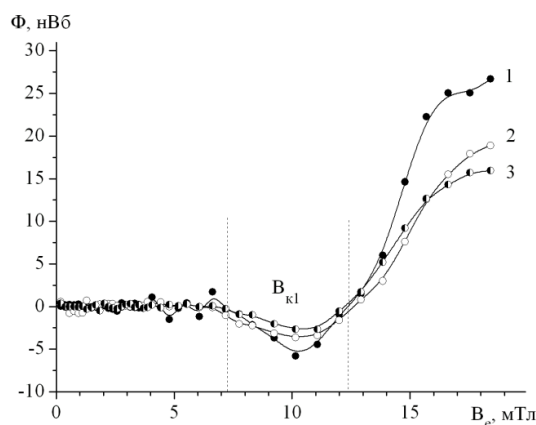


Рис.2

Таким образом, зависимости $\Phi(B_e)$, полученные для МТГ материалов, в целом носят характер, свойственный керамическим ВТСП. На каждой кривой можно выделить три участка: при изменении B_e от 0 до $B_{к1}$ наблюдается линейная зависимость $\Phi(B_e)$, а образец находится в сверхпроводящем состоянии; от $B_{к1}$ до $B_{к1}^*$ зародившиеся вихри удерживаются потенциальным барьером; при $B_e > B_{к1}^*$ происходит плавный рост кривой $\Phi(B_e)$, вихри проникают в объем.

В текстурированных ВТСП, как и в классических сверхпроводниках, наблюдается размерный эффект. Его наличие наглядно проявляется в сглаживании «диамагнитного провала», имеющего место в области полей $B_{к1}$.

Автор выражает благодарность научному руководителю Милошенко В.Е., Шушлебину И.М. и Калядину О.В. за обсуждение результатов.

Список публикаций:

- [1] Милошенко В.Е., Шушлебин И.М., Калядин О.В. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 3. С. 403.
- [2] Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. М. 1972. 272 с.
- [3] Шушлебин И.М., Акимов А.И., Чернякова А.П. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 11-12. С. 2067.
- [4] Шушлебин И.М., Милошенко В.Е. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 2. С. 299.
- [5] Милошенко В.Е., Шушлебин И.М., Андреева Н.А., Калядин О.В. // Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов: материалы VI Междунар. конф. Воронеж. 2005. С.111.
- [6] Калядин О.В. // 48-я отчетная науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов: тез. докл. Воронеж: ВГТУ. 2008. С.14.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Адкина Ю.В.

Россия, Апатиты, Мурманская обл., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья, КНЦ РАН, adkinayv@chemy.kolasc.net.ru

Оксидные соединения титана, алюминия, РЗЭ и многих других элементов входят в состав сварочных флюсов и покрытий электродов. Переход от природных компонентов к синтетическим может упростить регулирование не только общего состава покрытия, но и основных сварочно-технологических характеристик. В данной работе основной целью было получение золь-гель методом сложных гидроксидных соединений как прекурсоров компонентов сварочных материалов и сравнение их с продуктами, полученными методом спекания простых оксидов.

Аммиачное осаждение гидроксидов проводили аэролифтным методом из хлоридных растворов с массовым отношением (в пересчете на оксиды): $TiO_2 : Al_2O_3 = 1:1$, $TiO_2 : SrO = 1:1$, $TiO_2 : La_2O_3 = 1:2$ с последующей отмывкой осадков от ионов Cl^- . Выбор данных оксидов определяется их широким применением в сварочных материалах. Кроме того, стояла задача получения ультрадисперсных порошков с равномерным распределением элементов в композитных материалах и с низким содержанием в них гидроксидов после прокаливании при низких температурах

Для изучения осадков использовали методы анализа химического, рентгенофазового и термогравиметрии и определения удельной поверхности. Воздушно-сухие осадки рентгеноаморфны, имеют развитую поверхность ($150-200 \text{ м}^2/\text{г}$) и обладают высокой реакционной способностью. Такие продукты относятся к наноразмерным и могут быть использованы не только в качестве прекурсоров компонентов сварочных материалов, а также ингибиторов, носителей катализаторов и др. областях.

По данным ДТА, представленным на рисунке 1, все продукты теряют адсорбированную воду в интервале температур $137 - 141^\circ\text{C}$. Для практически полного разрушения гидроксидов требуется их нагревание до 400°C . Во всех продуктах анатазная модификация TiO_2 переходит в рутильную в области $700 - 900^\circ\text{C}$. В продуктах, полученных золь-гель методом, при $800 - 900^\circ\text{C}$ кристаллизуется перовскитоподобная структура, что подтверждается данными РФА. На термограмме Ti-Al-продукта (рис. 1 в) экзотермический эффект 883.8°C соответствует окончательному взаимодействию гидроксидов титана и алюминия с образованием сложного Ti-Al-оксидного продукта. Для продуктов, получаемых методом спекания гидроксида титана с карбонатом стронция, оксидом лантана и гидроксидом алюминия, образование общей фазы начинается при температурах выше 900°C , что подтверждается данными термогравиметрии (рис. 1 г, д, е соответственно).

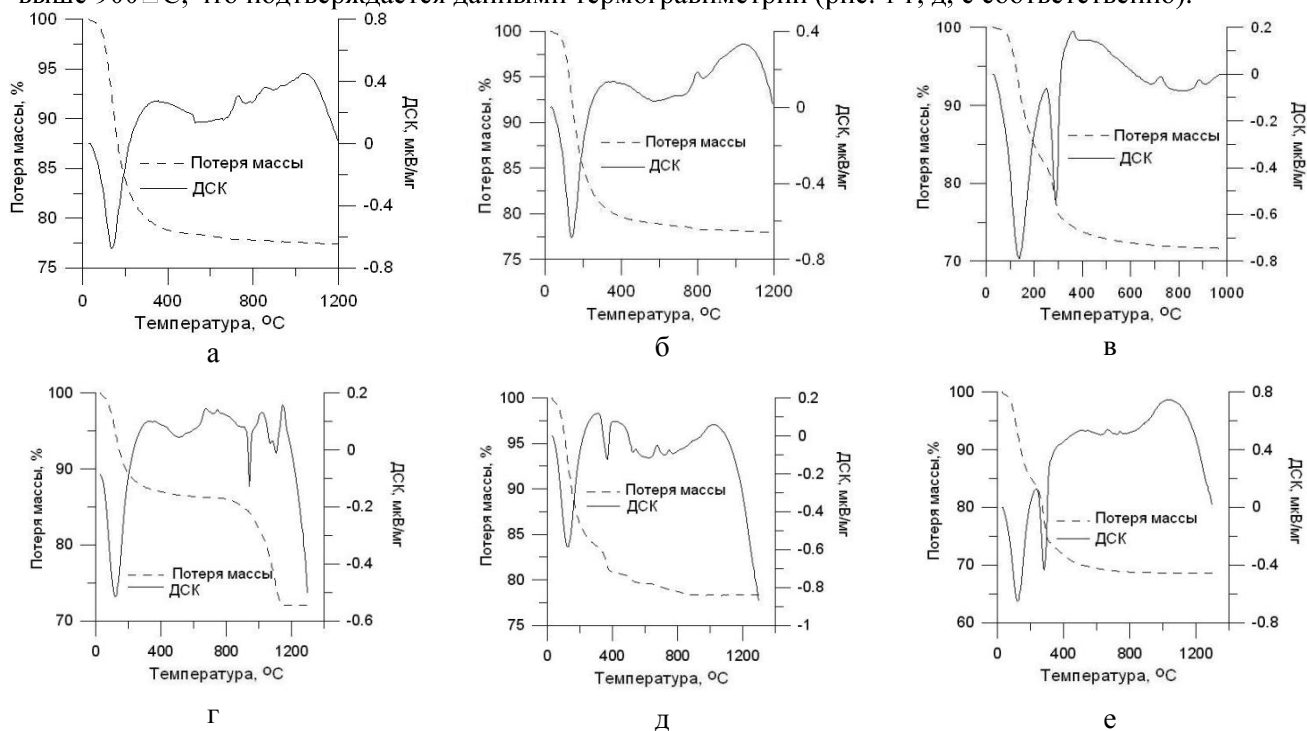


Рис. 1 Термограммы продуктов получаемых золь-гель методом: а) Ti-Sr; б) Ti-La; в) Ti-Al; и методом спекания: г) Ti-Sr; д) Ti-La; е) Ti-Al.

Вследствие того, что рН начала осаждения гидроксида титана равно 2, что значительно ниже рН начала осаждения гидроксидов других элементов, он начинает выпадать в осадок первым и обладая высокой сорбционной активностью сорбирует из раствора другой компонент, равномерно в нем распределенный. После того как рН достигает значений начала осаждения гидроксида второго компонента происходит образование смешанного гидроксидного осадка. Образование перовскитоподобных структур для прокаленных Ti-La и Ti-Sr продуктов показано данными РФА (рис. 2б и 2в соответственно). В Ti-Al продукте выделены три фазы: рутил, корунд и Al_2TiO_5 (рис. 2а). При этом образование двойных оксидов из продуктов, полученных золь-гель методом, происходит при более низких температурах прокаливания, чем непосредственно при прокаливании исходных оксидов или их солей. Однако следует учитывать, что при золь-гель методе образуются отработанные растворы, требующие утилизации.

По данным РФА, в продуктах полученных методом спекания аналогично золь-гель продуктам также присутствуют несколько фаз. Так в Ti-Al оксидном продукте, полученном методом спекания (рис. 2г), существует те же три фазы; в титано-лантановом продукте (рис. 2д) – рутил и $La_4Ti_9O_{24}$; а в титано-стронциевом продукте (рис. 2е) - рутил и $SrTiO_3$.

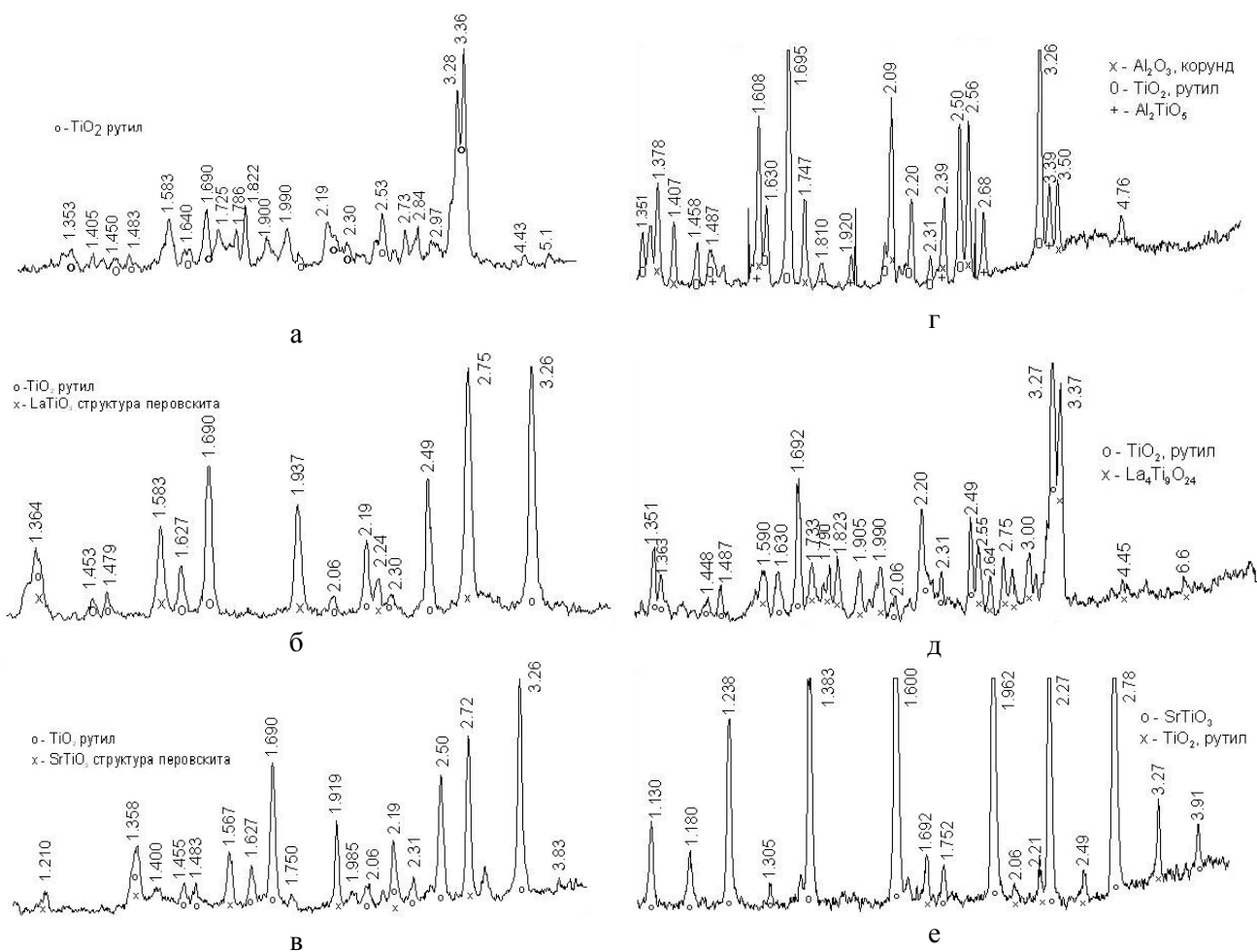


Рис. 2 Рентгенограммы продуктов, получаемых золь-гель методом а) Ti-Al, б) Ti-La, в) Ti-Sr; и методом спекания г) Ti-Al, д) Ti-La, е) Ti-Sr.

Из результатов работы следует, что состав образующихся продуктов зависит от способа получения. При этом образование двойных соединений из гидроксидов происходит при более низких температурах прокаливания, чем непосредственно из твердых исходных солей и/или оксидов. Композитные материалы на основе гидроксидов после прокаливания до $400^\circ C$ относятся к наноразмерным, они содержат минимум гидроксидов, имеют равномерное распределение микрокомпонентов, т.е. соответствуют требованиям на новые перспективные сварочные материалы.

Выражаю благодарность своему научному руководителю А.И. Николаеву, а также сотрудникам ИХТРЭМС КНЦ РАН, помогавшим в проведении работы: Петрову В.Б., Бычене Ю.Г., Кузнецову В.Я., Михайловой Н.Л.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТАРЕНИЯ

Бакунова Н.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
bacsenok@mail.ru

Синтетический гидроксиапатит (ГА: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является традиционным материалом для замещения дефектов кости, возникающих в результате травм или хирургических операций. В медицине гидроксиапатит используют в качестве керамических имплантатов, покрытий на биоинертные металлы, цементов, гелей и т.д. Являясь главным неорганическим компонентом кости, ГА биосовместим с организмом человека [1]. В организме костная ткань представляет собой сложную структуру, в основном состоящую из нанокристаллов гидроксиапатита и коллагена. Причем кристаллы гидроксиапатита присутствуют в форме пластин, ориентированных таким образом, что их продольная ось параллельна оси фибрилл коллагеновых волокон [2].

Материалы из нанокристаллического ГА обладают повышенными механическими и биологическими свойствами и перспективны для использования в качестве имплантатов при замещении костных дефектов. Нанокристаллический ГА обладает особой морфологией поверхности: нанопористостью, наношероховатостью, что способствует адсорбции протеинов, необходимых для процесса формирования костной ткани, а также повышению адгезивных функций материала по отношению к остеокластам и остеобластам, приводящему к интенсификации остеогенеза [3].

Получение порошков наногидроксиапатита является основным этапом при получении материалов на основе наноГА и сохранении в дальнейшем его наноструктурированности. На дисперсность и морфологию частиц порошков оказывают влияние многие факторы, среди которых температура и pH реакционной среды, концентрация исходных реагентов, температура и время процесса старения и т.д. [4-6].

Образованию ГА предшествует выпадение аморфного фосфата кальция, высокодисперсной, термодинамически неустойчивой фазы. Степень кристалличности ГА увеличивается с ростом температуры и времени старения осадка. Варьированием данных параметров можно контролировать размеры, морфологию частиц ГА.

Известно, что при старении осадка (созревании) в контакте с маточным раствором происходит кристаллизация и агрегация частиц. Процесс старения сопровождается совершенствованием кристаллической структуры, происходит освобождение от избыточных поверхностных дефектов и растворение более дефектных областей [7]. В результате процесса старения образуется более чистый, хорошо закристаллизованный осадок с кристаллами более правильной формы.

В настоящей работе исследовали влияние температуры и времени старения на размер и морфологию частиц гидроксиапатита. Гидроксиапатит получали наиболее простым и распространенным методом, основанном на одновременном смешивании и измельчении компонентов, а именно: взаимодействием оксида кальция и гидрофосфата аммония с последующим добавлением воды в планетарной мельнице. Старение осадка в маточном растворе проводили при температурах 20, 37 и 60°C в течение времени до 40 сут. Проведены исследования по просвечивающей микроскопии, измерению удельной поверхности порошков, рентгено-структурному анализу, а также исследования по термическому поведению материалов.

По данным просвечивающей микроскопии, установлено, что порошки образованы агломератами, состоящими из частиц вытянутой формы до 20 нм по ширине и до 100 нм по длине. Частицы окружены аморфной оболочкой, и содержат большое количество пор размером 2 нм, состоят из блоков нанокристаллов ГА размером около 5 нм.. Установлено, что удельная поверхность порошков, синтезированных при $T = 37^\circ\text{C}$, зависит от продолжительности старения немонотонно, проходя через максимум при выдержке осадка в течении 4-6 сут. Исследования по термическому поведению материалов, синтезированных при 37°C, показало, что с увеличением времени старения усадка материалов при спекании до 1200°C изменяется от 18% при 0 ч старения до 16% при 1,5 мес. При этом потеря массы составляет 10% и 1,8%, соответственно. Предположительно, за первые 6 часов старения осадка происходит одновременно рост и интенсивное совершенствование кристаллической структуры частиц ГА за счет выхода дефектов из глубины кристалла на поверхность. С увеличением времени старения ассоциаты дефектов, оставшиеся в глубине кристалла,

удаляются вследствие рекристаллизации, кроме этого продолжается рост за счет ионов из маточного раствора.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-08-12097-офи_м и грантом РФФИ 09-02-01259а.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН, проф., Баринову С.М.; сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Смирнову В.В., к.х.н. Фадеевой И.В., Федотову А.Ю., Егорову А.А., Фомину А.С.; сотрудников Воронежского государственного университета (ГОУ ВПО ВГУ) академика РАН Ивлева В.М., Костюченко А.В., Кущева С.Б.

Литература:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. 185 с.
2. Evans LA, Macey DJ, Webb J. // Calcium biomineralization in the regular teeth of the chiton, *Acanthopleura hirtosa* // *Cacif. Tissue Int.* 1992. №51 P. 78–82.
3. Liu H., Webster T.J. // Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools // *Biomaterials.* 2007. V. 28. P. 354-369.
4. Furuzono T., Walsh D., Sato K., Sonoda K., Tanaka J. // Effect of reaction temperature on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles in an emulsion system // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 111-114.
5. Y.X. Pang, X. Bao // Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles // *Journal of the European Ceramic Society.* 2003. №23 P.1697–1704.
6. E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. I. Boulos // Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* 2000, 11, P. 523-531.
7. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. 584 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ

Баранов Е.Е.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, arefy@mail.ru

Одним из перспективных путей преодоления эффекта неоднородной агломератной структуры и грубой морфологии кристаллитов у керамики и наполнителей композитов на основе оксидов алюминия и циркония, является использование технологии синтеза наноструктурированных порошков, основанной на пиролизе катионсодержащих аэрозолей в газовых потоках. Данный метод обеспечивает получение сферических субмикронных порошковых частиц с и нанозернистой структурой и малым разбросом их по диаметру. Аэрозольные порошки не склонны к последующей агломерации, что облегчает их равномерное диспергирование в объеме композиционного материала.

Проведены исследования физико-химических процессов в локальных объемах при пиролизе катионсодержащих аэрозолей в газовых потоках. На основе ультразвукового расплывательного пиролиза в ИМЕТ РАН была разработана новая технология получения оксидных неагломерированных керамических порошков $Al_2O_3-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-ZeO_2 [1,2]. Для повышения производительности процесса был разработан и собран уникальный электростатический уловитель тонкодисперсного порошка, в котором роль одного из электродов выполняет дистиллированная вода. Это технологическое решение обеспечило практически стопроцентный сбор синтезируемого порошка. Частицы получаемого наноструктурного порошка имеют практически идеальную сферическую форму и узкий гранулометрический состав (см. рис. 1). За счет управления технологическими параметрами можно регулировать средний размер частиц в пределах от 0,3 до 2 мкм при соблюдении разброса по размеру менее 11 %. Частицы порошка представляет собой плотный агломерат сферической формы, образованный из множества наноразмерных частичек (см. рис.2). Средний размер фрагментов поликристаллической субструктуры индивидуальных частиц порошка зависит от технологических режимов и может составлять 11-30 нм. В отличие от наноразмерных и субмикронных порошков, получаемых другими способами (например, методом осаждения из растворов) рассматриваемые наноструктурные сферические порошки являются более крупными по величине и обладают следующими основополагающими преимуществами: не образуют многочастичные агломераты; при изготовлении готовых изделий обеспечивают получение однородной структуры с максимально достижимыми значениями плотности, близкой к

теоретической; гарантируют высокую степень однородности получаемого материала и достижение экстремально высоких физико-механических характеристик при значительном снижении их разброса; не требуют операций предварительной подготовки (помол, классификация, очистка от примесей и т.д.); компактируются с помощью традиционных, хорошо отработанных технологических методов формования и легко спекаются при пониженных температурах; не требуют использования специальных дорогостоящих и экологически небезопасных технологий и оборудования.

За счет указанных выше преимуществ порошка, выпускаемого по новому способу, себестоимость готовых изделий значительно снижается. Новый порошковый материал предназначен для широкого применения в высокотехнологичных изделиях современной и перспективной техники. Например, в нефтехимической и нефтеперерабатывающей технике такие порошки с успехом можно использовать для изготовления износостойких и коррозионностойких деталей насосов, наполнителей для износостойких полимерных изделий, в т.ч. манжет и уплотнений; в микробиологии и медицине – для изготовления имплантантов, калиброванных микрофильтров, в автомобильной, дорожной и горнодобывающей сферах – для получения высокоэффективных модификаторов смазочных материалов, значительно повышающих задиростойкость, стойкость к схватыванию и несущую способность, в оптической промышленности – для получения прозрачной поликристаллической оптической керамики для твердотельных лазеров большой и сверхвысокой мощности. Последняя область применения особенно важна, так как в России производство стратегически важной поликристаллической прозрачной керамики отсутствует, а в мире ее выпуск в промышленном масштабе налажен только в Японии.

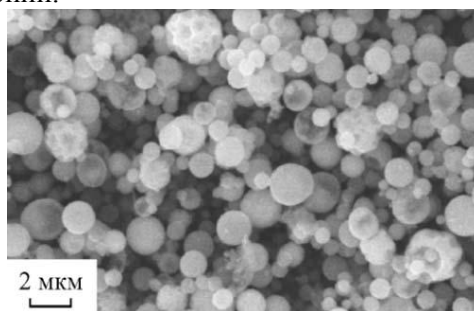


Рис. 1. Аэрозольный порошок алюмоиттриевого граната.

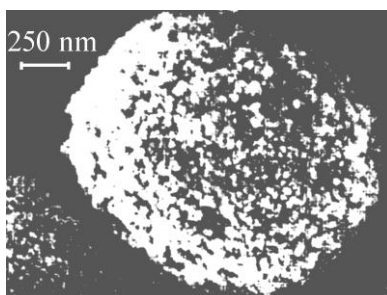


Рис. 2. Изображение частички порошка тетрагонального оксида циркония

Исследования проводились при поддержке РФФИ (09-03-01063-а, 10-08-90015-Бел_а) и Программы Президиума РАН П-18.

Выражаю благодарность за научное руководство и помощь в подготовке публикации д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. В.И. Антипову и к.т.н. Л.В. Виноградову.

1. Галахов А.В., Виноградов Л.В., Антипов В.И., Колмаков А.Г., Баранов Е. Е., Лазарев Э.М., Аладьев Н.А., Гордеев А.С., Гуреев К.П. Морфология наноструктурированных аэрозольных порошков алюмоиттриевого граната // Тезисы докладов Третьей всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2009. г. Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г.. – Екатеринбург: Уральское изд-во.- 800 С., С.422.
2. Галахов А. В., Виноградов Л. В., Антипов В. И., Колмаков А. Г., Баранов Е. Е., Лазарев Э. М., Гордеев А. С., Аладьев Н. А., Мухина Ю. Э. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики // Перспективные материалы, 2009. №3. С.33-37.

РОЛЬ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА В ФОРМИРОВАНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Вохминцев К.В.

РФ, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
vokirill@gmail.com

Все возрастающая потребность в наноструктурированных материалах для микро- и оптоэлектроники [1, 2], а также мембранных технологий требуют разработки простых и экологически приемлемых способов получения больших количеств ультрадисперсных оксидов висмута, хрома и цинка. Нами предложен способ получения золь-гель методом наночастиц Bi_2O_3 (100-170 нм), Cr_2O_3 (30-32 нм) и ZnO (22-36 нм) при микродеформациях кристаллической решетки, не превышающих 0.2 %. В качестве исходных соединений металлов использовали соли: нитраты и хлориды, а также ацетилацетон (AcAc) как комплексообразователь. В качестве стабилизатора золя использовали гексаметиленetetрамин (ГМТА). Полученные объекты были исследованы методами рентгеновской дифракции и ПЭМ.

В представленной работе было показано, что использование ГМТА приводило к повышению дисперсности получаемых оксидов по сравнению с аналогами, в синтезе которых был использован диметилоксиламин (ДМОА) [3]. Установлено, что использование ГМТА при одном и том же отношении металл/стабилизатор позволяло уменьшить размеры частиц полученных оксидов в 3 – 50 по сравнению аналогами, полученными при использовании ДМОА. По-видимому, ГМТА участвует в гелеобразовании, выполняя следующие функции контроля над процессом самоорганизации: ограничение роста частиц (1) и стабилизация золя путем образования на поверхности двойного электрического слоя (2). На рис. 1 представлена схема образования двойного электрического слоя на поверхности частиц золя.

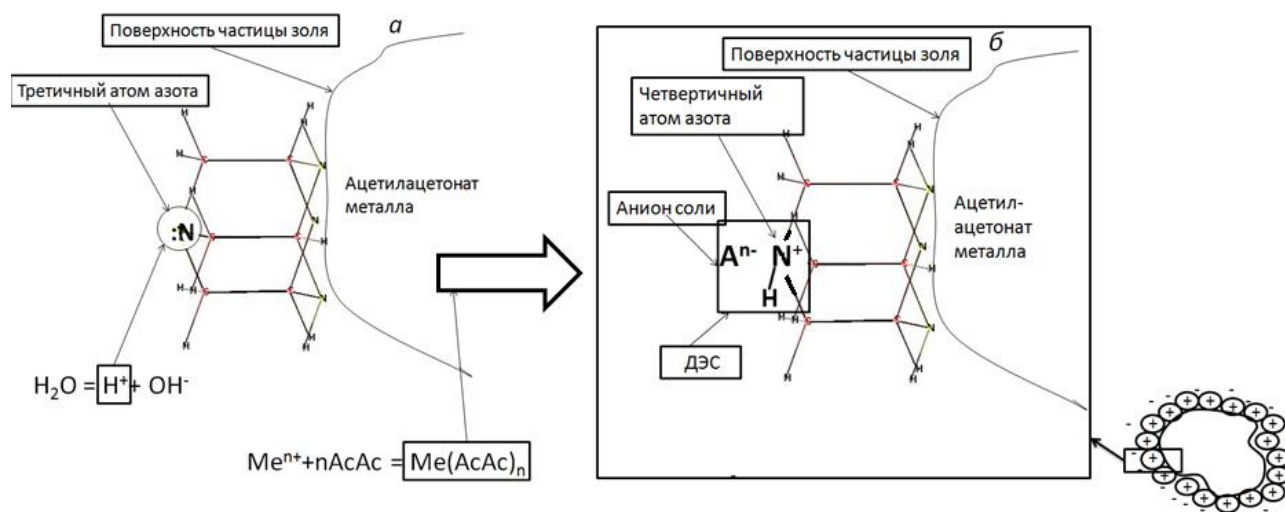


Рис. 1. Образование двойного электрического слоя на поверхности частиц металл-содержащего золя в водной среде.

Образование двойного электрического слоя проходит в два этапа. Первый включает адсорбцию ГМТА на поверхности частиц золя и взаимодействие протона с третичным атомом азота в ГМТА (рис. 1а). В результате поверхность частиц золя становится положительно заряженной. Второй этап заключается во взаимодействии аниона металла соли с положительно заряженным атомом азота в ГМТА (рис. 1б) с образованием двойного электрического слоя, который образует высокий потенциальный барьер на поверхности частиц золя, препятствуя агрегации его частиц. В этом и заключается стабилизирующая функция ГМТА.

Полученный в процессе упаривания золя гель в дальнейшем подвергали термообработке. Как известно, при нагревании может происходить укрупнение частиц за счет спекания или остальдовского созревания. Однако прочно удерживаемые на поверхности частиц золя молекулы ГМТА за счет своих стерических особенностей и взаимного отталкивания одноименно заряженных частиц препятствует этому процессу. По-видимому, при прокаливании по разработанному нами

ступенчатому графику формирование поверхности частиц золя происходит быстрее, чем разрушается двойной электрический слой. Поэтому к моменту его разрушения процесс формирования поверхности частиц завершается (температура 340-360°C), и в ходе дальнейшего прокаливании происходит только кристаллизация без агломерации.

По результатам рентгено-фазового анализа, размеры кристаллитов прокаленных оксидов цинка, хрома и висмута составляли 29, 32 и 108 нм, соответственно, что хорошо согласовалось с данными, полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 2).

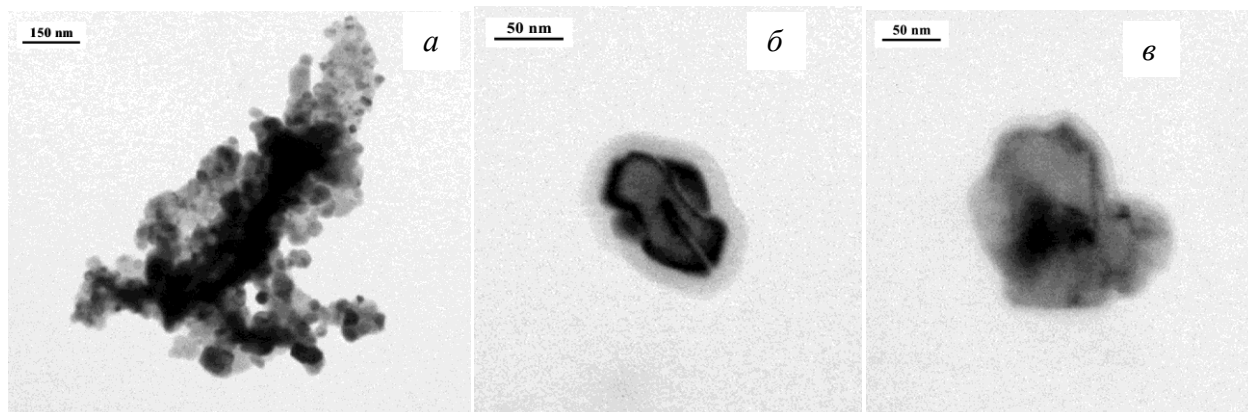


Рис 2. Микрофотографии (ПЭМ) наночастиц оксидов цинка (а), хрома (б), висмута (в).

Выводы.

Разработана методика синтеза в «мягких» условиях наноразмерных порошков оксидов цинка, хрома и висмута, предназначенных для получения на их основе материалов для варисторной керамики, ионных проводников и других целей.

Теоретически обосновано использование гексаметилентетрамина, стабилизирующего золь путем формирующего двойного электрического слоя на поверхности частиц.

Список литературы

1. Bao, J.; Zimmer, M. A.; Capasso, F. *Nanoletters* 2006, 6, 1719.
2. Li, Y.; Qian, F.; Xiang, J.; Lieber, C. M. *Mater. Today* 2006, 9, 18
3. К.В. Вохминцев, Е.А. Трусова, С.А. Писарев, Е.В. Юртов. Сборник трудов «Успехи химии и химической технологии». Том 23. №9. СС. 59 - 64. 2009.

Автор выражает благодарность научным руководителям Трусовой Е.А. и Белоусову В.В., а также Писареву С.А. и Шелехову Е.В. за проведение инструментального анализа синтезированных объектов. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00917-а и Программы фундаментальных исследований № 21 Президиума РАН.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИПАПАТИТ – КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

Гольдберг М.А.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, naiv.syper@gmail.com

Биокерамические материалы на основе системы гидроксиапатит(ГА) – карбонат кальция(КК) перспективны для применения в инженерии костной ткани в качестве материалов матриц [1]. Известно, что нанокристаллическая структура ГА керамики способствует повышению адгезионных функций по отношению к остеокластам и остеобластам [2]. Для получения нанокристаллических материалов на основе системы ГА-КК, обладающих улучшенными механическими свойствами и характеристиками биосовместимости необходимо получить наноразмерный высокоактивный к спеканию порошок. В данной работе было определено влияние условий синтеза порошковых материалов системы карбонат кальция(КК) – гидроксиапатит(ГА) на их фазовый состав, морфологию частиц и характеристики спекания.

В работе было проведено исследование влияния продолжительности старения осадка в маточном растворе на свойства материалов. Материалы состава 80 масс. % ГА и 20 масс.% КК синтезировали методом осаждения из водных растворов при контролируемом уровне pH=10. Осадок выдерживали в маточном растворе, после чего фильтровали на 1, 3, 7, 14 и 21 сутки. Полученные материалы сушили при 40⁰С. Полученные порошки исследовались методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 с использованием Cu K α -излучения и привлечением данных картотеки JCPDS), ИК – спектроскопии Фурье (Avatar, порошки в смеси KBr), методом БЭТ низкотемпературной адсорбции азота были определены площади удельной поверхности порошков (Tristar Micromeretics), по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была определена морфология частиц (JEM-100CX). Согласно данным дилатометрического исследования полученных материалов были определены режимы спекания (Adamel-di24). Полученные материалы спекали с использованием легкоплавкой добавки в температурном диапазоне от 540 до 740⁰С.

Согласно данным РФА степень закристаллизованности материалов растет с увеличением времени старения осадка (рис.1). Установлен переход ГА из аморфного состояния в кристаллическое на 7 сутки. Ширина пиков ГА растет с увеличением времени старения осадка. При этом интенсивность пиков КК уменьшается, что может быть вызвано растворением КК в ГА с образованием карбонатгидроксиапатита [1].

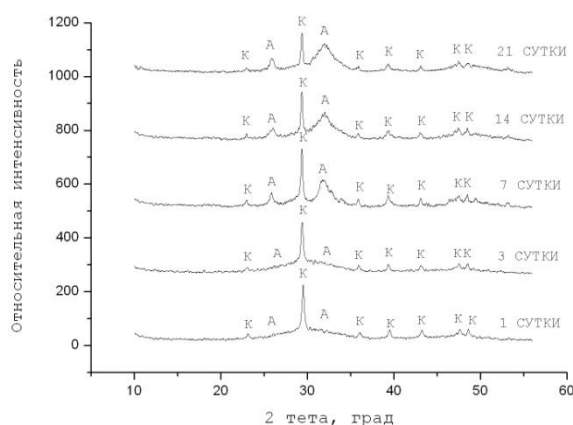


Рис.1 Рентгенограммы порошков состава 80масс. %ГА и 20 масс. %КК, состаренных в течении 1, 3, 7, 14 и 21 суток, где К- карбонат кальция, А- апатитовая фаза.

Согласно данным ИК-спектроскопии Фурье, все материалы содержат полосы поглощения CO₃²⁻ характерные для карбонатгидроксиапатита 1650 см⁻¹ (\square_3) и 873-874 (\square_4) см⁻¹, при этом с увеличение времени старения полосы смещаются в сторону больших волновых чисел. Полоса CO₃²⁻, характерная для КК при 712 см⁻¹ практически не проявляется.

Площадь удельной поверхности непрокаленных материалов резко возрастает с 87 м²/г до величин, больших 170 м²/г в материалах, состаренных в течение 14 и 21 суток. При этом материалы, состаренные в течение 21 суток, показали еще большую величину S_{уд}, что говорит о дальнейшем уменьшении размеров частиц кристаллизующегося осадка.

По данным ПЭМ, материалы, состаренные в течение 21 суток, состоят из частиц вытянутой формы размером около 10-20 нм.

Согласно данным дилатометрического исследования, значительная усадка материалов (содержание добавки 5 масс.%) до 25%, состаренных в течение 14 и 21 суток происходит в температурном диапазоне от 470 до 580⁰С. При дальнейшем увеличении температуры до 900⁰С усадка материала практически отсутствует. В материалах, состаренных в течение 7 суток, усадка до 10% происходит при T=550-610⁰С с дальнейшим плавным ростом усадки до 13% при 900⁰С. Материалы, состаренные в течение 1 и 3-х суток, показали плавный рост усадки без резких перегибов, достигающий значения 14% при 900⁰С.

Линейная усадка спекаемых материалов в зависимости от времени старения и температуры обжига представлена на рисунке 2. Значительная величина линейной усадки состаренных в течение 14 и 21 суток можно объяснить высокой активностью к спеканию нанодисперсных порошков.

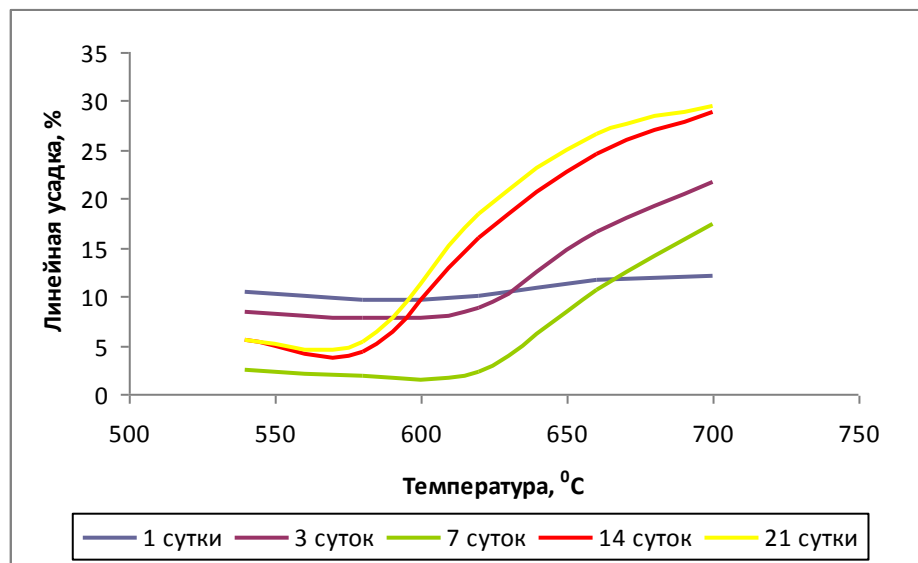


Рис.2 Величина линейной усадки спеченных образцов в зависимости от времени старения материалов.

В результате работы можно сделать следующие выводы: 1. старение осадка в маточном растворе приводит к увеличению степени закристаллизованности порошков и значительному увеличению площади удельной поверхности; 2. получены высокозакристаллизованные порошки с размером частиц от 10 до 20 нм; 3. спекание полученных порошков до плотного состояния удалось достичь при температурах ниже 700⁰С.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также академику Иевлеву В.М, к.ф.-м.н. Шворневой Л. И., к.т.н., Куцеву С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ грант №08-08-00224а и 09-08-12097-офи_м и проекта программы ПРАН «Фундаментальные науки – медицине».

Литературные источники:

1. Смирнов В. В., Гольдберг М. А., Шворнева Л. И., Фадеева И. В., Шибаета Т. В., Баринов С. М. Синтез композиционных биоматериалов в системе гидроксипатит – кальцит// Доклады академии наук, 2010, т. 432, № 2, с.1–4.
2. Liu H., Webster T.J. // BIOMATERIALS. 2007. V. 28. P. 354-369.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 - ZrO_2 НА БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Дробаха Г.С.

Российская Федерация, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, drgr81@mail.ru

С целью получения эффективных высокопористых покрытий блочных носителей катализаторов очистки газов [1-4] проведены исследования условий получения и физико-химических свойств методами РФА, БЭТ и ВЖН, СЭМ, оптической микроскопии и определения каталитической активности в реакции окисления СО кислородом оксидных покрытий на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками твердых растворов системы CeO_2 - ZrO_2 ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, где: $x = 0,12 - 0,75$), [5] полученных суспензионным способом из многокомпонентных водных суспензий на основе бемита (AlOOH), содержащих растворимые соли церия и циркония, или добавки смеси оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, CeO_2 и ZrO_2 , в присутствии мальтозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ [6] и без данного дисахарида.

Покрытия системы CeO_2 - ZrO_2 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали различными способами, как из суспензий, содержащих растворы солей, так и из суспензий, содержащих готовые оксидные системы. На основании экспериментальных данных показано, что присутствие мальтозы в исходной суспензии способствует формированию пористости оксидных покрытий и повышению каталитической активности в реакции окисления СО кислородом. Проведены данные сравнительных испытания покрытий на фрагментах блочных керамических и металлических носителях сотовой структуры на лабораторной проточной установке в модельных газовых смесях при объемной скорости газового потока 10000 час^{-1} . Приведены результаты исследования термостабильности покрытия в интервале температур $500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Показано, что наибольшей собственной каталитической активностью обладают оксидные покрытия, имеющие в своем составе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ при $x=0,5$, образующийся непосредственно в процессе высокотемпературных обработок и формирования покрытий из суспензий, содержащих растворы солей церия и циркония. Результаты работы могут быть использованы для улучшения существующих суспензионных методов приготовления наноструктурных материалов и покрытий, а также блочных катализаторов очистки газов

Работа выполнена при поддержке Программы президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» в 2008-2010 г.

Литература.

1.Иванова А.С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 . // Материалы VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов».-2008, Т.1, с.15-16.

2.Патент РФ 2 292 236. Катализатор, предназначенный для снижения количества оксидов азота в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. Рувиш Лутц Марк (DE), Гебел Ульрих(DE), Тейс Юлане(DE), Домесле Райнер(DE). (Патентообладатель : «ЮМИКОР ЭЙ ДЖИ ЭНД КО. КЕЙ ЖДИ) Опубликовано 2007(приоритет от 30.11.2001).

3.Способ приготовления блочного катализатора очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и катализатор, полученный этим способом / Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. – № 2004136043/04; Заявл. 04.12.2006.

4.Разработка наноструктурных многокомпонентных каталитических материалов на основе Pt, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 / Г. С. Дробаха, Е. А. Дробаха, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 11. – С. 1 – 8.

5. Influence of crystallite size on the tetragonal-cubic phase transition in nanocrystalline $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$

solid solutions: A study by high-temperature XRD/Acuña, L. M., Lamas, D. G., Fuentes, R. O., and Craievich AF, LNLS , Activity Report- 2007,1-2.

6. Влияние мальтозы на свойства полученных суспензионным методом покрытий системы ZrO_2 - CeO_2 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А./Перспективные материалы-2009,№5.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА С ТИТАНОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Егоров А.А.

Россия, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: alex1814@yandex.ru

Материалы на основе гидроксиапатита (ГА) - аналога минеральной составляющей костной ткани, перспективны для изготовления костных имплантатов. Являясь одним из наиболее устойчивых к биологической деградации ортофосфатов кальция, ГА подвержен медленной резорбции под действием жидкостей организма, приводящей к снижению прочностных характеристик имплантата. Введение в состав ГА фтора повышает термодинамическую стабильность ГА и уменьшает его растворимость в водных средах. Поэтому имплантаты из фторгидроксиапатита (ФГА) могут обладать большей долговременной эксплуатационной надежностью в организме по сравнению с ГА-имплантатами. Недостатками как ГА- так и ФГА-керамики является хрупкость и невысокая прочность. Повысить уровень механических свойств керамики можно посредством ее армирования. Эффективным является армирование хрупкой керамики дисперсными частицами пластичного металла, особенно титана, который биологически инертен и устойчив к коррозии.

Фторгидроксиапатит и гидроксиапатит получали методом осаждения из водных растворов, затем осадок прокаливали при 900°C. Полученный порошок смешивали с порошком титана, имеющего средний размер частиц 5 мкм, в массовом соотношении 1:1 в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах. Соотношение порошок:шары было 1:5, смешение проводили в течение 20 мин. Полученные смеси подвергали термообработке в воздушной атмосфере при температурах от 700 до 1200°C (скорость нагрева 10 град/мин, время выдержки при максимальной температуре - 1,5 часа). Так же проводили обжиг в защитной среде углекислого газа, образующегося в результате сгорания углеродной засыпки. Для этого образцы помещали в корундовые тигли, засыпали углеродным порошком и закрывали плотно притертой крышкой. В процессе нагрева выше температуры 600°C углерод взаимодействует с кислородом воздуха с образованием СО и СО₂.

При исследовании систем ФГА-Ті и ГА- Ті показано значительное отличие влияния температуры на формирование фаз и взаимодействие между компонентами в этих системах. Так, в материале ФГА-Ті происходит окончательное формирование ФГА при температурах выше 800°C, при этом отсутствует взаимодействие между компонентами материала до температур 1000°C. Для системы ГА- Ті при температурах выше 800°C происходит одновременно разложение ГА и окисление титана, которое заканчивается при 900°C. При этом в результате взаимодействия между оксидом титана и продуктами разложения ГА образуется титанат кальция. При температурах более 900°C характерно формирование аморфной стеклофазы, доминирующей при температурах выше 1000°C. Количество СаТіО₃ в диапазоне температур 900-1200°C заметно уменьшается. Это связано с образованием высокотемпературного расплава, в котором в процессе нагрева растворяются титанат кальция и компоненты, образующиеся в процессе разложения ГА. Таким образом, конечный продукт взаимодействия между ГА и Ті в основном состоит из 2-х фаз – стеклофазы и оксида титана. Общим для двух рассматриваемых композиционных систем является окисление титана до субоксида при 700 С и полное его окисление до ТіО₂ при 800-900°C.

В данных системах не удается сохранить металлический титан в качестве компонента композиционного материала. Использование углеродной засыпки не препятствует окислению частиц титана, но позволяет предотвратить полное разрушение структуры ГА при температурах до 1200°C. ФГА является устойчивой фазой в системе, содержащей титан до 1000°C. В системе содержащей гидроксиапатит титан способствует его разложению уже при температуре 800-900°C.

Работа поддержана проектом Программы №2 фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН, РФФИ №08-08-0224а.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

Егоров В. А.

Россия, Нижний Новгород, Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, vasiliy_e@mail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) одни из материалов, играющих наиболее важную роль в технологии 21 века, благодаря наличию у них уникальных структурных, электронных, химических и физических свойств. Ранее УНТ уже были опробованы с точки зрения использования их в качестве нанотрубопроводов, контейнеров для хранения газов, наноэлектронных устройств, полевых транзисторов, химических сенсоров, электродов, а также армирующих наполнителей композиционных материалов. В этой связи модифицирование поверхности УНТ металлсодержащими наночастицами или покрытиями должно приводить к появлению новых физических и химических свойств модифицированных таким образом УНТ, и расширению границ их практического применения. Но, осаждение на боковую поверхность углеродных нанотрубок однородных и контролируемых металлсодержащих покрытий представляет собой сложную задачу.

Целью данной работы является оптимизация условий МOCVD-синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), как в виде порошка, так и в виде полого выровненного по толщине макроцилиндра, со стенками из радиально ориентированных МУНТ, и разработка методов нанесения на боковую поверхность МУНТ металлсодержащих покрытий (на примере вольфрам- и хромсодержащих покрытий).

Нами, с применением технологии МOCVD и с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и толуола, разработаны методики получения и выделения, выровненных по толщине макроскопических полых цилиндров (длинной до 50 мм, внешним диаметром 17 мм), имеющих стенки (толщиной до 3 мм) из радиально ориентированных МУНТ, как наноструктурных элементов макроцилиндров. Данные о структуре на различных масштабных уровнях и свойствах исследуемых образцов получены методами РФА, РЭМ, ТГА, ПЭМ.

На рис.1 приведена фотография полого макроцилиндра, со стенками из радиально ориентированных МУНТ. На рис.2 представлена РЭМ микрофотография торца стенки такого цилиндра.



Рис.1. Фотография макроцилиндра, со стенками из радиально ориентированных МУНТ.

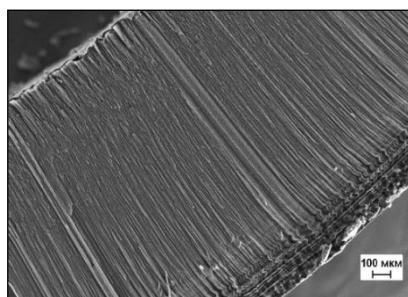


Рис.2. РЭМ микрофотография торцевой поверхности макроцилиндра.

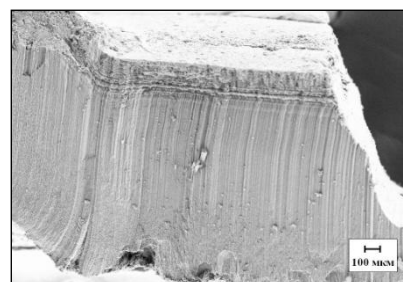


Рис.3. РЭМ микрофотография композита МУНТ/пиролитический хром.

Из микрофотографии (рис.2) видно, что стенки макроцилиндра состоят из радиально ориентированных плотно-упакованных МУНТ. Но пространство между отдельными МУНТ свободно, и его можно заполнить, создав тем самым, композиционный наноструктурированный материал, где армирующими элементами будут выступать МУНТ, а матрицей – металлсодержащие покрытия.

Нами разработаны лабораторные установки и МOCVD-технология осаждения из паров металлоорганических соединений (МОС) покрытий пиролитического хрома, вольфрама и карбида вольфрама на поверхность МУНТ, находящихся как в виде порошка, так и в виде полых макроцилиндров. В качестве исходных МОС использовались хроморганическая жидкость ХОЖ «Бархос» и гексакарбонил вольфрама.

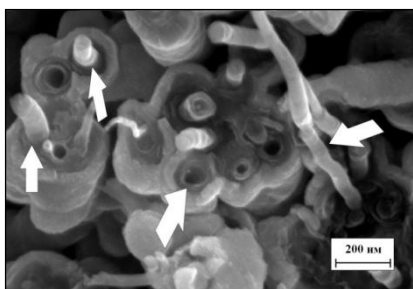


Рис.4. РЭМ микрофотография композита МУНТ/пиролитический хром.

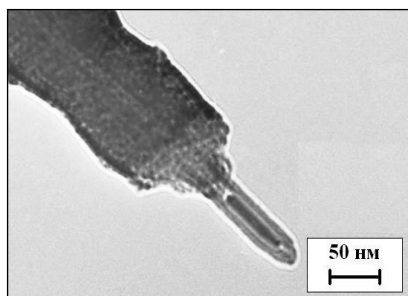


Рис.5. ПЭМ микрофотография единичной МУНТ с покрытием пиролитического хрома.

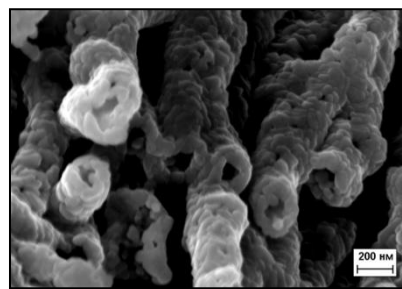


Рис.6. РЭМ микрофотография наноструктурированного оксида хрома.

Осаждение пиролитического хрома проводили в статических условиях, что позволило нанести покрытие не только на поверхность макроцилиндра, но и на боковую поверхность индивидуальных МУНТ, составляющих его стенки. На рис. 3, 4 и 5 приведены РЭМ и ПЭМ микрофотографии композита МУНТ/пиролитический хром. Хорошо видно, что отдельные МУНТ, помеченные стрелками, находятся в плотном окружении материала матрицы (пиролитического хрома), а отрыв МУНТ от матрицы, по-видимому, происходит с нарушением поверхностных оболочек МУНТ. После рекристаллизации образцов в высоком вакууме, при температуре 650°C был получен композит МУНТ/карбид хрома. При отжиге композитов МУНТ/пиролитический хром на воздухе при температуре $<400^{\circ}\text{C}$ образуется композит МУНТ/оксид хрома, при повышении температуры отжига до 700°C происходит выгорание МУНТ и образование наноструктурированного оксида хрома, сохраняющего трубчатую морфологию темплата (рис.6) и общую макроскопическую форму образца.

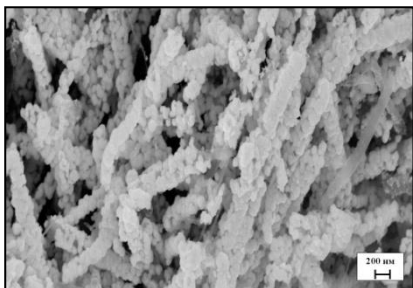


Рис.7. РЭМ микрофотография композита МУНТ/ $\beta\text{-WC}_{1-x}$, полученного в динамических условиях.

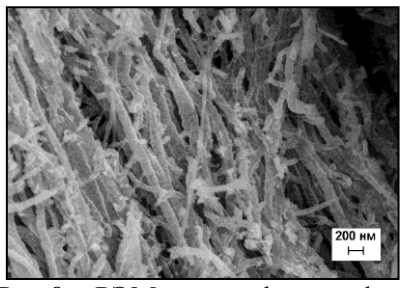


Рис.8. РЭМ микрофотография композита МУНТ/W, полученного в статических условиях.

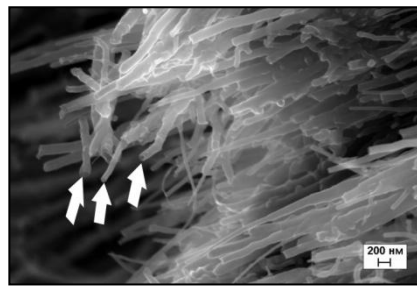


Рис.9. РЭМ микрофотография наноструктурированного оксида вольфрама.

Осаждение вольфрамсодержащих покрытий проводили как в статических, так и в динамических условиях. В зависимости от условий осаждения были получены наноструктурированные композиционные материалы, представляющие собой как макроцилиндры покрытые пиролитическим вольфрамом или карбидом вольфрама, так и россыпь многостенных углеродных нанотрубок с покрытием карбида вольфрама. Отжиг полученных материалов на воздухе при температуре 500°C приводит к образованию композита МУНТ/ WO_3 , а при температуре 700°C к образованию наноструктурированной орторомбической фазы WO_3 , которая сохраняет трубчатую морфологию темплата.

Среди потенциальных областей применения полученных композитов следует выделить их использование в качестве наполнителей в полимерные материалы для управления электрическими свойствами полимеров, в качестве армирующих элементов в легкие сплавы, а также в качестве элементов различных электронных устройств, например, кантилеверов для АСМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН N.21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», ГК № П-337 и Гранта РФФИ 09-02-00726-а.

Выражаю благодарность чл.-корр. РАН Домрачеву Г. А. и к.х.н. Обьедкову А. М. за постановку задачи, помощь и поддержку в работе.

СИНТЕЗ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ И ТЕЛОМЕРА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Ёлкин П. К.

Россия, г. Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН,
p.k.elkin@gmail.com

Эффективность использования машин и механизмов во всех сферах деятельности человека во многом определяется свойствами применяемых смазочных материалов. Наиболее простым и экономически выгодным подходом для улучшения свойств смазочных материалов является применение специальных антифрикционных и противозадирных добавок. В качестве антифрикционных добавок к моторным маслам и консистентным смазкам традиционно используются графит и дисульфид молибдена. [1] Постепенный переход в мировом производстве смазок на использование дисульфида молибдена вместо графита связан с тем, что, несмотря на высокую цену, дисульфид молибдена имеет антифрикционные и технологические свойства значительно превосходящие аналогичные свойства графита. [2] Однако, наряду с высокой стоимостью, дисульфид молибдена имеет ряд существенных недостатков. Продукт его окисления состоит из оксида молибдена, являющегося абразивным материалом и серы, являющейся коррозионно опасным веществом. В данной работе показана возможность замены сульфида молибдена на новый композиционный материал на основе полититаната калия и ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). Полученные образцы показали высокую эффективность при использовании их в качестве добавок к техническим маслам для уменьшения момента силы трения. Исходный полититанат калия был получен согласно описанной ранее методике [3]. В ходе эксперимента порошок анатаза обрабатывали расплавом КОН и KNO_3 в тиглях из оксида алюминия Al_2O_3 (реакционная смесь состояла из 10% TiO_2 , 20% КОН и 70% KNO_3) в муфельной печи при температуре 500°C в течение часа. Полученную смесь промывали дистиллированной водой, фильтровали, полученный осадок отделяли и добавляли к нему дистиллированную воду в массовом соотношении 10:1. Полученную смесь перемешивали в течение часа, фильтровали и вновь промывали дистиллированной водой в массовом соотношении 10:1 в течение часа. Полученный водный раствор декантировали, пастообразный осадок просушивали в сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре 90°C. После просушивания продукт подвергали измельчению в пропеллерной мельнице.

Для улучшения трибологических свойств полученного полититаната калия материал был покрыт наноплёнкой политетрафторэтилена двумя различными способами – покрытием порошков низкомолекулярной фракцией УПТФЭ марки «Форум» термогазодинамическим методом (образец 1) и покрытием полученных порошков теломером политетрафторэтилена с последующей полимеризацией и образованием монослойной плёнки (образец 2).

Обработку полититанатов калия «Форумом» проводили по следующей схеме. Перед началом эксперимента готовили контейнер из фильтров (Nucleopore Corp., США) с размерами пор 200 нм. В контейнер помещали порошок УПТФЭ.

В ходе эксперимента НМФ, входящие в состав ФОРУМА растворялись в сверхкритическом диоксиде углерода, выносились из контейнера с препаратом ФОРУМ, занимая весь доступный объем в автоклаве, а после снижения температуры в автоклаве, НМФ оседали в объеме автоклава и на частицах обрабатываемого образца в виде хлопьев, формируя тонкое фторполимерное покрытие. Экспозицию образца в автоклаве проводили в течение 5 часов, после чего осуществляли декомпрессию автоклава. Характерное значение массы растворенных НМФ при проведении экспериментов составляло 5% от массы исходной навески. Обработку полититанатов проводили при давлениях ск- CO_2 50 МПа и температурах 95°C.

Обработку полититанатов калия теломером проводили по следующей схеме. Раствор теломера политетрафторэтилена в ацетоне смешивали с полититанатом калия (масса теломера составляла 5% от массы исходной навески). Полученную смесь обрабатывали ультразвуком (прибор Bandelin Sonopuls HD 3200, 20 кГц, амплитуда колебаний 80%, площадь излучающей поверхности 113 mm^2) в течение 1 часа, после чего полученная смесь была упарена. Полученный порошок прогревали до 175°C в течение 20 мин. для полимеризации теломера на поверхности гранул. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ), а так же были измерены их трибологические свойства.

По результатам рентгенофазового анализа полититанат калия является рентгеноаморфным веществом. В спектрах образцов наиболее интенсивные пики относятся к полититанату калия и ПТФЭ. Было замечено, что при обработке ультразвуком полититаната калия происходит его структурирование.

Частицы исходного полититаната калия представляют собой чешуйчатые кристаллы со средним диаметром 600 нм и средней толщиной 50 нм, что подтверждают исследования методом СЭМ. Покрытие ПТФЭ приводит к образованию массивного наноструктурированного материала, состоящего из частиц полититаната калия, покрытых плёнкой ПТФЭ, (средний размер частиц композита 300 нм). EDS анализ позволил определить качественное и количественное наличие элементов в образце, которое совпадает с расчётным.

Для определения трибологических свойств полученных образцов полученные порошки добавлялись в качестве присадки (3% масс.) к базовой смазке (Литол-24). Модуль силы трения определялся с помощью трёхконтактного метода. В результате эксперимента было показано, что при добавлении полититаната калия модуль силы трения уменьшается на 20% по сравнению с исходной смазкой и на 10% по сравнению с аналогичной смазкой с добавлением сульфида молибдена. При использовании нового композиционного материала ПТФЭ - полититанат калия модуль силы трения уменьшается на 45% по сравнению с исходной смазкой. Образцы, полученные обоими методами, близки по своим трибологическим свойствам, однако, метод получения композиционного материала с использованием теломера ПТФЭ является более простым и экономически более выгодным. Таким образом, в ходе исследования был получен новый композиционный наноструктурированный материал, который может быть успешно применён в качестве присадки к смазочным маслам.

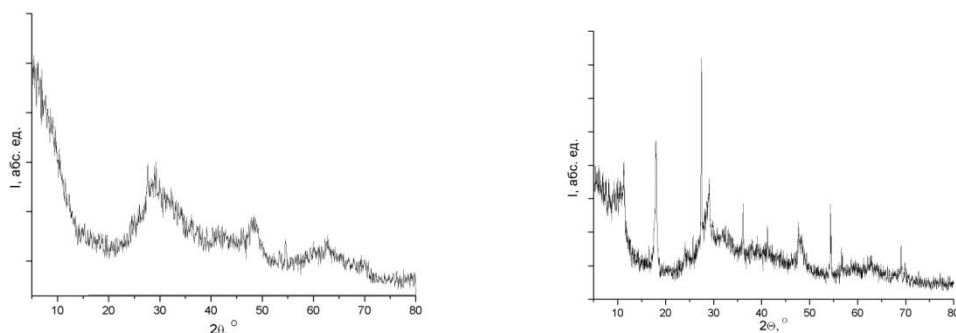


Рис. 1. РФА полититаната калия (слева) и полученного композиционного материала.

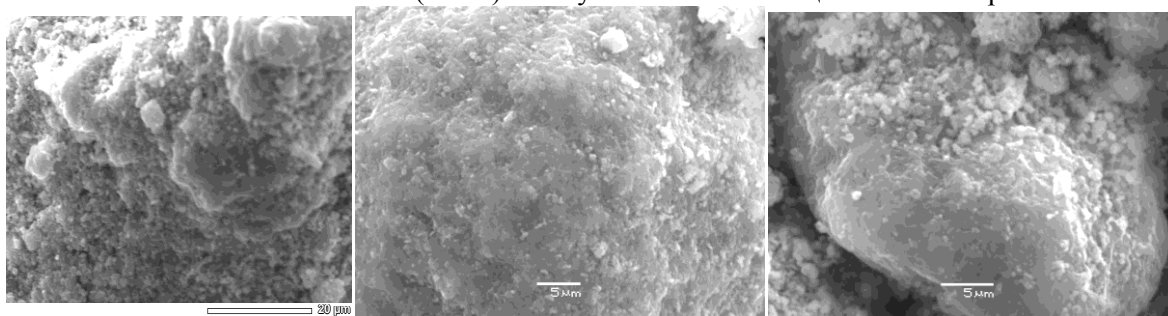


Рис. 2 СЭМ микрофотографии (слева направо) полититаната калия и образцов 1 и 2

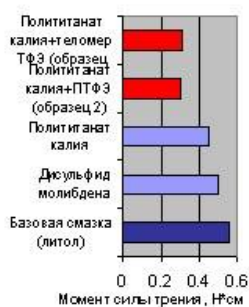


Рис. 3. Трибологические свойства полученных композиционных материалов и стандартных смазок.

1. И. М. Мельниченко и др., Трение и износ, т. 1, с. 674-677, (1980)
2. Z. Pawlak. Tribochemistry of lubricating oils. Amsterdam: Elsevier. 2003
3. A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-García, T. Sa´nchez-Monjara´ s, and C. A. Gutie´rrez-Chavarri´a, "Synthesis of Potassium Polytitanate Precursors by Treatment of TiO₂ with Molten Mixtures of KNO₃ and KOH," J. Eur. Ceram. Soc., 24 [13] 3541-6 (2004)

Научный руководитель работы – д.х.н. Юрков Г.Ю.

ТЕМПЛАТНАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ВОДНОЙ И СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

Есерепова И.А.

Россия, г. Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет,
xttnism@mail.ru.

Создание организованного мезоструктурированного материала на основе оксида алюминия позволит решить ряд проблем в различных областях промышленности, например нефтепереработки, очистки газов, катализа, создании композиционных материалов и др. Одним из ключевых направлений развития науки по созданию высокоактивных каталитических материалов является тонкое регулирование пористой структуры, как по размеру, так и по форме, а также подбор оптимального расположения каталитических реакционных центров и их природы.

Авторами развивается подход по наноконструированию каталитически активных материалов с применением метода послойной супрамолекулярной самосборки материалов. Он основан на постадийном проведении золь-гель синтеза в присутствии координационно-активного темплата, вводя на первой стадии соединения допирующих добавок в раствор и формирование первого каталитического слоя, а затем, последующее введение прекурсора основного каталитически активного материала, который, помимо каталитических функций, играет конструкционную роль.

По результатам рентгенофазового анализа показано, что, после прокаливания водных образцов происходит переход от фазы бемита в кристаллическую фазу γ - Al_2O_3 . Для спиртового синтеза также характерна трансформация аморфной фазы в кристаллическую фазу γ - Al_2O_3 .

Для идентификации присутствия соответствующих связей в образцах нами был выбран метод ИК спектроскопии.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу ВЕТ и распределения пор по размерам по ВЖН модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы. Все образцы, приготовленные по темплатному механизму, обладают узким распределением пор по размерам как в водной, так и в спиртовой среде.

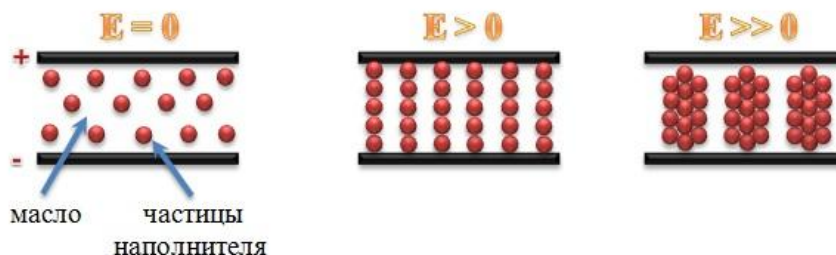
Выражаю благодарность д.х.н., проф. Агафонову А.В., асп. Виноградову В.В.

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЦЕТАТОТИТАНИЛОВ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ

Иванов К.В.

Россия, г. Иваново, Учреждение Российской академии наук Институт химии Растворов РАН,
E-mail: ivk@isc-ras.ru

Электрореологические жидкости представляют собой суспензии из твердых частиц, диспергированных в диэлектрическом масле, которые изменяют свои физико-механические свойства под действием электрического поля. Как видно из рисунка, без приложения электрического поля частицы наполнителя находятся в беспорядочном движении ($E=0$), при наложении поля ($E>0$) частицы выстраиваются в цепочки, а при значительно большем приложенном напряжении ($E\gg 0$) происходит усиление цепочек частицами.



Они представляют значительный теоретический интерес при поиске фундаментальных принципов влияния структуры и типа материала на межчастичные взаимодействия в электрических полях, и имеют широкий спектр практического применения при создании электроуправляемых устройств, основанных на контролируемом сопротивлении приложенной силы. Использование

данного эффекта представляет интерес для создания электроуправляемых микрожидкостных устройств таких как: наносы, клапана, нагреватели и др.

На величину электрореологического эффекта с теоретической точки зрения большое значение оказывают параметры, связанные с поляризацией, такие как диэлектрическая постоянная, тангенс угла диэлектрических потерь и проводимость. Силу взаимодействия двух частиц в электрическом поле, исходя из точечно-дипольной модели, и допущения, что ток не протекает через систему можно представить следующей формулой:

$$f_a = \frac{24\pi a^6 \varepsilon_0 \varepsilon_f (\beta E)^2}{R^4} \quad (1)$$

где a - радиус частиц, ε - диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_f - диэлектрическая проницаемость жидкой среды, R - расстояние между центрами частиц, E - напряженность приложенного поля, и β - поляризуемость, которая задается уравнением:

$$\beta = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_f}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_f} \right) a^3 E \quad (2)$$

где ε_s - диэлектрическая проницаемость суспензии.

Из уравнения (1) видно, что сила взаимодействия в электрическом поле двух диэлектриков существенно увеличивается с увеличением прикладываемого электрического поля и если диэлектрическая проницаемость суспензии выше диэлектрической проницаемости дисперсионной среды. Исходя из этих предпосылок, величина электрореологического эффекта интермедиатов титаната бария, титаната стронция и титаната кальция должны уменьшаться в ряду: $\text{BaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4 > \text{SrTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4 > \text{CaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Т.к. диэлектрическая проницаемость BaTiO_3 является самой высокой ($\varepsilon \approx 1200$) из всех изученных сегнетоэлектриков, для титаната стронция $\varepsilon \approx 160$ и титаната кальция $\varepsilon \approx 115$. Наличие группы CH_3COO^- в интермедиатах $\text{BaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{SrTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и $\text{CaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ также оказывает существенное влияние на поляризацию в системе. Целью работы было выявление закономерностей электрореологической активности в динамическом режиме суспензий наноразмерных материалов ацетатотитанилов бария, бария-стронция и бария-кальция, полученных по золь-гель методу.

В докладе представлен золь-гель синтез наноразмерных порошков ацетатотитанила бария ($\text{BaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$), стронция ($\text{SrTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$) и кальция ($\text{CaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$), переходящих при прокаливании в титанаты. Проведен анализ структуры материалов методами FTIR-спектроскопии, рентгенофазовым анализом, просвечивающей микроскопии. Представлены результаты ДСК калориметрии, выполнены диэлектрометрические измерения 30% суспензий в ПМС-20 синтезированных порошков. Сравнение их диэлектрических спектров показало существенное различие, а поляризация суспензий непрокаленных материалов носит релаксационный характер. При этом время релаксации зависит от типа наполнителя. После прокаливании диэлектрические спектры суспензий не дают релаксационной картины. По результатам анализа вольтамперных характеристик суспензий сделаны выводы о типе проводимости ацетатотитанилов бария, стронция и кальция.

Электрореологические измерения полученных материалов осуществляли по изменению вязкости и напряжения сдвига в зависимости от приложенного электрического поля в диапазоне 0-7кВ/мм. Для исследования готовили 30% суспензии, состоящие из наноразмерного наполнителя $\text{BaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{SrTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и $\text{CaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в полидиметилсилоксане (ПМС-20). Необходимое количество порошка и полидиметилсилоксана растирали в агатовой ступке до получения однородной суспензии. Измерение вязкости и напряжения сдвига проводили на модифицированном вискозиметре модифицированном для измерений в условиях наложения электрических полей на плоскопараллельный зазор 1 мм при различных скоростях сдвига и напряженностях постоянного электрического поля.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Агафонову А.В. за помощь и участие в обсуждении результатов

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №21

ФОРСТЕРИТОВЫЕ В ПОРОШКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.

Комендо И.Ю.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, ilyakomendo@gmail.com

Форстеритовая керамика находит широкое применение в различных областях техники и, главным образом, в электронных приборах. Однако, при всех своих преимуществах (хорошие диэлектрические свойства, высокий ТКЛР, что позволяет использовать форстеритовую керамику в спаях с металлами) она обладает весьма существенным недостатком – узким интервалом спекшегося состояния. Одной из главных причин этого является образование маловязкой жидкой фазы при спекании, когда в качестве исходных веществ используются природные материалы [1]. Работы последних лет, как у нас в стране, так и за рубежом, направлены на получение высокоактивных порошков, в том числе и форстеритовых, различными химическими методами. Одним из методов, позволяющих снизить температуру синтеза порошков и спекания керамики и, благодаря образованию высокодисперсных порошков чистого форстерита, несколько расширить интервал спекшегося состояния, является золь-гель технология [2, 3].

В данной работе, на основе солей магния сернокислого семиводного ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и магния углекислого основного ($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$), золь-гель методом получены ксерогели порошков, которые затем подвергали термообработке для синтеза форстерита. В качестве кремнеземсоставляющего компонента использовали силиказоль с содержанием 25 масс% SiO_2 . В основе технологии лежит один из вариантов золь-гель метода, по которому в золе водорастворимого полимера (в нашем случае, поливинилового спирта - ПВС) равномерно распределяются компоненты синтезируемого соединения, находящиеся в истинном или коллоидном растворе. При переходе в гель, а затем при удалении воды, в ксерогель, однородность системы сохраняется, и контакт между исходными веществами происходит на молекулярном уровне, что способствует синтезу соединения при более низких температурах [4]. Для реализации технологической схемы соли магния растворяли в воде до получения насыщенного раствора, к которому добавляли силиказоль (по стехиометрии) в смеси с ПВС. Для лучшего растворения солей и ПВС раствор подогревали до $50^\circ C$.

После гелеобразования в течение суток гели сушили при $120^\circ C$ до полного удаления воды (физически связанной) и измельчали в керамической ступке. Термообработку ксерогелей проводили в свободно засыпанном состоянии в электропечах с воздушной средой в интервале $600 - 1000^\circ C$ через каждые $200^\circ C$ с выдержкой при конечной температуре 2 часа. Далее порошок дезагрегировали на планетарной мельнице в течение 10 мин. Для изучения процесса форстеритообразования использовали методы дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Удельная поверхность порошков определялась по методу низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ).

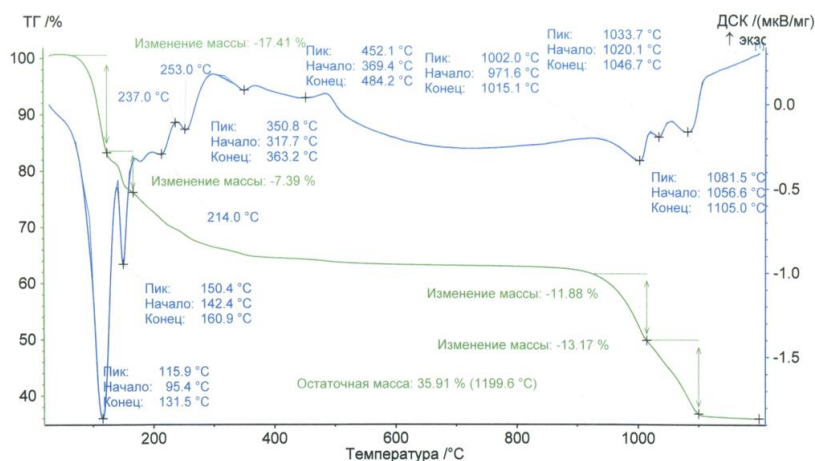


Рис.1. Дериватограмма ксерогеля на основе сульфата магния семиводного.

На рис. 1 и 3 представлены термограммы ксерогелей на основе $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ соответственно. Следует заметить, что при расшифровке термограмм ксерогелей учитывалось поведение при нагревании исходных компонентов.

На рис.1 эндоэффекты при температурах $115.9^\circ C$, $150.4^\circ C$ и $214.0^\circ C$ соответствуют потере химически связанной воды; при $253.0^\circ C$ – деструкции ПВС; при $350.8^\circ C$ – полному обезвоживанию сульфата магния. Эффект при $452.1^\circ C$ может быть связан как с окислением продуктов деструкции ПВС, так и с полиморфным превращением в золе SiO_2 и с началом образования форстерита, что в свою

очередь требует проведения дополнительных исследований. Однако, очевидно, что разложение основного количества безводного сульфата магния в ксерогеле происходит при более низкой температуре (пики 1002.0, 1033.7 и 1081.5°C), чем при нагревании соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (пики 1039.4 и 1153.3°C), pH геля = 7.43.

Установлено, что образующиеся кристаллы форстерита имеют настолько малый размер, что их трудно идентифицировать рентгенографически (рис.2). Площадь удельной поверхности порошков форстерита, полученных из магния сернокислого семиводного, с повышением температуры синтеза закономерно уменьшается, что связано с процессом рекристаллизации. Так для температуры синтеза 600°C, площадь удельной поверхности составляет 29 м²/г, 800°C – 27 м²/г, 1000°C – 17 м²/г.

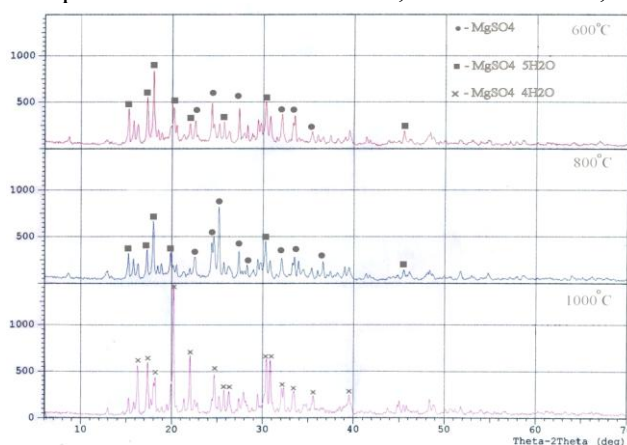


Рис.2. Рентгенограммы порошков форстерита, синтезированных на основе сульфата магния семиводного при температурах 600, 800, 1000°C.

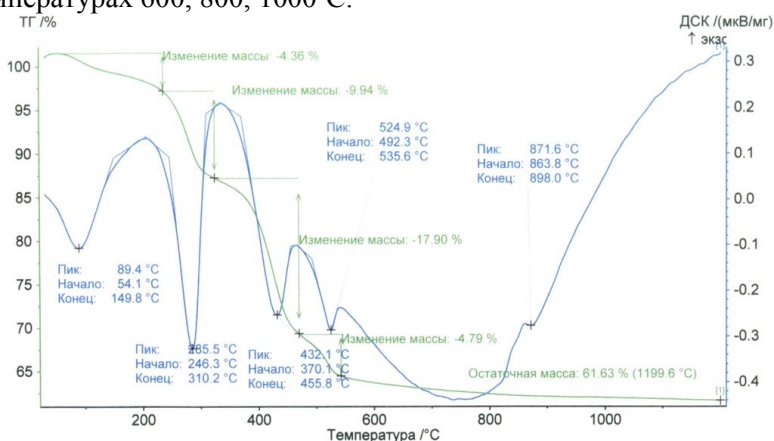


Рис.3. Дериватограмма ксерогеля на основе магния улекислого основного.

На термограмме ксерогеля на основе магния улекислого основного (рис. 3) эндоэффект при температуре 89.4°C соответствует потере физически связанной воды; при 285.5°C – потере химически связанной воды; при 432.1°C – разложению гидроксида магния и началу разложения карбоната магния. Пики при 524.9°C и 871.6°C соответствуют разложению безводного карбоната магния. pH геля = 8,3.

Таким образом установлено, что использование золь-гель технологии при синтезе форстерита позволяет уменьшить температуру начала форстеритообразования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность научным руководителям: академику Солнцеву К.А., к.т.н. Стрельниковой С.С. и консультанту к.т.н. Андрианову Н.Т., а также сотрудникам ИМЕТ РАН за помощь в подготовке данного материала и проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Л.Балкевич, Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984 – 256 с.
2. A. Kazakos, S. Komareni, R. Roy Preparation and densification of forsterite by nanocomposite sol-gel processing// Material letters 1990. 9. 10.
3. Н.Т.Андрианов, Золь – гель метод в технологии оксидных материалов. Стекло и керамика.- 2003.- №10.- с. 6 – 10.
4. Н.Т.Андрианов, С.С.Стрельникова, С.М.Дягилец, С.Ю.Федорова, Влияние природы исходных компонентов на синтез форстерита, полученного золь-гель методом // Стекло и керамика. – 2002. - №6. – с.16 – 19.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ MgO-Al₂O₃-H₂O

Комлев А.А.

Россия, г. Санкт-Петербург, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ), Brain86@bk.ru

Нанодисперсные порошковые материалы уже много лет привлекают исследователей своими необычными свойствами. В ряде случаев проявление таких свойств обусловлено не только специфическими размерами частиц, но и условиями получения, а также взаимным влиянием сосуществующих компонентов. То есть, возможно, получение композиционного материала, свойства которого могут оказаться либо нехарактерными для составляющих его компонентов, либо взаимно усиливаться или, наоборот, подавляться. Тем самым создание таких наногетероструктур является интересной и важной задачей для современного материаловедения.

Магний-алюминиевая шпинель (MgAl₂O₄) является важным, в практическом отношении, представителем группы оксидных материалов. Керамика на её основе, обладая достаточной механической прочностью, хорошей коррозионной и радиационной стойкостью, имеет широкое применение в металлургии, радиотехнике, химическом производстве и рассматривается как перспективная в ядерной энергетике.

Целью данной работы является получение как химических соединений в системе MgO-Al₂O₃-H₂O, так и композиций на их основе, содержащих, в том числе и метастабильные фазы; исследование влияния термодинамически стабильных фаз на стабилизацию неустойчивых соединений в гетерогенных системах; определение границ устойчивости фаз в гетероструктурах при различных параметрах внешней среды (термическая устойчивость на воздухе, устойчивость в гидротермальных условиях).

Наиболее распространённым способом получения магний-алюминиевой шпинели является керамический метод, заключающийся в высокотемпературной обработке соответствующих оксидов, но этот метод не позволяет получать наноструктурированные объекты. В связи с этим, возможные варианты решения поставленных задач связаны с применением технологии гидротермальной обработки, тем самым осуществляется низкотемпературный синтез целевых продуктов, и в частности магний-алюминиевой шпинели, на основе которой планируется стабилизация неустойчивых фазовых состояний и получение гетероструктур типа «ядро-оболочка» различного фазового состава. Представляется весьма актуальным изучение вопросов синтеза композиционных материалов и закономерностей фазовых переходов, превращений, взаимного влияния компонентов в рассматриваемой системе в условиях гидротермальной среды.

Из-за проведения реакции в гидротермальных условиях значительно снижается температура, необходимая для образования целевых компонентов, что особенно важно для синтеза метастабильных фаз (составляющих основу нанокмпозитов), которые являются неустойчивыми при высоких значениях температуры. Кроме того, применение гидротермального синтеза способствует в ряде случаев получению моноразмерных частиц и приводит к увеличению дисперсности материала. Широкое варьирование параметров гидротермальной обработки (температура до 500 °С, давление среды до 1000 атм.) позволит определить оптимальные условия для получения целевых продуктов.

Прекурсоры для гидротермального синтеза получены методом совместного осаждения гидроксидов алюминия и магния. Возможность в широких пределах варьировать условия осаждения позволила уже на начальном этапе сформировать такие структуры, которые по своему строению и составу близки к целевым продуктам. Композиции в тройной системе синтезированы при различных соотношениях Mg²⁺:Al³⁺. Таким образом, была охвачена довольно большая область взаимного сосуществования, что привело к формированию структур различного состава.

Автор выражает благодарность за постоянное внимание к работе научному руководителю Гусарову Виктору Владимировичу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОКСОКАБОНАТА ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКЕ В СИСТЕМЕ $80,4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 19,6\text{Yb}_2\text{O}_3$

Коновалов А.А.

Россия, ИМЕТ РАН, АК357@rambler.ru

Получена оптически прозрачная керамика в системе $80,4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 19,6\text{Yb}_2\text{O}_3$ без использования модифицирующих добавок, на пример HfO_2 , из смешанного гидроксокарбоната иттрия и иттербия в присутствии ПАВа. Исследовали зависимость ξ -потенциала и среднего размера частиц на установке DT-1200 (Dispersion Technology corp. США) от времени старения суспензии.

Для получения химически однородных оксидных нанопорошков в данной работе были проведены исследования процессов осаждения катионов иттрия и иттербия в вязких средах и, в частности, в присутствии поливинилпирролидона (ПВП), водорастворимого полимера линейного строения с молекулярной массой 58000. Маточный раствор представлял собой водный раствор нитрата иттрия с концентрацией 1 моль/л или смесь растворов нитратов иттрия и иттербия той же совокупной концентрации. В качестве осадителя использовали 2,5 М раствор гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 . 5% раствор ПВП в спирте вводили в раствор осадителя. Наночастицы карбонатных соединений получали методом обратного осаждения при комнатной температуре. Осадок фильтровали на воронке бюхнера с дальнейшим промывание дисциллированной водой. При промывании использовали водный раствор сульфат аммония как коагулянт, для постадийного замещения межчастичной плёнки из ПАВа на сульфат ионы. Деагломерацию частиц производили в планетарной мельнице шарами из ZrO_2 в среде спирта, с последующей ультразвуковой обработкой. Затем прокаливали прекурсор при температуре 1100 °С. Формование порошка оксида иттрия производили методом полусухого прессования на спиртовом растворе ПВС. Образцы спекали в вакууме при температуре 1950 °С. [1]

На рис.1 показан график изменения среднего размера агломератов частиц осадка со временем выстаивания в течение 1,5 суток. Средний размер агломератов частиц снизился от 3,22 мкм до 250 нм в течение 45 минут и оставался стабильным на протяжении всего времени выстаивания суспензии. Средний размер частиц, подсчитанный по области когерентного рассеивания составил 52,7 нм. Небольшое различие среднего размера частиц и агломератов свидетельствует о относительно небольшой агломерированности порошка прекурсора.

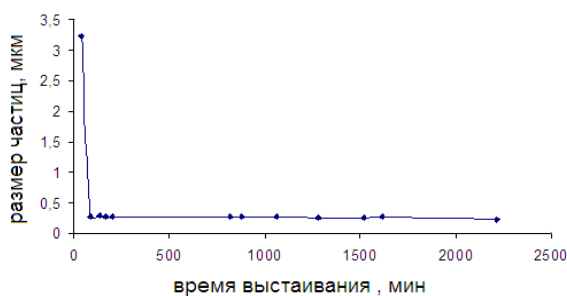


Рис.1- Изменения размера частиц в процессе выстаивания пульпы.

По данным DT-1200 ξ -потенциал находится на уровне 280-350 mV (рис. 2), в течение всего времени выстаивания, что говорит о высокой стабильности суспензии, т.е. при старении в течение 1,5 суток не происходит её разделения на фракции.

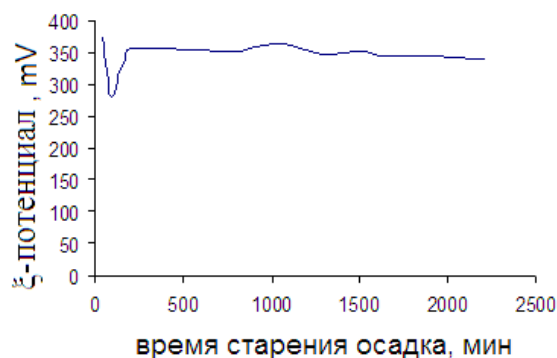


Рис.2- Изменения ξ -потенциала во времени старения осадка.

По данным РФА данный продукт синтеза является гидроксокарбонатом $(Y, Yb)(OH)(CO_3) \cdot nH_2O$.

Перед кальцинацией продукта синтеза агломераты измельчали в планетарной мельнице в спирте в течение 10 минут, и затем обрабатывали ультразвуком еще 10 минут. Измельчение привело к уменьшению средних агломератов частиц до 69 нм (рис 3б), т.е. до размеров близких к размеру единичных частиц по ОКР. Измеренное значение ζ -потенциала измельченной суспензии составило - 5,54 по (рис.3б), т.е. она являлась ограниченно устойчивой и от неё легко отделялся осадок.

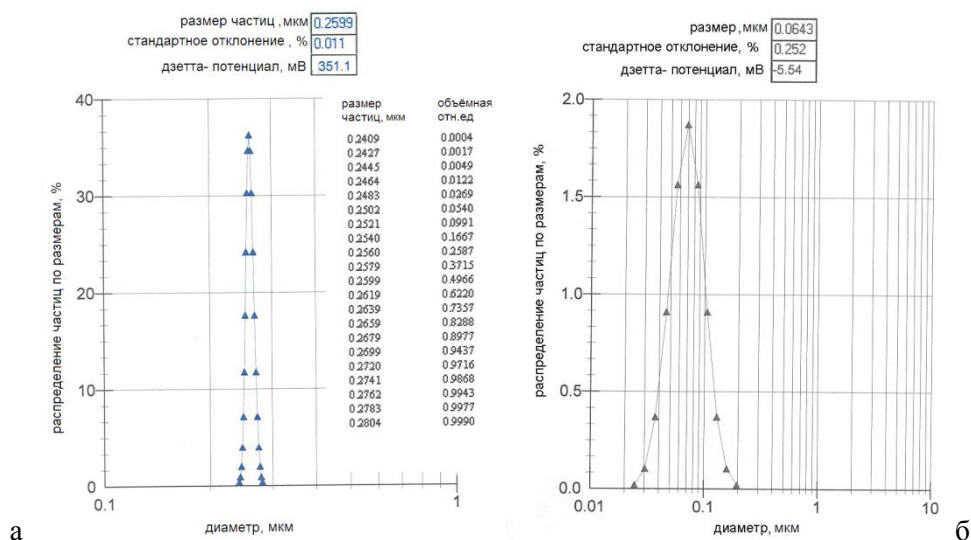


Рис.3- Данные прибора DT-1200 для частиц прекурсора; а- суспензия после осаждения , б- суспензия прошедшая измельчение в планетарной мельнице и обработку ультразвуком.

По данным РФА после термообработки полученных прекурсоров при температуре 1100 °С были синтезированы нанопорошки твердых растворов на основе кубического оксида иттрия заданных составов. По ОКР средний размер частиц составил ~ 37нм.

Таким образом, разработана методика получения оптически прозрачной керамики (рис.4). без использования модифицирующих добавок. ПАВ способствует получению гомогенных, монофракционных (рис.3а) и слабо агломерированных нанопорошков оксида заданных составов на стадии синтеза порошка

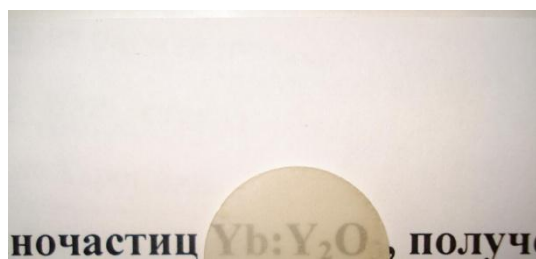


Рис. 4- Фотография оптически прозрачной керамики $80,4Y_2O_3 \cdot 19,6Yb_2O_3$

Список литературы

1 .Г.Б. Тельнова, А.А. Коновалов, Л.И. Шворнева, Н.А. Аладьев, А.С. Поликанова, К.А. Солнцев. Исследование процессов соосаждения и формирования карбонатных соединений в нанотехнологии оптической лазерной керамики $Yb:Y_2O_3$. Перспективные материалы. 2008, №5, с. 31-40.

Выражаю благодарность за помощь в написании статьи своему научному руководителю к.т.н. Тельновой Г.Б., Шворневой Л.И., Ситникову А.И., Солнцеву К.А.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ZnO–Bi₂O₃ С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Кульбакин И.В.

РФ, г. Москва, ИМЕТ РАН, gosha_fnm_ig@mail.ru

Межфазные границы играют важную роль в процессах электро- и массопереноса. Однако механизмы переноса по межфазным границам изучены недостаточно. В частности, недостаточно изучено влияние поверхностных фазовых переходов (смачивание, предсмачивание) на транспортные свойства керамических материалов.

В данной работе было изучено смачивание границ зёрен твёрдого ZnO эвтектическим расплавом в композитах ZnO–Bi₂O₃ и формирование жидкоканальной зернограничной структуры (ЖЗГС). На рис. 1 представлена типичная микроструктура композита с ЖЗГС, где тёмная структурная составляющая соответствует твёрдой фазе, а светлая - жидкой. Измерены транспортные свойства (электропроводность и числа переноса ионов кислорода). Показано, что композит ZnO–25 масс.% Bi₂O₃ с ЖЗГС обладает высокой смешанной ионно-электронной проводимостью.

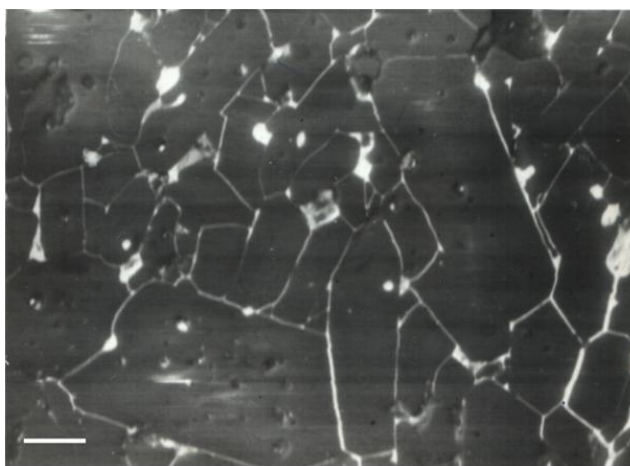


Рис. 1. Типичная микроструктура композита с ЖЗГС.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Белоусову В.В.

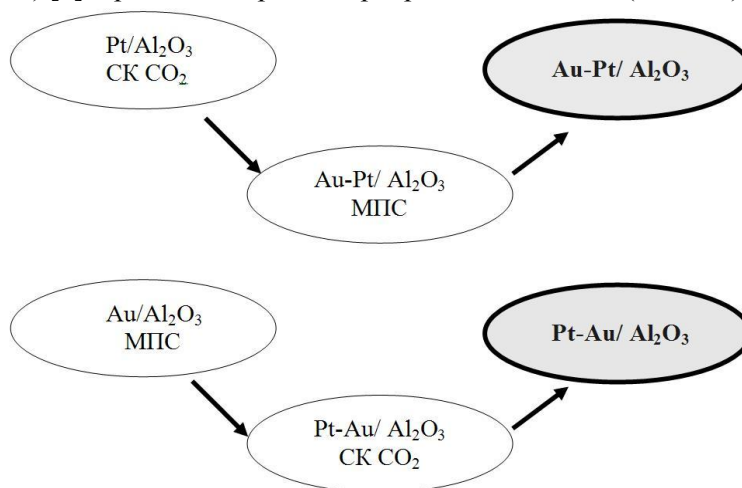
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Au-Pt/Al₂O₃ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО

Лисицын А.И.

Россия, Москва, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
alexandervasilkov@yandex.ru

Разработка новых каталитически активных систем окисления монооксида углерода в диоксид является весьма актуальной задачей, так как СО является наиболее распространенным загрязнителем атмосферы.

Целью данной работы является создание новых биметаллических Au-Pt/Al₂O₃ систем, активных в реакциях окисления СО, получаемых с использованием комбинации двух методик - металлопарового синтеза (МПС) [1] и реакции в среде сверхкритического СО₂ (СК СО₂) (см. схему) [2].



Принципиальная схема получения биметаллических Au-Pt/Al₂O₃ систем

Биметаллическую систему Pt-Au/Al₂O₃ получали методом послойного нанесения на Al₂O₃ наночастиц Au и Pt, приготовленных с использованием МПС и СК СО₂ методик соответственно. При МПС из паров Au и триэтиламина получали органозоль, содержащий наночастицы металла со средним размером 4 нм, которым пропитывали активированный Al₂O₃. Затем в Au/Al₂O₃ вводили растворенный в СК СО₂ комплекс Pt(COD)Me₂, из которого после восстановления получали наночастицы Pt. При получении Au-Pt/Al₂O₃ последовательность введения наночастиц металлов меняли.

Каталитическая активность моно- и биметаллических систем была исследована на установке проточного типа в реакции окисления СО.

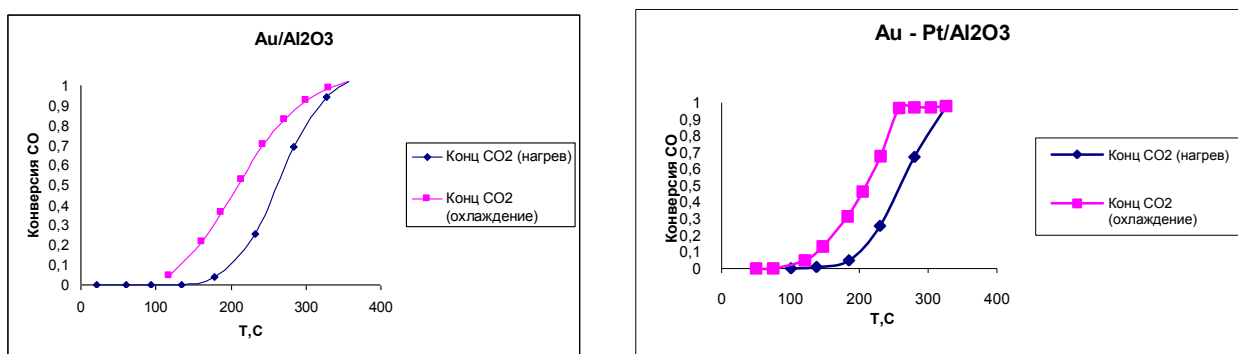


Рис. 1. Изменение концентрации СО с изменением температуры для моно- и биметаллических систем

Сравнительный анализ полученных образцов показал, что биметаллическая система, независимо от порядка модифицирования Al_2O_3 наночастицами Au и Pt, показывает более высокую эффективность в реакции окисления CO по сравнению с монометаллическими системами.

Для определения состояния металлов в каталитически активном слое все полученные системы были изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследований по проектам № 08-03-00389, 09-03-91227 и программе № ОХНМ РАН; Василькову Александру Юрьевичу; Наумкину Александру Васильевичу; Третьякову Валентину Филипповичу.

1. Сергеев В.А., Васильков А.Ю., Лисичкин Г.В. Парофазный метод синтеза кластерных металлических катализаторов. Ж. Всесоюзного Хим. Общества им. Д.И. Менделеева, 1987, т. XXXII, с. 96-100.

2. Selvarani, Selvaganesh S. V., Krishnamurthy S., Kiruthika G. V. M., Sridhar P., Pitchumani S., Shukla A. K. A Methanol-Tolerant Carbon-Supported Pt-Au Alloy Cathode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells and Its Evaluation by DFT. J. Phys. Chem, C, 2009, V. 113, P.7461.

КЕРАМИКА ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Лысенков А.С.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, toxa55@bk.ru

Нитрид кремния, как вещество с сильно ковалентными связями для уплотнения требует использования активаторов спекания, в качестве которых, как правило, используются оксидные добавки [1]. На свойства керамики из нитрида кремния, кроме условий спекания и количества оксидных добавок, влияет и способ их введения. Обычно оксидные добавки вводят в виде высокодисперсных порошков. Для более равномерного распределения добавки в порошке нитрида кремния и получения композитных материалов можно применять золь-гель метод [2], что способствует однородности микроструктуры [3, 4], повышает уплотнение керамики во время обжига, и, соответственно, ее механические свойства.

Золь-гель метод, имеющий широкое распространение для синтеза нанодисперсных оксидных порошков, основан на формировании твердой фазы (гидроксида) путем гелеобразования в коллоидном растворе. В качестве реагентов в данном методе, как правило, используют алкоголяты различных металлов и неметаллов, гидролитическое разложение которых при взаимодействии с водой приводит к последовательному формированию сначала золя, а затем геля соответствующего гидроксида. Термическая обработка геля приводит к дегидратации и разложению гидроксида с образованием высокодисперсного порошка соответствующего оксида.

Для спекающей добавки в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [5] были получены устойчивые кислые ($\text{pH}=2$) золи из расчета (66,5 масс % $\text{CaO} + 33,5$ масс % Al_2O_3), которые были введены в порошки Si_3N_4 в количествах 5-20 масс.%. Для приготовления золь-гелей были использованы алкоксиалюмоксаны с содержанием в пересчете на Al_2O_3 13,2 масс. %, хлорид кальция, этиловый и изопропиловый спирты, азотная кислота.

В качестве исходного материала Si_3N_4 был взят порошок нитрида кремния, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (ИСМАН РАН). Технология СВС основана на иницировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния [6]. Значительный тепловой эффект СВС-реакции взаимодействия азота с кремнием позволяют получать Si_3N_4 с высоким выходом без подвода тепла от внешних источников. Полученные порошки могут иметь низкое содержание примесей.

Порошок Si_3N_4 был представлен хорошо закристаллизованными волокнистыми частицами нитрида кремния, со средним размером в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм. Содержание α -нитрида кремния не превышало 95 %, удельная поверхность порошка - 8,2 м²/г. Содержание примесей: $\text{O}_2=1.64$ масс. %, $\text{Fe}=0.023$ масс. %.

Полученные композитные смеси на основе нитрида кремния и алюминатов кальция и порошки гидратированных алюминатов кальция термообрабатывали на воздухе и при 100-350°C со скоростью нагрева 10°C в час и выдержкой до 10 часов с целью удаления продуктов гидролиза алкоксиалюмоксана, кислот, воды и спиртов. С целью изучения процессов кристаллизации и фазовых превращений алюминатов кальция, полученных золь-гель методом, высокотемпературный отжиг золь-гелей проводили при температурах 500, 700, 800, 900 и 1000 °C в течение 5 часов на воздухе.

Полученные керамические композиты и синтезированные спекающие добавки исследовали методами термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазового (РФА) и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСА), сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, условий спекания – с помощью дилатометрических кривых.

В результате полученных данных было отмечено, что спекающая добавка в системе CaO - Al₂O₃, полученная золь-гель методом кристаллизовалась при температуре 800 °C. Эта температура на 400 °C ниже температуры кристаллизации этой же добавки, полученной методом твердофазового синтеза.

Обжиги керамики с различным количеством добавки проводили в печи горячего прессования в течение 1 - 2 ч в среде азота в интервале температур 1600 - 1800 °C под давлением до 30 МПа. В результате получена керамика на основе порошков Si₃N₄ с добавками золь-гелей в системе CaO - Al₂O₃. Изучены прочность, твердость и микроструктура полученных керамических образцов в зависимости от содержания добавок.

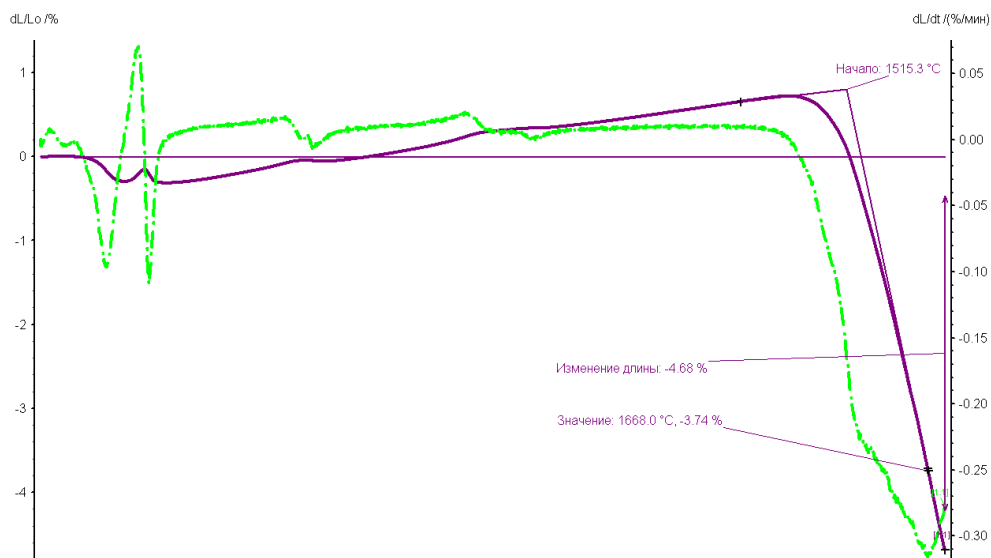


Рис 1. Кривая непрерывной усадки керамики на основе нитрида кремния и спекающей добавки в системе CaO - Al₂O₃, введенной золь-гель методом.

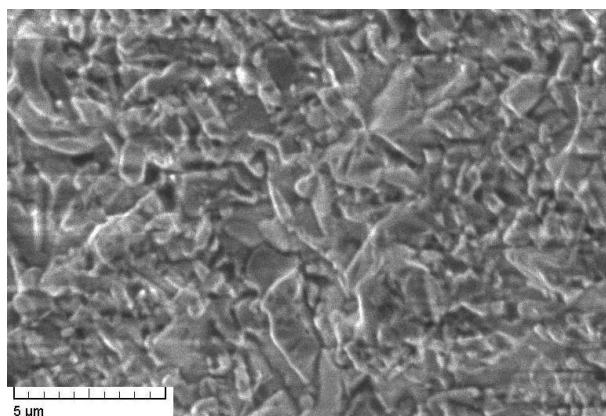


Рис 2. Фотография микроструктуры скола керамики на основе нитрида кремния и спекающей добавки в системе CaO - Al₂O₃, введенной золь-гель методом.

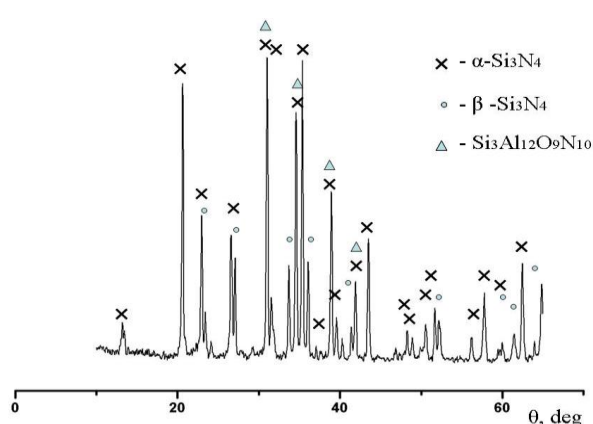


Рис 3. РФА керамики из нитрида кремния и спекающей добавки в системе CaO - Al₂O₃, введенной золь-гель методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 08-03-00587

Список литературы

1. Herrmann M, Klemm H, Schubert C (2000) Silicon Nitride Based Hard Materials. In: Riedel R (ed) Handbook of Ceramic Hard Materials. Wiley-VCH, Weinheim, p 747.
2. Филиппов Е. А., Палков А. С., Кокорин И. И., Золь-гель процесс// Радиохимия, 1980, т. 22, № 3, с. 305-15.
3. Brinker, C.J.; G.W. Scherer (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press.
4. Hench, L.L.; J.K. West (1990). "The Sol-Gel Process". Chemical Reviews 90: 33.
5. Ю.Ф.Каргин, А.С. Лысенков, С.Н. Ивичева, А.И. Захаров, Н.А. Попова, В.В. Загоржевский. Влияние добавок соединений системы $Al_2O_3 - CaO$ на спекание керамики из нитрида кремния. // Материалы IV международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Многофункциональные материалы в современной технике и методы их получения. Материалы для микро- и нанoeлектроники». 2009. Минск. Том I, с.122-125.
6. А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черногловка: ИСМАН, 1989, 91 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Bi-2223 КЕРАМИКИ С ДОБАВКАМИ ZrN РАЗНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Михайлова А.Б.

Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Sasham1@mail.ru

Проблема повышения токонесущих свойств Bi-ВТСП материалов во внешних магнитных полях сохраняет высокую актуальность. Наиболее резкое понижение критического тока происходит в температурном интервале 40-77К, что связано с низкой эффективностью центров пиннинга Bi-ВТСП и анизотропией структуры. Согласно различным исследованиям [1] введение дисперсных частиц тугоплавких неорганических соединений позволяет значительно увеличить количество центров пиннинга и достигнуть эффективного повышения критических токов в ВТСП.

В работах выполненных нами ранее [2,3], была показана эффективность допирования соединения Bi-2223 частицами нитридов тугоплавких соединений: ZrN, NbN, TiN. При этом наибольший эффект повышения плотности критического тока достигнут на образцах с добавкой ZrN при содержании (0,27мас.%) [4]. Величина $J_c(H=0)$ в этом случае возросла ~ в 2 раза по сравнению с образцом без добавок.

Ключевой момент в исследованиях влияния ультрадисперсных добавок на сверхпроводимость ВТСП и понимании причин возникновения максимумов на зависимостях T_c – концентрация примеси ($T_c(C)$) состоит в том, как частицы этих порошков распределяются в материале сверхпроводника. Входят ли компоненты примеси в решетку сверхпроводящей фазы или частицы этих соединений присутствуют в материале образца в своем исходном состоянии.

Рентгенофазовый анализ образцов композитов $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}-ZrN$ (при содержании добавки от 0,05 до 0,3 масс.%) с использованием программного комплекса JANA2000 [4] позволил уточнить структуру Bi-2223 не только в однофазных, но и в двухфазных поликристаллических образцах по методу Ритвелда. (рис.1.).

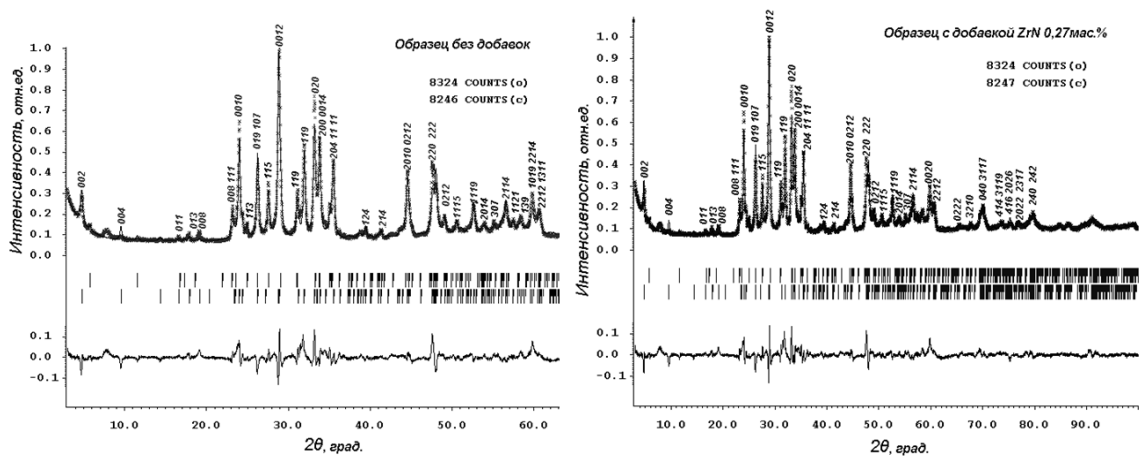


Рис.1. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, полученные в программном комплексе JANA2000 для образцов (а) – без добавок и (б) - с добавкой ZrN 0,27 мас.%.

В результате уточнения структуры Bi-2223 было установлено, что катионная подрешетка при введении добавки ZrN не претерпевает существенных изменений, и атомные параметры решетки при этом практически не изменяются. В частности значения периодов решетки для Bi-2223 и Bi-2223+0,27мас.%ZrN составили соответственно: $a=5,409\text{Å}$; $b=5,408\text{Å}$; $c=37,141\text{Å}$, и $a^*=5,409\text{Å}$; $b^*=5,407\text{Å}$; $c^*=37,130\text{Å}$.

Дальнейшие исследования композитов Bi-2223-ZrN, представленные в данной работе, проведены при введении в композит частиц ZrN при одинаковой концентрации (0,25мас.%), однако при различной степени дисперсности (0,47мкм, 0,56 мкм, 4,22 мкм). Измерения зависимости магнитного момента от внешнего поля, снятые в диапазоне температур 4.2-77 К показали, что наивысший эффект повышения критического тока J_c достигается для образцов, содержащих добавки с размером частиц $d = 4,22\text{мкм}$ (рис.2). Наименьшее повышение J_c наблюдается в образцах с добавками 0,47 мкм. А образец с добавкой 0,56 мкм показал средние результаты. Следовательно, с ростом размера частиц возрастает критический ток. Это, по всей видимости, связано с изменением размера зерен. С увеличением их размера, возрастает напряжение на границах фаз и ухудшается согласование между матрицей и частицами добавки, что приводит к увеличению центров пиннинга магнитных вихрей. Т.к. каждый центр пиннинга может захватывать только ограниченное число магнитных вихрей, то с ростом их количества, заметно возрастает плотность вихревой решетки, что приводит к росту критического тока в исследуемых образцах. В то же время существует некая предельная величина размера вводимых частиц. Если частицы становятся слишком большими, они начинают служить препятствием для внутривихревых токов и способствуют разрушению сверхпроводящего состояния.

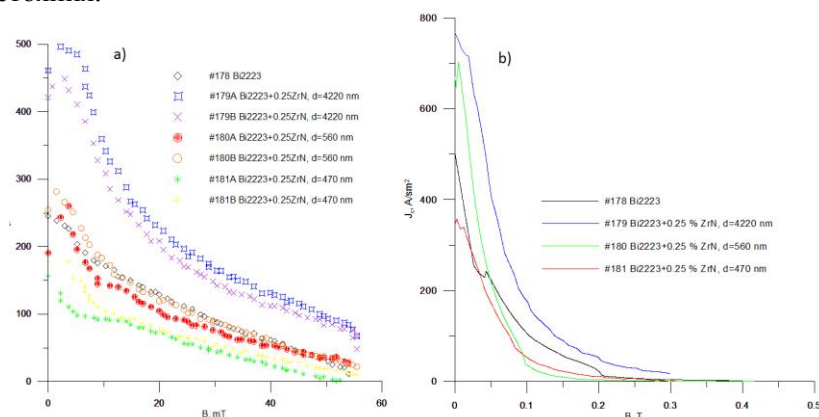


Рис.2. Зависимость плотности критического тока от внешнего поля для образцов с добавкой ZrN при $T=77\text{K}$ а- метод дифференциальной холловской магнетометрии, б- вибрационный магнетометр.

Как уже было установлено, помимо влияния дисперсности частиц, другим параметром, определяющим увеличение критического тока, является число вводимых частиц n .

Исследования зависимости отношения плотности крит.тока к плотности крит.тока образца без добавки от концентрации ZrN показали, что графики имеют куполообразную форму с максимумом

$J_c/J_{c\#178} = 2.1$ соответствующим оптимальной концентрации добавки ZrN с размером частиц 4,22 мкм. Полученные результаты подтверждают существование предельного количества центров пиннинга, что согласуется с теорией.

Также была исследована зависимость плотности критического тока от температуры. Согласно полученным данным при различных температурах (от 0 -77К) максимальное повышение критического тока происходит в образцах с добавкой 4,22 мкм. Из полученных зависимостей видно (рис.2), что введение ультрадисперсных добавок позволяет значительно увеличить критический ток при температуре жидкого азота (77К). Это указывает на то, что эти центры являются достаточно эффективными центрами пиннинга, в отличие от ряда точечных дефектов, эффективность которых с ростом температуры резко ослабевает, поэтому это метод повышения функциональных свойств является наиболее эффективным и актуальным для материалов на основе Bi-2223.

Выводы

1. Введение ультрадисперсных добавок ZrN с различной дисперсностью (0,47 мкм, 0,56 мкм, 4,22 мкм) и в различных концентрациях (0,1-0,3 мкм) позволяет существенно повысить критический ток сверхпроводящих композитов на основе Bi-ВТСП.
2. Вводимые добавки согласно данным рентгенофазового анализа и уточнению структуры методом Ритвелда не взаимодействуют с материалом сверхпроводника и не замещают атомы Bi-2223.
3. Зависимости критического тока J_c от концентрации и дисперсности вводимых добавок имеют куполообразную форму с максимумом соответствующим концентрации 0,27 мас.%ZrN и размером частиц 4,22 мкм.

Список литературы

1. Sidorenko A., Sheidt E.W., Haider F., Klemm M., Horn S., Konopko L. // The effect of Cu/Mn substitution in 2223 Bi-based HTSC, Physica B, 321, 298-300, 2002.
2. Михайлов Б.П., И.А.Руднев, П.В.Бобин, А.Р.Кадырбаев, С.В.Покровский, А.Б. Михайлова, Функциональные характеристики композита $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}/ZrN$ // Письма в ЖТФ, 2006, Т.32, Вып.20, С.70-76.
3. Михайлов Б.П., И.А.Руднев, Кадырбаев А.Р., Бобин П.В., Михайлова А.Б., Свойства $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ с нанодобавками тугоплавких нитридов// Неорганические материалы, 2007, Т.43, № 3, С. 317-325
4. Шамрай В.Ф., Михайлов Б.П., Кадырбаев А.Р., Михайлова А.Б., Кристаллическая структура и сверхпроводимость порошковых композитов на основе Bi-2223 +ZrN// Перспективные материалы, 2007., № 4, С. 59-65
5. Caillard R., Gomina M. // Influences of sinter-forging parameters and texture on the critical transport current density of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (2223) superconductors. Supercond. Sci. Technol. 14 .2001. P. 712-716

ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНА НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННУЮ СКАНДИЕМ, В ОКРЕСТНОСТИ ПОЛИМОРФНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Несова Е.В.

Украина, г. Донецк, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
lnesova@mail.ru

Керамика на основе диоксида циркония, стабилизированная скандием является перспективным материалом для топливных элементов вследствие экстремально высокой удельной ионной проводимости. Одним из наиболее существенных недостатков данной керамики является деградация ее высоких проводящих свойств при характерных температурах эксплуатации топливных элементов 1000-1200 К, которая связана с уменьшением концентрации ионов скандия в объеме зерен вследствие его миграции на поверхность и в границы зерен. С целью уменьшения коэффициента диффузии скандия материал дополнительно допируется катионами, чаще всего Се, с радиусом большим, чем радиус ионов циркония.

Идея настоящего исследования заключалась в замене катионов церия в системе $ZrO_2-Sc_2O_3-SeO_2$ эквивалентным количеством катионов лантана, ионный радиус которых больше ионного радиуса ионов церия ($r_{Ce}/r_{Zr} = 1,13$, $r_{La}/r_{Zr} = 1.31$, $m_{Ce} \approx m_{La}$) при примерно равных массах, с перспективой повышения концентрации вакансий, и, следовательно, увеличения ионной проводимости.

В экспериментах исследовалась керамика составов 89 mol.% ZrO₂ + 10 mol. % Sc₂O₃ + 1 mol. % CeO₂, 89,5 mol.% ZrO₂ + 10 mol. % Sc₂O₃ + 0,5 mol. % La₂O₃ и 90,5 mol.% ZrO₂ + 9 mol. % Sc₂O₃ + 0,5 mol. % La₂O₃, полученного по методике обратного совместного осаждения. Керамические образцы после компактирования с использованием гидростатического давления 0,6 GPa спекались при температуре 1550 °С в течение 2-х часов (образец (3) компактировался при 1,2 GPa и спекался в течение 3-х часов). В качестве сравнения использовались порошок фирмы DKKK (Japan) с заявленным составом 89 mol.% ZrO₂ + 10 mol. % Sc₂O₃ + 1 mol. % CeO₂. Плотность спеченной керамики изученных составов, средний размер зерна и энергия активации для выделенных температурных интервалов приведены в Таблице I.

Таблица I.

Плотность, размер зерна и энергия активации исследуемых образцов

№ образца	Состав	ρ , г/см ³	d , мкм	E , эВ	
				$t < 450$ °С	$t > 550$ °С
1	89 mol.% ZrO ₂ + 10 mol. % Sc ₂ O ₃ + 1 mol. % CeO ₂	4.88	2	1.17	1.18
2	89,5 mol.% ZrO ₂ + 10 mol. % Sc ₂ O ₃ + 0,5 mol. % La ₂ O ₃	4.68	2	1.19	1.58
3	90,5 mol.% ZrO ₂ + 9 mol. % Sc ₂ O ₃ + 0,5 mol. % La ₂ O ₃	4,27	2	1.19	1.58
4	89 mol.% ZrO ₂ + 10 mol. % Sc ₂ O ₃ + 1 mol. % CeO ₂ (DKKK)	5.4	16	1.54	1.19

На Рис. 1 приведены аргениусовские зависимости удельной проводимости от обратной температуры для исследуемых образцов в режиме медленного нагрева со скоростью ≤ 2 К/мин. Из рисунка видно, что на зависимостях $\lg(\sigma T) - 1/T$ для образцов (1)-(3) обнаруживается скачкообразное изменение удельной проводимости, носящее гистерезисный характер, типичный для полиморфных переходов. Удельная проводимость в области гистерезиса изменяется более чем на порядок. Ранее в [1] было установлено, что такое гистерезисное изменение удельной проводимости свидетельствует о переходе в кубическую фазу из ромбоэдрической фазы, которая является стабильной при комнатной температуре в интервале концентраций 9,3-14,0 мол. % Sc₂O₃.

Замена допирующей примеси CeO₂ на La₂O₃ смещает зависимость $\lg(\sigma T) - 1/T$ в область более высоких температур, образцы (1) и (2). Уменьшение концентрации скандия в образцах, допированных лантаном, положительным образом сказывается на удельной проводимости, образцы (2) и (3).

Керамические образцы (4), изготовленные из порошка фирмы DKKK, гистерезисных свойств не проявляют, однако для них линейная зависимость $\lg(\sigma T) - 1/T$ имеет ярко выраженную точку излома при температуре $T = 713$ К. Это может быть следствием двух причин: отклонением фактических значений концентраций Sc₂O₃ и CeO₂ от заявленных в исходном составе в сторону меньших значений, и/или существенно большим размером зерен и, следовательно, малой величиной Лапласова давления.

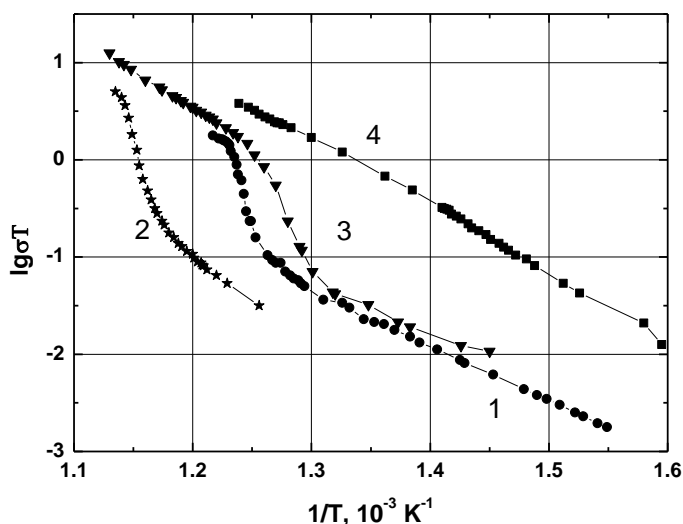


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости образцов: режим медленного нагрева

Заслуживающим внимание является большая чувствительность удельной проводимости к изменению температуры в области высоких температур для керамики допированной La_2O_3 (и, соответственно, большая величина энергии активации, табл.1), которая возникает как реакция на дополнительное увеличение концентрации кислородных вакансий вследствие того, что ионы лантана трехвалентны.

Сравнение зависимостей $\lg(\sigma T) - 1/T$ для образцов (1) и (2) показывает более высокую температуру фазового перехода для образца, легированного лантаном, что в рамках ранее предложенной барической модели ионной проводимости в диоксиде циркония [2] означает большую величину давления, создаваемого примесями лантана по сравнению с аналогичным действием примесей церия. Для снижения негативного воздействия избыточного давления на диффузию ионов кислорода необходимо было снизить концентрацию Sc_2O_3 при сохранении концентрации La_2O_3 , оказывающей стабилизирующее воздействие в целом на исследуемую систему. Именно эта аргументация лежала в основе выбора концентраций компонент образца (3), анализ физических характеристик которого показал, что данный состав имеет, по-видимому, еще резерв по повышению удельной проводимости. В частности, это может быть достигнуто созданием более плотной керамики и уменьшением примерно до 8,5 mol. % содержания Sc_2O_3 , что будет способствовать ее удешевлению и является дополнительным аргументом в пользу использования лантана в качестве допирующей примеси.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность за содействие в настоящем исследовании Барбашову В.И.

Литература

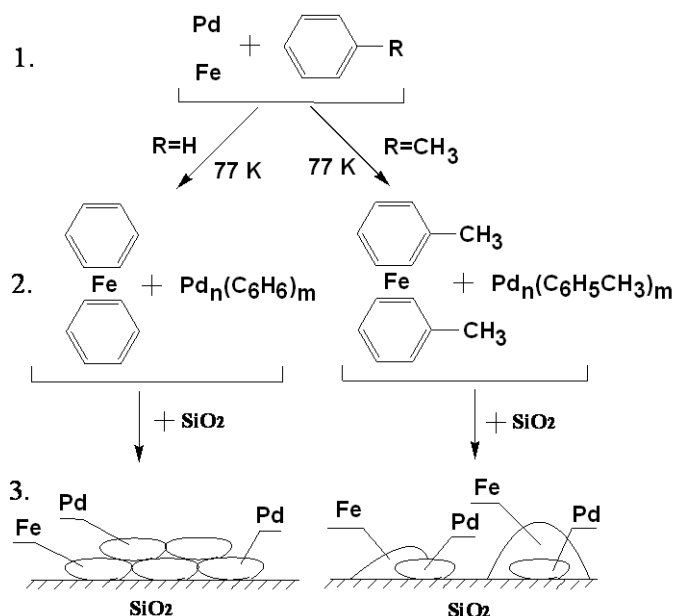
- [1] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic «Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation», *Solid State Ionics*, vol. 91, pp. 136-137, (2000).
- [2] В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса., Е.В. Несова «О барическом механизме ионной проводимости в диоксиде циркония », *ФТВД*, 18, 148-153, (2008).

СЛОИСТЫЕ Pd-Fe НАНОСТРУКТУРЫ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ: МЕТАЛЛО-ПАРОВОЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Подшибихин В. Л.

Россия, Москва, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
alexandervasilkov@yandex.ru

Последнее время проявляется значительный интерес к биметаллическим частицам на основе палладия и железа. Это связано с возможностью применения магнитных FePd наночастиц при изготовлении компьютерных жестких дисков высокой плотности, в катализе для переработки хлорорганических соединений и низкотемпературного окисления CO. Метод металло-парового синтеза (МПС) эффективен для получения моно- и биметаллических наночастиц, которые могут быть использованы для получения материалов с магнитными, каталитическими и антифрикционными свойствами [1,2]. Монометаллические (Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Fe/SiO₂) и биметаллические нанесенные системы Pd-Fe/SiO₂ получали методикой металло-парового синтеза (МПС), основанной на взаимодействии паров металла с органическим растворителем и последующей модификацией ими неорганических матриц SiO₂ и Al₂O₃. Разработаны две методики получения Pd/Fe наночастиц в условиях МПС: бинарный синтез (см. схему) и техника послойного нанесения, позволяющие управлять размером частиц металла и их соотношением.



Каталитические свойства всех полученных систем исследованы в реакции глубокого окисления CO. Типичные кривые конверсии CO на Pd-Fe системах.

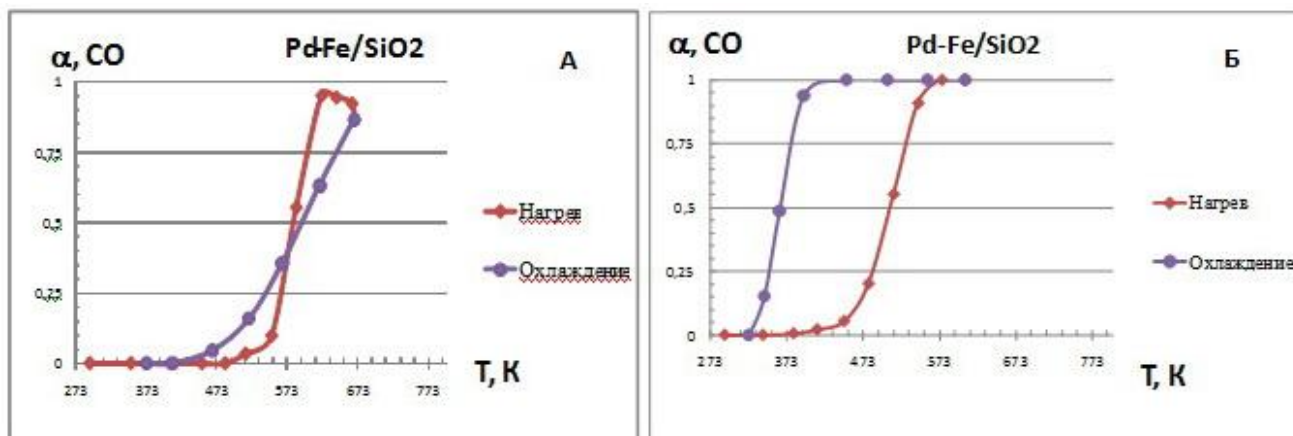


Рис. 1. Каталитическая активность Pd-Fe/SiO₂ систем, полученных бинарным МПС: А - толуол, Б – бензол.

На рис.1(А) показана конверсия СО для образца Pd-Fe/SiO₂ полученного бинарным МПС с применением толуола, а рис.1(Б) - с использованием бензола (см. схему).

При нагреве образцы показывают устойчивую работу до 573 К при конверсии СО 98%. Последующий нагрев и выдержка при 673К приводит для образца, представленного на рис.1(А), к частичной дезактивации и образованию новой структуры, более активной в низкотемпературной области по сравнению с исходной системой. Аналогичный эффект наблюдается для системы, полученной в других условиях и представленной на рис.1(Б). Зависимости активности биметаллических систем в реакции окисления СО от содержания металла в нанокompозитах представлены на рис.2.

Образцы до и после катализа исследованы методом РФЭС. На рис. 3 представлены спектры Pd 3d исходного образца (1) и после его использования в каталитическом процессе (2). Энергии связи пиков Pd 3d_{5/2} равны 336.3 и 335.6 эВ, соответственно. Спектр 1 может быть описан в виде суммы двух состояний, одно из которых в процессе катализа исчезает (состояние 3).

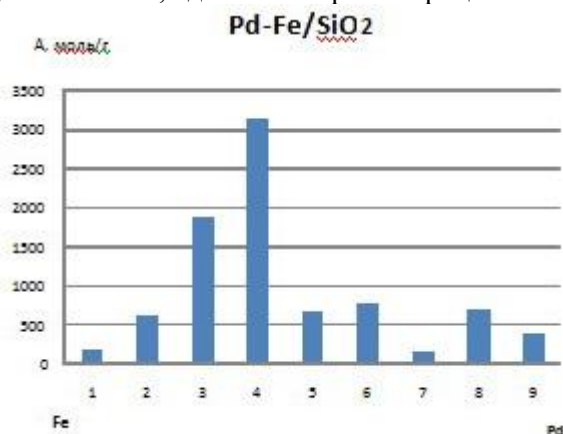


Рис 2 Каталитическая активность системы Pd-Fe/SiO₂ в зависимости от концентрации металлов.

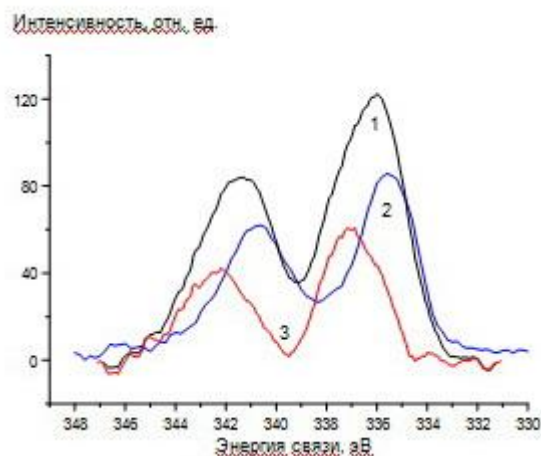


Рис 3 Фотоэлектронные спектры Pd 3d образца Pd-Fe/SiO₂: 1-исходный, 2-после катализа и 3-разностный спектр.

Спектр 2 соответствует Pd, находящемуся в металлическом состоянии, а спектр 3 – в окисленном состоянии. Это может свидетельствовать о том, что при каталитическом процессе происходит восстановление Pd.

Показано, что природа органического реагента, используемого в условиях металло-парового синтеза, существенным образом влияет на, состав, структуру и каталитическую активность полученных материалов. Впервые системы Pd-Fe/SiO₂ приготовленные методом металло-парового синтеза, исследованы в реакции окисления СО. Установлена экстремальная зависимость каталитической активности материалов как от природы использованных металлов, так и от условий получения нанокompозитов.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследований по проектам № 08-03-00389, 09-03-91227 и программе № ОХНМ РАН; Василькову Александру Юрьевичу; Наумкину Александру Васильевичу; Третьякову Валентину Филипповичу

1. И.П.Суздальев, Ю.В.Максимов, АЮ. Васильков, А.В.Наумкин, В.Л.Подшибихин, И.О.Волков. Электронные и магнитные свойства кластерных нанокompозитов на основе Fe-Au, приготовленных бинарным металло-паровым синтезом. Российские нанотехнологии, 2008, т.3, № 1-2, с. 76-81
2. A.Yu.Vasil'kov, S.A.Nikolaev, V.V.Smirnov, A.V.Naumkin, I.O.Volkov, V.L.Podshibikhin. An XPS study of the synergetic effect of gold and nickel supported on SiO₂ in the catalytic isomerization of allylbenzene. Mendeleev Communication, 2007, V. 17, N 5, p. 268-270

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Польщикова С.В.

Россия, Москва, ИХФ РАН, sid_06@bk.ru

Создание многофункциональных полимерных композиционных материалов с углеродными наполнителями является весьма актуальной и перспективной задачей как с научной, так и с практической точек зрения. Благодаря уникальному сочетанию структурных, физико-механических и электрофизических свойств, углеродные наполнители при введении их в полимерные матрицы позволяют получать материалы, обладающие одновременно целым комплексом важных свойств: улучшенные деформационно-прочностные характеристики, повышенные электро- и теплопроводность, термостабильность и негорючесть.

Работа посвящена синтезу и исследованию новых композиционных материалов на основе изотактического полипропилена (ИПП) и наноразмерных углеродных наполнителей. В качестве наполнителей ИПП использовались углеродные частицы различного строения: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и нанографит с $S_{уд.} = 250 - 300 \text{ м}^2/\text{г}$.

В присутствии металлокомплексных изоспецифических каталитических систем на основе соединений Ti и Zr методом полимеризации *in situ* были синтезированы композиты различного состава. Исследовали влияние типа наполнителя и условий полимеризации на тепло- и электрофизические свойства и деформационно-прочностные характеристики композиционных материалов.

Анализ результатов, полученных методами сканирующей и проникающей электронной микроскопии, свидетельствует о достаточно однородном распределении нанонаполнителей в материале.

Установлено, что введение даже малых добавок исследованных наполнителей обеспечивает повышение модуля упругости и теплостойкости полимеров. Показано, что введение высокодисперсных углеродных наполнителей в ПП оказывает заметный нуклеирующий эффект, вызывая увеличение температуры кристаллизации полимера. Отмечается снижение скоростей процессов как термической, так и термоокислительной деструкции полимера, т.е. углеродные нанонаполнители оказывают стабилизирующий эффект.

Образцы композитов испытаны методом HWI (Hot Wire Ignition, ИЕС 695-2-1), имитирующим тепловые напряжения, которые могут быть вызваны источником тепла или воспламенения. Установлено, что время индукции воспламенения композитов существенно увеличивается по сравнению с ненаполненным полимером.

Исследована зависимость электропроводности на постоянном токе σ_{dc} композитов от содержания наполнителя и диэлектрические свойства в переменных полях как в области низких частот (в диапазоне $10^2 - 10^6$ Гц), так и в СВЧ-области (в диапазоне $3 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{10}$ Гц). Для синтезированных композитов полипропилена и нанографита значение порога протекания составляет 2 - 3 об.%. Это намного ниже значений для композитов ИПП/графит, полученных полимеризацией *in situ* на аналогичных каталитических системах.

При введении наноуглеродных наполнителей в матрицу ИПП отмечается резкий рост диэлектрической проницаемости (ϵ') с увеличением степени наполнения композита (Рис. 1).

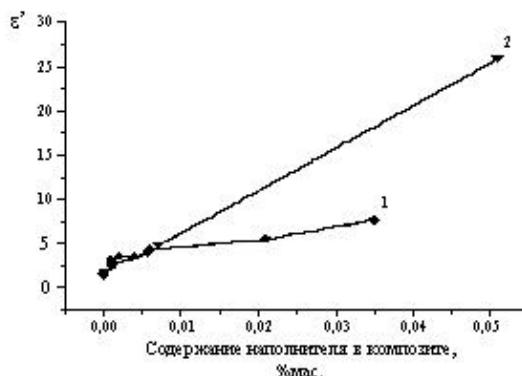


Рис. 1. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости композитов: 1 - ИПП/МУНТ; 2 - ИПП/нанографит

Такой характер зависимости ε' от концентрации наполнителя, по-видимому, обусловлен высокой межфазной поверхностью в композитах на основе ИПП, что было также установлено электронно-микроскопическими исследованиями. Полученные значения диэлектрической проницаемости для композитов с нанографитом намного выше, чем для композитов с МУНТ аналогичного состава. Это может быть связано с более равномерным распределением нанографита в полимерной матрице, при котором отдельные частицы, покрытые полимерной оболочкой, не экранируют друг друга.

Зависимости ε' от концентрации нанографита анализировались с помощью разработанной ранее математической модели [1]. Расчеты показали, что коэффициент формы (характеристическое отношение) для частиц нанографита в композите равен 77, тогда как для МУНТ он значительно меньше и равен 25. Сопоставление с результатами рентгеноструктурного анализа позволяет сделать вывод о том, что нанографит в композите представляет собой тонкие чешуйчатые частицы, содержащие 3-4-слоя графена.

Использование МУНТ и нанографита как наполнителей, обладающих высокой электрической проводимостью, придает получаемым полимерным композитам способность поглощать высокочастотное электромагнитное излучение. При этом важным фактором является то, что порог протекания имеет высокое значение: высокая локальная электропроводность сочетается с отсутствием заметной сквозной проводимости. Это значительно увеличивает диэлектрические потери, а диэлектрическая проницаемость остается намного меньше, чем при наличии сквозной проводимости. Определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при частоте 35 ГГц от образцов, расположенных на металлической пластине (Рис. 2).

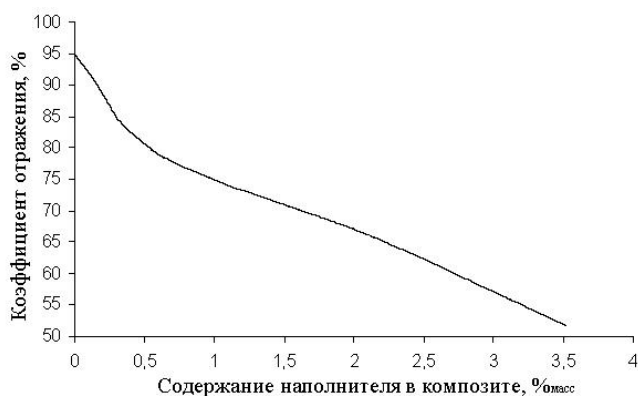


Рис. 2. Коэффициент отражения от образцов ИПП и композитов ИПП/МУНТ

Эти данные показывают, что полученные композиты обладают повышенными электродинамическими свойствами, и являются перспективными материалами для создания поглощающих экранов.

Сравнительно низкие значения диэлектрической проницаемости и высокие диэлектрические потери в диапазоне СВЧ дают возможность предполагать, что полученные материалы могут использоваться в качестве экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона, а также в качестве полупроводящих слоев в силовых кабелях [2,3].

1. Anton A.Koval'chuk, Alexander N.Shchegolikhin, Vitaliy G.Shevchenko, Polina M.Nedorezova, Alla N.Klyamkina, Alexander M.Aladyshev - "Synthesis and Properties of Polypropylene/Multi-Wall Carbon Nanotube Composites" // *Macromolecules*, 2008, 41, 9, 3149 – 3156.
2. Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis, Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*, Volume 35, Issue 3, March 2010, Pages 357-401.
3. Jin-Bong Kim, Sang-Kwan Lee and Chun-Gon Kim. *Key Engineering Materials*. Vols. 334-335 (2007) pp. 837-84

Выражаю благодарность моему научному руководителю Недорезовой П.М.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 и грантов РФФИ № 09-03-12232-офи_м, № 10-03-90018-Бел_a

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ БИОКОМПОЗИТОВ

Попова А.В.

Россия, Троицк, институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
biophysicist@inbox.ru

Введение: Костная ткань является высокопористой минерал-полимерной композитной структурой. Фосфаты кальция, в основном, гидроксиапатит (ГАП), представляют ее минеральную компоненту, которая включена в органический матрикс, базирующийся на биополимере коллагене. В последние годы, чтобы максимально приблизить параметры синтетических материалов, предназначенных для замены и восстановления костных тканей, к параметрам естественной ткани разрабатываются минерал-полимерные пористые матричные структуры с использованием в качестве минеральной составляющей ГАП. Важным свойством композитных структур является их способность выдерживать механическую нагрузку. Устойчивость к механическому воздействию требуется как в процессе имплантации материала, так и на последующих этапах регенерации тканей, особенно на участках, где они подвергаются значительному напряжению.

Материалы и методы: Исследования проводились с биорезорбируемыми полимерами, полилактидами (PDL-04, Purac, Голландия; Medisorb 100 DL, Alkermes, США), и с минерал-полимерными композитами на их основе. В композитах в качестве минеральной составляющей использовались гидроксиапатит (ГАП) (Полистом, РФ), наноразмерный ГАП (Ostim® 35, Biomaterials GmbH, Германия) и наноразмерный ГАП, синтезированный в ИМЕТ РАН. Формирование композитов происходило с использованием сверхкритической двуокиси углерода (ск-СО₂) Порошок ГАП, перемешанный с порошком полилактида (средний размер частиц 200 мкм), помещался в кассету и загружался в камеру высокого давления. Камера заполнялась углекислым газом, и система выдерживалась при давлении 10 МПа и температуре 40°C в течение 30 минут. В результате получался монолит, состоящий из полимера с равномерно распределенными внутри него частицами ГАП. Были изготовлены композиты с различным содержанием ГАП – 0; 20 и 40 весовых %. Зависимости напряжений от деформаций при изгибе для полученных образцов измерялись на приборе INSTRON-5581H.

Для определения влияния последующей обработки на механические свойства материалов проводилось поверхностно-селективное лазерное спекание (ПСЛС) полученных композитов. Для этого исходные полимеры и композиты, полученные в ск-СО₂, измельчались роторной мельницей ZM 200 (Retsch GmbH, Германия) до частиц с размером 100 мкм. Затем порошки смешивались с небольшим количеством поглотителя лазерного излучения и спекались по технологии ПСЛС. Были исследованы спеченные структуры, сформированные из полилактида, полилактида с 20 % гидроксиапатита в нано фазе и полилактида с 20 % гидроксиапатита в микро фазе. Проводились измерения предела прочности полученных образцов на изгиб. Структуры, спеченные методом ПСЛС, помещались на две точечные опоры, расстояние между которыми составляло 5 мм. Нагрузка прикладывалась к центру образца перпендикулярно продольной оси трека. Образец на опорах помещался на электронные весы, точность показаний которых составляла $1 \cdot 10^{-4}$ г. Нагрузка постепенно увеличивалась, и значение предельной нагрузки, при которой образец ломался, фиксировалось и усреднялось (количество образцов каждого типа - 20 шт).

Биологическое тестирование композитов проводилось с использованием эмбриональных фибробластов человека. Образцы материалов были помещены в лунки 24-луночного планшета для культивирования клеток. Клетки высевали на поверхности образцов с плотностью 63,16 тыс./см² и культивировали в течение 72 часов. Оценку морфологии и жизнеспособности клеток проводили на микроскопе Axiovert 200. Для проведения анализа использовался метод флуоресцентного окрашивания клеток.

Результаты и обсуждение: Согласно литературным данным значения модуля упругости губчатой костной ткани варьируются от 26 до 600 МПа. Проведенные измерения напряжений при изгибе показали, что сверхкритическая флюидная технология изготовления композитов, позволяет получать образцы с модулями упругости, лежащими в этом диапазоне (Рис.1).

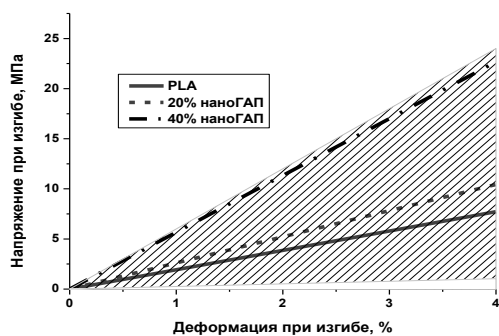


Рис.1. Диаграмма напряжений для композитов различного состава. Заштрихованная область соответствует показателям костной ткани

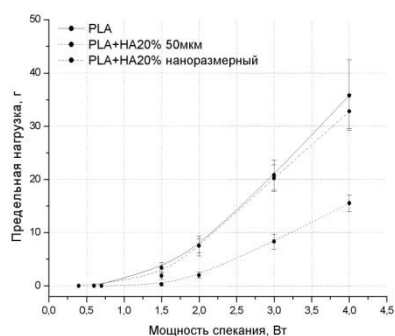


Рис. 2. Зависимость предельной поперечной нагрузки от содержания гидроксиапатита.

На рисунке 2 показана зависимость предельной нагрузки на образец от мощности спекания для различных композитов. Кривая для чистого полимера показана сплошной линией. При добавлении в полимер ГАП с размером частиц 50 мкм прочность образцов существенно снижается (Рисунок 2, нижняя кривая). Это связано с тем, что крупные частицы ГАП создают в цельной структуре спеченного полимера области, которые становятся очагами разрушения, что существенно ухудшает прочностные характеристики структуры. При создании минерал-полимерного композита, полилактида с наноразмерным гидроксиапатитом, с помощью ск-СО₂, механические свойства спекаемых структур не ухудшаются. Это объясняется тем, что в процессе смешивания в сверхкритическом СО₂ происходит пластификация полимера, что позволяет наночастицам ГАП встраиваться в полилактид. Композит получается однородным, не содержит очагов разрушения и способен выдерживать те же нагрузки, что и чистый полимер.

Данные результаты позволяют проводить предварительную оценку прочностных характеристик структур, формируемых методом ПСЛС. С помощью компьютерного моделирования можно выполнить расчеты, учитывающие морфологию матрицы и свойства единичного элемента – нити, что позволяет оценивать прочность готовой конструкции. Для получения необходимой прочности можно подбирать оптимальные форму и расположение нитей внутри одного слоя и степень интеграции соседних нитей.

Исследование, проведенное с использованием эмбриональных фибробластов человека, показало отсутствие токсичности всех исследованных материалов и их высокую адгезивность для субстратзависимых клеток. (Рис. 3.)



Рис.3 . Эмбриональные фибробласты человека, культивируемые на поверхности образцов, изготовленных из полилактида (а), полилактида с добавлением 20% ГАП (б), линейка 100 мкм

Выводы: Проведенные эксперименты продемонстрировали возможность прецизионного формирования биосовместимых минерал-полимерных композитных структур, механическая прочность которых соответствует прочностным характеристикам губчатой костной ткани.

Полученные результаты и расчеты модуля упругости показали, что, варьируя составом композита, можно подобрать оптимальный состав композита для замещения требуемой ткани пациента. Исследование показало отсутствие токсичности исследуемых материалов и хорошие условия для адгезии и распластывания на их поверхности субстратзависимых клеток, свидетельствующие о биосовместимости минерал-полимерных композитов и открывающие перспективу их использования в тканевой инженерии и регенеративной медицине.

Благодарности: Автор выражает благодарность Антонову Е.Н. (ИПЛИТ РАН) а также Федотову А.Ю и Фомину С.А. (ИМЕТ РАН)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

Теплякова Н.А.

Россия, Апатиты, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН
e-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Система твердых растворов (ТР) $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ относится к классу сегнетоэлектрических (СЭ) сложных перовскитов. В значительной степени обнаружение новых свойств в керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ обусловлено тем, что их структура позволяет в широких пределах менять концентрацию основных и примесных катионов в подрешетке щелочного металла и в подрешетке ниобия и тантала. Путем варьирования x и y в системах ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ возможно изменять упорядочение катионов, значительно деформируя кислородный каркас структуры. Свойства материала при этом могут существенно изменяться в пределах одной многокомпонентной системы. Важно отметить и то, что целенаправленное использование эффектов структурного упорядочения при синтезе сложных СЭ систем со структурами перовскита на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов позволяет добиваться появления и регулирования необходимых свойств материала, а также получать материалы с принципиально новыми свойствами на базе уже существующих технологий.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) являются эффективным средством исследования особенностей структурного и дипольного упорядочения подобных кристаллических систем. Именно особенности расположения структурных единиц (основных и примесных катионов) вдоль полярной оси формируют СЭ свойства ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

В этой связи с точки зрения установления закономерностей состав-структура-свойства значительный интерес представляют исследования процессов структурного разупорядочения в различных подрешетках и механизмов структурных ФП, как правило, характерных для ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

В данном сообщении представлены результаты исследований структуры и термических фазовых переходов (ФП) методами колебательной спектроскопии в системе ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с $y = 0.2$ и 0.4 в интервале $293\text{--}450$ °С. Система $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ интересна тем, что при $x=0,12\text{--}0,13$ наблюдается морфотропный фазовый переход (ФП) и при отношении $\text{Na/Li}=7:1$ подрешетка щелочного металла может существенно упорядочиваться. Причем, при $x=0,12\text{--}0,13$ реализуется такое упорядочение катионов, когда позиции, свободные от катионов Na^+ образуют в структуре своеобразные каналы проводимости, по которым могут передвигаться ионы Li^+ малого радиуса, осуществляя динамическое разупорядочение структуры в подрешетке щелочного металла, что, в свою очередь, обуславливает возможность существования ФП в суперионное (СИ) состояние, причем при сравнительно низких температурах $400\text{--}460$ °С. В температурной области существования суперионной проводимости наблюдается диэлектрическая дисперсия и аномалии диэлектрической проницаемости.

СИ ФП предшествует переход из СЭ в centrosymmetric антисегнетоэлектрическое (АСЭ) состояние (при 350 °С), который проявляется в спектрах КРС в исчезновении интенсивной изолированной линии с частотой 875 см^{-1} , соответствующей валентным мостиковым колебаниям (ВМК) атомов кислорода, в результате обретения центра симметрии октаэдрическим анионом VO_6 ($V=\text{Nb}, \text{Ta}$) при ФП.

Исследование спектров КРС в области ВМК В-О-В атомов кислорода октаэдрического аниона VO_6 весьма информативно для установления особенностей дипольного упорядочения системы. Интенсивность данной линии может служить мерой оценки дипольного упорядочения в перовскитных керамических ТР ниобатов-танталатов щелочных металлов с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. Линия ВМК для СЭ ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ четко проявляется в спектрах КРС и отсутствует у АСЭ ТР (наблюдается широкий континуум). Отсутствие в спектре ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ этой линии, запрещенной правилами отбора для centrosymmetric октаэдрического аниона VO_6 , однозначно указывает на отсутствие сегнетоэлектричества. Чем сильнее сегнетоэлектрические свойства ТР – тем выше интенсивность этой линии в спектре КР.

Кроме того, линии ВМК чувствительны не только к переходу от систем с антипараллельным расположением диполей (АСЭ) к системам с параллельным расположением диполей (СЭ), но также к образованию полярных кластеров в centrosymmetric в целом среде.

Дипольное упорядочение в системе ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ можно варьировать изменением концентрации изоморфных ионов Та и Nb. При этом с увеличением y от 0 до 0.5 (вследствие уменьшения степени дальнего порядка в подрешетке ниобия и тантала) могут улучшиться геометрические условия для осуществления литиевого ионного транспорта через грани полиэдров AO_{12} ($A = \text{Li}, \text{Na}$). Исследование температурного поведения параметров спектральных линий показало, что с увеличением беспорядка в подрешетке ниобия и тантала (с увеличением y до 0.4) процессы перестройки структуры с повышением температуры носят более размытый характер, а точка ФП СЭ-АСЭ существенно понижается.

Уширение всего спектра КР указывает на значительное тепловое разупорядочение структуры в centrosymmetric фазе. Можно предположить, что разупорядочение структуры с температурой и ФП в centrosymmetric АСЭ-состояние в данном случае могут осуществляться в основном за счет увеличения ангармонизма некоторых типов колебаний кристаллической решетки и прежде всего колебаний ионов, находящихся в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах структуры, а также либраций октаэдров VO_6 как целого.

При комнатной температуре в структуре ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ возможно наличие морфотропных областей (МО), где сосуществуют фазы с ромбической (Pbcm) и ромбоэдрической (R3c) симметрией ($y = 0-0.25$), а также фазы с ромбической (Pbcm) и тетрагональной (P4bm) симметрией ($y = 0.4-0.45$). Составы в области морфотропных ФП обладают, обычно, экстремальными электрофизическими свойствами.

Соотношение концентраций катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в октаэдрических пустотах структуры определяет степень порядка расположения катионов в подрешетке и тип дипольного упорядочения кристаллической структуры, что связано, видимо, с различием электронных конфигураций катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} . По этой причине ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с малым содержанием тантала ($y < 0.25$) являются сильными сегнетоэлектриками и при комнатной температуре не проявляют АСЭ свойств, в то время как ТР с $y > 0.3$ могут находиться при комнатной температуре как в СЭ, так и в АСЭ состояниях.

Исследования процессов структурного упорядочения в катионных подрешетках $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ привели к получению керамических материалов с кросс-эффектами, обладающими наряду с СЭ, СИ и полупроводниковыми свойствами. ФП в СИ в ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ наблюдается только для составов с $x=0.12$. В ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, переведенных в полупроводниковое состояние путем вакуумного отжига, в интервале температур, близких к температуре СИ ФП (350-400°C), наблюдается эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТСК), обусловленный взаимодействием процессов электронного и ионного транспорта зарядов, в частности, образованием двойного электрического слоя вблизи электрода. Таким образом, ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, переведенные в полупроводниковое состояние, могут быть использованы как материал для позисторов-терморезисторов.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Сидорову Н.В. и к.х.н. Палатникову М.Н. за помощь в проведении измерений и анализе результатов.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА В ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАНАХ BiVO_4 - 10, 12 МАС.% V_2O_5 С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Федоров С.В.

РФ, Москва, ИМЕТ РАН, fedserv@rambler.ru

Новые задачи, выдвигаемые современным производством, могут быть решены на основе принципиально новых технологий, новых материалов и источников энергии. Среди новых химических технологий особое место занимает мембранная. Эксплуатационные параметры мембран зависят от многих факторов: термической и химической стабильности исходных материалов, условий их переработки и модификации. При этом формируется определенная структура мембран, от особенностей которой зависит специфичность трансмембранного переноса ионов и молекул. Поэтому при создании высокоэффективных мембран возникает комплекс разнообразных физико-химических и материаловедческих проблем, для решения которых необходимы фундаментальные исследования структуры и функциональных свойств мембран (проницаемость, избирательность, совмещение каталитических и разделительных свойств). Одним из перспективных направлений является разработка новых ионно-транспортных мембран с высокой смешанной проводимостью. Интерес к этим мембранам обусловлен их применением в топливных элементах (энергетика), керамических

мембранных реакторах конверсии метана в синтез-газ (химическая промышленность) и сепараторах кислорода (нано- и микроэлектронная промышленность).

В некоторых материалах (перовскиты, BIMEVOX и керметы “твердый/благородный металл”) уже достигнут достаточно высокий уровень смешанной проводимости. Однако эти материалы имеют ряд недостатков, затрудняющих их практическое применение. В частности, высокая хрупкость, недостаточная термодинамическая и/или механическая устойчивость при высокой температуре, высокая стоимость и др. Поэтому создание альтернативных мембранных материалов является важной задачей научного материаловедения. Альтернативой традиционным керамическим мембранным материалам могут стать композиты с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС). Межзеренные жидкие каналы обеспечивают этому материалу высокую ионную проводимость, механическую пластичность и плотность. Однако механизмы переноса кислорода в композитах с ЖЗГС изучены недостаточно.

В данной работе установлен механизм переноса кислорода в композитах $\text{BiVO}_4 - 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС. Показано, что в интервале толщин от 4 до 2 мм перенос кислорода осуществляется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. В этом случае кинетика переноса кислорода через композиты контролируется как сопряженной химической диффузией ионов кислорода и электронов, так и реакциями поверхностного обмена кислорода.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Белоусову В.В.

ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИНЕРАЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИКСЫ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Федотов А.Ю.

Россия, Учреждение российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, fedotov_ayu@mail.ru

Поражения костных тканей в результате патологических заболеваний, таких как остеомиелит, остеосаркома, остеопороз, или травм занимают одно из первых мест среди причин смертности, временной нетрудоспособности и развития инвалидности. Для восстановления работоспособности человека поврежденные участки костной ткани замещают имплантатами из биологически инертных (металлы, пластмассы) или активных (фосфатно-кальциевая керамика, костные алло- и аутографты). Однако такой подход не всегда приводит к положительным результатам из-за возможного отторжения организмом инертных материалов.

В последнее время активно развивается принципиально иная концепция – так называемая тканевая инженерия. Она основана не на замещении, а на регенерации костной ткани. Организм может восстанавливать поврежденную костную ткань, если для этого созданы надлежащие условия: имеется матрикс соответствующей архитектуры, на котором происходит наращивание ткани, и необходимые стимулы для остеогенеза.

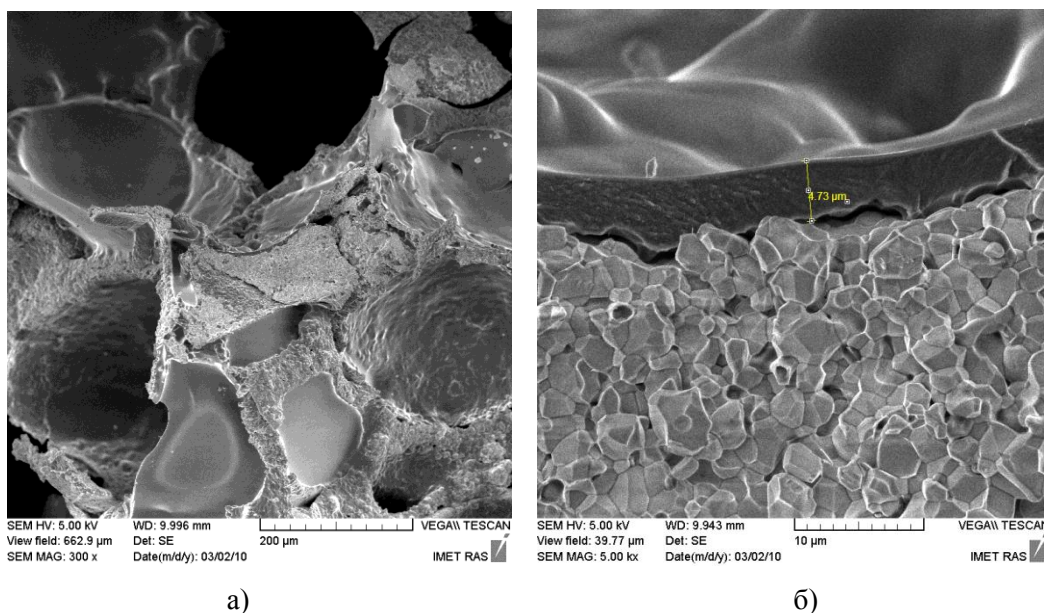
Одним из ключевых моментов этой медицинской технологии является материал матрикса, который должен обладать определенными качествами. Он должен быть биологически совместим с организмом, не вызывая отрицательных реакций; иметь взаимосвязанные поры определенного размера; обладать кинетикой биологической деградации (резорбции) в организме, согласующейся с кинетикой остеогенеза; должен иметь такие показатели механических свойств, чтобы выдерживать физиологические нагрузки в переходный период.

Оптимальным по биологическим характеристикам материалом матрикса является композит фосфатно-кальциевая керамика – биополимер, моделирующий по фазовому составу и микроструктурной организации костную ткань. Матрикс должен обладать взаимосвязанной пористостью с размером пор от 100 мкм до 1 мм и каналами между порами 10 до 100 мкм для прорастания костной ткани, сосудов и нервных окончаний в имплантат.

Высокопористые керамические матриксы на основе ГА и ТКФ получали методом пропитки ячеистого полимерного каркаса-матрикса (реплика) керамическим шликером с последующей сушкой и термической обработкой для удаления органической составляющей и спекания керамической части. Композиционные материалы получали методом вакуумной инфильтрации высокопористых керамических матриксов растворами биополимеров различной концентрации.

В результате проведенной работы были разработаны основы технологии высокопористых композиционных материалов с керамическим каркасом на основе ГА и ТКФ, пропитанных хитозаном

различной молекулярной массы. Полученные матриксы обладают взаимосвязанной пористой структурой с пористостью от 50 до 75% с бимодальным распределением пор и содержат до 20 об. % биополимера рис. 1.



а)

б)

Рис.1. Микрофотографии матриксов с керамическим каркасом:

а, б - матрикс на основе ГА, пропитанный 5% раствором среднемолекулярного хитозана.

Установлено, что прочность ПКМ снижается с увеличением их пористости согласно соотношениям Бальшина или Рышкевича. Инфильтрация хитозаном позволяет увеличить прочность при сжатии материала в разы раз в результате залечивания дефектов и снижения концентрации напряжения у пор. Коэффициент уравнения Бальшина (q) снижается с ростом концентрации раствора полимера.

На основе выявленных оптимальных технологических параметров изготовлены лабораторные партии композиционных матриксов. Проведённые биологические испытания *in vitro* (МТТ-тест на цитотоксичность) и *in vivo* показали перспективность клинического применения пористых композиционных матриксов в имплантологии и реконструктивно-пластической хирургии.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Комлеву В.С., к.т.н. Смирнову В.В., к.х.н. Фадеевой И.В., к.т.н. Фомину А.С. асп. Бакуновой Н.В.; за моральную поддержку аспирантам Егорову А.А., Антоновой О.С.; за проведение исследований материалов: к.ф.-м.н. Шворневой Л.И., к.т.н. Куцеву С.В.; за постановку и проведение испытаний *in vitro* сотрудников ФГУ «МНИОИ им. П.А. Герцена» д.б.н. Сергеевой Н.С., к.б.н. Свиридовой И.К., к.б.н. Кирсановой В.А.; за проведение исследований микроструктуры Гурину А.Н., и Меледину А.А.

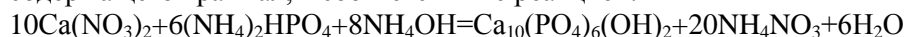
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОЛИЛАКТИД/ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ Фомин А.С.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alex_f81@mail.ru

Введение: Костная ткань человека является минерал-полимерным композитом, минеральная составляющая которой состоит, в основном, из карбонат-замещённого гидроксиапатита, полимерная – в основном, из коллагена [1]. Полимерная и минеральная составляющая образуют в костной ткани сложно организованный высокопористый композит. Одним из путей создания имплантатов для медицинских применений является путь максимального соответствия фазового состава и структуры имплантата костной ткани человека. Однако, использование коллагена ограничено как его высокой стоимостью, так и рядом нежелательных побочных эффектов, связанных с его животным происхождением. Поэтому в последние годы ведутся работы по поиску альтернативы коллагену.

Одним из таких полимеров является полилактид – алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. В качестве минеральной составляющей в композите чаще всего используют порошки гидроксиапатита (ГА) и карбонат-замещённого гидроксиапатита (КГА). Известно, что на биологические свойства материала влияет не только фазовый состав материала, но также и его дисперсность. Так, было показано, что наноразмерный ГА обладает большей биологической активностью, чем ГА в микрофазе, и по-разному влияет на рост клеток различных типов [2]. Существует несколько подходов к получению нанопорошков ГА [3,4]. В данной работе был использован подход, основанный на синтезе ГА в присутствии биополимера (крахмала). На основе порошка с наибольшей дисперсностью были получены композиты в условиях сверхкритического CO₂ и проведены исследования механических свойств композитов наноразмерного ГА и полилактида в зависимости от соотношения компонент.

Материалы и методы: Синтез ГА осуществляли осаждением из водного раствора, содержащего крахмал, в соответствии с реакцией:



Использовали картофельный крахмал марки «пищевой». Концентрацию крахмала в растворе варьировали в интервале от 0 до 0,3 г/л. После осаждения осадок высушивали при 120°C и прокаливали в муфельной печи при 400°C в течение двух часов для первичной кристаллизации апатита и удаления полимера. Получаемый продукт исследовали методами рентгеновского фазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, съемка в Cu K_α излучении, длина волны λ=1.54183 Å), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе ЭМ-100БР.

Формирование композитов ГА-полилактид осуществлялось в ИПЛИТ РАН. В качестве минеральной компоненты был выбран порошок с наибольшей дисперсностью. В качестве второй компоненты использовался биорезорбируемый полимер, поли(DL)лактид (Mw-84 кДа, Alkermes, США). Процесс формирования композита из смеси полилактида и ГАП проходил в следующей последовательности. Порошок ГАП, перемешанный с порошком полилактида (средний размер частиц 200 мкм), помещался в кассету и загружался в камеру высокого давления. В камеру наполнялся углекислый газ, и система выдерживалась при давлении 10 МПа и температуре 40°C в течение 30 минут. Сброс давления до атмосферного происходил в течение 15 минут. Затем, после выдержки полученного продукта в атмосферных условиях в течение 24 часов (необходимой для полного удаления CO₂ из композита и его окончательного отверждения) материал извлекался из кассеты. В результате получался монолит, состоящий из полимера с равномерно распределенными внутри него частицами ГАП. Были изготовлены композиты с различным содержанием ГАП – 0; 20 и 40 весовых %. Зависимости напряжений от деформаций при изгибе для полученных образцов измерялись на приборе INSTRON-5581Н в ИМЕТ РАН.

Результаты: Фазовый состав полученных порошков соответствовал чистому ГА. Было установлено, что с ростом концентрации крахмала в растворе последовательно растёт дисперсность конечного продукта. Полученный ГА с наибольшей дисперсностью может быть охарактеризован стержневидной формой частиц и средним размером частиц 20 нм (рис.1).

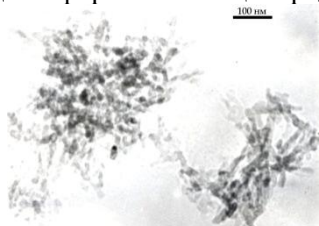


Рис.1 ПЭМ-микрофотография частиц ГА, полученного при концентрации крахмала в растворе 0,3 г/л

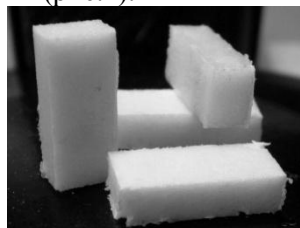


Рис.2 Композиты ГА-полилактид

Общий вид композита, сформированного в присутствии сверхкритического CO₂, показан на рис.2. Согласно литературным данным значения модуля упругости губчатой костной ткани варьируются от 26 до 600 МПа [5]. Такой разброс значений связан с сильной зависимостью этих величин от локализации исследуемого образца в кости и от направления нагрузки. Проведенные измерения напряжений при изгибе показали, что значения модулей упругости для полученных композитов лежит в этом диапазоне, однако с ростом содержания минеральной компоненты показатели модулей упругости композитов увеличиваются.

Выводы: Показано, что использование подхода, основанного на синтезе ГА в присутствии крахмала позволяет получать порошки наноразмера стержневидной формы. Композиты ГА-

полилактид, полученные с использованием сверхкритического CO₂, по механическим свойствам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к имплантатам для замещения костных дефектов.

Выражение благодарности

Автор благодарит своего научного руководителя, чл.-корр. РАН, профессора, Заслуженного деятеля науки РФ С.М. Барина, сотрудников лаб. 20, в особенности в.н.с. к.т.н. Комлева В.С., в.н.с. к.х.н. Фадееву И.В., м.н.с. Федотова А.Ю., м.н.с. Бакунову Н.В., м.н.с. Антонову О.Н. Кроме того, автор выражает благодарность сотрудникам ИПЛИТ РАН – Антонову Е.Н., Поповой А.В. и сотрудникам ВГУ академику Иевлеву В.М., Солдатенкову С.А.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 09-02-01259-а, 09-08-12097-офи_м, Программы Президиума РАН П21.

Список литературы

1. Барин С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. - 215 с.
2. Sun J.S., Tsuang Y.H., Chang W.H.S. et al. Effect of hydroxyapatite particle size on myoblasts and fibroblasts // *Biomaterials*. 1997. 18. P.683-690.
3. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // *J. Mater. Res*. 1998. V.13, №1. P.94-117.
4. Monma H.J. Processing of synthetic hydroxyapatite // *J. Ceram. Soc. Jap*. 1980. V.28, №10. P. 97-102.
5. Чуйко А.Н, Громов О.В., Выборный В.Г. Некоторые особенности биомеханики замковых креплений // *Стоматолог*. 2003. № 1. С.44–50.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ НА АЗОТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА

Шустов В.С.

Россия, ИМЕТ РАН, Nemo_73@mail.ru

Азотирование - насыщение поверхности металлических деталей азотом. Азотированию подвергают сталь, титан, некоторые сплавы, наиболее часто - легированные стали, особенно хромоалюминиевые, а также сталь, содержащую ванадий и молибден.

Повышенный интерес к низкотемпературным процессам насыщения железных сплавов азотом обусловлен уникальным комплексом свойств, который может быть достигнут в результате такой обработки. В этот комплекс повышенных свойств входят износостойкость, усталостная прочность и сопротивление коррозии [1]. Повышенная износостойкость проявляется в уменьшении коэффициентов трения, ослаблении склонности к схватыванию металлических трущихся пар, в повышении сопротивления износу и усталостной прочности поверхностного слоя, а также в ослаблении химического взаимодействия с активной окружающей средой[2]. Азотированные стали значительно превосходят по износостойкости цементированные и закалённые стали[1]. Азотирование широко применяют в промышленности, в том числе для деталей, работающих при температурах до 500 – 600 °С (гильзы цилиндров, коленчатых валов, шестерён, золотниковых пар, деталей топливной аппаратуры и др.) [1].

Анализируя результаты исследований профессора Г. Эртля, который в 2007 году был удостоен Нобелевской премии по химии "за исследования химических процессов на твердых поверхностях", можно предположить, что при азотировании железа молекулярным азотом на поверхности железа происходит разрыв связи N-N в молекуле азота, после чего атомарный азот диффундирует в металл [3]. Внедрившиеся в поверхностный слой материала атомы азота диффундируют в дальнейшем как по границам зерен, так и через них.

Целью работы являлось азотирование порошков железа молекулярным азотом.

Порошок железа получали восстановлением гидроксида железа в среде водорода, после чего сразу же приступали к насыщению порошка азотом. Средний размер частиц порошка железа после восстановления составил 40 нм. Температуру процессов измеряли платиновой термопарой ТПП. Варьируя температуру и продолжительность процесса азотирования были получены следующие экспериментальные данные.

Азотированием по режиму представленному на рис. 1 был получен азотированный порошок железа с содержанием азота 0,0038 мас.% (было определено методом восстановительного плавления в токе инертного газа (гелия)).

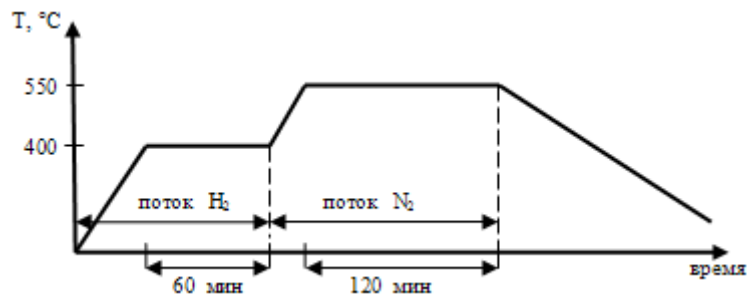


Рис.1 Режим азотирования железных порошков

Азотированием по режиму представленному на рис. 2 был получен азотированный порошок железа с содержанием азота 0,006 мас. %.

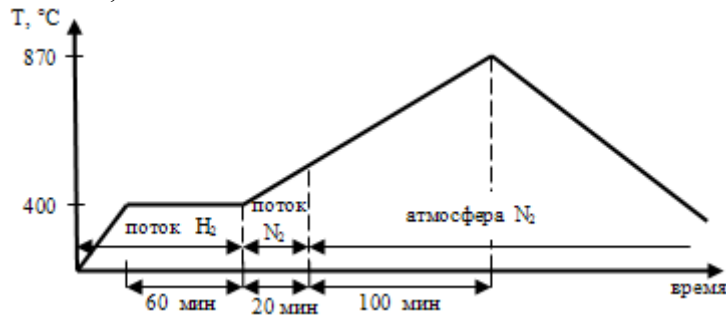


Рис.2 Режим азотирования железных порошков

Возможное объяснение увеличения содержания азота в порошках с увеличением температуры процесса можно найти в следующих рассуждениях. Наличие точечных дефектов (вакансий) в кристаллической решетке частиц порошка позволяет атомам азота при азотировании заполнять эти вакансии. Разумно предположить, что при увеличении концентрации вакансий количество атомов азота, внедрившихся в кристаллическую решетку при азотировании, также будет увеличиваться. В известное выражение для концентрации вакансий входит давление, которое определяется не только

внешним давлением, но и давлением Лапласа [4, 5]: $C_v = C_v^0 \cdot \exp\left(\frac{-\frac{2\sigma}{R} \cdot v_a}{kT}\right)$, где C_v^0 -

концентрация вакансий эталонного состояния, $v_a = 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ - атомный объем железа [6], σ - удельная свободная поверхностная энергия железа при температуре T (σ было принято равным 2000 эрг/см^2 при температуре 550°C [7]), R - средний радиус кривизны поверхности в той точке, под которой определяется давление.

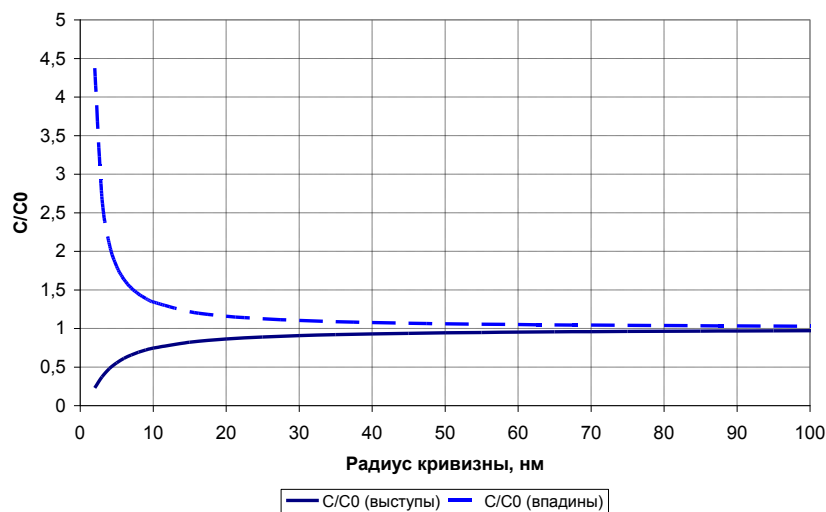


Рис.3. Зависимость концентрации вакансий от радиуса кривизны поверхности

Можно заметить, что в приповерхностных слоях впадин с радиусом кривизны $\sim 10 \text{ нм}$ концентрация вакансий заметно увеличивается, а, следовательно, растёт вероятность внедрения атомов азота в кристаллическую решетку. Предполагая, что при режиме азотирования

представленном на рис.1 частички не припеклись (отсутствуют перешейки между ними) концентрация вакансий у поверхности будет ниже, чем у порошка, азотированного по режиму на рис.2, т.к. при температуре 870 °С образовались перешейки между частицами порошка с отрицательным радиусом кривизны. Так можно объяснить различие в содержании азота в порошках железа.

Выводы

Азотированием в молекулярном азоте получен азотированный порошок железа с массовым содержанием азота 0,006 %. Представлена гипотеза по влиянию концентрации вакансий на содержание азота в азотированном порошке.

Литература

1. Федорович В.А. Азотирование и карбонитрирование. М.: Металлургия, 1990, 279 стр.
2. Э. Гудремон, Специальные стали, т.2. Металлургия, 1966, 538 стр.
3. Интернет-энциклопедия «Кругосвет».
4. Савельев И.В. Курс физики: Учеб.: В 3т. Т.1: Механика, Молекулярная физика. – М. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989, 352 с.
5. Дж.Хирт, И.Лоте. Теория дислокаций. Перевод с англ. под ред. Э.М. Надгорного и Ю.А. Осипьяна, М., Атомиздат, 1972, стр.600.
6. Физические величины: Справочник/ Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.- М., Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
7. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. Миссол В. Пер. с польск. М., «Металлургия», 1978, 176 с.

Выражаю благодарность научному руководителю, д.т.н., член-корр. РАН Алымову М.И.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$

Щелкунов В.А.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, equcleric@yandex.ru

Керамические материалы с высокой смешанной кислород-ион-электронной проводимостью могут найти применение в таких электрохимических устройствах, как топливные элементы, керамические мембранные реакторы, сепараторы кислорода и др. В некоторых материалах со структурой перовскита и твердых растворах семейства BIMEVOX уже достигнуты достаточные для практического использования уровни электронной и ионной проводимости. Однако указанные материалы имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их практическое применение. В частности, они имеют низкую скорость обмена кислорода на поверхности и испытывают проблемы сегрегации. В этой связи, создание новых материалов с высокой смешанной проводимостью, лишённых вышеперечисленных недостатков, является важной задачей научного материаловедения.

В данной работе получены новые керамические композиты $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-}20\div 80\text{об.}\%\text{NiO}$, обладающие высокой смешанной проводимостью. Четырехзондовым, кулоновольтометрическим и газохроматографическим методами измерены транспортные характеристики этих композитов (электропроводность, число переноса и проницаемость кислорода). Показано, что керамические композиты $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ обладают высокой смешанной кислород-ион-электронной проводимостью и высокой кислородной проницаемостью в температурном интервале 730-800°С, что позволяет рассматривать их как перспективный материал для использования в качестве электрохимических мембран в сепараторах кислорода.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Белоусову В.В.

ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

Глейкин И.А.

Россия, Томск, Томский научный центр СО РАН Отдел структурной макрокинетики,

E-mail: maks@fisman.tomsk.ru

Наноламинаты представляют собой новый класс соединений, отличительная особенность которых состоит в слоистом строении их кристаллических решеток. Среди материалов, принадлежащих к этому классу, особый интерес представляет карбосилицид титана (Ti_3SiC_2), который обладает высоким сопротивлением термическому удару, хорошими электропроводностью и теплопроводностью и может быть обработан точением и резанием.

В настоящей работе методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен композиционный материал Ti_3SiC_2 - 15 об. % TiC и исследованы его фазовый состав, прочностные свойства и механическое поведение. Этот композит циклически нагружается сжатием при комнатной температуре с полным возвратом после разгрузки, рассеивая в первом цикле значительную энергию. При этом его обратимая деформация снижается с ростом исходной пористости и максимальное значение этой величины не превышает 1,7%. В соответствии с литературными данными эти особенности механического поведения обусловлены обратимым образованием и аннигиляцией лент изгиба.

Установлено, что механизм деформации и разрушения пористого композита обусловлен псевдопластичностью материала, вызванной меж- и внутризеренным микрорасслоением, обеспечивающим высокие деформации до разрушения (до 18%).

Для получения материала, содержащего азот синтезированный композит измельчали, добавляли в различных концентрациях смесь исходных компонентов и проводили повторный синтез в режиме фильтрационного горения в среде азота. В результате получен многофазный продукт, содержащий значительное количество карбонитридов титана.

Полученные пористые материалы предназначены для использования при повышенных температурах.

Автор выражает благодарность Еркаеву П.А.

АНОМАЛИИ ВЕРХНЕГО КРИТИЧЕСКОГО ПОЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКА DyRh4B4

Данкин Д.Г.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН dankin84@mail.ru

В камере высокого давления типа «Тороид» при давлении 8 ГПа и температуре 1800 °С были синтезированы образцы шихтового состава YRh4B4 и DyRh4B4. При этих условиях получились однофазные образцы с заданной стехиометрией. В случае DyRh4B4 наблюдалось одновременное существование сверхпроводимости и магнетизма.

Удельное электросопротивление образцов измерено обычным четырех контактным методом при температуре от 300 до 1,6 К в магнитных полях от 0 до 1,5 Тл. На основе этих измерений были получены зависимости верхнего критического поля от температуры и построены кривые $B_{k2}(T)$ при $T > 1,6$ К.

Измерена магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле с частотой 1 кГц при амплитуде модуляции, примерно 10^{-3} Тл в диапазоне температур 4,2 – 300 К.

Измерения теплоемкости были выполнены на универсальном приборе PPMS-3 фирмы “Quantum Design” в интервале температур от 1,6 до 14 К.

Рентгенографические исследования, выполненные на дифрактометре ДРОН-3М показали, что данные соединения однофазны и обладают структурой типа Lu Ru4 B4.

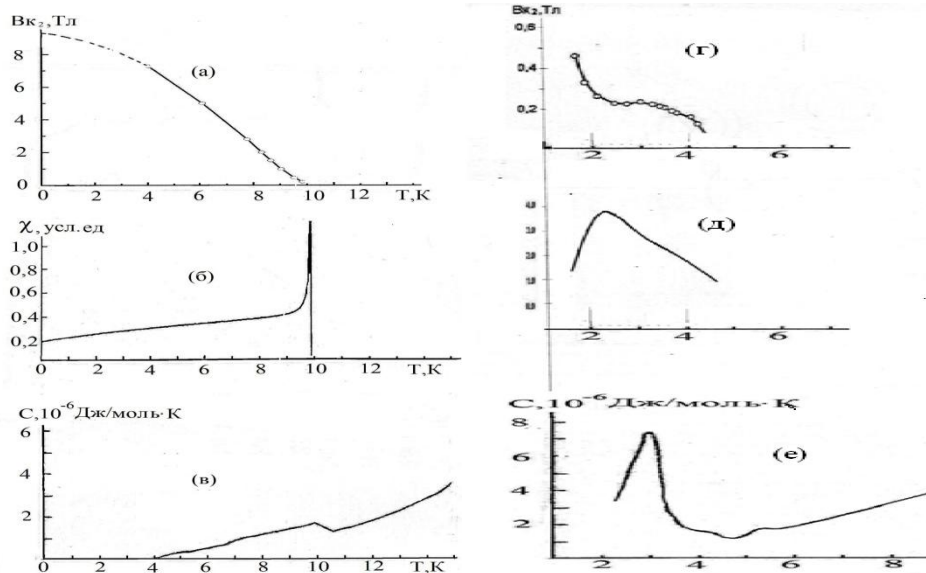
Исследование верхнего критического поля для DyRh4B4 показывает отклонение зависимости $B_{k2}(T)$ от классического параболического вида, характерного для YRh4B4. На кривой $B_{k2}(T)$ для DyRh4B4 имеются два участка - один с положительной, второй с отрицательной выпуклостью.

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости показывают, что для YRh4B4, $\chi(T)$ слабо зависит от температуры. А для DyRh4B4 на $\chi(T)$ наблюдается излом в точке, соответствующий стыку между двумя участками на $B_{k2}(T)$. Этой точке соответствует температура 2,8 К.

Резкое изменение характеров температурной зависимости $B_{k2}(T)$ и $\chi(T)$ при температуре 2,8 К позволяет предположить наличие фазового превращения в пределах температурной области сверхпроводимости у соединения DyRh4B4.

Для того, чтобы подтвердить наличие фазового перехода была исследована теплоемкость соединений. Для соединения DyRh4B4 наблюдаются два фазовых перехода, причем первый, соответствующий температуре 4,6 К – переход из нормального в сверхпроводящее состояние, а второй, при 2,8 К – фазовое превращение с магнитным упорядочением.

Тот факт, что у сверхпроводника DyRh4B4 наблюдается магнитное упорядочение вместе с одновременным существованием сверхпроводимости, ставит вопрос о природе механизма сверхпроводимости на данном соединении.



Результаты исследования сверхпроводящих образцов YRh4B4 слева и DyRh4B4 справа верхнего критического поля, магнитной восприимчивости и теплоемкости.

1. Сверхпроводимость в тройных соединениях. Т.2. Сверхпроводимость и магнетизм / Под ред. М. Мейпла и Э. Фишера. М.: Мир, 1985. 392 С.

2. А.М Прохоров, Н.П. Лякишев, Г.С. Бурханов, С.А. Лаченков, Г.М. Лейтус, Е.П. Хлыбов. Верхнее критическое поле и магнитные свойства сверхпроводника с ферромагнитным компонентом // Физика металлов и металловедение. 1997. Т.84. В.5 С.64-70.

3. В.В.Шмидт "Введение в физику сверхпроводников", М., МЦНМО, 2000.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю заведующему лаборатории №12 ИМЕТ РАН Член - корреспонденту РАН Геннадию Сергеевичу Бурханову и в.н.с. лаборатории №12 ИМЕТ РАН Сергею Анатольевичу Лаченкову.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА И НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Озкан С.Ж.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), ozkan@ips.ac.ru

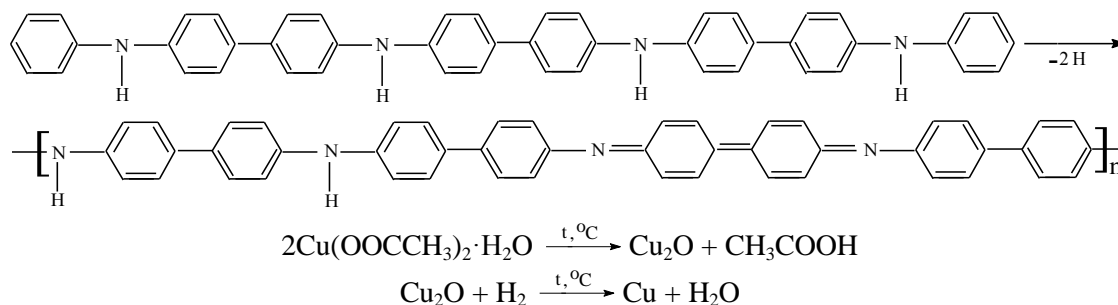
Композиты, содержащие наночастицы Cu в полимерной матрице, находят широкое применение в каталитических системах, сенсорах, светоизлучающих структурах и др. Включение в структуру композита полисопряженных систем обеспечивает комплекс ценных физико-химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, сорбционная активность и др.

Ранее нами исследована межфазная окислительная полимеризация дифениламина (ДФА) с получением полисопряженного полимера, представляющего собой ароматический полиамин, в котором дифениленовые звенья разделены аминогруппами. Полидифениламин (ПДФА) имеет низкую ММ $(9-11) \times 10^3$ и степень окисления не превышает 5% [1-3].

Разработан метод синтеза металлополимерного наноструктурного композитного материала на основе ПДФА и наночастиц Cu. Синтез нанокompозита проводится в условиях ИК-излучения в вакууме ($P=10^{-2}$ мм. рт. ст.) при 150–300°C. Содержание меди [Cu]=10 мас.% относительно массы полимера без учета кислотного остатка.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 1а и б) установлено, что при ИК-излучении ПДФА в присутствии моногидрата ацетата меди $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 150–200°C происходит рост полимерной цепи и увеличивается степень окисления. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полос поглощения при 812 и 1650 cm^{-1} , характеризующих неплоские деформационные колебания $\delta_{\text{C-H}}$ 4,4'-замещенных ароматических колец и валентные колебания связей $\nu_{\text{C=N}}$ хиноидиминных структур.

Установлено, что рост полимерной цепи происходит за счет конденсации макромолекул ПДФА, катализируемой моногидратом ацетата меди, с выделением водорода, способствующего восстановлению Cu^{2+} до Cu^0 .



В результате формируется металлополимерный наноструктурный композитный материал на основе ПДФА и наночастиц Cu, образование которых подтверждено методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены дифрактограммы ПДФА и нанокompозита Cu/ПДФА, полученного при 200 и 300°C. На дифрактограмме нанокompозита идентифицируются пики отражения наночастиц Cu. Помимо Cu образуется и Cu_2O , количественное содержание которого зависит от интенсивности ИК-излучения (рис. 2а).

По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы Cu имеют размеры $2 < d < 12$ нм. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии показано, что содержание меди в нанокompозите Cu/ПДФА в зависимости от интенсивности ИК-излучения варьируется в пределах 6.5–7.6 масс. %.

С увеличением интенсивности ИК-излучения от 250 до 300°C уменьшается степень окисления ПДФА. Об этом свидетельствует резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1650 cm^{-1} , характеризующей валентные колебания связей $\nu_{\text{C=N}}$ хиноидиминных структур. Появление и увеличение по интенсивности полосы поглощения при 1718 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей $\nu_{\text{C=O}}$, свидетельствует о протекании процессов деструкции (концевые группы C=O) (рис. 1в).

Деструктивные процессы, протекающие при 250 и 300°C, способствуют окислению меди. Если на дифрактограмме нанокompозита, полученного при 250°C, идентифицируются пики, характеризующие Cu, Cu₂O и CuO, то при 300°C Cu полностью окисляется до Cu₂O и CuO (рис. 2в).

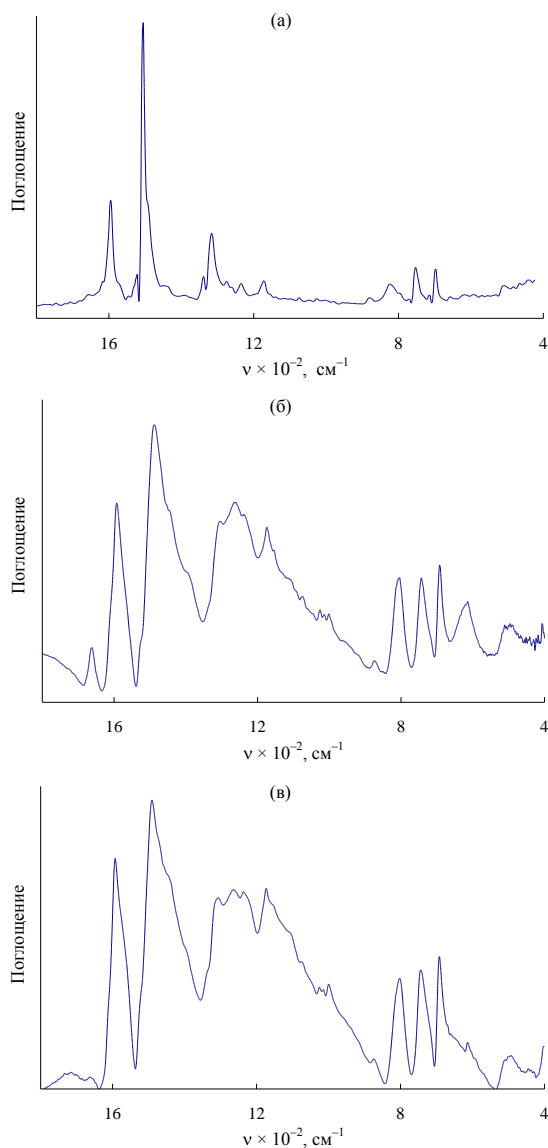


Рис. 1. ИК-спектры ПДФА (а) и нанокompозита Cu/ПДФА полученного при 200 (б) и 300°C (в).

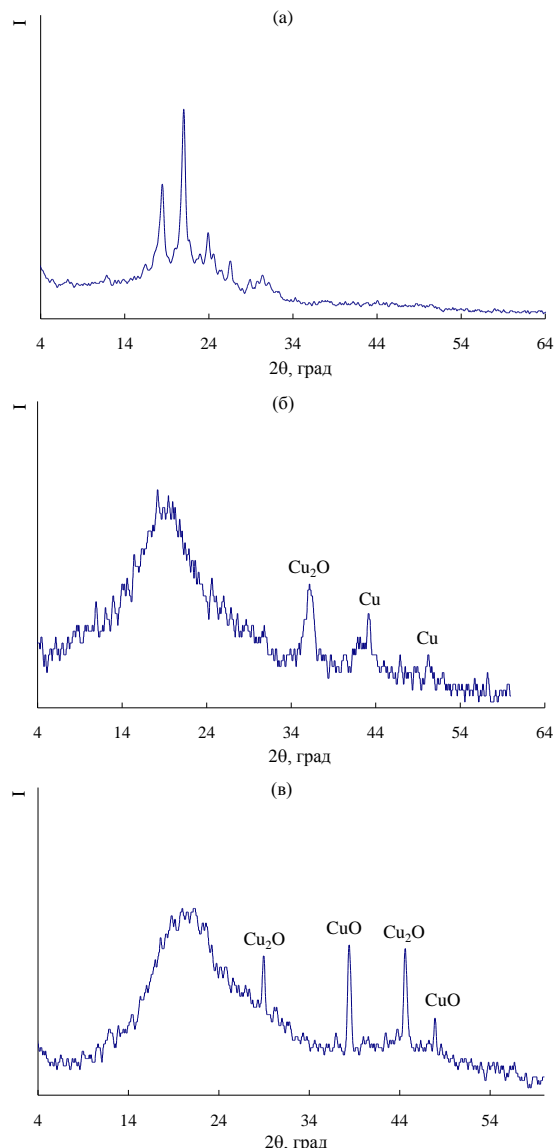


Рис. 2. Дифрактограммы ПДФА (а) и нанокompозита Cu/ПДФА, полученного при 200 (б) и 300°C (в).

Таким образом, разработан метод получения металлополимерного наноструктурного композитного материала на основе ПДФА и наночастиц Cu.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Карпачевой Г.П.

Литература

1. Орлов А. В., Озкан С. Ж., Бондаренко Г. Н., Карпачева Г. П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
2. Орлов А. В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 134.
3. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Орлов А. В., Дзюбина М. А.//Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2., С. 365.

РАЗЛИЧИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗНЫХ ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

Муленков А.Н.

Россия, г.Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
man23@sibmail.com

Создание в области электротехники приборов и машин нового поколения с высокими технико-экономическими характеристиками, отличающихся достаточной надежностью и долговечностью, тесно связано с применением перспективных конструкционных материалов, в том числе полимерных на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). СВМПЭ устойчив к воздействию радиации и вакуума, сохраняет конструкционные характеристики при температуре до -180°C , имеет низкий коэффициент трения, износостоек. Известно, что вид вводимого наполнителя – модификатора оказывает существенное влияние на свойства получаемого композита. В данной работе приведены результаты исследований влияния содержания различных модификаторов в композиционных материалах на предельную прочность, изменение тангенса угла механических потерь и твердость.

Авторами создан термопрессовый комплекс для реализации контролируемого процесса горячего прессования (ГП) композиционных изделий на основе СВМПЭ. Экспериментальные исследования на данном комплексе показали возможность формования методом ГП композитов с содержанием наполнителей в виде порошка меди не менее 81 % (весовых) и содержанием нитрида бора не менее 35 % (весовых).

Нами были проведены исследования на специальных образцах изготовленных методом ГП. В виде модификаторов использовалась мелкодисперсная медь марки ПМС-1 и нано - размерная медь, а также мелкодисперсный порошок нитрида бора. Было создано семь различных композиций с фиксированным значением наполнителя – модификатора в 3%;7%;10%, 13%, 50%, 81% Cu ПМС-1 и 1% нано Cu (весовых), и пять композиций с фиксированным значением наполнителя – модификатора в 3%;7%;10%, 13%, 35% NB. Предварительно, перед спеканием под давлением, производилось смешивание исходных ингредиентов в смесителе с использованием инертных тел. Из полученных заготовок в которых в роли наполнителя выступала медь мы изготовили плоские образцы пластинчатого типа на растяжение. Образцы доводились до разрушения. Результаты испытаний образцов представлены на рисунке 1 в сводном графике. Исследование образцов на растяжение проведено на исследовательской машине «Instron» модель - 5582.

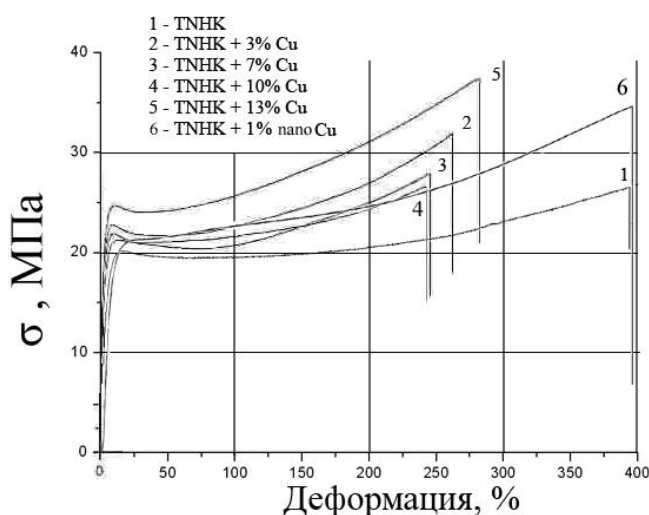


Рис. 1 Графики зависимости напряжение – деформация полученные при испытании образцов на растяжение

Известно, что при нагружении пластмасс в них одновременно развивается не одна, а, по крайней мере, два вида деформаций — упругая и пластическая.

У жестких полимерных материалов преобладает упругая составляющая (полиметилметакрилат и аналоги), у пластмасс с развитой деформативностью - пластическая (полиэтилен низкой плотности, поливинилхлорид-пластикат). У большинства промышленных

термопластов соотношение $\sigma - \epsilon$ не носит, так сказать, антагонистического характера (полиэтилен высокой плотности и линейный полиэтилен низкой плотности).

Таким образом, полимерные материалы являются вязкоупругими физическими телами.

Установлено что вследствие отставания векторов деформации от напряжения часть механической энергии переходит в тепло и происходит диссипация, количественно оцениваемая тангенсом угла механических потерь ($\text{tg } \delta$). Для определения тангенса угла механических потерь и твердости по Шору использовалась универсальная исследовательская установка «Импульс 1-Р». Результаты экспериментальных определений данных величин композиций с различными наполнителями приведены на рисунках 2 и 3.



Рис. 2 Графики зависимости твердости по Шору (D) от процентного содержания наполнителя: 1 – СВМПЭ + Cu, 2 – СВМПЭ + NB;

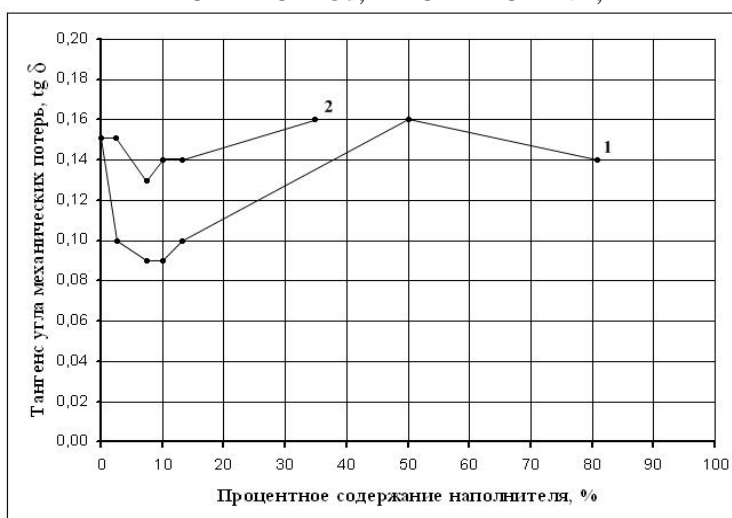


Рис. 3 Графики зависимости тангенса угла механических потерь от процентного содержания наполнителя: 1 – СВМПЭ + Cu, 2 – СВМПЭ + NB;

Анализ графиков представленных в статье позволяет сделать следующие выводы.

Введение в композит в качестве наполнителя nano - размерной меди увеличивает прочностные характеристики полученного композиционного материала в значительно большей степени, чем при использовании мелкодисперсной меди.

Установлено, что абсолютное значение твердости по Шору при увеличении содержания медного порошка в композите более 13 % находится приблизительно на одном уровне. Увеличение содержания нитрида бора более 7 % приводит к уменьшению величины твердости.

Тангенс угла механических потерь у обеих композиций при значениях концентрации наполнителей до 10 % уменьшается. При дальнейшем увеличении количества наполнителя абсолютные значения $\text{tg } \delta$ возрастают.

Благодарность научному руководителю Кондратюку Алексею Алексеевичу

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Стручкова Т.С.

Россия, г. Якутск, ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», sts_23@mail.ru

Разработка высоконаполненных полимерных композиционных материалов с использованием наночастиц для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых, в узлах трения машин позволяет не только заменить металлы и сплавы, но и повышает надежность и долговечность технических средств, снижая энергозатраты на их изготовление, эксплуатацию.

Структурная модификация связующего под влиянием наполнителей позволяет сохранить индивидуальность ПТФЭ и одновременно придать ему новые качества, необходимые для эксплуатации в составе контактных уплотнений: высокие износостойкость, прочность, эластичность.

Целью работы является исследование влияния бинарного наполнителя на триботехнические свойства и структуру политетрафторэтилена.

Результаты триботехнических испытаний ПТФЭ и композиций на его основе при двух скоростях скольжения (0,39 м/с, 0,5 м/с) приведены в табл.1.

Таблица 1

Триботехнические свойства ПКМ при разных давлениях
(при скоростях скольжения 0,39 и 0,5 м/с)

Композит	Давление, Н	Скорость изнашивания при 0,39 м/с, мг/ч	Скорость изнашивания при 0,5 м/с, мг/ч	Коэффициент трения при 0,39 м/с, f	Коэффициент трения при 0,5 м/с, f
ПТФЭ	67	70,25	120,8	0,14	0,29
ПТФЭ	131	76,10	176,2	0,13	0,18
ПТФЭ+5% УВ+1% НШ	67	2,27	17,2	0,22	0,35
ПТФЭ+5% УВ+1% НШ	131	12,13	20,8	0,20	0,26
ПТФЭ+10%УВ+1% НШ	67	1,73	3,2	0,37	0,37
ПТФЭ+10%УВ+1% НШ	131	6,30	5,4	0,27	0,29
ПТФЭ+15%УВ+1% НШ	67	1,16	1,5	0,45	-
ПТФЭ+15%УВ+1% НШ	131	2,67	2,7	-	0,31

При введении в полимерную матрицу бинарного наполнителя (5 мас. % УВ + 1 мас. % НШ) износостойкость повышается в 30 раз по сравнению с чистым ПТФЭ. Увеличение содержания УВ в композите приводит к дальнейшему снижению износа. Массовый износ ПКМ на основе ПТФЭ, наполненного 15 мас. % УВ и 1 мас. % НШ уменьшается до 60 раз по сравнению с чистым ПТФЭ. При увеличении давления до 131 Н наблюдаем некоторое повышение износа и коэффициента трения ПТФЭ.

Механическая активация наполнителя повышает активность наполнителя в процессах формирования ПКМ. Повышение активности наполнителя по отношению к полимеру связана с уменьшением размера его частиц в 1,5-2,0 раза, разрыхлением их поверхности и выражено в направленном формировании надмолекулярной структуры, при этом увеличивается износостойкость и эластичность композита.

Слабое межмолекулярное взаимодействие, обусловленное наличием фторированной оболочки молекулы, и жесткая стержнеобразная конфигурация, обусловленная спиральной формой молекулы, облегчают скольжение цепей относительно друг друга. Именно этим объясняется низкий коэффициент трения поверхности ПТФЭ. При увеличении нагрузки коэффициент трения ПТФЭ и ПКМ на его основе снижается.

Износ ПТФЭ при давлении 67 Н и скорости скольжения 0,5 м/с увеличился до 70 % по сравнению с износом при 0,39 м/с при том же давлении. Увеличение давления до 131 Н при скорости скольжения 0,5 м/с приводит к уменьшению износостойкости ПТФЭ до 45 % по сравнению с износом при меньшей нагрузке и до 140 % по сравнению с износом при скорости скольжения 0,39 м/с.

Видно, что при введении в ПТФЭ бинарного наполнителя износ материала уменьшился в 7-8 раз по сравнению с исходным полимером при тех же условиях. Износ ПКМ с увеличением

содержания УВ в целом уменьшается. Износостойкость композита, содержащего 15 мас. % УВ повысилась в 65-80 раз по сравнению с исходным полимером при тех же нагрузках.

Видимо, это связано с экранирующим действием наполнителей сконцентрированных на поверхностных слоях ПКМ и переориентацией последних по направлению скольжения.

Исследование поверхности трения наполненных полимерных систем проводили на растровом электронном микроскопе JSM-5400 LV «JEOL».

Предполагается, что в результате переориентации поверхностных слоев ПКМ на поверхности трения происходит некоторое увеличение прочности его в направлении ориентации. Это приводит к осязательным изменениям значений износа, связанным с ориентационными явлениями.

Одним из факторов, определяющих механизмы трения и изнашивания полимерных систем, является структура поверхностных слоев контактирующих тел, формирующаяся в процессе эксплуатации. Известно, что надмолекулярная структура в поверхностных слоях существенно отличается от структуры в объеме материала: под действием контактных деформаций может происходить размельчение структурных элементов, их ориентация в направлении силы трения и постепенная аморфизация поверхности трения. Из рис. 1 видно, что структура поверхности политетрафторэтилена после трения не однородна. При увеличении в 8000 раз видны сколы на поверхности материала и неоднородная структура.

Структура поверхностных слоев ПКМ значительно усложняется при применении наполненных полимеров. При контакте с наполнителем в тончайших слоях полимеров происходит существенное изменение надмолекулярных структур, которое может резко повысить не только прочность ПКМ, но и ее фрикционные свойства.

Видно, что поверхность трения наполненного 5 мас. % УВ и наноразмерными частицами шпинели магния ПТФЭ имеет более однородную структуру, чем исходный полимер. При трении так же происходит разрушение поверхности полимерной матрицы. Такой материал менее подвержен к износу, т.к. сформированные под действием сил трения структурные образования, состоящие из ПТФЭ и наполнителей, локализуют сдвиговые деформации и предохраняют материал от изнашивания.

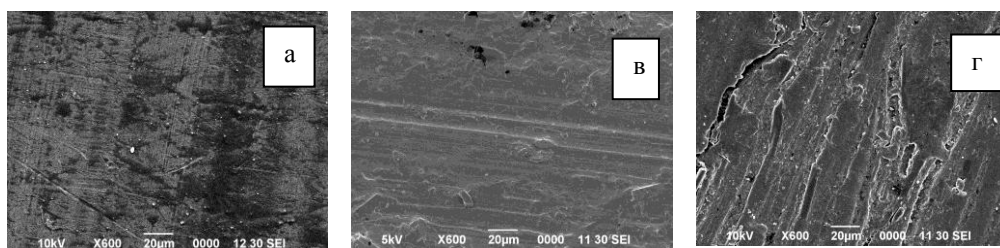


Рис.1. Структура поверхностей трения ПТФЭ и композитов на его основе: а) чистый ПТФЭ; б) ПТФЭ + 5 мас. % УВ; в) ПТФЭ + 15 мас.% УВ.

С увеличением содержания углеродных волокон износостойкость материала увеличивается. Происходит концентрирование УВ и ориентирование их по направлению скольжения в процессе изнашивания материала. При трении ПКМ зарегистрировано увеличение содержания наполнителей в поверхностный слой, видимо, за счет обнажения полимерной матрицы и образования пленки переноса на поверхности контртела. Такая структура характеризуется разрушением и ориентацией надмолекулярных образований в направлении силы трения.

Таким образом, на основании проведенных триботехнических и структурных исследований ПТФЭ и композитов на его основе, модифицированных бинарным наполнителем установлено, что износостойкость композита, содержащего 15 мас. % УВ повысилась в 65-80 раз по сравнению с исходным полимером при тех же условиях трения. Методом РЭМ показано, что структура поверхностных слоев ПКМ содержащих бинарный наполнитель существенно отличается от структуры чистого ПТФЭ. Происходит концентрирование УВ и ориентирование их по направлению скольжения в процессе изнашивания, предохраняя материал от износа.

Выражаю искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору А.А. Охлопковой. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98504-р_восток_a)

К ФОРМУЛИРОВКЕ НОВЫХ ТРЕБОВАНИЙ К СВОЙСТВАМ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОСМИЧЕСКИХ СПУСКАЕМЫХ АППАРАТОВ

Усеинов А.Б.

Казахстан, г. Астана, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
e-mail: useinov_85@mail.ru

Известно [1, 2], что при наличии обдува поверхности горения потоком горячего химически инертного газа, например, продуктами горения, увеличивается скорость горения u . Это явление получило название (положительного) эрозионного эффекта. Он впервые был обнаружен при исследовании горения твердых ракетных топлив [1-3]. Но последние работы указывают на его присутствие и в случае горения теплозащитных покрытий (ТЗП) космических спускаемых аппаратов [4, 5]. Это связано с тем, что скорость разложения материала ТЗП может быть выражена через те же параметры, что и скорость эрозионного горения твердых ракетных топлив.

Внутренний механизм эффекта положительной эрозии состоит в интенсификации процессов переносов тепла, импульса и массы в зоне горения газовой фазы под действием турбулентности. В сумме это приводит к росту теплового потока из зоны химических реакций в газовой фазе к поверхности разложения горючего материала. Это приводит к повышению температуры поверхности T_s [3] и к интенсификации поверхностных реакций. Но, если рост теплового потока из газовой фазы приводит к аналогичному поведению градиента температуры в твердой фазе, то в приповерхностном слое могут создаваться благоприятные условия для катастрофического термомеханического разрушения теплозащитного материала [4]. И тогда повышение скорости горения будет определяться не только температурой T_s , но и градиентом температуры.

Главным безразмерным параметром эрозионного эффекта является $J = w'/v_n$, где w' – среднеквадратичное значение пульсации вектора скорости потока; v_n – нормальная скорость пламени в газовой фазе, эта скорость фактически совпадает со скоростью оттока газа v от поверхности разложения. Отношение w'/v_n является одним из главных в установлении скорости турбулентного пламени в газах [6-8], что, скорее всего, указывает на ведущую роль газовой фазы при эрозионном горении.

Рассмотрим произвольный малый участок поверхности ТЗП. Так как рассмотрение касается масштабов пространства много меньших характерных размеров геометрических неоднородностей ТЗП, то выделенный участок можно считать плоским. Ось x направлена по вертикали к этой поверхности (рис. 1). Под зоной развитого турбулентного течения здесь подразумевается его ядро и переходная область.

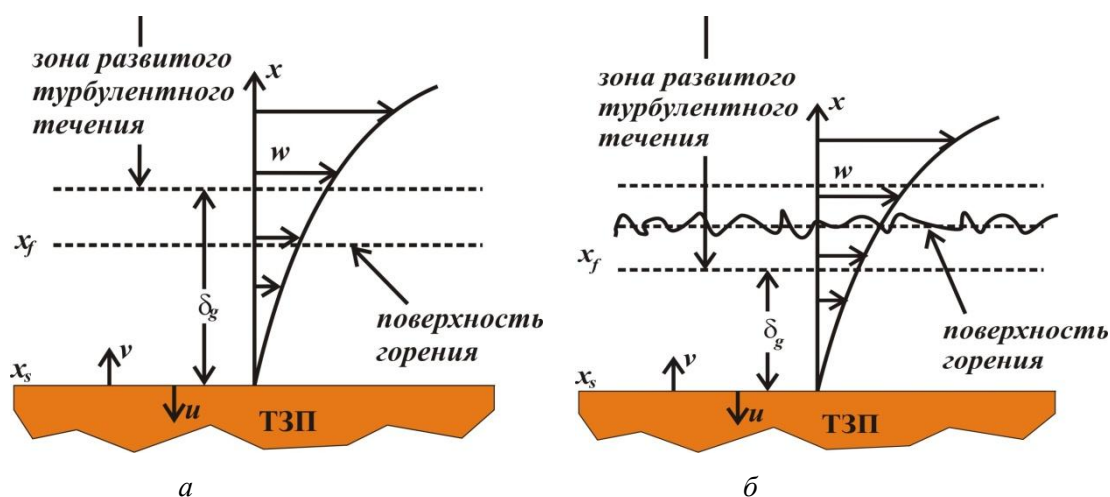


Рис. 1. Относительное расположение фронта горения и ламинарного подслоя: а) – $\delta_g > x_f$, зона горения располагается внутри ламинарного подслоя и эрозионный эффект отсутствует; б) – $\delta_g < x_f$, зона горения располагается вне ламинарного подслоя и эрозионный эффект есть. На рисунке б) масштаб изменен

Как указывалось выше, эрозионное горение ракетных топлив обнаруживает аналогию с разложением материалов ТЗП. Поэтому, примем физическую картину, предложенную в работе [5]: на

поверхности $x = x_s$. ТЗП происходит первичное разложение твердой фазы на газ. В точке x_f расположена зона горения в газовой фазе, которую считаем бесконечно тонкой. Параметр J может быть выражен через число Булгакова-Липанова $\Theta = (x_f - x_s)/\delta_g$ [5], где x_f – координата фронта горения в газе; x_s – координата поверхности разложения ТЗП; δ_g – толщина ламинарного подслоя. Как и в теории горения ракетных топлив, под коэффициентом эрозии ε будем подразумевать отношение скорости разложения при наличии обдува к скорости разложения, которое было бы при отсутствии обдува, но неизменном значений других параметров (температуры, давления и пр.).

Если толщина δ_g ламинарного подслоя гидродинамического пограничного слоя больше ширины $x_f - x_s$ зоны горения (рис. 1, а), то турбулентность на процесс горения оказывает слабое влияние. В ламинарном подслое интенсивность турбулентности очень мала, на расстояниях же $x > x_f$ располагается зона пламени, где уже установилось химическое равновесие.

Повторяя рассуждения [5], для коэффициента эрозии получаем степенную зависимость:

$$\varepsilon = \begin{cases} 1, & w_\infty < w^*, \\ (w_\infty / w^*)^n, & w_\infty \geq w^* \end{cases}, \quad (1)$$

где w_∞ – скорость обдува; w^* – критическое (пороговое) значение скорости обдува; n – показатель степени, $0 \leq n \leq 1$.

Пороговая скорость

$$w^* = \frac{32,5}{\sqrt{C_f}} \frac{v_g u}{\kappa_c} Z^{-1}. \quad (2)$$

Здесь C_f – коэффициент гидродинамического сопротивления; v_g – кинематическая вязкость газа; u , κ_c – линейная скорость разложения и коэффициент температуропроводности материала ТЗП. Безразмерный числовой параметр Z зависит от физико-химических свойств материала ТЗП и обдувающего газа.

Как видно из формул (1) и (2), эрозионный эффект ослабляется с увеличением пороговой скорости и снижением показателя n . Ясно, что для повышения w^* необходимо, чтобы 1) материал ТЗП обладал малым коэффициентом температуропроводности κ_c и высокой скоростью u ; 2) прилегающий к поверхности разложения ТЗП слой газа должен иметь большую вязкость v_g . Кажущийся парадоксальным вывод о необходимости высокого значения скорости u поясняется следующим образом. Эта скорость пропорциональна скорости оттока газа от поверхности разложения ТЗП. Увеличение скорости оттока приводит к росту толщины ламинарного подслоя (рис. 1), и, как следствие к снижению теплового потока из газа на поверхность ТЗП.

Значение n определяется закономерностями турбулентного горения в газе [5]. Его снижение может быть достигнуто, например, использованием ингибиторов химических реакции.

Автор выражает благодарность К.О. Сабдену за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

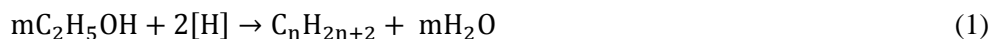
1. Орлов Б.В., Мазинг Г.Ю. Термодинамика и баллистические основы проектирования ракетных двигателей на твердом топливе. М.: Машиностроение, 1968.
2. Булгаков В.К., Липанов А.М. Теория эрозионного горения твердых ракетных топлив. М.: Наука, 2001.
3. Вилунов В.Н. К теории эрозионного горения // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136, вып. 2. С. 381-383.
4. Кузнецов Г.В. Аналогичность процессов высокотемпературного разрушения резиноподобных теплозащитных материалов в газовых потоках и эрозионного горения порохов // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 65-69.
5. Sabdenov K.O. On the threshold nature of erosive burning // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2008, Vol. 44. Num. 3. P. 300-309.
6. Сабден К.О., Миньков Л.Л. К фрактальной теории перехода медленного горения в детонацию // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, №1. С. 70-78.
7. Щетинков Е.С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
8. Кузнецов В.Р., Сабельников В.А. Турбулентность и горение. – М.: Наука, 1986.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ.

Мурзин В. Ю.

Россия, г. Москва, ИНХС РАН, vadim.murzin@gmail.com

Реакция превращения спиртов, приводящая к образованию, главным образом, алканов, содержащих в своём скелете как минимум удвоенное количество атомов углерода по сравнению с исходным спиртом, и названная реакцией восстановительной дегидратации, изучалась ранее на каталитических системах, обладающих выраженной гидрирующей функцией, таких как полиметаллические интерметаллиды, плавленое железо и алюмоплатиновый катализатор [1-3].



Недавно были показаны некоторые особенности данной реакции, а также возможность протекания превращения спиртов по двум альтернативным направлениям: конденсации и кросс-конденсации углеродного остова различных спиртов с образованием олефинов [4-6] в присутствии наноразмерных металлоксидных катализаторов по общей схеме:



Таким образом, полученные результаты указывают на поливариантность маршрутов протекания конверсии спиртов в зависимости от природы и структуры активных центров.

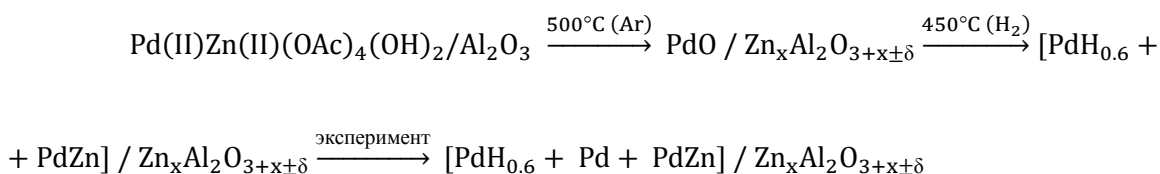
Более детальное изучение взаимосвязи структуры и каталитической активности катализаторов было сделано с помощью РФА и спектроскопии XAFS (в том числе и *in-situ*) для Pd-Zn систем; измерения проводились на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского Центра Синхротронного Излучения и Нанотехнологий, РНЦ «Курчатовский Институт» г.Москва.

Для моделирования процессов, происходящих с активными компонентами катализатора на различных стадиях было проведено разложение гетерометаллического Pd-Zn комплекса, являющегося предшественником исходных Pd-Zn каталитических систем [7]. Было проведено термическое разложение комплекса в несколько этапов. Разложение контролировалось *in-situ* методом РФА. На каждом этапе проводилось снятие XAFS-спектров образца.

Исследование показало, что при термическом восстановлении комплекса в атмосфере H₂ сначала происходит разложение PdZn(OAc)₄•H₂O до Zn(OAc)₂ и металлического Pd. Затем ацетат цинка разлагается до оксида с последующим восстановлением до Zn(0), что катализируется образованием гидрида палладия PdH_{0.6}. Примечательно, что вместо фазы металлического цинка образуется Pd-Zn сплав состава 1:1.

С целью контролирования размера частиц сплава было проведено обратное окисление сплава в атмосфере O₂. При этом происходило разрушение частиц сплава с образованием металлического палладия и оксида цинка(II). Обратное термическое восстановление приводит к повторному образованию сплава, но уже с более крупными кластерами. Дальнейшее продолжительное нагревание образца приводило к увеличению размера частиц сплава.

Ниже приведена схема эволюции фазовых превращений активных компонентов на всех этапах его приготовления и катализа для Pd-Zn биметаллического катализатора, показавшего наиболее высокую активность:



Из приведённой схемы следует, что нанесение гетерометаллического PdZn(OAc)₄(OH)₂ ацетатного комплекса на поверхность γ-Al₂O₃ с последующей термообработкой и

восстановительной активацией приводит к формированию двух типов активных компонентов: гидрирующего, представляющего собой кластеры металлического Pd и его гидроксида, а также сплава PdZn и оксидных компонентов в виде смешанной цинкалюминиевой шпинели состава $Zn_xAl_2O_{3+x\pm\delta}$.

1. M.V.Tsodikov, V.Ya.Kugel, E.V.Slivinskii, V.G.Zaikin, V.P.Mordovin, G.Colon, M.C.Hidalgo, and J.A.Navio, Langmuir, 1999, V15, 6601-6604.
2. M.V.Tsodikov, V.V.Kugel, F.A.Yandieva, V.P.Mordovin, A.E.Gekhman, I.I.Moiseev, Pure Applied Chemistry, 2004, vol. 76, N9, pp 1769 – 1779.
3. М.В.Цодиков, В.Я.Кугель, Ф.А.Яндиева, Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, А.И.Микая, В.Г.Заикин, Е.В.Сливинский, Н.А.Платэ, А.Е.Гехман, И.И.Моисеев, Кинетика и Катализ, 2004, том 45, №6, с.1-13.
4. А.В. Чистяков, Ф.А. Яндиева, В.Я. Кугель, Л.Е. Китаев, В.Ю. Мурзин, М.В. Цодиков, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев Решение о выдаче патента РФ на заявку №2008139446/04(050938)
5. M.V.Tsodikov, F.A.Yandieva, V.Ya.Kugel, A.V.Chistyakov, A.E.Gekhman, I.I.Moiseev, Catalysis Letters, 2008, V. 121, N 3-4, 199- 208.
6. М.В. Цодиков, Тезисы III Российской Конференции «Актуальные Проблемы Нефтехимии», Звенигород, 2009, стр. 156-157.
7. Kozitsyna N. Yu., Nefedov S. E., Dolgushin F. M., Cherkashina N. V., Vargaftik M.N., Moiseev. I. I., Inorg. Chim. Acta, v. 359 (2006), p.2072–2086.

Автор выражает благодарность:

научным руководителям:

д.х.н., проф. Цодикову М. В.
к.х.н. Зубавичусу Я.В.

ИНХС РАН
КЦСИиНТ РНЦ «Курчатовский институт»,

а также:

Чистякову А.В.
Велигжанину А.А.
д.х.н., проф. Варгафтику М.Н.
к.х.н. Козицкой Н.Ю.
член-корр. РАН Гехману А. Е.
академику РАН Моисееву И.И.

ИНХС РАН
КЦСИиНТ РНЦ «Курчатовский институт»
ИОНХ РАН
ИОНХ РАН
ИОНХ РАН
ИОНХ РАН

и компании «Хальдор Топсе А/О» за предоставленную финансовую помощь в виде персонального аспирантского гранта.

ВЛИЯНИЕ УДАРНЫХ ВОЛН НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Горшков П.В.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова РАН, K338916@yandex.ru

Введение:

Работа является продолжением изучения влияния ударных волн на электрические свойства высокотемпературных сверхпроводников, в которых для генерации ударных волн используется установка типа плазменный фокус «Тюльпан» (Физический институт). [1] В тех экспериментах было обнаружено изменение критического тока втсп-ленты Y-123 на основе $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на 5% без приложения магнитного поля и на 60% при приложении магнитного поля 8 Тл. В настоящем исследовании используется ВТСП лента на основе висмута (Bi2223).

Методика эксперимента.

Источником импульсной плазмы служила установка типа «плазменный фокус» ПФ-4 Физического института им. П.Н.Лебедева РАН [2,3]. На данной установке можно получать плазменные струи с ионной плотностью около 10^{18}см^{-3} . Скорость плазменной струи составляет $(1-4)\cdot 10^7\text{см/с}$. Время воздействия импульса на образец $\sim 50\text{нс}$. Плотность потока энергии плазменного импульса на мишени от 10^8 до 10^{10}Вт/см^2 . Энергия, запасаемая конденсаторной батареей 3,6 кДж. В качестве рабочего газа использовался аргон, давление которого в камере составляло 2,5 мбар. Образец – промышленная ВТСП-лента на основе Bi2223 , половина которой подвержена облучению, а вторая является образцом-свидетелем.

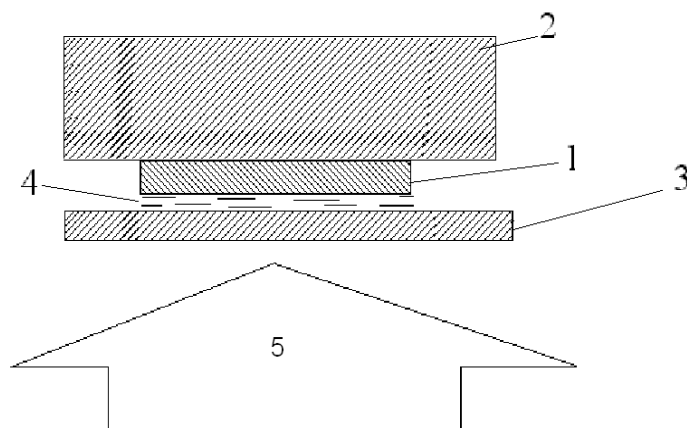


Рисунок 1

Схема экспериментальной сборки показана на рис. 1. Образец (1) плотно прижат к массивной металлической подложке (2) молибденовой пластиной (3) толщиной 500 мкм, которая является средством минимизации влияния температуры на образец, также на ней происходит генерация ударных волн. Между молибденом и образцом нанесен слой эпоксидной смолы (4), которая обеспечивает равномерное распределение воздействия ударных волн по поверхности ВТСП ленты. Временной интервал между импульсами - ~ 2 мин. Для удаления смолы образец промывался в ацетоне. Измерение критического тока проводилось по стандартной 4х-зондовой схеме при 77К. Для создания магнитных полей до 6 Тл был задействован биттеровский магнит, расположенный в международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша).

Результаты и обсуждение.

На рис.2 представлены зависимости критического тока от магнитного поля в исходном состоянии (–) и после воздействия ударных волн (!). При сравнении полученных кривых видно, что в результате ударного воздействия величина критического тока в нулевом магнитном поле возрастает в 2 раза, а в поле 0,5 Тл – в 3 раза, причем более высокая токонесящая способность облученной части ленты сохраняется в магнитных полях до 6,0 Тл.

Необходимо также отметить, что характер зависимостей, существенно отличается. Так, кривые ВАХ образцов, подвергнутых ударному воздействию (рис.3), вплоть до 6 Тл имеют плавный характер, в тоже время на исходных образцах (рис.4) в полях выше 1,0 Тл на кривых ВАХ наблюдаются скачки, которые с повышением магнитного поля становятся более резкими.

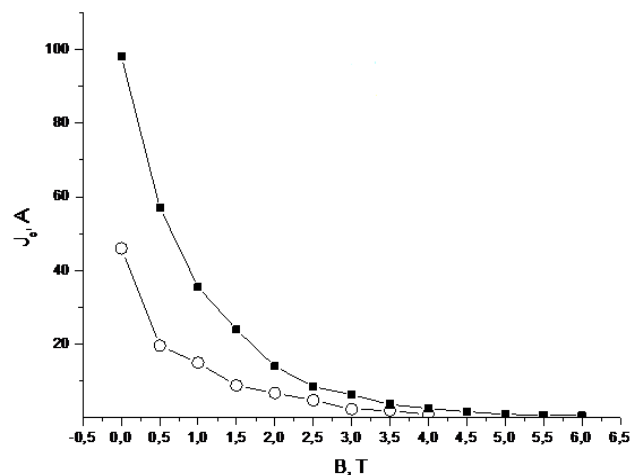


Рисунок 3

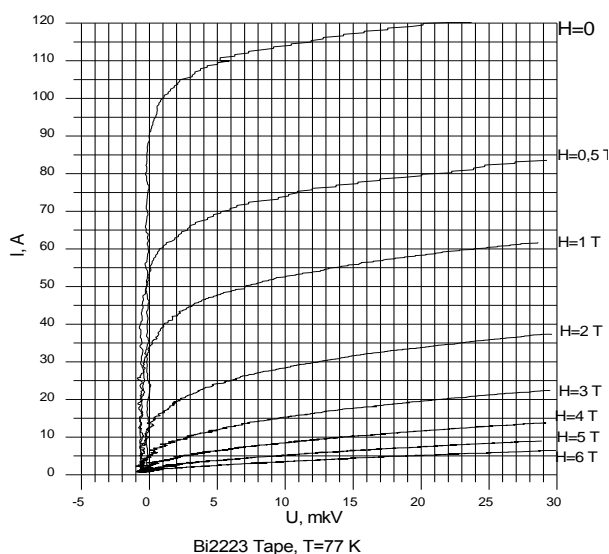


Рисунок 4

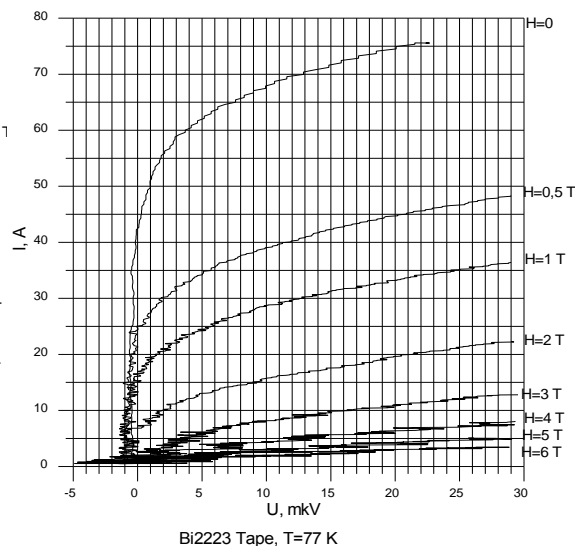


Рисунок 5

Заключение

Полученные данные показывают, что воздействие ударных волн, генерируемых с помощью плазменного фокуса, может приводить не только к увеличению критического тока, но и к изменению характера кривой, сглаживая флуктуации, вносимые сильными магнитными полями.

Благодарности

Автор выражает благодарность научным руководителям и консультантам: Иванову Льву Ивановичу, Михайлову Борису Петровичу (ИМЕТ), Никулину Валерию Яковлевичу (ФИАН), Михайловой Галине Николаевне (ИОФАН)

Литература

1. Л.Х. Антонова и Соавторы, Воздействие ударных волн на токонесящие свойства ВТСП-ленты YBCO (123). Доклады академии наук, 2009, том 428, №4. с. 471-473
2. A.V. Oginov, V.Ya. Nikulin, A.A. Tikhomirov, S.P. Eliseev. Laser, x-ray and optical diagnostics on the "Tyulpan" installation, Czech. J. of Phys., 56, Suppl. B., 315-323 (2006).
3. S.P. Eliseev, V.Ya. Nikulin, A.V. Oginov, A.A. Tikhomirov. Plasma diagnostics in the optical and x-ray regions on the plasma focus device PF-4. Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, 12(6), 147-149 (2006).

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ МОНОЛИТНОГО РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ОКИСЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКТК

Ковалев И.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
vankovalskij@mail.ru

Аннотация

Выполнены исследования по измерению газовой проницаемости образцов монолитного рутила, полученного с применением подхода окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК). Зависимость значений газовой проницаемости от времени окисления для рассматриваемых образцов носит нелинейный характер. Для описания структурных изменений, происходящих в монолитном рутиле, приведены экспериментальные данные растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Введение.

В процессе окисления массивных титановых преформ образуются толстые (1÷5 мм) образцы монолитного рутила [1]. Ранее было установлено, что толщина образующегося слоя рутила зависит от объема окисляемой преформы [2], что не соответствует классическим представлениям о механизме окисления металлов [3-6].

Вследствие того, что оксидный слой играет важную роль в процессе окисления, нами были проведены исследования по измерению газовой проницаемости образующегося монолитного рутила. Для изучения структурных изменений были выбраны образцы рутила, отвечающие различным точкам кинетической кривой: 40, 86, 130, 150, 210 суток окисления при температуре синтеза 750 °С и 50, 105, 158 суток при температуре 875 °С (рисунок 1). Окисление проводили в печи со свободным доступом лабораторного неосушенного воздуха. В качестве исходного материала были выбраны дискообразные металлические преформы диаметром 60 мм и толщиной 35 мм, изготовленные из литого титана, полученного электродуговой переплавкой в глубоком вакууме технического титана марки ВТ1-00.

Методика эксперимента

Исследования газовой проницаемости рутила по кислороду проводили на газовом хроматографе «Кристалюкс 4000М» при обычных условиях. Значения газовой проницаемости образцов были вычислены, исходя из площади пиков получаемых хроматограмм.

Для описания происходящих структурных изменений посредством РЭМ были исследованы перпендикулярные сколы образцов, вырезанных из центра образующегося рутильного диска.

Результаты и обсуждение

Значения газовой проницаемости образцов рутила, отвечающих различным точкам кинетической кривой окисления, представлены в таблице.

Из экспериментальных данных видно, что для образцов, синтезированных при 750 °С с увеличением времени окисления значения газовой проницаемости возрастают, проходя через максимум для образца, синтезированного в течение 130 суток. В дальнейшем после резкого снижения значения газовой проницаемости увеличиваются монотонно.

Подобная закономерность характерна и для образцов, синтезированных при температуре 875 °С.

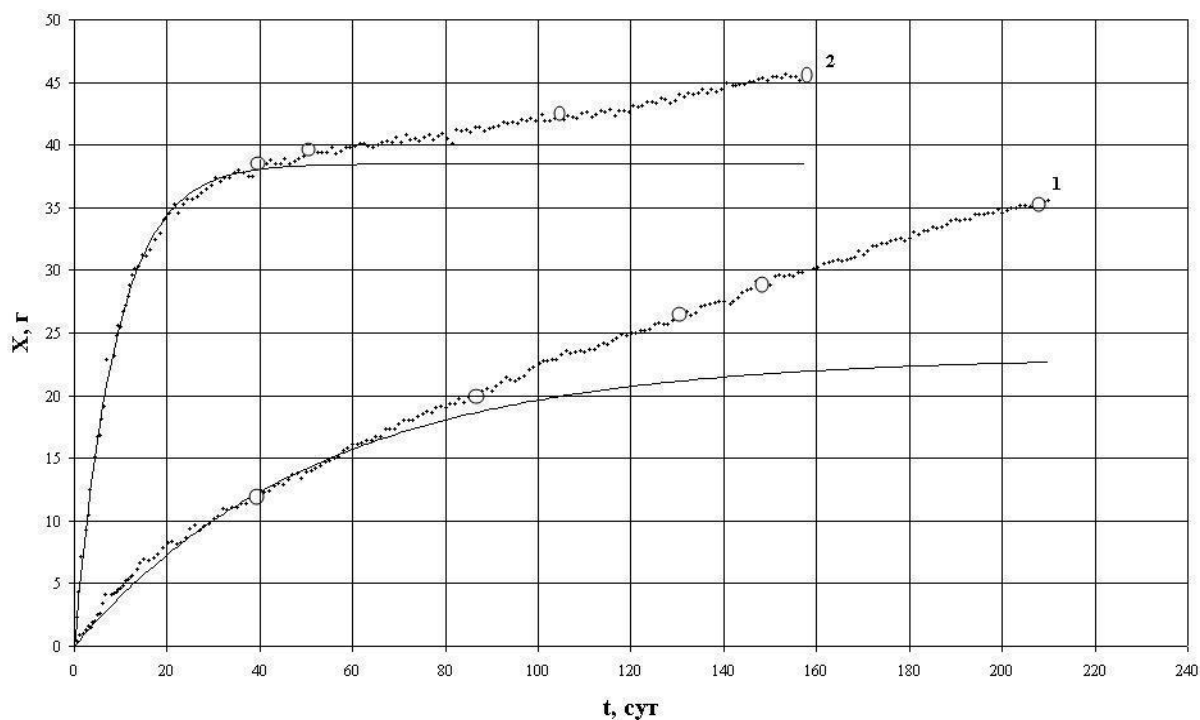


Рисунок 1 - Кинетика поглощения кислорода из воздуха титановыми дискообразными преформами диаметром 60 мм и толщиной 35 мм при температурах 750°C (1), 875°C (2)

Таблица. Экспериментальные данные газовой проницаемости образцов рутила

№ образца	Температура синтеза $T_{\text{синт.}}$, °C	Время синтеза $t_{\text{синт.}}$, сут.	Газовая проницаемость по кислороду $N \cdot 10^5$, моль \cdot м/м ² \cdot с \cdot Па
1.	750	40	7,1
2.		86	26,1
3.		130	145,8
4.		150	45,5
5.		210	113,1
6.	875	50	70,8
7.		105	432,2
8.		158	18,2

Для изучения влияния структуры на выявленный нелинейный характер зависимости газовой проницаемости от времени синтеза были исследованы образцы рутила посредством РЭМ. На рисунке 2 приведены микрофотографии перпендикулярного скола образцов рутила, отвечающих различным точкам кинетической кривой окисления при 750 °C.

Из представленных данных видно, что с увеличением времени окисления рыхлая структура (рисунок 2а) уплотняется, происходит упорядочивание слоев (рисунок 2б), их рост (рисунок 2в), что приводит к формированию компактной структуры (рисунок 2г), которая характеризуется резким падением значения газовой проницаемости. При дальнейшем окислении наблюдается разрыхление структуры образующегося рутила (рисунок 2д).

При 875 °C процесс протекает более интенсивно со схожей картиной структурообразования.

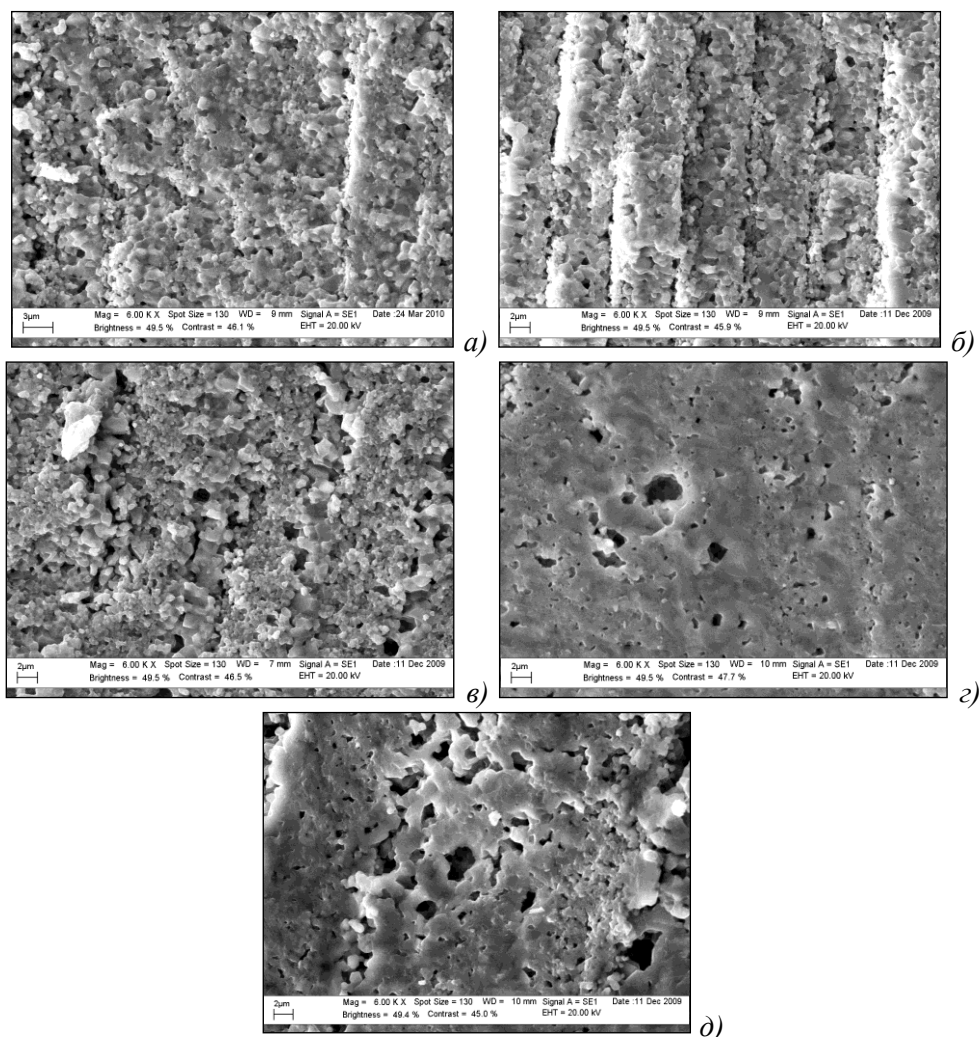


Рисунок 2 - Микрофотографии перпендикулярного скола образцов рутила, отвечающих различным точкам кинетической кривой окисления при 750 °С.

а) 40 суток; б) 86 суток; в) 130 суток; г) 150 суток; д) 210 суток.

Выводы

Для рутила, полученного окислительным конструированием тонкостенной керамики, зависимость газовой проницаемости от времени синтеза носит нелинейный характер, что может быть объяснено изменением структуры, наблюдаемой в процессе окисления.

Рутильный слой, образующийся в процессе окисления на поверхности титановой преформы, является проницаемым по кислороду.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Автор выражает благодарность академику К.А. Солнцеву, а так же всем сотрудникам лаборатории №27 ИМЕТ РАН. Особую благодарность автор выражает к.т.н. Н.А. Аладьеву, специалисту в области РЭМ и к.т.н. А.В. Воробьеву, специалисту в области газопроницаемых материалов.

Список литературы

1. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Неорганические материалы, 2004, т. 40, № 8, с.1-5.
2. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Доклады АН., 2001, т. 378, № 4, с.492-499.
3. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. 392 с.
4. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1970. 320 с.
5. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. М.: Машгиз, 1962, 855 с
6. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. Киев: Наук. думка, 1984. 254 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОКТК

Кузнецов К.Б

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, , ku-zma@yandex.ru

В настоящее время нитрид циркония известен в виде трудносжигаемых порошков или тонких плёнок, получаемых непосредственным действием азота, аммиака или других азотсодержащих соединений на цирконий или его гидриды; восстановлением оксидов циркония в присутствии азота или аммиака; термической диссоциацией соединений, содержащих цирконий и азот; осаждением нитридов из газовой фазы и др. Сведений о монолитном нитриде циркония в литературе практически нет.

В представленной работе монолитный нитрид циркония был получен методом окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК)[1,2]. В качестве исходного материала использовали иодидный цирконий. Процесс нитридации проводили при температуре 2300-2400°C и давлении азота $p=1,3$ атм. Фазовый состав полученного монолитного нитрида циркония исследовали на дифрактометре XRD-6000 фирмы «Shimadzu». Обработка результатов РФА показывает наличие единственной фазы – ZrN , с параметрами элементарной ячейки соответствующими стехиометрическому нитриду циркония.

Исследования морфологии монолитного нитрида циркония проводились в растровом электронном микроскопе LEO 420i фирмы Zeiss.

Результаты исследования показали, что на поверхности пластины нитрида циркония наблюдаются кристаллиты размером от 10 до 500 мкм (рис.1а), с четкими гранями. В условиях эксперимента (температура выше 2000°C, атмосфера азота) может реализовываться процесс осаждения из газовой фазы.

Изучение поверхности излома (рис.1в) показало, что образец довольно плотный, разрушение происходит внутри кристаллитов, о чем свидетельствуют многочисленные вертикальные полосы. Данный тип разрушения, говорит о хрупкости материала. Высокая плотность нитрида циркония, полученного методом ОКТК, и характерные для нитрида циркония высокие значения электропроводности и твёрдости позволяют надеяться на использование в будущем монолитного ZrN в электротехнике.

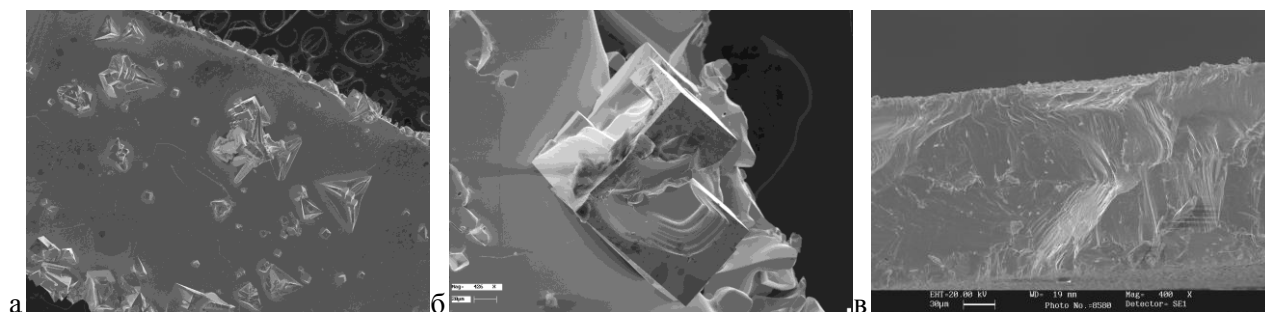


Рис.1 РЕМ изображения поверхности монолитного нитрида циркония

1. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение монолитного нитрида титана. Перспективные материалы, 2008, №1, С56-59
2. Кузнецов К.Б., Перспективные материалы, Получение монолитных нитридов титана, циркония и гафния прямым нагревом металлической преформы электрическим током в среде газообразного азота. 2008, №5, С416-421

Автор выражает благодарность за помощь в проведении данной работы академику К.А.Солнцеву, н.с. А.С.Поликановой и всем сотрудникам лаб. №27 ИМЕТ РАН

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПРОВОДА НА ОСНОВЕ Nb₃Sn.

Каратеев И.А.

Россия, РНЦ «Курчатовский институт», Московский Физико-Технический институт,
iakarateev@gmail.com

В разработке проводов магнитных обмоток для термоядерного реактора в рамках проекта ITER планируется использование традиционных низкотемпературных сверхпроводников на основе соединения Nb₃Sn. Несмотря на то, что Nb₃Sn традиционный, всесторонне исследованный низкотемпературный сверхпроводник с температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c=18,3 К, по-прежнему остаются возможности улучшения токонесущей способности, связанные с изменением морфологии, микроструктуры и химического состава жил сверхпроводящего провода. В настоящей работе методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ, соответственно) были проведены исследования микроструктуры и химического состава трех сверхпроводников, подготовленных к электрофизическим испытаниям.

Сверхпроводники были получены вытягиванием брусков Cu-Sn бронзы с жилами Nb при нагреве до 1000⁰С. Для исследования методами РЭМ было приготовлено 2 типа образцов:

1. Шлифы перпендикулярные оси проводов.
2. Изломы, полученные при температуре жидкого азота.

Для просвечивающей микроскопии механически были приготовлены тонкие срезы (толщиной около 100 мкм), которые приклеивались к полукольцу, диаметром 3 мм. Эти срезы окончательно утонялись до толщины 20-50 нм в установке с фокусированным ионным пучком (ФИП) Helios (FEI, США). Для исследования методами РЭМ использовался этот же микроскоп Helios (FEI, США) оборудованный системой энергодисперсионного микроанализа (EDAX, США) При исследовании методами ПЭМ использовался электронный микроскоп TITAN 80-300 с ускоряющим напряжением 300 кВ с корректором сферической абберации, системой энергодисперсионного микроанализа EDXS (EDAX, США) и анализатором характеристических потерь энергии электронов (EELS), (Gatan, США).

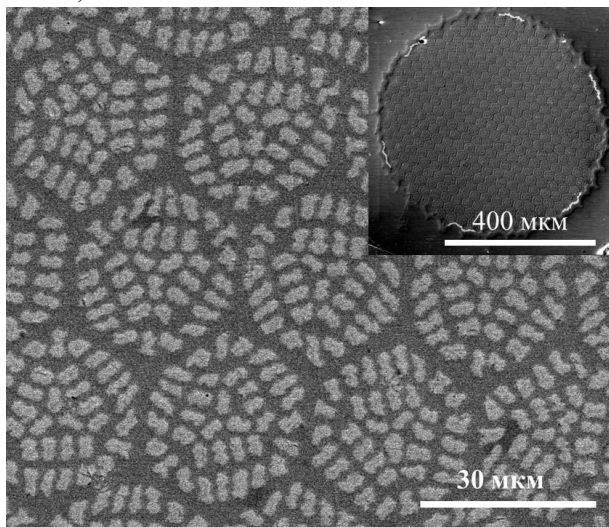


Рис.1. РЭМ изображение шлифа одного из образцов во вторичных электронах. На вклейке представлено изображение шлифа всего сверхпроводника.

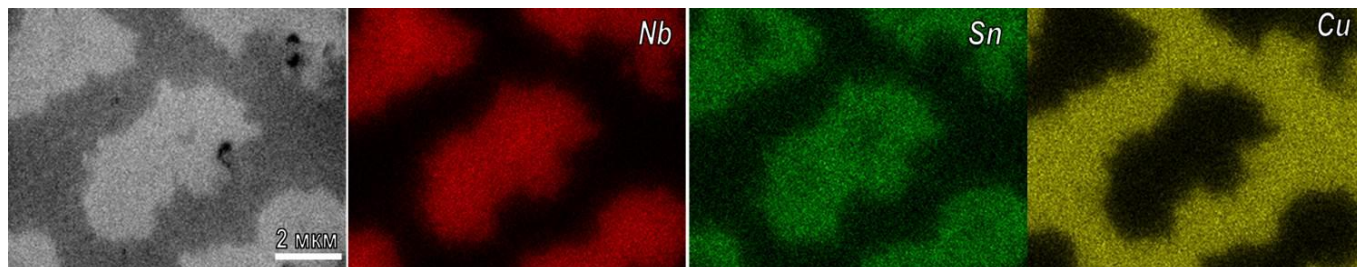


Рис.2. Карты распределения Cu, Nb и Sn, полученное в РЭМ.

Типичное изображение шлифа одного из трех образцов с увеличенным изображением отдельных жил в режиме регистрации вторичных электронов, полученное в РЭМ представлено на рис. 1. На вклейке представлено сечение всего сверхпроводящего провода. Всего в проводе около

10000 жил. Каждая жила представляет собой провод из двух близкорасположенных и соединенных между собой элементов. Карты распределения элементов, а именно Nb, Sn и Cu представлены на рис.2 а-с. Изучение концентрации этих элементов показало, что содержание Nb и Sn в зернах Ni - Sb существенно превышает отношение 3:1 и, кроме того, Nb и Sn распределены по зернам неравномерно. Как правило, содержание Sn увеличивается к краям жилы.

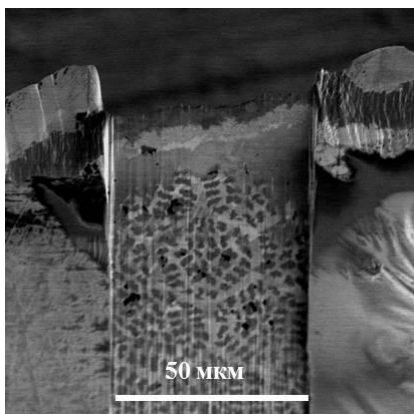


Рис.3. Образец, приготовленный методом ФИП для исследований в ПЭМ.

Образец, подготовленный для исследования в ПЭМ, представлен на рис.3. Область, прозрачная для электронов, энергией 300 кВ составляет 50x100 мкм. Изучение образцов в ПЭМ позволило определить микроструктуру отдельных жил (рис.4), в том числе исследовать границы раздела между жилами и медной матрицей, определить морфологию и химический состав отдельных зерен, как в области матрицы, так и в сверхпроводящих жилах.

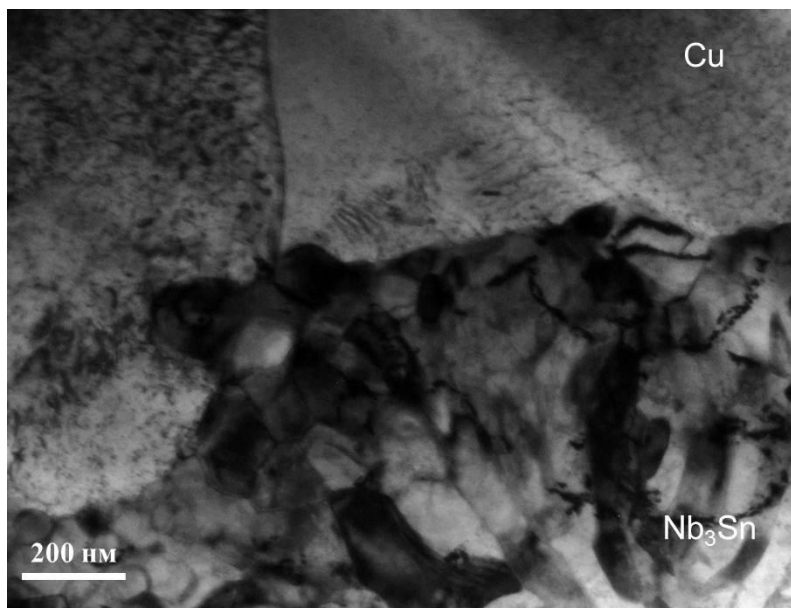


Рис.4. Изображение микроструктуры жилы Nb₃Sn.

Автор благодарен ВНИИНМ им. академика А.А.Бочвара за предоставленные образцы и научному руководителю Васильеву А.Л. за постановку задачи, ценные обсуждения и внимание к работе.

ОРИЕНТИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОДОМЕННЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Вишняков Д.А.

РФ, ИМЕТ РАН, ximik-86@mail.ru

Магнитотвердые гексаферриты характеризуются высокими значениями константы магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы. Они химически стабильны, что позволяет использовать их в различных областях, например, для создания постоянных магнитов, высокочастотных устройств, устройств для магнитной записи.

Одна из основных физических характеристик магнитных материалов, коэрцитивная сила, достигает максимальных значений при монодоменных размерах частиц. Размер монодоменности в значительной степени зависит от формы частицы. Для гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) размер монодоменности составляет 500 — 700 нм. Частицы гексаферрита, как строительные блоки имеют уникальный набор свойств, это: пластинчатая форма, одна ось легкого намагничивания и высокая магнитокристаллическая анизотропия, которая приводит к жесткой связи направления магнитного момента относительно частицы. Во внешнем магнитном поле пластинчатые частицы стремятся ориентироваться перпендикулярно полю и двигаться по направлению градиента поля. Достижение преимущественной ориентации может очень выгодно сказаться на характеристиках магнитных материалов, например, увеличении остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и, как следствие, плотности магнитной энергии.

Целью настоящей работы являлась отработка метода получения ориентированных структур из монодоменных частиц гексаферрита стронция и исследование влияния микроморфологии частиц на магнитные характеристики полученных материалов.

Для получения порошков гексаферрита стронция и ориентированных структур на их основе проводится поэтапный синтез: в качестве исходных реагентов используется Fe_2O_3 , SrCO_3 , H_3BO_3 , также возможно добавление в систему Al_2O_3 . Исходные реагенты подвергаются плавлению и быстрой закалке для получения аморфного прекурсора. Далее, используя различные режимы термообработки для кристаллизации частиц гексаферрита различной морфологии, синтезируется стеклокерамика. Затем растворением матрицы выделяются частицы гексаферрита стронция, которые ориентируются в приложенном внешнем магнитном поле и фиксируются полимером (ПММА).

Были синтезированы стеклокерамические композиты номинальных составов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+8\text{SrB}_2\text{O}_4$ (1), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (2) и $\text{SrFe}_{11}\text{AlO}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (3), из них были получены частицы гексаферрита различной морфологии и различных размеров. Из данных частиц были получены ориентированные структуры, зафиксированные в полимере. Полученные материалы изучались методами рентгеновской дифракции и оптической микроскопии, были измерены магнитные характеристики. Образец, полученный из стеклокерамики состава (3) характеризуется рекордным значением коэрцитивной силы для данных материалов – 10 кЭ, отношение значений остаточной намагниченности к намагниченности насыщения (т.н. прямоугольность петли магнитного гистерезиса) составила $\approx 0,83$ при измерении вдоль оси легкого намагничивания.

В результате проделанной работы была отработана методика получения ориентированных структур на основе гексаферрита стронция, изучено влияние морфологии и размеров частиц на магнитные характеристики полученных материалов.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Казину П.Е.

**РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИЙ НОВЫХ
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И
ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Алпысова Г.К.

Казахстан, Караганда, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова,
makos.82@mail.ru

Современное развитие теплоэнергетики характеризуется сокращением доли использования дорогостоящего жидкого топлива, являющегося ценным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности, и расширением применения твердого топлива. Вследствие увеличения доли последнего истощаются запасы высококачественных угольных месторождений. Кроме того, наблюдается ухудшение качества твердого топлива, добываемого шахтным способом. Переход к разработке мощных месторождений угля, добываемого открытым способом, и использование его в качестве топлива для энергоустановок и других топливоиспользующих устройств связаны с определенными трудностями, главным образом это - высокая стоимость и энергоемкость процесса подготовки к сжиганию [1,2].

В связи с возрастанием доли низкосортных углей в мировом топливозергетическом балансе большое значение приобретают разработка и внедрение новых энергосберегающих технологий переработки твердых топлив и снижение вредных пылегазовых выбросов. Особую актуальность решение данного вопроса приобретает для Казахстана, обладающего богатыми месторождениями низкосортного угля [3].

Учитывая вышесказанное в лаборатории гидродинамики и теплообмена кафедры инженерной теплофизики им. проф. Акылбаева Ж.С. Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова проводились эксперименты по получению водоугольных суспензий и исследования их свойств [4].

Эксперименты по изучению дробления угля проводились на высоковольтном испытательном электрогидравлическом стенде. При проведении экспериментов изменялись: напряжение пробоя воздушного управляемого разрядника (т.е. напряжение на обкладках накопительных конденсаторов) и емкость накопительных конденсаторов. После обработки проводилась сушка полученных образцов и разделение их по фракциям различной крупности.

Во время эксперимента напряжение в коммутирующем устройстве менялось от 20 до 30кВ. В результате исследований были получены угли разных фракций, приведенные на рис. 1



Рис.1 Различные измельченные фракции угля: а – образец угля до обработки, диаметр фракции $d_{фрак} = 10мм$; б – образец угля после обработки, диаметр фракции $d_{фрак} = 5мм$; в - образец угля в виде порошка после обработки, диаметр фракции $d_{фрак} \leq 1мм$.

На рис. 2 приведены результаты обработки угля при различных емкостях конденсаторной батареи. До обработки диаметр угля составлял $d_0 = 10мм$. Зависимость емкости от степени разрушения, показанная на рис.2 была получена при значении времени $\tau = 3мин$, межэлектродного расстояния $l_p = 10мм$ и емкости конденсаторной батареи $C=0,25; 0,5; 0,75мкФ$.

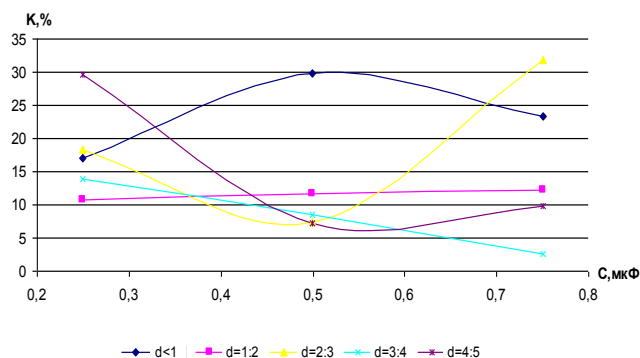
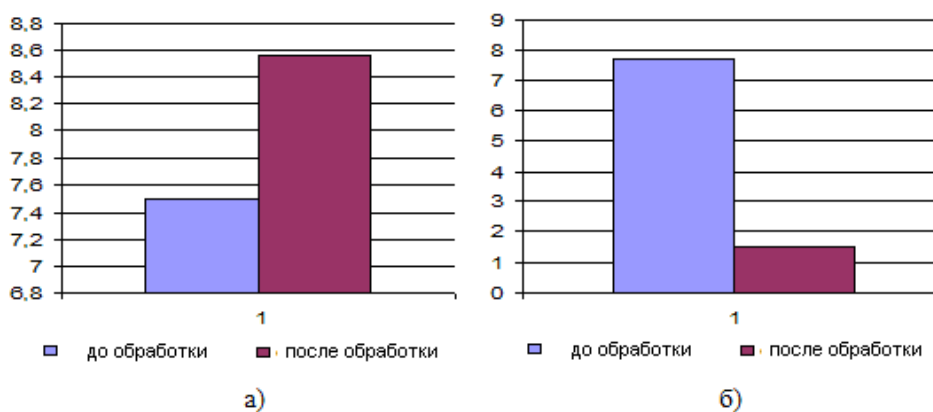


Рис.2 Зависимость степени разрушения угля от емкости конденсатора.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы: для получения положительного результата самым оптимальным значением емкости конденсаторной батареи является $C=0,5\text{мкФ}$, а также с увеличением межэлектродного расстояния устанавливается равномерное дробление угля.

Также были проведены исследования свойств угля до электрогидроимпульсного воздействия и после обработки (Рис.3).



а – влажность; б – зольность

Рис.3. Диаграмма показателей свойств угля до и после обработки

Из полученной диаграммы видно, что после электрогидравлической обработки влажность угля возрастает, а зольность уменьшается. Полученные данные позволяют увеличить процесс сгораемости топлива. В результате проведенного исследования после

Таким образом, предлагаемый метод является наиболее приемлемым в производственных условиях, обеспечивает интенсивное дробление и измельчение угля. Проведение этих исследований и внедрение их результатов на предприятия будут способствовать техническому прогрессу в промышленности.

Список использованных источников

1. Дрижд Н.А., Баймухаметов С.К., Таблер В.А. и др., Карагандинский угольный бассейн: Справочник / - М.: Недра, 1990. 299с.
2. Сухарников Ю. и др., Шламы флотации каменных углей как энергетическое топливо, Промышленность Казахстана. № 10. 2002. - 28-31
3. Равич М.Б., Топлива и эффективность его использования. Изд-во "Наука", 1971.
4. Кусаиынов К.К., Обидина А.С., Цой Р.И., Влияние ударной волны электровзрыва на физические свойства гетерогенной среды.// Вестник КарГУ №4 (36) 2004 г. С. 76-79.

Выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов научному руководителю Кусаиынову Каппасу Кусаиыновичу.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ СИНТЕЗЕ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Асташов А.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, alexey.astashov@gmail.com

Плазменные процессы занимают одно из ведущих мест в разрабатываемых производствах нанопорошков элементов и их неорганических соединений [1,2].

Для реализации плазменных технологий получения нанопорошков разработана многоцелевая плазмохимическая установка, в которой формирование нанопорошков металлов и их неорганических соединений основано на взаимодействии дисперсного или парообразного сырья со струей термической плазмы. В объеме реактора происходят высокотемпературные химические реакции, приводящие к образованию паров целевого продукта, которые затем конденсируются в виде наночастиц. Сформировавшиеся наночастицы осаждаются на стенках реактора и на фильтре, откуда производится их удаление в приемные сборники получаемых нанопорошков. Плазмохимическая установка предназначена для получения нанопорошков в результате окислительно-восстановительных процессов, а также процессов термического разложения и переконденсации [3].

На основе экспериментальных данных установлено, что на размер получаемых нанопорошков влияние оказывают природа материала, скорость истечения плазменной струи, конструктивные особенности и параметры работы реактора и плазмотрона (энтальпия, расход сырья, расход плазмообразующего газа). Большую роль играет время пребывания продукта в высокотемпературной зоне, в которой возможно протекание коагуляционных процессов [1].

В ходе плазмохимического синтеза нанопорошков на стенках реактора идет увеличение толщины слоя осажденного порошка, вследствие чего ухудшаются условия охлаждения продукта, что, в свою очередь, ведет к повышению температуры на поверхности слоя. В случае достижения достаточно высокого уровня температуры начинают протекать процессы спекания и рекристаллизации, что ведет к деградации дисперсного состава порошка. Так же становятся возможными фазовые и химические превращения в осажденном слое.

Целью работы являлось экспериментальное определение распределения плотности теплового потока на стенке по высоте плазмохимического реактора для исключения деградации осажденного порошка.

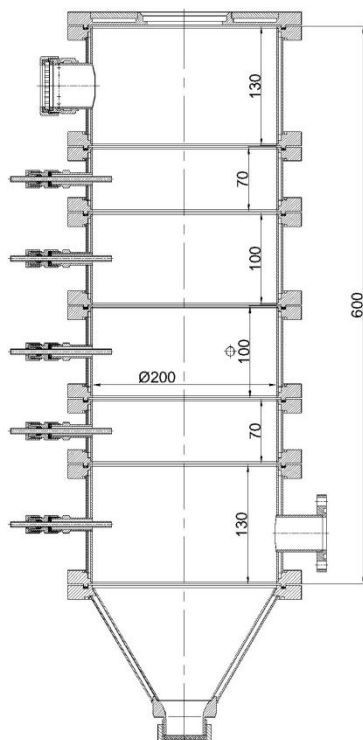


Рис. 1. Секционированный плазмохимический реактор.

Эксперименты проводились на плазмохимической установке ИМЕТ РАН в следующем диапазоне изменения параметров:

плазмообразующий газ	азот, азот+водород (30 об. %);
расход плазмообразующего газа	0,8..1,7 м ³ /ч;
энтальпия плазменной струи	4..8 кВтч/нм ³ ;
используемое сырье	оксид вольфрама (VI) WO ₃ ;
расход сырья	0,3..1 кг/ч.

Для оценки плотности теплового потока был разработан секционированный плазмохимический реактор с водоохлаждаемыми стенками (рис. 1). Количество секций — 6. Высота секций составляет 70, 100 и 130 мм.

При заданном режиме работы проводилось калориметрирование каждой секции с последующим расчетом плотности теплового потока на стенку. Температура охлаждающей воды измерялась на входе и выходе из каждой секции реактора с помощью термометров сопротивления ДТС174-50М.ВЗ.120/2 и 8-ми канального измерителя ОВЕН УКТ38-Щ4.ТС. Для регистрации данных на ЭВМ использовались адаптер интерфейса ОВЕН АС-2 и программное обеспечение Owen Process Manager.

В результате проведенных экспериментов получены распределения плотности тепловых потоков по высоте реактора для различных режимов работы. Полученные зависимости имеют экстремальный характер, что связано с характером распространения плазменной струи в объеме реактора. Значения плотности теплового потока изменяются по высоте от 5 до 30 кВт·ч/м².

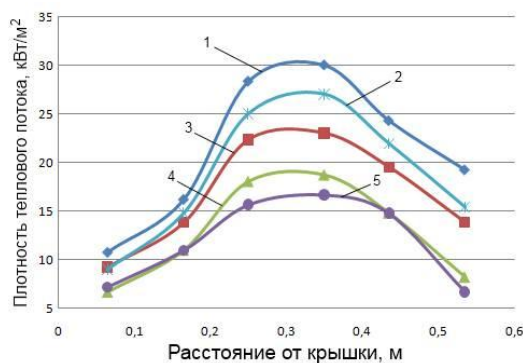


Рис. 2. Распределение плотности теплового потока по высоте реактора. Расход плазмообразующего газа: 1 — 1,71 м³/ч, 2 — 1,56 м³/ч, 3 — 1,19 м³/ч, 4,5 — 0,84 м³/ч.

Установлено, что изменение расхода плазмообразующего газа с 0,8 м³/ч до 1,7 м³/ч ведет к изменению максимального значения плотности теплового потока с 17 кВт·ч/м² до 30 кВт·ч/м² (рис. 2).

При изменении диаметра сопла с 6 мм до 8 мм, что оказывает воздействие на параметры истечения струи, область максимального теплового потока на стенку реактора смещается в верхнюю часть реактора — с 400 мм до 300 мм от крышки реактора (рис. 3).

Использование азот-водородной плазмы не привело к заметным изменениям плотности теплового потока, характерным для плазмы азота.

При осаждении слоя порошка толщиной порядка 0,7 мм системы W–С максимальное значения плотности теплового потока на стенку реактора снизилось с 27 кВт·ч/м² до 22 кВт·ч/м² (рис. 4) за счет термического сопротивления осажденного слоя.

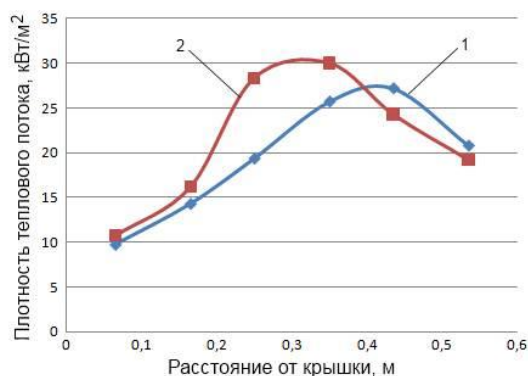


Рис. 3. Распределение плотности теплового потока при использовании сопел плазмотрона разного диаметра. 1 — 6 мм, 2 — 10 мм.

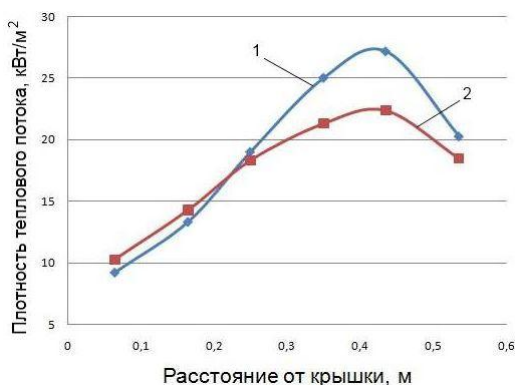


Рис. 4. Распределение плотности теплового потока при осаждении порошка. 1 — без порошка, 2 — с порошком (слой ~0,7 мм WC)

Таким образом, в результате выполнения работы была разработана конструкция секционированного реактора и показана возможность изучения распределения плотности теплового потока на стенки реактора, что в дальнейшем может быть использовано для оценки температуры поверхности слоя осажденного порошка. Были получены зависимости величины теплового потока от режимов работы реактора. Установлено, что энтальпия, расход плазмообразующего газа и конструктивные особенности плазмотрона оказывают существенное влияние на величину теплового потока на стенку плазмохимического реактора. Показано, что при осаждении порошка величина теплового потока на стенку снижается, что свидетельствует об ухудшении условий охлаждения получаемого порошка и, следовательно, о повышении температуры на поверхности слоя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00462-а).

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 16 ИМЕТ РАН за помощь в постановке и проведении исследований.

Литература:

1. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М: Наука, 1980.
2. Цветков. Ю.В. Плазменная металлургия – перспективная технология XXI века. Металлы, № 5, 2001, с.24-31.
3. А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Благовещенский, Ю. В. Цветков. Плазмохимическая установка синтеза нанопорошков. Тезисы докладов. Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009. Екатеринбург, 20-24 апреля, 2009 г., с.680-683.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe – Cr – Co МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Борзов Ф.Ю.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН); e-mail: saint_devil86@mail.ru.

Областью применения деформируемых магнитотвёрдых наноструктурных сплавов системы Fe – Cr – Co (ГОСТ 24897-81) является производство малогабаритных постоянных магнитов (ПМ) из сортового и листового проката этих сплавов, поставляемого заводами металлургической промышленности, когда использование литых сплавов типа ЮНДК (ГОСТ 17809-72) становится экономически нецелесообразным вследствие резкого возрастания материальных и трудовых затрат на производство.

Однако производство малогабаритных ПМ из магнитотвёрдых FeCrCo сплавов методами обработки металлов давлением (прокаткой, вырубкой, штамповкой и т.д.) требует наличия большого количества специализированного оборудования, которое не всегда имеется в наличии на специализированных предприятиях, выпускающих ПМ. Как правило, на этих предприятиях имеется оборудование для производства ПМ методами порошковой металлургии (при производстве ПМ из магнитотвёрдых ферритов, сплавов на основе редкоземельных соединений $Nd_2Fe_{14}B$, $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} и др.), которое можно использовать и для производства ПМ из магнитотвёрдых FeCrCo сплавов, что позволит уменьшить расход материальных и трудовых ресурсов. Вопросу получения ПМ из FeCrCo магнитотвёрдых сплавов методами порошковой металлургии за прошедшие годы с момента открытия этих сплавов было уделено мало внимания. Насколько нам известно, эта технология у нас в России не освоена ни на одном предприятии, производящем ПМ. Известны буквально несколько работ и патентов, в которых было показано, что ПМ, полученные методами порошковой металлургии, практически не уступают по своим магнитным гистерезисным свойствам ПМ, полученным из проката [1-3].

Целью данной работы было проведение оценочных экспериментов, связанных с получением ПМ из магнитотвёрдых FeCrCo сплавов методами порошковой металлургии. Порошки сплава 22Х15К получали путём дробления образцов этого сплава, на которых были получены магнитные гистерезисные свойства, соответствующие ГОСТ 24897-81, т.е. исходные образцы были таким образом сертифицированы (типичные магнитные гистерезисные свойства исходных образцов приведены на рис.1.). Химический состав исходных порошков приведён в таблице 1. Образцы, первоначально изготовленные из сортового проката сплава ЭК159, дробили в металлическом контейнере на гидравлическом прессе, а затем в вибрационной мельнице с использованием мелющих шаров из карбида вольфрама до размера частиц 10 – 15 мкм. Химический состав порошка после окончательного измельчения также приведен в таблице 1. При получении компактированных заготовок плотностью ~ 60 % для последующего спекания в качестве связующего материала использовали стеарат цинка.

Таблица 1.

Вид порошка	Химический состав (масс. %)							
	Fe	Cr	Co	Ti	V	W	Ni	C
Исходный	основа	22,5	15,2	1,0	0,5	-	-	0,03
После помола	основа	21,2	15,3	0,83	0,56	6,0	0,6	0,12

Процесс спекания проводили при температурах 1250 – 1400⁰С в течение 2-4 часов в вакууме и в атмосфере водорода (предварительное спекание) в печах типа СШВЛ. Термическую (в том числе термомагнитную) обработку проводили на стандартном оборудовании, на котором обрабатывают ПМ из магнитотвёрдых FeCrCo сплавов. Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисграфах УИФИ-400 и Permagraph-L.

Лучшие магнитные гистерезисные свойства были получены на образцах после спекания компактированных заготовок в вакууме при 1350⁰С в течение 2-х часов (магнитные гистерезисные свойства одного из таких образцов приведены на рис. 2). Из сравнения полученных данных магнитных свойств спечённых образцов с исходными видно, что остаточная индукция B_r упала почти в три раза (с 1,4 до 0,5 Тл), максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ уменьшилось в ~ 4,5 раза (с 34 до 7,7 кДж/м³), коэрцитивная сила H_{cb} практически осталась на одном и том же уровне.

Таким образом, максимального энергетического произведения спечённых образцов, величина которого наиболее полно характеризует свойства магнитотвёрдого материала, происходит за счёт уменьшения остаточной индукции, которая в свою очередь определяется намагничённостью насыщения $4\pi I_s$ сплава, т.е. фазочувствительной величиной. Из данных химического анализа исходных и спечённых образцов видно, что порошок после окончательного помола обогащается парамагнитным вольфрамом (за счёт

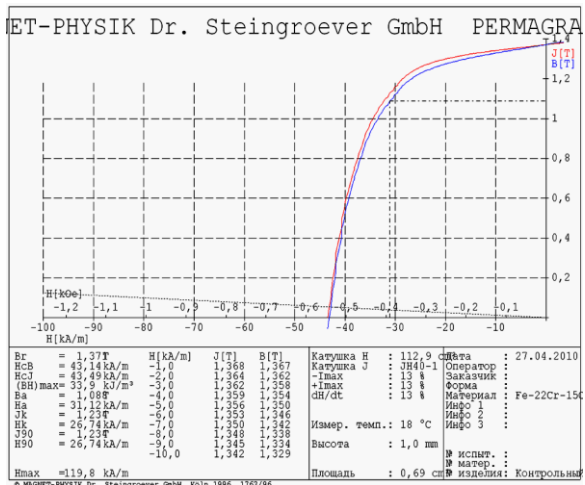


Рис. 1. Типичные магнитные свойства исходных образцов сплава 22X15КА.

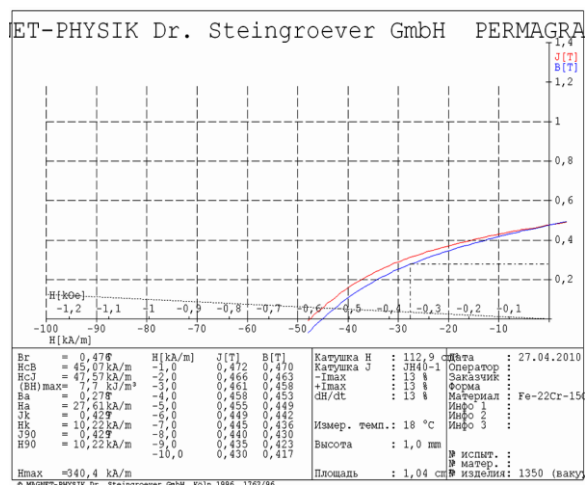


Рис. 2. Лучшие магнитные свойства спечённых образцов (вакуум, 1350⁰С).

ферромагнитного железа) и углеродом (содержание которого возросло в 4 раза!), который является сильнейшим γ -образующим элементом. По данным рентгеноструктурного анализа в спечённом образце в высококоэрцитивном состоянии (т.е. в состоянии с оптимальными магнитными гистерезисными свойствами) присутствует 27 % парамагнитной γ -фазы. Вследствие этих двух основных факторов и происходит резкое уменьшение B_r , и как следствие, $(BH)_{\max}$. Плотность образцов, спечённых в вакууме при температурах 1350 – 1400⁰С близка к 100 % плотности исходных образцов.

Выводы

1. Возможно получение заготовок ПМ из порошков магнитотвёрдых сплавов на основ системы Fe-Cr-Co с плотностью близкой к 100 % плотности образцов этих же сплавов из сортового проката
2. Для сохранения исходного уровня магнитных гистерезисных свойств спечённых ПМ в качестве мелющих средств следует использовать нейтральные шары (например, керамические из окиси алюминия).
3. Мелющие шары из чистых металлов (или безуглеродистых сплавов) можно использовать при дополнительном легировании порошков сплавов.

Литература.

1. Green M.L., Scherwood R.C. and Wong C.C. "Powder metallurgy proceeding of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5-25 wt. %Co". Journal of Applied Physics, 1982, 53, No 3, p. 2398-2400.
2. Ряпосов И.В., Шацов А.А. «Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвёрдого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками». Перспективные материалы, 2009, №1, стр. 57-61.
3. United States Patent 4,401,482, Green M.L., Scherwood R.C. "Fe-Cr-Co magnets by powder metallurgy processing", Int. Cl. H01F 1/02, U.S.Cl. 148/104, aug. 30, 1983.

Автор приносит свою искреннюю признательность и благодарность чл.-корр. РАН М.И.Алымову, к.ф.-м.н. В.А.Зеленскому, А.Б. Анкудинову, д.т.н. И.М.Миляеву за сопровождение данной работы на всех её этапах от постановки задачи до проведения всех экспериментов и обсуждения полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-08-00660-а).

ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАДЫРБАЙ

Булкаирова Г.А.

Республика Казахстан, г. Караганда, Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова, iph@kargu.krg.kz

Природный минерал кварц - наиболее распространенный минерал с химическим составом SiO_2 (46,7%-Si; 53,3%- O_2). Кварц высокой химической чистоты и термической стойкости используется в полупроводниковой промышленности как материал тиглей, топочной камер, держателей и т.д. Кварц в виде кварцевого стекла – один из основных материалов оптической промышленности. Наиболее важное применение кварца - его использование в технике, особенно в качестве пьезоэлектрика. Кварциты низкого качества используется, главным образом, в металлургической промышленности для производства технического кремния и огнеупоров, в химической промышленности в качестве флюсов, в строительстве и для производства стекольной продукции [1,2].

Основные эксперименты по дроблению и измельчению минерала кварца проводились для минерала месторождения Надырбай, Республика Казахстан.

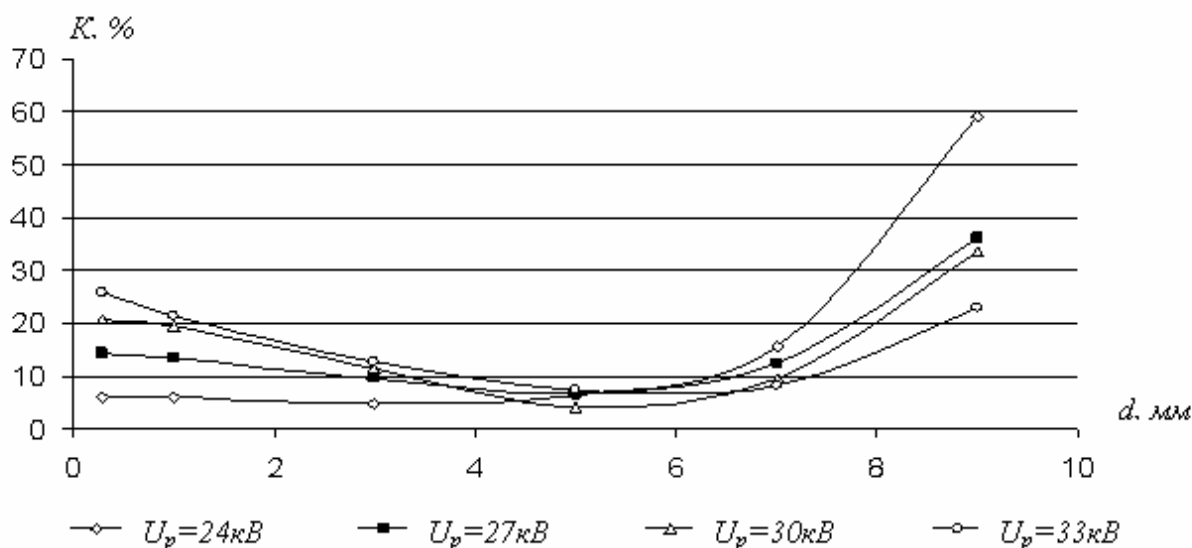
В работе приведены результаты исследования особенностей электрогидроимпульсного способа дробления и измельчения кварца для получения частиц минерала заданных параметров.

Импульсное воздействие в технологических процессах дробления и разрушения основано на использовании высоких давлений, сопровождающих высоковольтные электрические разряды в многокомпонентной жидкости.

В проведенных экспериментах степень измельчения минерала кварца возрастает с увеличением удельной энергии, вводимой в канал разряда, что объясняется тем, что в кварце сначала образуется сеть микротрещин на пути прохождения ударной волны, которая и создает сплошное напряженное состояние. В результате воздействия серией импульсов длительностью ($10^{-5} \div 10^{-4}$ с) на твердые фракции кварца на начальном этапе накапливаются пластические деформации, которые с одной стороны как бы увеличивают его прочность, а в зонах дефектности структур возникают напряжения, разрушающие природный минерал [3,4].

При электрогидроимпульсном воздействии на твердые вещества в водном растворе интенсивность процесса измельчения усиливается в результате воздействия дополнительного давления, связанного с кавитацией. Действительно, на каждой твердой частице возникает кавитационная микрополость, которая схлопываясь усиливает механическое воздействие.

В опытах исследовалась степень измельчения кварца K , которая определялась по количеству частиц определенного диаметра d . На рисунке 1а при исходной фракции диаметром 10мм, $C=0,5\text{мкФ}$ и напряжения на межэлектродном расстоянии $U=24\text{кВ}$ степень измельчения на мелкие частицы $d=0\div 0,8\text{мм}$ составляет 6,1%, а при $U=33\text{кВ}$ степень измельчения для мелких частиц растет до 26%.



а) $d_{\text{фр}}=10\text{мм}$, $C=0,5\text{мкФ}$, $\tau_{\text{фр}}=5\text{мин}$, $m_{\text{фр}}=50\text{г}$

При диаметре фракций $d_{фр}=5\text{мм}$ и $C=0,5\text{мкФ}$ (рис. 1б) и напряжения на межэлектродном расстоянии $U=24\text{кВ}$ степень измельчения на мелкие частицы $d=0,8\text{мм}$ составляет 8,1 %, а при $U=33\text{кВ}$ степень измельчения для мелких частиц увеличивается до 16,5%.

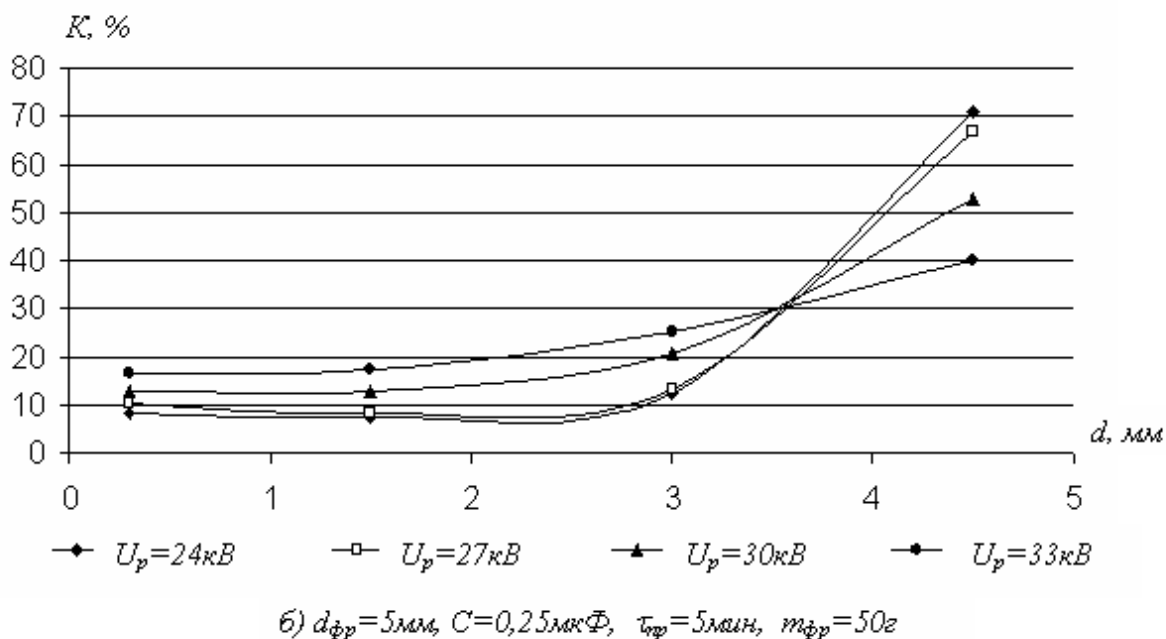


Рисунок 1. Зависимость степени измельчения кварца от диаметра фракций

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что при увеличении напряжения на межэлектродном расстоянии частицы большим диаметром дробятся интенсивнее, при этом увеличивается доля мелких частиц [5,6].

Предлагаемый способ электрогидравлической обработки водной суспензии кварца позволяет быстро и с минимальными затратами получить кварцевый порошок определенных размеров. Данный способ дробления перспективен, экономичен и экологически чист, легко встраивается в любую технологическую цепь.

Список литературы

1. Симанович И.М. Кварц песчаных пород. // Труды ГИН АН СССР, вып. 314, М.: Наука, 1978, -С.3-57
2. Осинский А.В., Лебедев В.В., Онтогенические методы оценки природного кварцевого сырья (пьезооптического и жильного кварца) при геологической съемке масштаба 1:50 000. ВСЕГЕИ, 1992. -С. 3-15
3. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности.- Л.: Машиностроение, 1986.- 253 с.
4. Курец В.И., Усов А.Ф., Цукерман В.А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. – Апатиты: Изд.Кольского научного центра РАН, 2002.–324с.
5. К.Кусаиынов, Б.Р. Нусупбеков, Г.А. Булкаирова Структурно-хаотические закономерности разрушение минерала кварца. Труды университета (КарГУ). Тепломассобмен и импульсные явления в многофазных средах. Караганда: Изд.КарГУ, 2008.-С.52-58
6. Г.А. Булкаирова, Е.Б. Уалиев, Г.Е. Сейтжанова, А. Бердимбетова. Технология переработки природного кварца на основе нелинейного явления - электрического разряда в жидкости. Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: Материалы 6-ой международной научной конференции посвященной 10-летию города. Астана: 2008.- С.239-242

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОН $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$

Гостева А.Н.

Россия, г. Апатиты, Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, domonov@chemy.kolasc.net.ru

Ранее были описаны [1] синтез, физико-химические свойства и термическое разложение двойных комплексных солей (ДКС), содержащих катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и анионы $[\text{MX}_6]^{3-}$, где М – Fe, Cr, X – CN, $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Было установлено, что в окислительной атмосфере при термическом разложении этих ДКС сначала отщепляется аммиак из состава катиона (в области 200-240°C), а затем окисляются лиганды комплексного аниона. Твердыми продуктами термического разложения в атмосфере воздуха являются простые и сложные оксиды центральных атомов катиона и аниона. При термическом разложении в атмосфере водорода были получены в качестве продуктов восстановления твердые растворы CoFe для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, смесь Co + Cr_2O_3 для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; весь азот из состава ДКС выделяется в виде аммиака, а углерод в виде смеси углеводородов, среди которых преобладает метан. В случае $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ часть углерода выделяется в виде углекислого газа. Таким образом, при термолизе в атмосфере водорода лиганды подвергаются гидрированию до простейших водородных соединений соответствующих элементов.

В данной работе мы использовали в качестве лиганда, входящего в состав катиона, другое нейтральное соединение – мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Исследователи до сих пор изучали термическое разложение ДКС, содержащих относительно простые лиганды. Целесообразно провести некоторое усложнение состава соединений за счет расширения набора лигандов. Мочевина занимает больше места в пространстве, чем аммиак, и, таким образом, металлы-комплексобразователи будут находиться на большем расстоянии друг от друга. Поэтому можно предположить, что термолиз ДКС, содержащих мочевины, будет приводить к образованию более высокодисперсных продуктов, чем в случае ДКС, содержащих аммиак. В настоящей работе изучен синтез, свойства и термическое разложение трех соединений: $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (2) и $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4); $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5), которые по составу и строению аналогичны ранее изученным, но имеют значительно более высокий молярный объем.

Термический анализ на воздухе показал, что ДКС сохраняют исходный состав ~ до 100°C. На кривых ТГ можно выделить несколько ступеней, соответствующих отдельным стадиям процесса. При 110-160°C происходит удаление внешнесферной воды. Далее идет последовательное выгорание мочевины и лигандов аниона. Все соединения практически полностью разлагается ~ до 400°C. На кривых ДТА в области 400 -550°C наблюдаются сильные экзоэффекты без изменения массы, что указывает на кристаллизацию образующихся оксидов.

Конечными продуктами термолиза ДКС на воздухе являются смеси сложных и индивидуальных оксидов. Степень термического разложения соединений на воздухе выше, чем в атмосфере водорода.

В связи с присутствием в составе каждого комплекса хрома и мочевины даже при высоких температурах восстановления не удастся избавиться от оксидных фаз. Если железо в случае соединений 1 и 3 или кобальт в случае 4, 5 восстанавливается до металла, то хром и при 900°C остается связанным в виде простого Cr_2O_3 (1) и сложного оксида FeCr_2O_4 (3). Исключение составляет соединение 2. На дифрактограммах продуктов термолиза при 600 и 900°C наблюдаются слабые рефлексы, соответствующие металлическому хрому.

Газообразными продуктами (рис.1), которые удалось обнаружить, идентифицировать и количественно определить, являются аммиак и углекислый газ. Углерод распределяется по 3 продуктам: некоторая часть его остается в остатке от прокаливании, часть выделяется в виде CO_2 , а часть выделяется в виде продуктов, которые не улавливаются ни кислотой, ни щелочью, то есть, очевидно, нейтральных. Основываясь на ранее полученных данных [2], можно предположить, что это углеводороды. Часть азота выделяется в виде аммиака. Оставшаяся часть выделяется в виде N_2 , что было качественно зафиксировано. По данным проведенных анализов видно (рис. 1), что количество выделившегося CO_2 в случае соединений 1, 2, и 4 постепенно уменьшается, а для ДКС 3 и 5 увеличивается. Количество углеводородов, соответственно, возрастает с увеличением температуры процесса для 1, 2 и 4, в случае 3 остается примерно одинаковым, а для ДКС 5 уменьшается. Доля образующегося аммиака возрастает с увеличением температуры процесса для 1, 2 и 4 для 3

наблюдается максимум при 600°C. Состав и количество образующихся газообразных продуктов термолита сильно зависит от температуры термолита и состава комплекса.

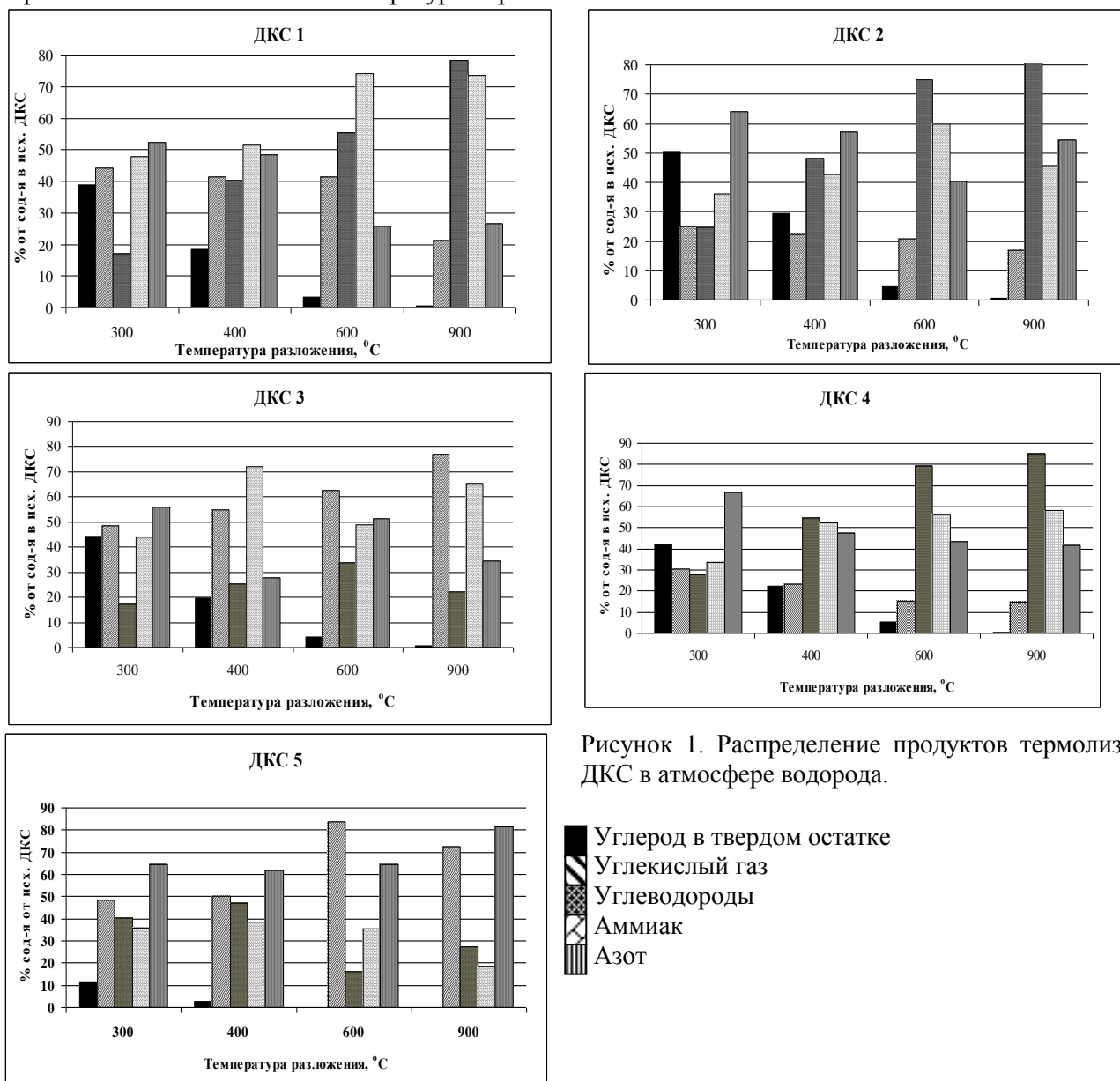


Рисунок 1. Распределение продуктов термолита ДКС в атмосфере водорода.

Углерод в твердом остатке
 Углекислый газ
 Углеводороды
 Аммиак
 Азот

Таким образом, наличие в составе комплекса катиона $[Cr(ur)_6]^{3+}$ приводит к образованию оксидных фаз не только при термолите в атмосфере воздуха, но и водорода. Конечные продукты термолита ДКС в атмосфере водорода имеют относительно высокую дисперсность. Так, например, эффективные диаметры частиц в случае соединения 3 при 400 и 600°C составляют 12 и 25 нм, соответственно.

1. Домонов Д. П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда. Дисс. на соиск. ученой степени канд. хим. наук. ИНХ СО РАН, 2009, Новосибирск.
2. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Аведисян А.А., Икорский С.В. Превращения координированных лигандов при восстановительном термолите некоторых двойных комплексных соединений. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – с. 788.

Автор хочет выразить глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Печенюк С. И. и консультанту к.х.н. Домонову Д.П. за руководство и помощь при проведении работы.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ИК-ПИРОЛИЗА ПРЕКУРСОРА НА ОСНОВЕ ПАН И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Ефимов М.Н.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, efimov@ips.ac.ru

Металл-углеродные наноконпозиты, включающие наночастицы металлов, вызывают особый интерес исследователей благодаря возможности использования их в различных областях науки. Так, например, металл-углеродные наноконпозиты, содержащие частицы Pt (Pd, Ru, Re) используются в качестве гетерогенных катализаторов химических реакций, в частности, дегидрирования углеводородов, электроокисления водорода и метанола в водородной энергетике и др. Особое место занимают металл-углеродные композитные материалы, комплекс свойств которых определяется не только природой металла, но и специфической электронной структурой полисопряженной системы.

Разработан новый метод получения металл-углеродных наноконпозитов в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе ПАН и солей различных металлов (Pt, Pd, Ru, Re, Rh, Cu). Метод отличается от известных тем, что образование наноконпозита происходит *in situ* при одновременном протекании химических превращений ПАН, приводящих к формированию упорядоченных углеродных структур, и восстановления металлов (образование металлических наночастиц) с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН. Для увеличения удельной поверхности в прекурсор вводили дополнительные углеродные компоненты: многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), мелкодисперсный активированный уголь (СКТ-6А) или НА различного происхождения (НА).

Впервые получены наноразмерные частицы сплавов Pt–Ru (Re, Rh) и интерметаллидов Pt₁₃Ru₂₇, Pt₇Re₃, Pt₅₇Rh₄₃ непосредственно в процессе формирования наноконпозита. Показано, что при T ≥ 700 °C образующиеся *in situ* металлические наночастицы представляют собой сплавы Pt–Ru (Re, Rh) с узким распределением наночастиц по размерам (6–8 нм).

На основе полученных металл-углеродных наноконпозитов разработаны гетерогенные катализаторы дегидрирования углеводородов (на примере циклогексана) с наноразмерными частицами сплава Pt–Ru, тонко дисперсно распределенными в структуре углеродного носителя на основе ИК-ПАН и мелкодисперсного активированного угля СКТ-6А или НА, позволяющие достичь 100%-ной конверсии циклогексана при полной селективности по бензолу.

Хотелось бы выразить благодарность своим научным руководителям Карпачевой Галине Петровне и Земцову Льву Михайловичу за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-00002).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МАРГАНЕЦ-ЦЕРИЙ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Загайнов И. В.

РФ, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
igorscience@gmail.com

В связи с интенсивным развитием технических устройств нового поколения в последнее десятилетие возникла большая потребность в наноструктурированных оксидных композитных материалах на основе CeO₂, предназначенных для мембранных технологий (мембраны со смешанной проводимостью, обеспечивающие транспорт кислорода) и различных областей электронной техники (лазеры, газовые сенсоры). Сообщали о получении [1, 2] мезопористого CeO₂ каталитического назначения. К наиболее часто используемым ингредиентам композитов на основе CeO₂ относится оксид марганца, который является актуальными материалом для использования в составе керамических мембран [3].

Цель настоящей работы заключается в получении золь-гель методом ультрадисперсных порошков мезопористого оксида церия и Mn-содержащих композитов на его основе, а так же комплексного исследования их физико-химических свойств. Были получены наноразмерные порошки CeO₂ и композиты типа «оксид-оксид» на его основе, содержащие Mn_xO_y. В качестве исходных соединений использованы нитрат церия и ацетилацетонат марганца; N,N-диметилоктиламин играл роль ПАВ. Текстуру и морфологию полученных объектов исследовали методами: просвечивающей электронной

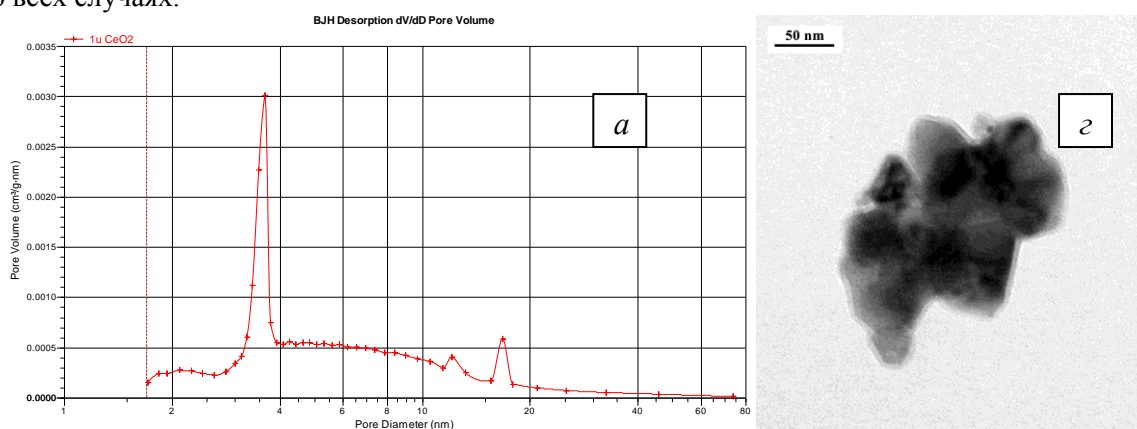
микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции и адсорбцией-десорбцией N_2 . Исследовано влияние мольного отношения ПАВ/металл (0,5–2,0), концентрации исходных растворов и скорости перемешивания реакционной смеси на дисперсность, характер пористости и удельную поверхность получаемых порошков.

Исследование фазового состава проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизированным излучением $CuK\alpha$. Морфологию синтезированных катализаторов исследовали методами (ПЭМ) на электронном микроскопе EM-301 фирмы Philips и адсорбции-десорбции N_2 на установке Tri Star 3000 фирмы Micromeritics. Удельную поверхность определяли методом БЭТ, а распределение пор по размерам методом БДХ при температуре $-196^\circ C$.

Установлено, что повышение скорости перемешивания (с 200 до 400 об/мин) и степени разбавления растворов исходных соединений металлов (с 0,9 до 0,05 М) положительно влияет на дисперсность синтезируемых оксидов. Размер кристаллитов полученных порошков CeO_2 (структура типа флюорита) составлял 30-46 нм, при этом удельная поверхность составляла 8-21 m^2/g . По результатам адсорбции-десорбции N_2 , полученные порошки представляли собой микро-мезопористые (бимодальные) объекты, где на долю микропор приходилось 20-50% удельной поверхности. Размер мезопор не превышал 4 нм (рис. 1а). Увеличение мольного отношения ПАВ/Ce с 0,5 до 2 приводило к уменьшению размера кристаллитов (по данным рентгеновской дифракции) в 1,25 раза.

Для получения бинарных композиционных систем типа «оксид-оксид» использовали два способа: одностадийный (из смешанного золя) и двухстадийный (оксиды марганца наносили из золь на прокаленный свежеприготовленный мезопористый CeO_2). Атомарное отношение Ce/Mn составляло 5. Кристаллическая структура бинарных Mn-Ce-оксидных систем соответствовала флюориту, при этом отдельной фазы Mn_xO_y не наблюдалась. Основная фаза в обоих образцах имела брутто формулу $Ce_{(1-x)}Mn_xO_2$ со структурой флюорита. Расчет показал, что для образца, полученного в одну стадию, $x=0,086$, и для аналога, полученного в две стадии, $x=0,16$. Следует отметить, что в первом случае марганец присутствовал в виде иона +3, тогда как во втором он присутствовал в виде разнозарядных ионов +2 и +3.

В образце, полученном одностадийным способом, наблюдалось широкое распределение по размеру пор: 6-50 нм (рис. 1б), при этом удельная поверхность составляла лишь 1,2 m^2/g . Композит, полученный двухстадийным методом, практически сохранял пористую структуру свежеприготовленного CeO_2 (рис. 1в) и удельную поверхность (последняя уменьшалась на 0,05 m^2/g). Однако широкое распределение по размеру пор для CeO_2 (3,0-4,0 нм) сокращалось (3,1-3,7 нм), в то же время интенсивность пика распределения по размеру пор возрастала в 2 раза. Можно предположить, что внутри мезопор CeO_2 происходило формирование слоя из высокодисперсных частиц $Ce_{0,84}Mn_{0,16}O_2$ (кластеров или кристаллитов), развитая структура которого практически сохраняла величину исходной удельной поверхности CeO_2 . На микрофотографиях можно видеть, что не наблюдается ярких различий между свежеприготовленным CeO_2 (рис. 1з) и композитами на его основе (рис. 1д и е), полученными описанными способами; средний размер частиц составлял 50-60 нм во всех случаях.



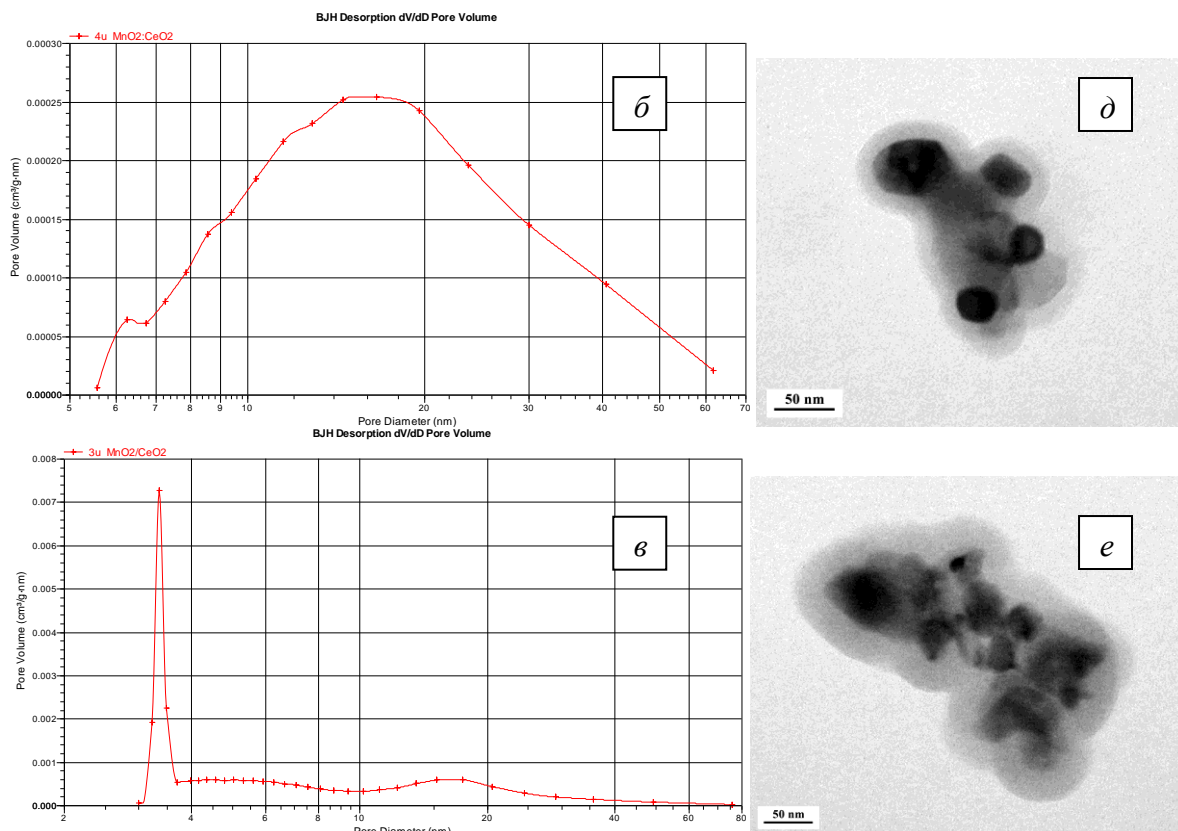


Рисунок 1. Распределение по размеру пор (а-в) и микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ (г-е), для CeO_2 (а, г) и композитов $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-CeO}_2$, полученных в одну (б, д) и две стадии (в, е).

Выводы

1. Установлено положительное влияние следующих условий синтеза золь-гель методом на дисперсность получаемого CeO_2 :

- а) увеличение скорости перемешивания исходных растворов и реакционной смеси;
- б) повышение степени разбавления исходных металл-содержащих растворов.

2. Показано, что оксид марганца не участвует в формировании архитектуры мезопор. Однако при нанесении на прокаленный мезопористый CeO_2 , который ограничивает рост его кристаллитов, Mn_xO_y способен образовывать высокодисперсную фазу внутри мезопор.

Автор выражает благодарность научным руководителям Трусовой Е.А. и Белоусову В.В., а также Писареву С.А., Куцеву С.В. и Шелехову Е.В. за проведение инструментального анализа синтезированных объектов. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00917-а и Программы фундаментальных исследований № 21 Президиума РАН.

Литература

1. Thundathil M.A. et al. J. Am. Ceram. Soc. 2004, 87, 1442-1445.
2. Laberty-Robert C. et al. Chem. Mater. 2006, 18, 50-58.
3. Doescher M.S. et al. Anal. Chem. 2005, 77, 7924-7932.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОДНОФАЗНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Исаева Н.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, felix-2001@mail.ru

Введение: Гексагональный карбид вольфрама (α -WC) является основным сырьем для производства твердых сплавов. В настоящее время большой интерес представляет получение твердых сплавов с мелкозернистой структурой. Перспективным является использование композитов на основе наноразмерного карбида вольфрама в различных областях промышленности, таких как металлообработка, горнорудная промышленность, лесная и многие другие. Показано, что уменьшение размера зерна в твердом сплаве приводит к резкому повышению его свойств [1]. Известен целый ряд методов получения наноразмерного карбида вольфрама. В работе [2] подробно изложен двухстадийный метод получения монокарбида вольфрама плазмохимическим восстановлением оксида вольфрама с последующим отжигом полученной системы W-C в водороде.

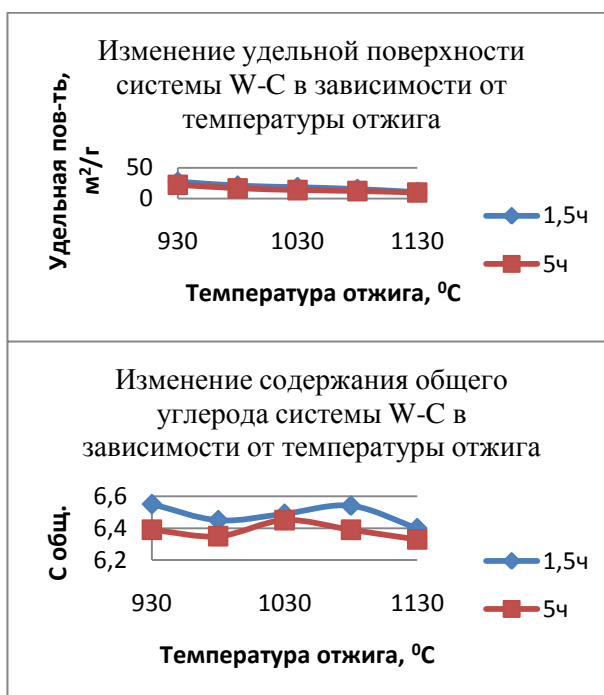
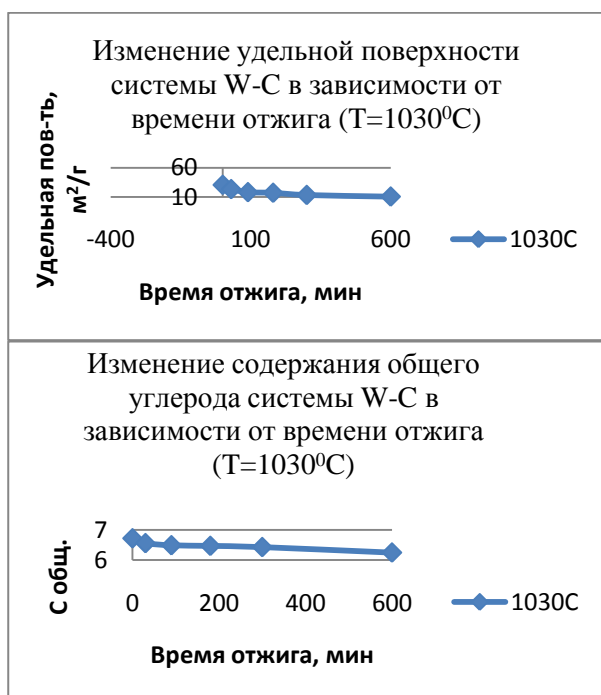
Целью настоящей работы было исследование процесса синтеза в водороде монокарбида вольфрама α -WC из порошков системы W-C, полученных плазмохимическим восстановлением оксида вольфрама в присутствии метана. В плазмохимическом процессе представляется возможным регулирование свойств системы W-C в широких диапазонах фазовых составов. Основными фазами системы W-C являются фаза полукарбида вольфрама W_2C и высокотемпературная фаза кубического карбида вольфрама WC_{1-x} (β -WC) с максимальным содержанием углерода, также в системе могут присутствовать вольфрам W, оксиды вольфрама и свободный углерода.

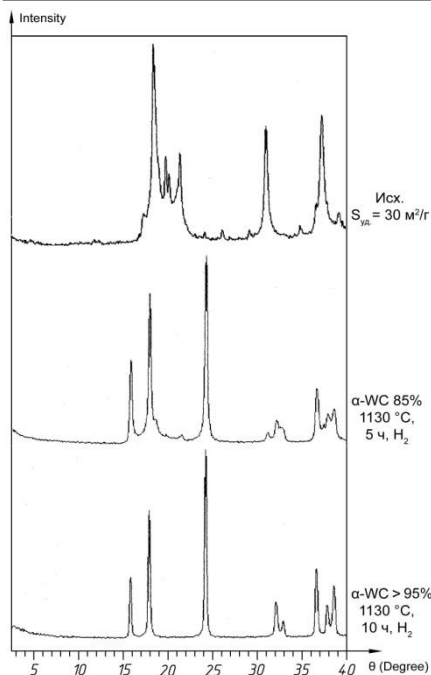
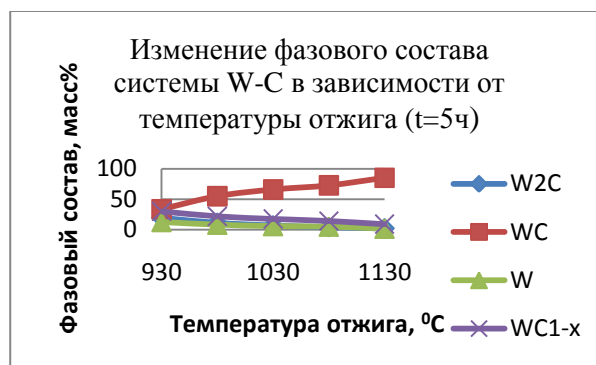
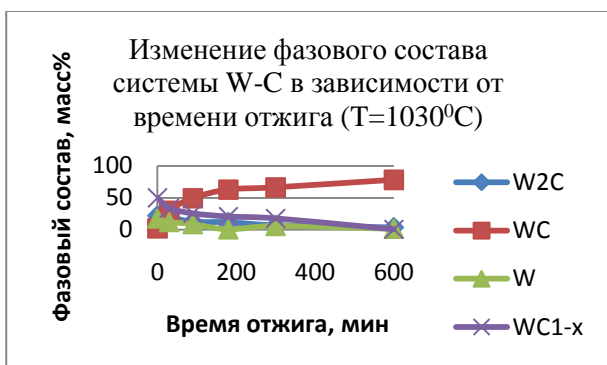
Экспериментальная часть

Порошки системы W-C имели удельную поверхность 30 – 40 м²/г и содержание общего углерода было 6,4 – 6,7 масс%. Образцы порошков помещались в кварцевый реактор с системой продувки водородом и регулируемым расходом газа. Синтез проводился в трубчатой печи в интервале температур 930 – 1130 °C со временем выдержки от 0,5 до 10 ч. Были исследованы удельная поверхность, фазовый состав и содержание углерода полученных порошков. Также исследовалось содержание кислорода в нанопорошках [3]. Удельная поверхность измерялась методом БЭТ на приборе Micromeritics 3Star 3000. Рентгеновская съемка образцов производилась на дифрактометре ДРОН-УМ1 (Co K_α – излучение) с графитовым монохроматором. Качественный и количественный рентгеновский фазовый анализ осуществлялся с помощью программы XRAYAN и базы данных Powder Diffraction File. Содержание углерода измерялось на приборе TC-600 фирмы LECO.

Результаты и обсуждения

Ниже представлены графики изменения содержания общего углерода, удельной поверхности нанопорошков и изменения фазового состава системы W-C от времени и температуры синтеза.





Содержание основной фазы монокарбида вольфрама $\alpha\text{-WC}$ определяется температурой и временем синтеза. Образование карбидной фазы происходит за счет диффузии активного углерода из газовой фазы с поверхности внутрь частицы. Рост среднего размера частиц происходит линейно с увеличением температуры и достигает уровня 100 нм при температуре выше 1200°C и протекает одновременно с процессом образования фазы монокарбида. Этот процесс можно объяснить как массопереносом соединений вольфрама, в частности, карбонилы, через газовую фазу, так и эффектом перемещения границ зерен в ходе их припекания друг к другу.

Уменьшение содержания углерода при синтезе определяется несколькими механизмами. Кислород, присутствующий в нанопорошках как в виде адсорбированного, так и в виде оксидов вольфрама, выводится из порошка при термической обработке в атмосфере водорода при температурах до 800°C . При более высоких температурах происходит уже карботермическое восстановление. Также обезуглероживание происходит и за счет реакций между углеродом и водородом.

Выводы

1. Монокарбид вольфрама с размером частиц 40-60 нм может быть синтезирован из порошков системы W-C, полученной в плазмохимическом процессе.
2. Синтез проходит за счет диффузии активного углерода внутрь частиц через газовую фазу.
3. Оптимальными условиями синтеза монокарбида вольфрама в атмосфере водорода является температура в интервале $1050 - 1100^{\circ}\text{C}$ и время синтеза от 3 до 5 часов в зависимости от исходных свойств порошка.

Список литературы

1. Mc Candlish L. E., Seegopaul P. // Proc.-1996 European Conf. on Advan. in Hard Materials Production, Stockholm (Sweden), May 27-29 1996. - Stockholm, 1996. P. 93-100.
2. Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В., Алексеев Н.В., Исаева Н.В., Корнев С.А., Мельник Ю.И. // Nanopowders of WC-Co system with different inhibitor additions manufacturing by plasmochemical process, Тезисы докладов международной конференции Plansee Seminar 25-29 мая 2009г. Австрия, V.2
3. К.В Григорович, Ю.В. Благовещенский и др. Распределение форм присутствия кислорода в наноразмерных порошках карбида вольфрама. Труды международной конференции HighMatTech., K401 K., «Академперіодика», 542 с.

Выражаю благодарность своим научным руководителям профессору Левинскому Ю.В. и к.т.н. Благовещенскому Ю.В., с.н.с. Мельнику Ю.И. за помощь при выполнении работы, а также сотрудникам лаборатории №16 ИМЕТ РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Курганова М.В.

Россия, г. Ульяновск, Ульяновский Государственный Технический Университет,
mawa.ku@mail.ru

Современные исследователи большое внимание уделяют получению дисперсно-упрочненных материалов на основе алюминия. Актуальность создания новых антифрикционных и износостойких материалов очевидна, особенно в интенсивно развивающейся сейчас автомобильной промышленности. Наиболее надежными и дешевыми металломатричными композитами являются дисперсно-упрочненные композиционные материалы (КМ) системы Al-сплавы – керамические частицы (SiC, Al₂O₃, B₄C и др.). Их низкая плотность, высокая удельная прочность и износостойкость обеспечивают снижение массы с одновременным повышением долговечности изделий. Анализ научно - технической и патентной литературы показывает, что в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные исследования возможностей использования КМ как материала для трибосопряжений, однако нет четких рекомендаций по получению и оптимизации составов. Разнообразие и разрозненность сведений о применяемых КМ указанной группы формирует проблему обобщения их в систему, позволяющую ориентироваться в характеристиках. В связи с тем, что свойства КМ зависят не только от состава матричных сплавов и наполнителей, но и в значительной мере от методов получения, целью работы является исследование методов получения и совершенствование технологий синтеза КМ.

Способы формирования дисперсно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов разделяют на жидкофазные и твердосплавные методы, в зависимости от твердого или жидкого состояния матрицы. Анализ положительных и отрицательных сторон каждого из методов, показал целесообразность применения литейных методов в условиях триботехнического контакта автомобильных изделий.

Одним из технических условий формирования материала являются условия смачивания наполнителя матричным сплавом, обеспечиваемые совместимостью компонентов. Технологически значимыми параметрами для всех литейных способов получения КМ являются конструкция установки для замешивания (размеры печи, форма, расположение и размеры импеллера и дозатора, наличие устройств для газовой защиты и рафинирования сплава); режимы замешивания и затвердевания (температуры расплава и предварительного нагрева частиц, скорость вращения импеллера и скорость подачи частиц, длительность замешивания и выдержки композиционной смеси перед разливкой, скорость кристаллизации); режимы последующих термических или термомеханических обработок. Соблюдение последнего технического условия способствует достижению максимальной площади связи волокон с матрицей, что позволяет осуществлять более эффективную передачу напряжений в КМ. Формирование литых дисперсно-упрочненных алюмоматричных КМ представляет собой определенную технологическую задачу, решение которой позволит обеспечить создание КМ с повышенным комплексом механических и эксплуатационных свойств.

Для изготовления образцов КМ с малой объемной долей наполнителя часто осуществляют жидкую штамповку.

Дополнительное упрочнение матрицы интерметаллидными соединениями и новыми керамическими фазами обеспечивает метод реакционного литья (in-situ).

В работах Т.А.Чернышевой, И.Е. Калашникова и других авторов предложена технология получения комбинированных литых композиционных материалов (ЛКМ) на основе алюминиевых сплавов, армированных эндогенными частицами карбидов, боридов и интерметаллидов, синтезируемых за счет протекания в объеме матричного алюминиевого расплава экзотермических реакций и экзогенными керамическими частицами SiC.

Известен способ получения литых дисперсно-упрочненных КМ методом введения в жидкий расплав брикетов с последующим распределением армирующей фазы, сконцентрированной в брикете, по всему объему сплава за счет диффузионных процессов.

Предлагается данный принцип легирования использовать как метод введения армирующих элементов в концентрированном виде с высокоточным регулированием химического состава для получения дисперсно-упрочненного КМ. Предполагается разработка технологии получения КМ с использованием порошковых композиционных брикетов. Получение композиционных брикетов методами порошковой металлургии: изготовление порошковой смеси и прессование.

Составы смесей и условия их прессования выбирают на основе экспериментальных данных исходя из особенностей взаимодействия получаемых брикетов с матричным расплавом и образованием КМ заданного состава. Способность к распусканию в алюминиевом расплаве оценивается по равномерности распределения армирующей фазы и времени растворения брикета в сплаве.

Процесс приготовления порошковой смеси включает классификацию порошков по размерам частиц, смешивание порошков армирующего компонента и порошков, соответствующих составу сплава, выбранного в качестве матричного и формирование брикета. Полученные брикеты распускают в алюминиевом сплаве из расчета получения требуемого состава. Рост площади контакта порошковых частиц с расплавом активизирует диффузионные процессы, ускоряющее растворение и усвоение расплавом композиционной смеси. Содержание армирующих дискретных керамических частиц в прессуемом порошковом материале может достигать, % мас. 75%.

Анализируя все преимущества различных методов, наиболее технологичными и практически приемлемыми в условиях промышленного производства, по мнению автора, является способ получения дисперсно-упрочненных алюмоматричных КМ методом таблетированных брикетов. В настоящее время метод механического легирования целесообразно использовать в тех случаях, когда матрица состоит из нескольких компонентов, которые при смешивании вводятся в состав шихты в виде самостоятельных порошков, а также при использовании упрочняющей фазы, консолидация которой с матричным материалом в процессе изготовления затруднительна.

Технологическая задача формирования брикета является сложной и многофакторной. Для ее решения разработана чертежно-технологическая документация приспособления, оформляется заявка на полезную модель, работа проводится в рамках проекта У.М.Н.И.К..

Выражение благодарности:

Д.т.н., профессор кафедры «Материаловедение и ОМД» Ульяновского государственного технического университета г. Ульяновск Кургановой Юлии Анатольевне.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ИЗ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Левшин Л.А.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, e-mail: leonid-levshin@yandex.ru

В последнее время с целью улучшения свойств высокоогнеупорных материалов были разработаны способы получения нанопорошка на основе оксида алюминия. Компания «Almatis» (США) разработала бескальциевое глиноземное связующее марки «Alphabond», т.к. в ряде случаев в огнеупорных материалах присутствие оксидов кремния и кальция нежелательно. Но способ получения этого связующего держится в секрете. Поэтому задача наших исследований состояла в разработке нового типа нанодисперсного бескальциевого алюмооксидного связующего, не уступающего по своим качествам связующему «Alphabond».

Проведены исследования по получению нового типа нанодисперсного бескальциевого алюмооксидного связующего с использованием гидроксида алюминия. Использовали гидроксид алюминия с величиной удельной поверхности $3 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный методом карбонизации алюминатных растворов по способу спекания (образец 1), и гидроксид алюминия, с величиной удельной поверхности $2 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный методом декомпозиции алюминатных растворов по способу Байера (образец 2). В образцах 1 и 2 массовая доля $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляла 99,47%. По данным рентгенофазового анализа исходные гидроксиды алюминия (образцы 1 и 2) были представлены гиббситом $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Характер превращений, протекающих при прокаливании гидроксида алюминия, зависит от метода его получения. Поэтому структурные превращения, происходящие при термическом разложении образцов 1 и 2, несмотря на практически одинаковый химический состав, происходят по-разному. Для анализа поведения гидроксидов при термической обработке были сняты термограммы образцов 1 и 2 на термоанализаторе STA 409 PS. Нагрев до 800°C проводился со скоростью 10°C в мин в атмосфере аргона. Несмотря на схожий характер термограмм этих образцов, имеются некоторые различия. На кривых ДСК (дифференциально сканирующая калориметрия), характеризующих фазовые превращения в процессе нагрева, наблюдаются три эндотермических

пика. Пики на кривых ДСК при 240°C связаны с образованием бемита (AlOOH). Потеря массы в образце 1 составила 5,11%, а в образце 2 – 2,74%. Согласно данным рентгенофазового анализа, в первом образце образуется 5% бемита, а во втором – 2%. В образце 1 в интервале температур 280-340°C образуется бемит (26%), неупорядоченная модификация нордстрандита и промежуточная фаза типа $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12%). Гиббсита остается еще порядка 62%. Образец 2 ведет себя по-другому – количество бемита и промежуточных фаз примерно 11 и 6% соответственно. В этом интервале температур наблюдается основная потеря массы: в образце 1 – 23%, в образце 2 – 27%. При дальнейшем увеличении температуры до 600°C происходит незначительная потеря массы: у образца 1 – 5,6%, у образца 2 – 3,7%, связанная с формированием новых фаз, причем фазовый состав у обоих образцов примерно одинаковый. Согласно данным рентгенофазового анализа при 600°C образуются низкотемпературные модификации оксида алюминия. В образце 1 содержится: $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 75%, $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 25%; в образце 2: $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 66%, $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 34%. Общая потеря массы в обоих образцах практически одинаковая и равна соответственно 33,2 и 32,6%. Таким образом, анализ термограмм показал, что низкотемпературные модификации Al_2O_3 образуются при температурах, близких к 600°C. Но при одинаковых условиях термообработки гидроксиды алюминия образцов 1 и 2 ведут себя по-разному. Величина удельной поверхности при «ударной» тепловой нагрузке (образцы помещались в разогретую до 600°C печь, экспозиция составляла 30 мин) у образца 1 – 241 м²/г, у образца 2 – 220 м²/г.

С целью выяснения условий получения материала, аналогичного связующему «Alphabond» по потере массы и по фазовому составу, было исследовано поведение гидроксида алюминия при температурах 550, 575 и 600°C. Тепловое воздействие на образцы проводилось «ударным» методом. Экспозиция при прокаливании для каждой из выбранных температур менялась (1, 5 и 10 мин). Для образца 1 при температурах прокаливании 550 и 575°C требуемая потеря массы (25%) достигалась за 7-8 мин, а при 600°C – за 4,5 мин. Для образца 2 при температуре прокаливании 550°C требуемая потеря массы достигалась также за 7-8 мин, при 575°C – за 8,5 мин, а при 600°C – за 6 мин.

Анализ рентгенограмм показал, что на формирование структурных составляющих при термообработке гидроксида алюминия влияет не только температура, но и экспозиция. Так, образец 1 при 600°C и экспозиции 10 мин не содержит в своем составе бемита, а низкотемпературные модификации представлены: 51% $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 49% $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. В образце 2 при тех же условиях термообработки содержится 11% гиббсита, 67% бемита и только 8% $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 14% $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. При термообработке образца 1 в течение первой минуты фазовых превращений практически не происходит. Этот образец на 96% состоит из гиббсита. За 5 мин термообработки при 600°C образуется 48% бемита, а за 10 мин формируется 51% $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 49% $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образец 2 за первую минуту не претерпевает никаких фазовых изменений и представлен практически на 100% гиббситом. В течение 5 мин образуется 19% бемита, а за 10 мин, согласно данным рентгенофазового анализа, формируется 67% бемита, 8% $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 14% $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Выводы

Проведенные исследования показали, что эффективность применения гидроксида алюминия зависит от метода его получения. Гидроксид алюминия, выделенный методом карбонизации алюминатного раствора, больше подходит для получения связующего, так как при его термообработке получается материал, имеющий более развитую поверхность и представленный большим количеством низкотемпературных модификаций оксида алюминия, чем гидроксид алюминия, выделенный методом декомпозиции алюминатного раствора. На количественное образование низкотемпературных модификаций глинозема влияет не только температура, но и длительность выдержки при термообработке, что установлено рентгенофазовым анализом.

Выражаю благодарность зав. лаб. № 21, проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А., ст.н.с., к.т.н. Ветчинкиной Т.Н. и ст.н.с., к.т.н. Милькову Г.А. за помощь при выполнении данной работы.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ДОЛГОВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ

Лесничая М.В

ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского,1, Иркутск, 664033

E-mail: alexa@irioch.irk.ru

Создание наноструктурированных материалов является одним из основных направлений исследований практически во всех областях науки и техники и в частности в биологии, медицине и оптике. Особое место среди вышеперечисленных применений занимает наноразмерное серебро. В результате многолетних исследований различными коллективами авторов были изучены биологически активные и нелинейно-оптические свойства наночастиц серебра, не имеющие аналогов среди современных материалов. Также установлено, что уменьшение размера частиц серебра до наноразмерного состояния сопровождается изменением степени выраженности вышеперечисленных ценных свойств в сторону их резкого увеличения. Однако до сих пор остается нерешенной проблема термодинамической стабильности наночастиц, нарушение которой обусловлено избытком поверхностной энергии формирующихся частиц металла. Поиск методов создания стабильных частиц высокодисперсного серебра продолжается до сих пор и включает модификацию уже существующих методов синтеза, а также разработку и оптимизацию новых.

На основе разработанной в лаборатории стратегии формирования наноразмерных частиц в экологически безопасных водных растворах путем химического восстановления соли благородного металла нами созданы стабильные наноразмерные частицы серебра. Процесс восстановления осуществляли с использованием восстановительной способности природных полисахаридов галактоманнана и каррагинана. Долговременная устойчивость полученных наночастиц в водном растворе обеспечивается стабилизацией частиц за счет взаимодействия их поверхности с макромолекулами полисахарида.

Идентификация серебра в нуль-валентном состоянии и определение размеров образовавшихся металлических наночастиц выполнены на основании данных рентгенофазового анализа. Межплоскостные расстояния и распределение интенсивностей дифракционных линий образцов хорошо согласуются с дифракционной картиной стандарта серебра. Средние размеры кристаллитов металлической фазы составили 8,6-21,0 нм. Существование нуль-валентных частиц серебра подтверждено также и электронными спектрами полученных наночастиц в водных растворах, которые имеют интенсивный максимум поглощения при длине волны 409-424 нм, обусловленный коллективным возбуждением электронов проводимости серебра (плазмонный резонанс).

Таким образом, базируясь на общем подходе формирования наночастиц в водных растворах, простым экологически безопасным методом нами получены новые функциональные материалы, содержащие стабильные наноразмерные частицы нуль-валентного серебра.

Выражаю особую благодарность за участие в работе Александровой Г.П. и Сухову Б.Г.
Работа выполнена при финансовой поддержке проектов СО РАН №9 и 29.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАЙКИ СВОБОДНО НАСЫПАННОГО СЛОЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФРИКЦИОННЫХ ДИСКОВ УЗЛОВ ТРЕНИЯ АВТОТРАКТОРНОЙ ТЕХНИКИ

Лешок А.В.

Беларусь, Минск, ГНУ Институт порошковой металлургии, sdilav@tut.by

Существенный недостаток широко распространенного способа производства фрикционных дисков – соединение фрикционной накладкой и стальной основы через промежуточный медный подслои, создаваемый гальваническим способом. В промышленных условиях это требует применения дорогостоящих очистных сооружений. Разработана концепция создания экологически чистого промежуточного подслоя из высокодисперсного порошка меди с размером частиц менее 40 мкм. Промежуточный порошковый подслои обеспечивает требуемую прочность и высокую адгезию между фрикционной накладкой и стальной основой, осуществляет пластическую релаксацию нескомпенсированных термонапряжений в процессе эксплуатации фрикционного диска.

Фрикционный диск состоит из трех функциональных элементов: фрикционная накладка, стальная основа и связующий их промежуточный подслой. Следует отметить, что помимо высоких требований к физико-механическим свойствам стальной основы и фрикционной накладки, высокий ресурс работы фрикционного диска во многом зависит от качества их соединения. Наиболее распространённым является способ закрепления свободно насыпанной фрикционной шихты к стальной основе припеканием. Для фрикционной шихты на основе меди используется промежуточный подслой электролитической меди. Метод обладает высокой производительностью, возможностью автоматизации и механизации, позволяет изготавливать фрикционные диски большого диаметра (до 600 мм). Метод припекания используют известные производители фрикционных дисков: МолЗПМ, «Hoerbiger», «Miba» (Австрия), «Valeo» (Франция), «Wellman», «Hawk», (США), Pramet (Чехия) [1].

Однако, наряду с достоинствами, этот метод имеет существенный недостаток: необходимость нанесения гальванопокрытия на стальную основу, требующее больших инвестиций, наличия значительных площадей и дорогостоящих очистных сооружений. Основной проблемой такого производства является снижение ПДК тяжёлых элементов в промывных водах, оказывающих существенное влияние на экологию и здоровье человека. Наиболее опасными компонентами промывных вод являются ионы металлов (медь, цинк, никель, кадмий, хром, олово), предельно допустимые концентрации которых не превышают 0.01 - 0.1 мг/л. Наличие ионов меди в промывных водах, например, вызывает образование синильной кислоты, концентрация которой в 0.1 мг/л приводит к гибели форели [2]. Сложный состав сточных вод требует применения комбинированных методов очистки. Стоимость только одной установки составляет 200 тыс. евро. Наряду с загрязнением большого объема промывных вод гальваническое производство загрязняет токсичными соединениями воздух (процессу меднения присущи выбросы оксидов азота и углерода, серной и соляной кислот [3]).

Разработан способ соединения фрикционной свободно насыпанной фрикционной накладки через промежуточный подслой мелкодисперсного порошка. При создании концепции новой конструкции фрикционного диска рассматривались три положения: промежуточный подслой должен обладать высокой прочностью, обеспечивать надежную адгезию фрикционной накладки и стальной основы и выполнять функцию релаксации нескомпенсированных термонапряжений в процессе эксплуатации фрикционного диска.

Установлено, что для обеспечения требуемого комплекса эксплуатационных параметров фрикционного диска (крутящий момент 3 000 Н/м; удельная тепловая нагрузка до 4 МВт/м²; ресурс работы не менее 9 000 моточасов) перспективным является использование промежуточного подслоя, отличительная особенность которого заключается в том, что он состоит из мелкодисперсного порошка меди, оптимизированные параметры которого (размерам частиц менее 40 мкм и толщина 50 мкм). Промежуточный подслой с такой структурой обеспечивает в процессе диффузионной пайки надежное соединение фрикционной накладки со стальной основой за счет повышенной площади контакта частиц фрикционной шихты с частицами промежуточного подслоя (в 4–8 раз), а также избирательной инфильтрации расплава олова со скоростью ≈ 1 мм/с (порошковый промежуточный подслой – «капиллярный насос»), способствующие образованию пластичного промежуточного подслоя из оловянистой бронзы. Теоретически показано, что промежуточный подслой для обеспечения требуемого комплекса эксплуатационных параметров должен обладать прочностью сцепления не менее 7.2 МПа; коэффициентом теплопроводности не менее 16 Вт/(м·К) и коэффициентом ТКЛР $(18 - 20) \cdot 10^{-6}$ 1/К [4].

Исследованы режимы диффузионной пайки, направленные на создание оптимальной толщины диффузионной зоны от размера которого зависит прочность сцепления фрикционной накладки и стальной основы. Установлено, что отличительной особенностью процесса является кинетика образования диффузионной зоны в стальной основе, обусловленной структурой пористого промежуточного подслоя. Высокоскоростная инфильтрация расплава олова к стальной поверхности определяет специфику диффузионной пайки за счёт более выраженной диффузии легкоплавкого компонента – олова в стальную основу, в отличие от преимущественной диффузии меди при использовании промежуточного подслоя из компактной меди, нанесённой гальваническим способом. Исследованные закономерности энергетического состояния поверхности стальной основы по краевому углу смачивания и работе выхода электронов позволили установить, что оптимальный размер диффузионной зоны 5–7 мкм, определяющий прочность сцепления накладки со стальной основой, достигается в результате отжига в среде водорода при 400-500 °С, активации флюсом, оптимальный состав которого 10 % раствор соляной кислоты, 4 г/л хлористого цинка, 9 г/л хлористого аммония и 6 г/л двухлористого олова, термообработке при температуре 780 °С в течение 3 ч. Было установлено, что специфика диффузионной пайки выражается в различии коэффициентов диффузии

олова и меди в стальную основу в 15 раз ($D = 120 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D = 8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ для порошкового и компактного промежуточного подслоя, соответственно), обеспечивая тем самым увеличение прочности паяного шва до 14 %.

Установлено, что промежуточный подслоем состоит из 8 - 12 % оловянистой бронзы пористостью 10 - 15 %. Расчётным путём установлено, что промежуточный подслоем из бронзы обладает высокой механической прочностью (не менее 50 МПа), пластичностью (микротвёрдость не более 1.1 ГПа), теплопроводностью (не менее 30 Вт/м·К), коэффициентом теплового расширения $((18-20) \cdot 10^{-6} \text{ 1/К})$, что обеспечивает пластическую релаксацию нескомпенсированных термонапряжений в процессе эксплуатации фрикционного диска, связанной с термоциклированием. Установлено, что комплекс триботехнических свойств фрикционных дисков (коэффициент трения и интенсивность износа), полученных с использованием компактного и пористого порошкового промежуточного подслоя не зависит от типа промежуточного подслоя.

На рисунке 1 представлен фрикционный диск трактора Т-150 (Харьковский тракторный завод), изготовленный по разработанной технологии, прошедший испытание на прочность соединения слоя с основой путём изгиба.



Рисунок 1 - Фрикционный диск трактора Т-150 с паяным с двух сторон фрикционным слоем после испытаний на прочность соединения

Литература

1. Звонарёв Е.В., Сыроежко Г.С., Лешок А.В. К вопросу пайки фрикционного материала к стальной основе // Известия национальной Академии наук Беларуси. Серия физико - техн. наук. – Минск. – 2004. - № 4. – С. 69.
2. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении/ В 2-х томах. - М.: Машиностроение, 1985. - 248 с.
3. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. - М.: Металлургия, 1974. – 172 с.
4. Леонов А.Н., Дечко М.М., Шелег В.К. Пористые проницаемые материалы: Теория проектирования изделий и технологий. - Минск: Тонпик, 2003.-218 с.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Пройдакова В. Ю.

Россия, г. Москва, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
proydaikovav@mail.ru

Одним из наиболее перспективных направлений материаловедения является создание новых оксидов с высоким магнитоэлектрическим эффектом. Среди изучаемых в настоящее время соединений наиболее перспективен феррит висмута, который характеризуется ромбоэдрическим искажением перовскитной ячейки и притерпевает антиферромагнитный ($T_N \sim 643 \text{ К}$) и сегнетоэлектрический ($T_C = 1103\text{К}$) фазовые переходы [1-3].

В настоящей работе исследованы твердые растворы на основе феррита висмута $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})]\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3(\text{Pb}_{1-y}\text{Ln}_{2/3y})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ($y=0.085, 0.335, 0.45, 0.765, 0.965$) с $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{La}$, в которых часть катионов висмута в подрешетке А замещали катионами свинца Pb^{2+} и катионами редкоземельных элементов (РЗЭ) ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}, \text{La}^{3+}$), а

в подрешетке В часть катионов железа замещали катионами Zr^{4+} и Ti^{4+} с целью улучшения электрофизических параметров.

Твердые растворы получали из водных растворов ацетатов лантана, иттербия, железа, свинца, диацетилацетоната циркония и дихлорид диацетилацетонатитана путем осаждения концентрированным (25 мас. %) водным раствором аммиака [4].

Фазовый состав и параметры структуры твердых растворов исследованы методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, $Cu_{K\alpha}$ -излучение). Диэлектрические измерения проведены с использованием RLC моста МТ 4090. Магнитные измерения проведены на магнетометре Quantum Design SQUID при различных магнитных полях в температурном интервале 300-650К.

Анализ рентгендифракционных спектров показал, что все исследуемые образцы имеют ромбоэдрическую структуру перовскита. Твердые растворы с $y=0, 0.085, 0.335$ - однофазные, при увеличении содержания РЗЭ $y>0.45$ на дифрактограммах выявлены небольшие количества примесных фаз $Bi_2Fe_4O_9$ и Bi_2O_3 . Расчет параметров кристаллической решетки твердых растворов показал уменьшение объема решетки при увеличении концентрации катионов РЗЭ (таблица 1).

	a, Å (±0.03)	α (±0.03)	V, Å ³ (±0.1)
y=0	3.99	89.68	63.6
y=0.085	3.98	89.76	62.9
y=0.335	3.96	89.97	62.2
y=0.45	3.95	89.74	61.8
y=0.765	3.94	89.62	60.9

Таблица 1. Параметры элементарной ячейке твердых растворов состава $0.7BiFeO_3-0.3(Pb_{1-y}La_{2/3y})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$

Методом диэлектрической спектроскопии в изучаемых керамиках с Ln = La, Yb вблизи 450-550 К выявлены максимумы диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь, имеющих релаксационную природу. В изученных керамиках также выявлены аномалии вблизи 700 К, не зависящие от частоты измерения.

Установили, что при введении РЗЭ аномалии связанные со структурными фазовыми переходами сдвигаются в область более низких температур.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м.н. проф. Политовой Е. Д. и к.х.н. Рыбаковой Л. Ф. за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

[1] Веневцев Ю. Н. Гагулин В.В. Любимов В. Н., Сегнетомагнетики, М., “Наука” 248с. (1982).

[2] Choudhary R. N. P., Perez K., Bhattacharya P., Katiyar R.S., Appl. Phys. 86, 131 (2007).

[3] Cheng, S. Yu, J. Chen, and Z. Meng. Appl. Phys. Lett. 89, 122911 (2006).

[4] С. К. Корчагина, С. А. Иванов, В. Ю. Пройдакова, С. Н. Руш, Л. Ф. Рыбакова, Н. В. Садовская. Неорганические материалы. Т.45, № 5, С. 626, (2009)

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-C, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ

Синайский М.А.

РФ, ИМЕТ РАН, sinaisky@imet.ac.ru

Введение

Производство твердых сплавов основано на компактировании исходных порошков – карбида вольфрама, металлической связки (кобальта) и добавок карбидов металлов (ванадия, хрома, тантала), ингибирующих рост зерна в структуре получаемых компактов. Установлено, что уменьшение размера зерна в структуре твердого сплава приводит к повышению его физико-механических и эксплуатационных характеристик, включая твердость, прочность и износостойкость [1].

Размер зерна твердого сплава в значительной степени зависит от дисперсности исходных порошков. Для получения наноструктурного твердого сплава должны использоваться исходные наноразмерные порошки, компактирование и консолидация которых должны проводиться методами, не приводящими к существенному увеличению размеров зерна.

При взаимодействии порошка оксида вольфрама WO_3 с метаном или пропаном в потоке водородно-азотной термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазменном генераторе, могут быть синтезированы нанопорошки, состоящие преимущественно из фаз WC_{1-x} , W_2C , W и C с размером частиц менее 30 нм. Термическая обработка полученных многофазных нанопорошков, содержащих 6.3-6.5 масс. % общего углерода, в среде водорода обеспечивает получение нанопорошка гексагонального монокарбида вольфрама WC с содержанием основной фазы 85 - 98% и средним размером частиц от 50 до 80 нм [2].

Полученные в плазменном реакторе порошки могут содержать примеси частиц микронного размера вследствие неполного испарения частиц исходного сырья и коагуляционного роста первичных наночастиц при плазменном синтезе. Присутствие микронных частиц может оказывать отрицательное влияние на структуру и физико-механические свойства наноструктурных компактов, получаемых из нанопорошков.

Задачами выполненной работы являлось исследование гранулометрического состава порошков, синтезированных в плазменном реакторе и разработка метода их сепарации с получением наноразмерной фракции.

Методика проведения экспериментов

Для сепарации полученного порошка использовался метод седиментации в жидкой среде (в воде и в этиловом спирте). Порошок последовательно диспергировался в жидкости с использованием ультразвукового гомогенизатора Bandelin HD 3100, после чего через определенное время осадок декантировался. Применительно к осадку процедура повторялась несколько раз до полного выведения наноразмерных частиц в суспензию. После этого суспензия подвергалась центрифугированию для концентрирования твердой фазы. Полученная из суспензии паста и полученный ранее осадок подвергались затем вакуумной сушке. Для аттестации образцов использовались следующие методы анализа:

анализ дисперсного состава проводился с использованием лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000;

дисперсный состав и морфология частиц регистрировались на микрофотографиях, полученных на растровом электронном микроскопе Quanta FEG 600;

рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3М в $Co\ K\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором; идентификация фаз по результатам съемки проводилась на компьютере с использованием соответствующего программного обеспечения;

удельная поверхность порошков измерялась с использованием анализатора удельной поверхности Micromeritics TriStar 3000.

Результаты и их обсуждение

Выполненные экспериментальные исследования показали, что в порошках, полученных в плазменном реакторе, наноразмерная фракция с удельной поверхностью около 30 м²/г присутствует в количестве более 90 масс. %. Эта фракция состоит преимущественно из карбидных фаз W_2C и WC_{1-x} с присутствием металлического вольфрама и свободного углерода (рис. 2с). Микрофотографии РЭМ указали на присутствие частиц размером от нескольких нанометров до 60 нм со средним размером около 20-30 нм.

Полученный в результате разделения осадок по данным РЭМ и лазерной дифракции состоит из частиц с размером 0,5-60 мкм, фазовый состав которых характеризуется присутствием W , W_2C и WO_3 -х (рис. 2а). Размер частиц и их фазовый состав свидетельствует о том, что их присутствие

обусловлено неполным испарением исходных частиц WO_3 , протеканием гетерогенных восстановительных процессов, а также из-за коагуляционного роста первичных наночастиц.

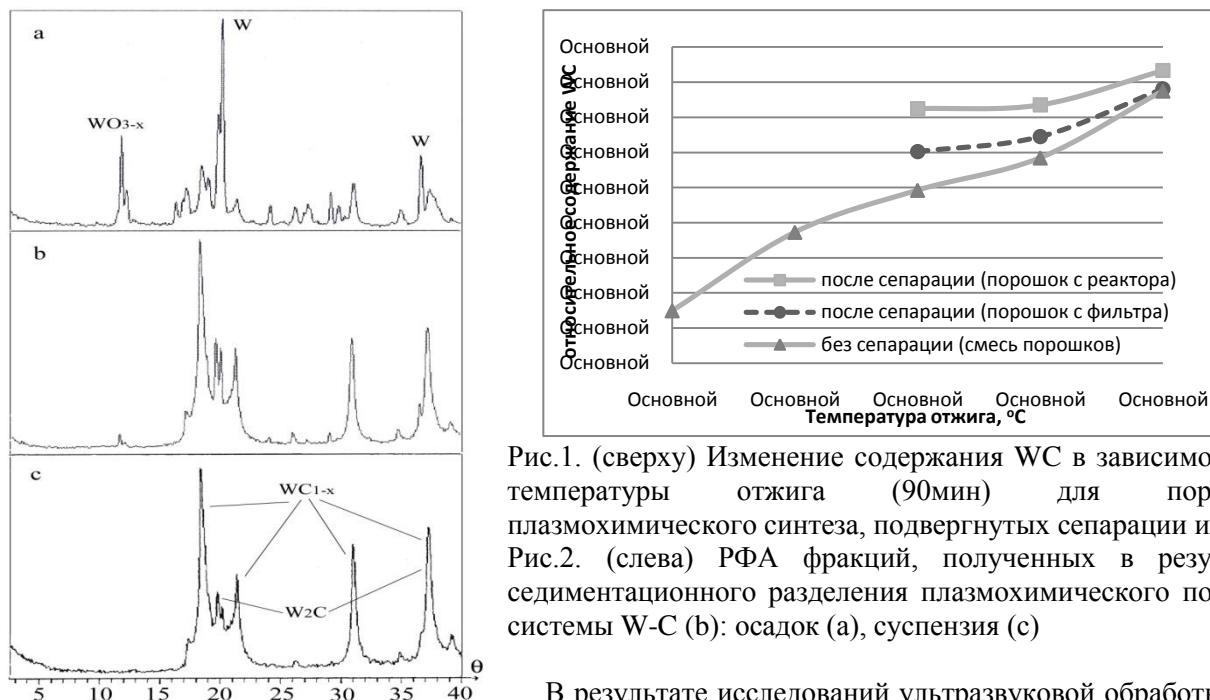


Рис.1. (сверху) Изменение содержания WC в зависимости от температуры отжига (90мин) для порошков плазмохимического синтеза, подвергнутых сепарации и нет. Рис.2. (слева) РФА фракций, полученных в результате седиментационного разделения плазмохимического порошка системы W-C (b): осадок (a), суспензия (c)

В результате исследований ультразвуковой обработки (20 кГц) суспензий порошков в водной и спиртовой средах, установлено, что в этих условиях происходит окисление вольфрамсодержащих соединений с образованием оксидов вольфрама. Этот эффект более заметно проявляется при обработке в этаноле по сравнению с водой. Известно, что при воздействии ультразвукового поля на жидкие среды в них происходит образование кавитационных микропузырьков и разогрев газовой среды до высоких температур, сопровождающийся диссоциацией молекул в газовой фазе [3]. В результате чего на межфазной границе происходит окисление наночастиц в реакциях с участием радикалов. Исходя из полученных результатов, для дальнейших экспериментов по седиментационному разделению была использована вода.

Использование выделенной наноразмерной фракции позволило обеспечить более высокий выход гексагонального карбида вольфрама (с большей удельной поверхностью) при последующей термообработке по сравнению с исходным порошком, не подвергнутому седиментационному разделению (рис. 1). Порошок, полученный на фильтре плазмохимической установки, после сепарации был более карбидизированным и мелкодисперсным (по сравнению с реакторным) – это позволило получить лучший выход WC при его отжиге.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00462-а).

Автор выражает благодарность сотрудникам лабораторий № 16 и №5 ИМЕТ РАН за помощь в постановке и проведении исследований.

Литература

1. Z.Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K. S. Hwang and H. Y. Sohn, "Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented- A review", Int. J. Refract. Metals Hard Materials, V. 27 (2009), P. 288-299.
2. Ю.В. Благовещенский, Н.В.Алексеев, А.В. Самохин, Ю.И. Мельник, Ю.В. Цветков, С.А. Корнев «Способ получения порошков на основе карбида вольфрама», Патент РФ №2349424, 2009 г.
3. C. Gong and D. P. Hart, "Ultrasound Induced Cavitation and Sonochemical Yields", Journal of the Acoustical Society of America, V. 104 (1998), P. 2675-2682

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

Тесакова М. В.

Россия, Иваново, Учреждение Российской академии наук
Институт химии растворов РАН, mvt@isc-ras.ru

Предложен электрохимический метод для получения каталитически активного медьсодержащего порошка. Медьсодержащие катализаторы используют в реакции конверсии СО водяным паром на низкотемпературной стадии. Реакция конверсии СО, проводимая при средних и низких температурах, используется в технологическом цикле получения водорода в производстве аммиака [1]. Предложенный электрохимический метод синтеза медьсодержащего порошка достаточно прост и доступен в применении, позволяет получать продукт с заданным размером частиц и химическим составом путем варьирования параметров электролиза и концентрации раствора на основе водно-органического растворителя [2, 3].

Введение в водный раствор электролита органического растворителя позволяет получить медьсодержащие частицы размером менее 100 нм и изменить химический состав порошка (увеличить соотношение оксидов меди по сравнению с порошком, полученным из водного раствора). Наличие оксидов меди в порошке обеспечивает каталитическую активность в реакции конверсии СО на низкотемпературной стадии.

Наноразмерный медьсодержащий порошок получен из раствора сульфата меди в смеси вода-изопропиловый спирт методом электрохимического катодного осаждения [4]. Рабочие концентрационные диапазоны сульфата меди и изопропилового спирта, а также величину начальной плотности тока для получения наноразмерных медьсодержащих порошков определены по результатам анализа поляризационных кривых [4]. Электролиз проводился на предельной плотности тока в потенциостатическом режиме.

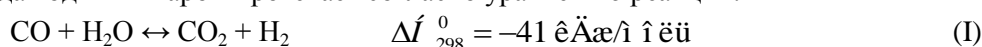
Форму и размер частиц полученных порошков определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В работе использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение от 50 до 100 кВ, разрешение 3 Å).

На основе анализа электронно-микроскопических снимков определено, что лишь небольшое число частиц (~ 10-15% от общего количества частиц) имеют размер более 100 нм. Основная масса частиц порошка (85-90%) имеют размеры менее 100 нм. По результатам анализа гранулометрического состава можно сделать заключение, что решающую роль в формировании ультрадисперсных частиц играет органический растворитель, в частности, изопропиловый спирт. Введение изопропилового спирта в электролит позволяет получать электрохимическим методом медьсодержащий порошок с размерами менее 100 нм с достаточно узким распределением частиц по размерам.

Порошок с размером частиц менее 100 нм, полученный из водно-органического раствора, исследован электронографическим, рентгенографическим и термогравиметрическим методами. Примененные методы взаимодополняют друг друга и позволяют дать максимально объективную и полную оценку качественного состава полученных порошков. В состав порошков входят: медь и оксиды меди (CuO, Cu₂O), причем оксида меди (II) не более 10 масс. %.

Величину удельной поверхности полученных катализаторов определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по тепловой десорбции аргона на гелиево-аргоновой смеси.

Каталитические свойства синтезированных ультрадисперсных медьсодержащих порошков определяли в тестовой реакции конверсии монооксида углерода водяным паром в проточной установке [5]. Оценку каталитической активности образцов проводили по степени превращения СО и по производительности катализатора (относительно СО). Каталитическая конверсия монооксида углерода водяным паром, катализируемая медьсодержащими катализаторами, является составной частью получения водорода в промышленности на основе природного газа. Конверсия монооксида углерода водяным паром протекает согласно уравнению реакции:



Медьсодержащий порошок проявляет высокую каталитическую активность в реакции конверсии СО при температуре 200°C, что обусловлено высокой удельной поверхностью. При его использовании степень превращения СО в реакции конверсии составляет 87%. Медьсодержащие порошки, полученные электрохимическим осаждением, по производительности превосходят все исследованные катализаторы, полученные другими методами в области низких температур.

Для установления количества побочных продуктов в реакции конверсии и определения селективности действия катализатора проводился хроматографический анализ конденсата. Селективность действия катализатора также имеет большое значение для процесса конверсии СО, поскольку паровой конденсат в производстве аммиака должен использоваться повторно [6]. Содержание накапливаемых органических примесей в конденсате не должно превышать 15 мг/л. Проведении технологического цикла с возвратом конденсата способствует экономии сырья и энергетических ресурсов, уменьшению затрат на предварительную водоподготовку и обессоливание, сокращению продолжительности стадии продувки и снижению потери тепла.

Результаты хроматографического анализа продуктов реакции показали, что при использовании медьсодержащего порошка, полученного электрохимическим методом, в конденсате не содержится: метанол, ацетон и бутанол, содержание ацетальдегида меньше в 7 раз, содержание 2-пропанола меньше в 6 раз по сравнению с промышленным образцом. Суммарное содержание примесей составляет 4.04 мг/л. Полученный нами медьсодержащий порошок обладает высокой селективностью действия и превосходит по этой характеристике промышленный образец, что вероятно связано со снижением температуры протекания реакции до 200° С.

Выводы.

Исходя из проведенных исследований показано, что использование порошка, полученного электрохимическим методом, в качестве катализатора дает возможность проводить реакцию конверсии монооксида углерода водяным паром при более низких температурах и снизить выход побочных продуктов по сравнению с использованием катализаторов, полученными другими методами. Это способствует экономии энергетических ресурсов при проведении технологического цикла получения водорода в производстве аммиака.

Библиографический список

1. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. - М.: Издательство «Техника», 2004. - 400 с.
2. Парфенюк В. И., Тесакова М. В. Электрохимический синтез ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных из растворов нитратов меди в водно-изопропанольных растворителях. // Защита металлов. 2008. Т. 44. №3. С. 272 - 276.
3. Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Физико-химические свойства наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водно-изопропанольных растворов дихлорида меди. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 49-54.
4. Тесакова М. В., Парфенюк В. И. Электрокристаллизация ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. №2. С. 54 - 58.
5. Ильин А. А., Смирнов Н. Н. Влияние механической активации на структуру и каталитические свойства оксида меди. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. №5. С. 42-45.
6. Ильин А. П., Смирнов Н. Н., Ильин А. А. Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. // Рос. хим. ж. 2006. Т. L. №3. С. 84-93.

Выражаю благодарность научному руководителю д. х. н., проф. В.И. Парфенюку.

ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ КОНТАКТНОЙ СВАРКЕ

Трошенков П.С.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, imet-lab25@yandex.ru

В плазменных покрытиях напыляемые частицы затвердевают отдельно в виде дисков толщиной 2-10 мкм при скоростях охлаждения до 10^8 К/с. В напыленных частицах фиксируется микрокристаллическое и аморфное состояние напыляемого материала с высокими механическими свойствами, которые не реализуются в покрытии в целом из-за наличия микропористости между напыленными частицами, которая понижает уровень когезии и адгезии (менее 100 МПа). Для применения покрытий в качестве износостойких и коррозионностойких необходимо устранить микропористость и увеличить когезионную прочность. Термопластическая обработка плазменных покрытий (например электромеханическая) позволяет устранить пористость и повышает адгезию и когезию. В настоящем исследовании покрытий компактировали при контактной точечной сварке. Провели анализ структуры оптической и растровой микроскопией и замерили микротвердость покрытий. В качестве материала покрытия взяли сплав нихром 20% Cr - 80% Ni, керметы 70% TiC – NiMo и 88% WC-12% Co, быстрорежущую сталь марки 10P6M5, легированный наплавочный чугун марки ФБХ6-2 (табл. 1). Эти материалы отличаются друг от друга твердостью и пластичностью и поэтому по-разному ведут себя при точечной сварке. Исследование покрытий провели оптической и растровой микроскопией и замерами микротвердости.

Исходные порошки для напыления покрытий табл. 1

Марка	Химический состав, масс. %*									
	C	Cr	Mn	Ni	Si	B	Fe	Mo	W	Другое
ПР-ФБХ6-2	4,2	32	1,9	-	2,2	2,0	ос	-	-	-
ПР-Р6М5	1,0	4,1	0,2	0,4	0,2	-	ос	5,5	7,0	2,1 V

Установили, что в процессе точечной сварки происходит уплотнение покрытия и сварка напыленных частиц между собой, а также дополнительная термообработка напыленного материала. Процесс точечной контактной сварки предполагает соединение двух поверхностей с формированием общего расплавленного объема. В настоящем исследовании покрытия были напылены на листы из стали ст. 3 толщиной 1,5 мм. В соответствии с ГОСТ, диаметр литой точки составляет 6 мм. Под эти условия подбирались и режимы точечной сварки. Сварка пластин производилась по двум принципиальным схемам: (1) покрытия расположены снаружи обеих свариваемых пластин, (2) покрытия находятся внутри между свариваемыми пластинами. Структура покрытия в этих двух случаях была различной. В первом случае покрытия уплотнялись, сглаживался их поверхностный рельеф. Во втором случае покрытия попадали в зону соединения и прежде всего в зону формирования литого сварочного объема. Вид сварочной точки с покрытиями расположенными между пластинами показан на рис. 1. Поперечное сечение покрытия не попавшего в зону сварочного воздействия имеет характерный для плазменных покрытий вид, в виде отдельных частиц с четко очерченными границами, рис. 2. Центральное место сварочной точки занимает зона плавления, внутри которой содержатся перемешанные материал покрытия и металл стальной подложки. Объем этой зоны зависит от энергии, прикладываемой при сварке (например, ток и время его воздействия). По обеим сторонам такой литой точки располагаются зоны с толщиной равной толщине покрытий на двух соединяемых пластинах. Структура покрытия в этой зоне приведена на рис. 3, 4. Эта зона имеет относительно плавную границу раздела со стальными подложками, по сравнению с границей формирующейся между покрытием и подложкой подвергнутой абразивной обработке перед напылением. Это предполагает, что при точечной сварке, во время соединения двух покрытий, происходит оплавление границы и может быть и самих покрытий. В пользу последнего свидетельствует меньшая твердость покрытия WC-12%Co в этой зоне, видимо за счет подмешивания стали подложки. В этой зоне не наблюдали структуру покрытия, такой, какой она фиксируется после плазменного напыления. Границы между частицами не фиксируются с помощью оптической микроскопии. Высокие скорости нагрева и охлаждения при сварке в этой зоне приводят к формированию быстро закаленных структур (фаз) высокой дисперсности (в том числе наноразмера). Аморфная структура покрытия из чугуна распадается с формированием наноразмерных карбидных и боридных упрочняющих фаз, рис. 5. Твердость такого покрытия из чугуна ФБХ6-2 при нагрузке 20 г равна 1150 кг/мм², а при нагрузке 200 г твердость составляет 1050 кг/мм². При сварке, когда

покрытия находились снаружи микротвердость составила 1347 и 1257 кГ/мм² при нагрузках 20 и 200 г, соответственно.



Рис. 1 Вид шлифа покрытия ФБХ6-2 после контактной сварки.

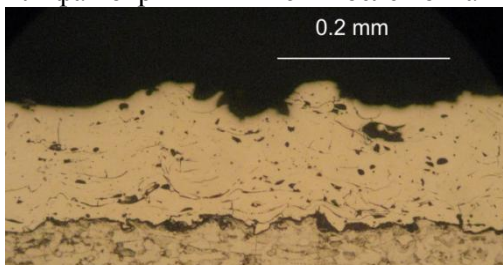


Рис. 2 Структура покрытия ФБХ6-2 до сварки.

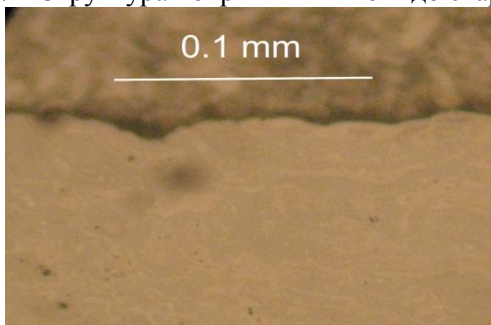


Рис. 3 Структура покрытия WC-12% Co после контактной сварки в зоне уплотнения покрытия.

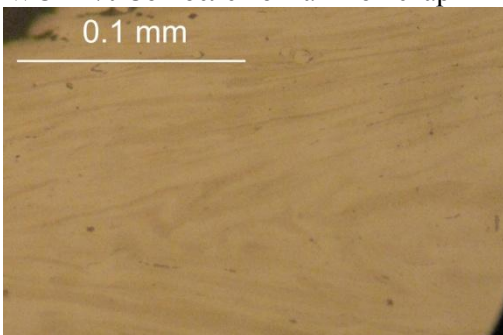


Рис. 4 Структура покрытия ФБХ6-2 после контактной сварки в зоне уплотнения покрытия.

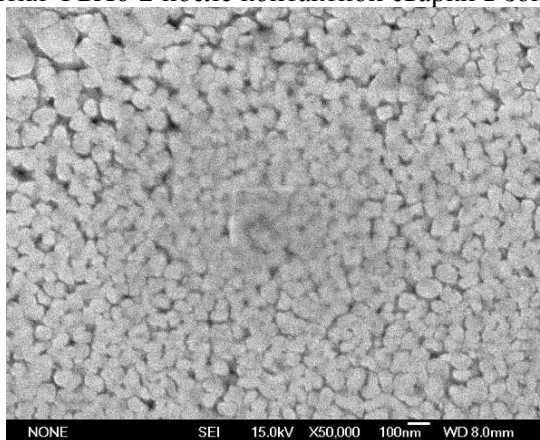


Рис. 5. Покрытие ФБХ6-2 после контактной сварки, увеличение 50000.

Керметное покрытие WC-12%Co после точечной сварки покрытиями внутрь имеет высокие значения микротвердости 2237 кГ/мм² при нагрузке 20 г и меньшие значения 1573 кГ/мм² при нагрузке 200 г. В

материале 70% TiC –Ni Mo сваренном наружу покрытиями зафиксирована микротвердость 1311 и 1302 кГ/мм² при нагрузках 20 и 200 г, соответственно.

Можно предположить, что термопластическая электростимулированная обработка при высоких скоростях нагрева и охлаждения будет перспективна для компактирования наноструктурных материалов, так как традиционные способы компактирования приводят к увеличению размера упрочняющих фаз.

Автор благодарит своих руководителей и консультантов, профессора д.т.н. Меньшикова Г.А., аспиранта Власенко А.А., к.т.н. Комлева Д.И., д.т.н. Калиту В.И., за содействие в работе.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРАШКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Хасенов А.К.

Казахстан, Караганда, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова,
bek_nr1963@mail.ru

Кремний – ведущий современный полупроводниковый материал, который широко применяется в электронике и электротехнике для изготовления интегральных схем, диодов, транзисторов, тиристоров, фотоэлементов и т. д. На первом этапе развития микроэлектронного производства в качестве исходного материала использовался германий (Ge). В настоящее время 98 % от общего числа интегральных схем изготавливаются на основе кремния.

Экономически целесообразно налаживание технического кремния повышенной чистоты не менее 99,90%. Производство такого кремния возможно только при наличии суперкварцитовых месторождений с минимальным суммарным содержанием по основным примесям – бору, алюминию, фосфору, железу, кальцию, менее 40 ppm. Кварцевые месторождение Республики Казахстан отвечают таким требованиям по чистоте и элементному составу и запасы кварцитов составляет более 6,8 млн. тонн.

В настоящее время в год производится более 23 тыс. тонн полупроводникового кремния, две трети этой массы потребляет индустрия микроэлектроники и только 20% остается на фотоэнергетику и спрос достигает 5–6 тыс. тонн в год при предложении 2300 тонн [1-3], .

Поэтому в лаборатории гидродинамики и теплообмена кафедры инженерной теплофизики им. проф. Акылбаева Ж.С. Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова разработана и собрана электрогидроимпульсная установка [4, 5], основанная на использовании импульсной ударной волны, возникающей в результате искрового разряда в жидкости для дробления и измельчения металлургического кремния.

В проведенных экспериментах исходный диаметр частиц кремния в среднем составил от $10 \cdot 10^{-3} \div 20 \cdot 10^{-3}$ м. Степень измельчения возрастает с увеличением удельной энергии, вводимой в канал разряда, что объясняется тем, что в обрабатываемой руде сначала образуется сеть микротрещин на пути прохождения ударной волны, которая и создает сплошное напряженное состояние.

В отличие от механических дробилок электрогидравлическая установка не имеет сильно движущихся частей, изготавливается из обычной конструкционной стали, поэтому корпус практически не изнашивается при работе. Основными факторами, влияющими на механизм измельчения, являются интенсивность импульса волны давления, его длительность, характер ввода энергии в канал разряда, общая длительность процесса измельчения, высокоскоростные потоки жидкости, образуемые в результате объемной микрокавитации.

Задачей исследований для дробления и измельчения кремния явилось определение оптимального значения межэлектродного расстояния и энергии разряда на коммутирующем устройстве (рис.1).

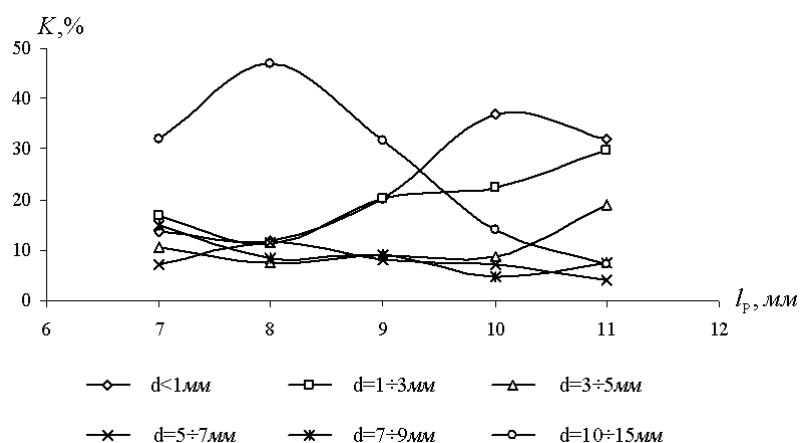


Рис. 1. Зависимость степени измельчения кремния от величины межэлектродного расстояния.

Влияние межэлектродного расстояния и энергии разряда проводились при постоянстве других параметров установки, что позволяет выбирать оптимальное значение необходимое для воспроизведения опытов. Исследования показали, что при всех значениях наблюдается общая закономерность влияния расстояния разрядного промежутка на коммутирующем устройстве на эффективность дробления кремния. С увеличением межэлектродного расстояния устанавливается равномерное дробление кремния. Самым оптимальным значением межэлектродного расстояния на коммутирующем устройстве является 10^{-2} м, и диаметр фракций, подвергающийся наиболее интенсивному разрушению равен $d_{\text{фр}} = 10 \cdot 10^{-3}$ м. Степень измельчения кремния возрастает с увеличением удельной энергии, вводимой в канал разряда, что объясняется тем, что в обрабатываемой руде сначала образуется сеть микротрещин на пути прохождения ударной волны, которая и создает сплошное напряженное состояние.

Из приведенного графика можно сделать вывод, что при увеличении межэлектродного расстояния частицы большим диаметром дробятся интенсивнее и наблюдается общая закономерность влияния электрического разряда в жидкости. Полученные данные позволяет выбирать оптимальное значение межэлектродного расстояния необходимое для воспроизведения опытов.

В таблице 1 представлены результаты элементного состава металлургического кремния после электрогидроимпульсной обработки. Как видно из таблицы, после обработки электрогидроимпульсным способом процентное содержание Si_{calc} увеличилась с 99,82% до 99,94%, процентное содержание элемента Al уменьшилась в среднем до 40ppm, а элементный состав Fe снизилась с 1457ppm в среднем до 410ppm.

Таблица 1-Результаты элементного состава металлургического кремния до и после электрогидроимпульсной обработки.

Sample	Si _{calc} (%)	Al (PPM)	P (PPM)	Ca (PPM)	Fe (PPM)	S (PPM)	Mn (PPM)	Ti (PPM)	B (PPM)	Na (PPM)
Параметры исходного материала	99,82	89	16	207	1457	58	109	45	315	30
kr - 2	99,95	63	26	78	375	26	54	35	379	10
kr - 3	99,94	48	15	108	447	13	63	29	353	8
kr - 4	99,95	63	26	78	375	26	54	35	379	10

Таким образом, предлагаемый метод и параметры являются наиболее приемлемыми в производственных условиях, обеспечивает интенсивное дробление и измельчение металлургического кремния. Проведение этих исследований и внедрение их результатов на предприятия будут способствовать техническому прогрессу в промышленности.

Список использованных источников

1. Балагуров Л.Л. Пористый кремний: Получение, свойства, возможные применения//Материаловедение. 1998.
2. Кашкаров П.К. Необычные свойства пористого кремния // Соросовский Образовательный Журнал. 2001. № 1.
3. Немчинова Н.В. Бельский С.С., Красин Б.А. Высокоочищенный металлургический кремний как базовый элемент для солнечной энергетики //Успехи современного естествознания. – М.,2006 –№ 4.–С.56-57.
4. Nusupbekov B.R. Shaimerdenova G.M. Kusainova D.K. Dynamics of destruction and formation of structures in the process of electroimpulse processing of silicium minerals. Eurasian Physical Technical Journal. – 2008. – Vol.5. – №1(9). – P24-28.
5. Нусупбеков Б.Р. Электрические характеристики электрогидроимпульсной установки для дробления руды. Материалы международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы горно-металлургического кешеніа Казахстана" (6-7 декабря 2007 г.)/ КарГТУ. Караганда.– 2007.

Выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов научному руководителю Нусупбекову Бекболат Рахишевичу.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Чичкань А.С.

Россия, г. Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
AlexCsh@yandex.ru

В настоящее время углеродные наноматериалы (УНМ), к которым относят фуллерены, углеродные нанотрубки и нанонити, стали объектом интенсивных исследований благодаря уникальным свойствам, которыми они обладают. Так, например, легированные фуллерены обладают сверхпроводимостью и ферромагнетизмом. Особенности физических, механических и химических свойств углеродных нанотрубок и нанонитей открывают большие перспективы их применения.

Объектом исследования настоящей работы являются углеродные нанотрубки и нанонити, а цель – создание технологии их получения. Для синтеза углеродных наноматериалов используется метод каталитического пиролиз различных углеводородов (природный газ, пропан-бутановая смесь и др.). В качестве активного компонента катализаторов – металлы подгруппы железа (Co, Fe и Ni) и их сплавы с некоторыми другими металлами. Особенностью разрабатываемого метода является то, что наряду с углеродными наноматериалами в процессе образуется «чистый» водород. «Чистый», т.е. водород без примесей оксидов углерода, что облегчает его выделение, и данный метод по сравнению с существующими может быть альтернативным методом получения водорода.

Следует отметить, что особенностью углеродных нанотрубок является их низкая ($0,07-0,08$ г/см³) насыпная плотность. Поэтому для получения значительных количеств углеродных нанотрубок и водорода надо чаще проводить перезагрузку катализатора или увеличивать размеры реактора. Однако решением этой проблемы является создание установки непрерывного действия. В связи с этим была разработана оригинальная установка непрерывного действия для получения углеродных наноматериалов и водорода из углеводородных газов. На рисунке представлена схема установки с вращающимся реактором. Объем реактора 1 л.

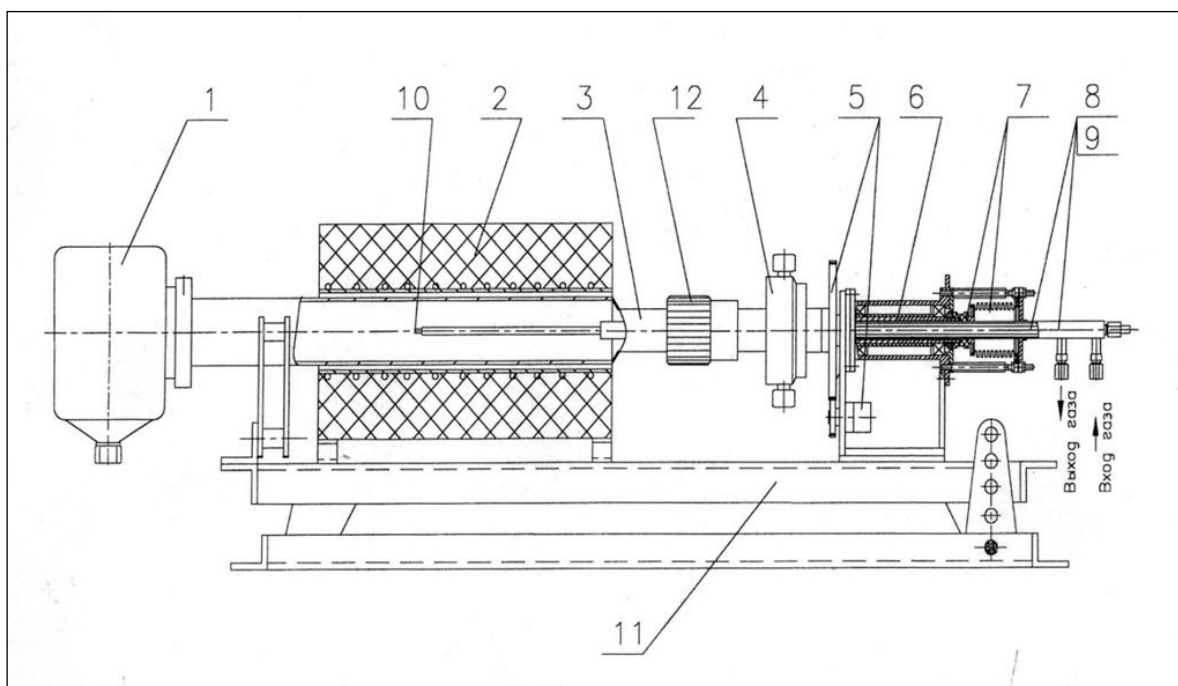


Рисунок – Схема установки с вращающимся реактором для получения углеродных наноматериалов и водорода: 1 – приемная емкость, 2 – электропечь, 3 – корпус реактора, 4 – система подачи катализатора, 5 – привод (мотор-редуктор, зубчатая пара), 6 – вал полый, 7 – узел сильфонный, 8 – трубка $d=10$ мм, 9 – трубка $d=16$ мм, 10 – карман термопарный, 11 – рама, 12 – гайка

Установка имеет несколько оригинальных особенностей (Патент РФ №2009116873, приор. 04.05.2009, Чесноков В.В., Чичкань А.С., Буянов Р.А. «Установка для получения углеродных наноматериалов»):

1. Нагрев реактора осуществляется с помощью электропечи 2, имеющей три независимых друг от друга обмотки. Наличие трех обмоток позволяет равномерно нагревать реактор по всей длине.

2. Катализатор загружается через систему подачи катализатора 4. Вращение реактора, осуществляющееся двигателями 5, обеспечивает поступление катализатора из системы подачи 4 в корпус реактор 3. и, благодаря вращению реактора и особенностям конструкции установки (возможно расположение реактора под углом к горизонтали), движется поступательно по всей длине реактора, проходя высокотемпературную (рабочую) зону реакции.

3. На входе в реактор через трубку 8 подают реакцию смесь из углеводородов и/или водорода. В рабочей зоне проходит реакция каталитического пиролиза. Твердый продукт реакции (УНМ – углеродный наноматериал), пересыпаясь по реактору, попадает в емкость для сбора УНМ 1. На выходе из реактора (трубка 9) получающаяся газовая смесь состоит из водорода, образовавшегося в процессе реакции, и небольшого количества неразложившейся углеводородной смеси.

В настоящее время отработана методика проведения эксперимента по разложению углеводородов в установке непрерывного действия с получением углеродных наноматериалов и водорода. При использовании соответствующих катализаторов можно получить до 180 г углеродных нанонитей на грамм катализатора с концентрацией водорода на выходе из реактора ≥ 70 мол.% [1] и 75-80 г углеродных нанотрубок на грамм катализатора с концентрацией водорода на выходе из реактора 50 % [2].

Литература

1. International Journal of Hydrogen Energy / Volume 34, Issue 7, April 2009, Pages 2979-2985
2. Applied Catalysis A: General 363 (2009) 86–92

Автор выражает благодарность своему научному руководителю в.н.с. Института катализа им. Г.К. Борескова, д.х.н. В.В. Чеснокову.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Попков О.В.

Россия, ИМЕТ РАН, oleg.popkov@gmail.com

Введение:

Детонационный наноалмаз (ДНА) является перспективным компонентом для создания композиционных материалов для широкого спектра применений. ДНА может быть использован в качестве носителя и стабилизатора наночастиц, делая их химически более устойчивыми и менее склонными к агрегации друг с другом [1,2]. Благодаря находящейся на его поверхности густой «шубе» из различных функциональных групп, к ДНА можно сравнительно легко прививать разнообразные органические молекулы (например, специфические к определенным белкам антитела) [3]. Более того, отдельный интерес представляют присутствующие в атомной решетке алмазных ядер NV-центры, которые, в частности, обуславливают люминесцентные свойства алмаза, хорошо подходящие для его применения в составе биомаркеров [4]. В связи с этим, разработка методов для связывания с ДНА наночастиц различной природы позволила бы, в частности, использовать ДНА в качестве удобной платформы для создания сложных функциональных наноразмерных агрегатов. Настоящая работа продолжает исследования автора в данном направлении, суммируя, в том числе, достигнутые ранее результаты.

Экспериментальная часть:

Металлсодержащие наночастицы получали двумя способами: разложением металлсодержащих наночастиц в горячем минеральном масле и осаждение наночастиц из растворов солей металлов. На выбор этих методов повлияли как удачное использование первого из них для создания нанопорошков на основе малореакционноспособного политетрафторэтилена [5], так и факт наличия на поверхности наноалмаза функциональных групп, которые при определенных условиях могли бы обеспечить связывание его с металлсодержащими наночастицами. Первый способ был использован для синтеза Fe-, Co-, Ni-, Pd-, Ce-, Zn-содержащих наночастиц, для чего в качестве исходных соединений использовали, соответственно, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{HCOO})_2$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. При получении Co-содержащих наночастиц вместо минерального масла также использовали раствор-расплав полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в масле, что позволило получить полимерный композиционный материал. В основе второго способа лежало использование эмульсий, в которых реакции происходили внутри водных мицелл, что позволяло контролировать их масштаб и влиять, таким образом, на размерные характеристики получаемых наночастиц. Этим способом были получены наночастицы CdS путем осаждения из раствора CdCl_2 , а также Ni- и Ag-содержащие наночастицы (путем восстановления солей никеля и серебра). Все полученные образцы после экстракции хранились на воздухе.

Результаты и обсуждение: На микрофотографиях ПЭМ образцов, полученных методом термического разложения в отсутствие ПЭВД, присутствуют сфероидальные металлсодержащие наночастицы со средним размером 7 – 20 нм (в зависимости от образца); при этом наночастицы CeO_2 образуют агрегаты с размерами до 100 нм, состоящие из наночастиц с размерами 5-20 нм. Большая их часть локализована на ДНА, но присутствуют и индивидуальные наночастицы, доля которых варьируется в зависимости от образца (см. рис. 1), что, однако, может быть результатом ультразвуковой обработки образцов перед нанесением на подложку для съемки. В образцах с ПЭВД все металлсодержащие наночастицы локализованы на агрегатах ДНА (рис. 2). Эмульсионным методом удалось получить наночастицы с размерами от 3 до 20 нм с более узким распределением по размерам, чем в случае термического разложения металлсодержащих соединений.

Рентгеновские дифрактограммы обнаруживают в образцах, полученных термическим методом, уменьшение доли sp^2 -углерода относительно алмазной фазы. В соответствии с ними, металлсодержащие наночастицы состоят из металлической и оксидных фаз (в случае Fe-, Co-, Ni-, Pd-, Ag-содержащих наночастиц) либо из одной фазы (ZnO , CeO_2 , CdS). В первом случае на строение наночастиц решающее влияние должен оказывать кислород из воздуха, вследствие чего эти наночастицы должны иметь оксидную оболочку и ядро, преимущественно представленное металлической фазой. Размер зон когерентного рассеяния, определенный по уширению рефлексов, для многих образцов согласуется с размерами наночастиц, а для наночастиц CeO_2 составляет 5 – 7 нм. Для уточнения состава полученных образцов использовали методы ЭПР и ЯМР твердого тела. В частности, с помощью последнего удалось установить, что металлическая фаза кобальта в полученных наночастицах имеет структуру ГПУ.

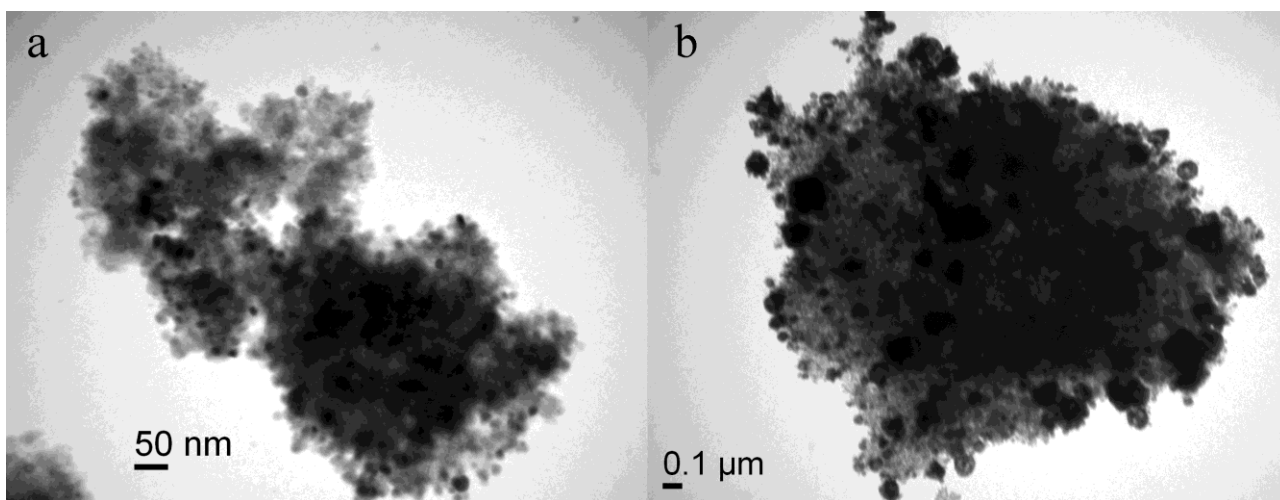


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ композитов ZnO/ДНА (a) и CeO₂/ДНА (b).

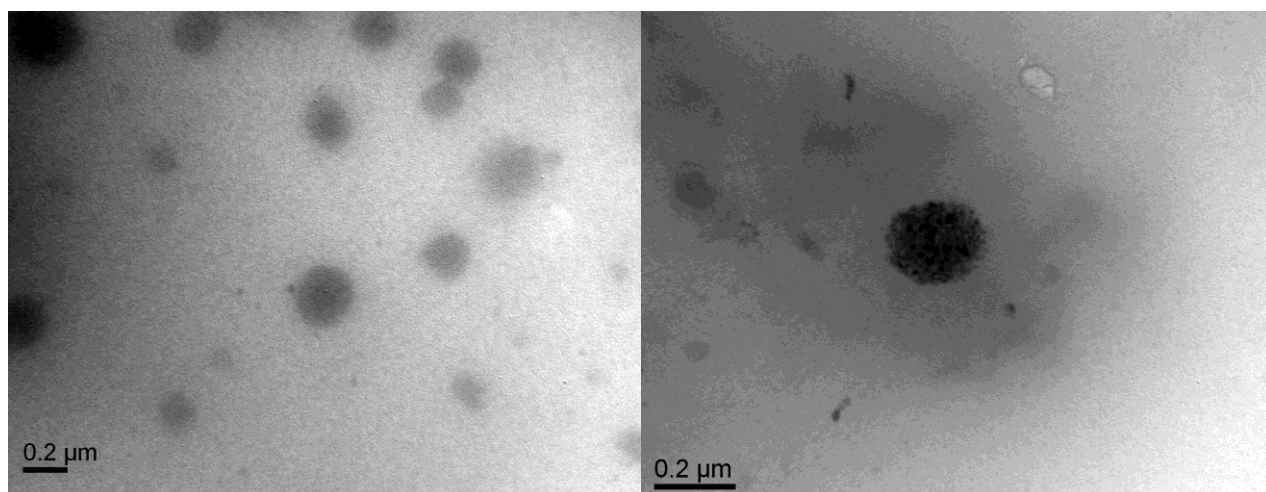


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ композита Co/ДНА/ПЭВД.

На примере окисления метилового оранжевого были изучены каталитические свойства порошков ZnO/ДНА и CeO₂/ДНА. Были исследованы магнитные свойства Fe-, Co- и Ni-содержащих образцов и электрофизические свойства некоторых из полученных образцов.

Выводы

Была показана применимость для получения наночастиц, локализованных на ДНА, методов термического разложения металлсодержащих соединений и осаждения из растворов в обращенных мицеллах. Данные методики позволяют получать наночастицы со средним размером в области 3 – 20 нм и мономодальным распределением по размерам. Полученные результаты говорят в пользу существования связывания между ДНА и металлсодержащими наночастицами.

Список литературы

1. V. Mavrodinova *et al.* *Catalysis Communications* 8 (2007) 1502.
2. Xiao Qin Shi *et al.* *Materials Letters* 62 (2008) 1238.
3. In Ping Chang *et al.* *JACS* 130 (2008) 15476.
4. Chi-Cheng Fu *et al.* *PNAS* 104 (2007) 727.
5. S.P. Gubin *et al.* *Acta Materialia* 53 (2005) 1407.

Научный руководитель работы – д.х.н. Юрков Г.Ю.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ В УСЛОВИЯХ НАЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Шиханова И.В.

Россия, г. Иваново, Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
E-mail: ivr@isc-ras.ru

Благодаря своим уникальным свойствам наноразмерный диоксид титана является перспективным объектом исследований для целого ряда современных областей науки и техники, в том числе в микробиологии, медицине, электрохимии, оптике, микроэлектронике, в производстве пигментов, керамики, косметики, газовых датчиков, неорганических мембран, диэлектриков, в синтезе мезопористых пленочных покрытий, катализаторов для процессов экологической очистки [1]. Одним из перспективных направлений применения диоксида титана является его использование в качестве наполнителей электрореологических жидкостей.

Целью данной работы является золь-гель синтез наноразмерного диоксида титана, получение физико-химических характеристик данного материала и влияние эффекта добавок полимеров на электрореологические и диэлектрические свойства суспензий полученного порошка в полидиметилсилоксане ПМС-20.

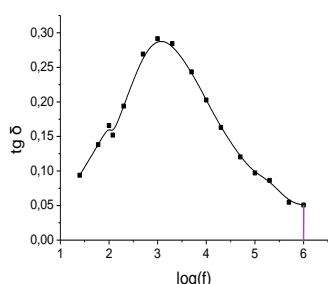
Для изучения основных характеристик полученных по золь-гель синтезу порошков применяли методы ИК-спектроскопии, методы термического анализа, включающие дифференциальный термический анализ, термогравиметрию, дифференциальную термогравиметрию, электронную микроскопию. Инфракрасные спектры синтезированных порошков на фоне бромида калия были получены на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Avatar 360 FT-IR ESP. Комплексный термический анализ был проведен на дериватографе Q-1000 фирмы Паулик-Паулик-Эрдеи с компьютерной обработкой данных. Нагрев проводили до 800 °С при скорости подъема температуры 5 °С/мин. Электронно-микроскопические снимки порошков получены на электронном микроскопе 2МВ-100Л. Диэлектрические спектры полимеров и суспензий порошков синтезированных материалов измеряли с помощью RCL-метра Е7-20 в диапазоне частот 25-10⁶ Гц в ячейке конденсаторного типа. Исследование реологических свойств суспензий проводили на реометре РН-1, модифицированном для измерения вязкости при наложении электрических полей в ячейке с параллельным расположением пластин и зазором 1 мм. Измерения диэлектрических и электрореологических характеристик проведены при температуре 293 К.



Качественный и количественный состав диоксида титана и гибридного органо-неорганического материала на основе диоксида титана и полимеров изучены методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. На рис. приведен электронно-микроскопический снимок синтезированного порошка диоксида титана (увеличение 37500). Порошок имеет полидисперсный состав с достаточно узким диапазоном размеров частиц (10 - 30 нм). Были получены ИК-спектр синтезированного порошка диоксида титана. В области высоких частот колебаний (3800 – 3300 см⁻¹) в спектре диоксида титана проявляются полосы, характеризующие колебания поверхностных групп ОН в воде, связанной с поверхностью диоксида титана Н-связью, а также колебания Н₂O, адсорбированной на поверхности [2-4]. Согласно литературным данным [5] пики в области 3000 – 2800 см⁻¹ могут быть отнесены к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям (ν_s и ν_{as}) С-Н связи углеводородных групп. Пики в области 2080 - 2400 см⁻¹ характеризуют валентные колебания С=О групп. При 1616 см⁻¹, по-видимому, проявляются колебания адсорбированной молекулярной воды. Области 1474 – 1420 см⁻¹ и 1406 – 1393 см⁻¹ относятся к ассиметричным и симметричным деформационным колебаниям (δ_{as} и δ_s) С-Н связи углеводородных групп. При 1163 и 1045 см⁻¹ проявляются полосы, отнесенные к валентным деформационным колебаниям связей Ti-O и Ti-O-Ti.

На кривой дифференциального термического анализа продуктов гидролиза изопропоксида титана идентифицируются два экзотермических пика, связанных с убылью массы: первый пик с максимумом 263 °С и второй с температурой 478 °С. Первый пик мы отнесли к процессу выгорания адсорбированного растворителя изопропанола, второй пик, по-видимому, связан с удалением остатков химически связанной воды (в форме Н₂O и ОН) и кристаллизации диоксида титана. Было определено, что содержание гидроксида и оксида титана в продукте 86,45% (в пересчете на чистый диоксид титана), непрогидролизованная часть продукта составляет 6,85% (в пересчете на

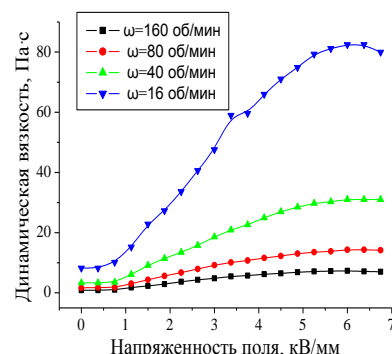
изопророксид титана), из которого органическая часть составляет 7,15%. Из рентгенограммы следует, что порошок аморфен и монодисперсен по структуре.



Приведена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в 30% суспензии диоксида титана ПМС-20. Из нее следует, что взаимодействие материалов с электрическим полем носит релаксационный характер. При этом положение частотного максимума соответствует Максвелл-Вагнеровскому механизму поляризации.

Приведены зависимости напряжений сдвига и динамической вязкости 30% суспензии диоксида титана в силиконовом масле ПМС-20 от напряженности приложенного электрического поля. На основе электрореологических исследований были рассчитаны «бингамовские» характеристики 30% электрореологической жидкости на основе

диоксида титана в силиконовом масле ПМС-20. Как следует из данных табл. значения «бингамовской» вязкости электрореологической жидкости на основе синтезированного золь-гель методом диоксида титана в системе с приложенным электрическим полем изменяются весьма незначительно, однако имеют отрицательные значения. Данное явление известно в литературе, посвященной электрореологическому эффекту, как явление отрицательной вязкости. В работе [6] показано, что отрицательная вязкость формируется в потоках, когда осуществляется передача энергии от меньших масштабов к большим. В нашем случае это должно означать, что течение электрореологической жидкости в межэлектродном зазоре структурно неоднородно. При этом на границе пластина – жидкость формируется ближний к пластине неподвижный слой электрореологической жидкости, последующие слои жидкости текут, передавая энергию от слоя к слою. По мере удаления от вращающегося электрода структура жидкости становится все более прочной и энергии сдвига, создаваемой предыдущими слоями, недостаточно, чтобы разрушить эту структуру, внутри которой, по-сути, жидкость не течет, однако сама структура вращается. Такой эффект вызывает, с одной стороны, рост предела текучести, а с



другой – приводит к возникновению отрицательной вязкости, рассчитываемой по уравнению Бингама-Шведова.

Литература.

- Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В., Зарытова В.Ф., Зиновьев В.В., Загребельный С.Н. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана. Успехи химии 78(9) 2009 с. 942-955.
- Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986, 360 с.
- Perry C.C., Li X., Waters D.N. // Spectrochim. Acta. 1991. V. 47A. № 9, 10. P. 1487.
- Vivar J.M., Serma R.M., Lara J.G., Gavino R. // J. Sol-gel Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 235.
- Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая химия, 1971. – 264 с.
- Старр В.П. Физика явлений с отрицательной вязкостью М.: Мир, 1971, 264с.

E, кВ/мм	τ_0	η	R
0	133,3 ± 5,1	3,2 ± 1,8	0,77
0,375	133,3 ± 4,1	4,3 ± 1,5	0,89
0,75	159,9 ± 18,5	0 ± 6,7	0
1,125	234,5 ± 20,2	12,8 ± 7,4	0,77
1,5	383,8 ± 15,4	-2,1 ± 5,6	-0,26
1,875	453,1 ± 12,4	8,5 ± 4,5	0,80
2,25	538,3 ± 25,3	16,0 ± 9,2	0,77
2,625	650,3 ± 37,8	12,8 ± 13,8	0,55
3	783,5 ± 28,9	2,1 ± 10,6	0,14
3,375	970,0 ± 83,2	-25,6 ± 30,4	-0,51
3,75	996,7 ± 55,6	-18,1 ± 20,3	-0,53
4,125	1108,6 ± 67,5	-26,6 ± 24,6	-0,61
4,5	1215,2 ± 69,1	-42,6 ± 25,2	-0,77
4,875	1279,2 ± 69,1	-42,6 ± 25,2	-0,77
5,25	1359,2 ± 76,7	-53,3 ± 28	-0,80
5,625	1391,1 ± 79,6	-56,5 ± 29,1	-0,81
6	1423,1 ± 59,5	-58,6 ± 21,7	-0,89
6,375	1439,1 ± 44,5	-68,2 ± 16,2	-0,95
6,75	1407,1 ± 37,7	-62,9 ± 13,8	-0,96

Автор выражает благодарность проф., д.х.н. Агафонову А.В. и к.х.н. Краеву А.С. за ценные советы и плодотворное обсуждение вопросов, затронутых в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-0312219 офи_м).

СИНТЕЗ НИТРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Климаев С.Н.

Россия, Москва

Учреждение Российской Академии Наук Институт металлургии и материаловедения им.
А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН) skyforadream@gmail.com

В России направление получения нитридов редкоземельных металлов и исследование их свойств не имеет большой популярности. Это связано с неустойчивостью и слабой коррозионной стойкостью получаемых соединений. Тем не менее, изучение свойств редкоземельных металлов, на примере нитрида иттрия, вызывает широкий интерес. Нитриды редкоземельных металлов обладают высокими магнитными свойствами с одной стороны, а с другой – нитриды РЗМ по своим химическим свойствам близки к солям.

Поэтому возможность обнаружить и изучить электромагнитные свойства, как пример, на нитридах редкоземельных металлов может являться одним из направлений для исследования.

Цель работы.

Разработка методики синтеза компактных нитридов редкоземельных металлов.

Метод исследования.

В данной работе основным методом исследования синтезированных образцов является рентгенофазовый анализ. Который осуществлялся с использованием дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu с использованием трубки $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения в интервале углов от 20° до 70° . Идентификацию дифрактограмм проводили по банку данных JCPDS (Интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов).

Установка для синтеза монокристаллических нитридов.

Синтез проводился на установке, схематичное изображение которой представлено на рисунке 1.

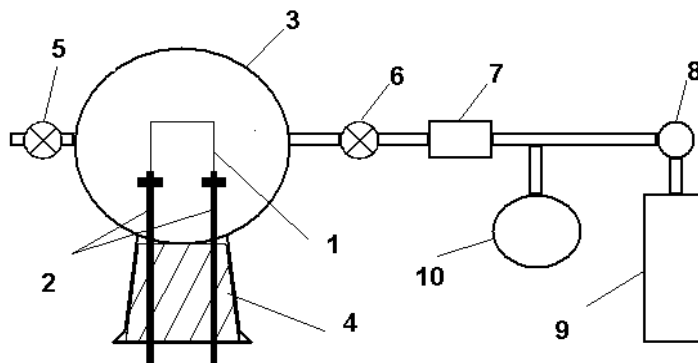


Рис.1 Схема установки для получения компактных нитридов. 1 – преформа; 2 – тоководы; 3 – реактор; 4 – пробка из фторопласта; 5 – выпускной кран; 6 – впускной кран; 7 – печь с циркониевой стружкой; 8 – редуктор; 9 – газовый баллон с азотом; 10 – буферная камера

Установка состоит из трех основных частей: реактор, система подачи газа (азота) в реактор, система нагрева преформы .

Управление процессом может осуществляться как в ручном режиме, так и в автоматическом. Система регулирования обеспечивает поддержание температуры (контроль температуры осуществляли оптическим пирометром) преформы на заданном уровне, на протяжении всего синтеза, а также позволяет измерять силу тока и напряжение на образце в реальном времени, благодаря чему в итоге можно рассчитать сопротивление преформы и по его изменению контролировать кинетику процесса нитридации. [1]

Синтез образцов.

В качестве преформ использовались вырезанные пластины иттрия длиной 25 мм и толщиной 1 мм. С помощью зажимов преформу крепили на тоководах и помещали в реактор. Затем реактор продували газообразным азотом марки ОСЧ, который для удаления следов кислорода пропускали через заполненную циркониевой стружкой печь, нагретую до температуры 650°C. После 5 мин. продувки ток газа перекрывали. Избыточное давление в реакторе (0.2 атм.) на протяжении всего процесса нитридации поддерживали с помощью буферной камеры. Синтез проходил в температурном диапазоне 1400 – 2000 °С. По окончании процесса, преформа приобретала характерный для нитрида черный цвет, а также ярко выраженный рельеф поверхности.

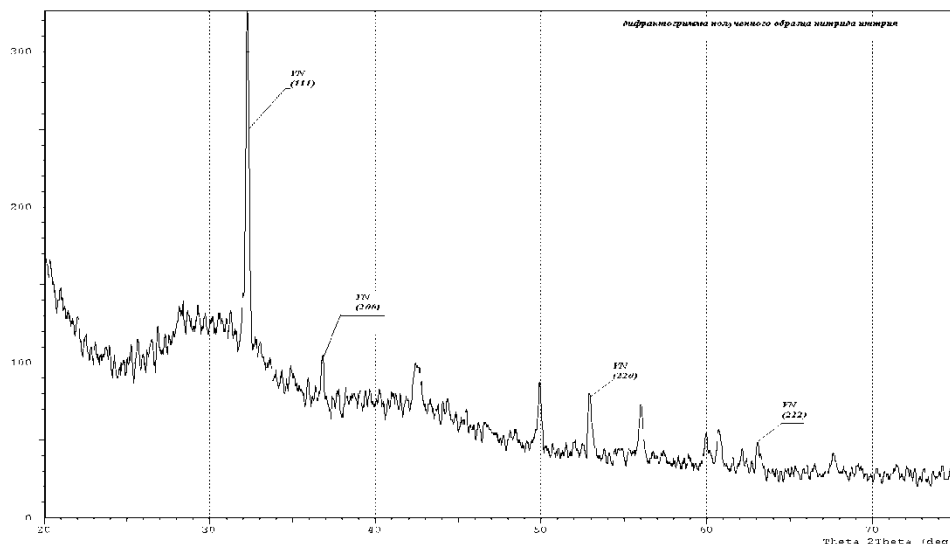


Рис 2. Дифрактограмма полученного нитрида иттрия.

Шероховатость поверхности синтезированных образцов является следствием высокотемпературной диффузии, а также возникновения термических напряжений. Проведенный фазовый анализ полученных образцов показал в преформе наличие нитрида иттрия в значительном количестве.

По результатам проведенной работы можно сделать вывод, что предложенный метод позволяет получать компактные нитриды редкоземельных металлов.

Список литературы

1. Кузнецов К.Б., Солнцев К.А., Чернявский А. С. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение. RU 2337058 С2, 04.12.2006.
2. Самсонов Г.В. Нитриды, 1969.
3. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов, под ред. Левинского Ю.В., Металлургия, 1988

Выражаю благодарность своим руководителям: академику К.А.Солнцеву, член-корр. Г.С. Бурханову, а также к.х.н. Л.И.Шворневой, с.н.с. К.Б.Кузнецову и всему коллективу лабораторий №27 и №12 за помощь в проведении данной работы и обсуждение результатов.

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРЕСС-ОСНАСТКИ ДЛЯ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА

Поляков Б. Б.

Россия, Черноголовка, Учреждение РАН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, boris_poly@mail.ru

Технология СВС-компактирования обеспечивает синтез материала и получение готового изделия в одной установке. Перспективность использования этой технологии обусловлена возможностью за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формовать изделие заданного размера и формы. СВС-компактирование включает в себя стадии подготовки из металлов и неметаллов реакционной шихты, горения материала образца в пресс-форме и последующего прессования. Технология СВС-компактирования является наукоемкой и открывает принципиально новый подход в организации технологического процесса получения изделий из трудно деформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений. Настоящая работа посвящена разработке методики оптимального проектирования пресс-оснастки для СВС-компактирования.

Существующие подходы к расчету и проектированию пресс-оснастки являются универсальными в тех случаях, когда температуры внутри пресс-формы и внешней среды постоянны на протяжении всего рабочего цикла. Такие подходы являются стационарными. Однако СВС-процессы, в том числе и СВС-компактирование, являются существенно нестационарными и неизотермическими, а значит и расчет пресс-оснастки для этих процессов должен зависеть от реальных условий процесса, протекающего внутри элементов пресс-оснастки (пресс-форма, крышка, поддон). Для кратковременного процесса нагревания внутренней стенки пресс-формы при СВС-компактировании целесообразно применить «неизотермическую» методику расчета стенки пресс-формы для нестационарного процесса теплопередачи [1].



Рис. 1 Структурная схема процесса СВС-прессования

Для расчёта температурных полей в элементах пресс-оснастки была использована математическая модель, включающая уравнения теплопроводности с краевыми условиями и движения фронта горения [2, 3] (рис. 1). Входными переменными модели являются скорость U_{Γ} и температура T_{Γ} горения образца материала, время задержки прессования t_3 (время от конца горения материала до начала нагружения внутренним давлением), давление прессования P . Математическая модель позволяет рассчитывать температурные поля в образце и стенке пресс-формы к моменту времени t_3 , а именно: температуру на внутренней стенке T_1^c , толщину пограничного слоя δ_1 стенки и эквивалентные напряжения $\sigma_{\text{ЭКВ}}$, возникающие в стенке от температурных и механических воздействий. Величина δ_1 определяется заданным допустимым температурным перепадом в стенке, при котором изменения в материале пресс-формы являются обратимыми и не приводят к потере механических свойств материала стенки.

Целью оптимизации является определение минимальной толщины стенки пресс-формы и, как следствие, снижение ее металлоёмкости. В качестве оптимизируемой переменной была выбрана величина времени задержки t_3 [1].

В задаче оптимизации (1) требуется определить минимальную толщину стенки пресс-формы δ и время задержки t_3 , обеспечивающие выполнение ограничений по максимально допустимой температуре на внутренней стенке (2), температурному перепаду (3) и напряжениям в стенке (4):

$$\min_{\delta, t_3} \delta(t_3) \quad (1)$$

$$T_1^c(\delta, t_3) - T_{\text{кр}} \leq 0, \quad (2)$$

$$10 - \frac{\delta(t_3)}{\delta_1(t_3)} \leq 0, \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{экв.}}(t_3) - [\sigma] \leq 0, \quad (4)$$

где T^c_1 , $T_{\text{кр.}}=500$ °С – максимальная и критическая температуры на внутренней стенке пресс-формы, соответственно; δ_1 – толщина «слоя высоких температур», определяемая допустимым температурным перепадом в слое стенки, при котором изменения в материале пресс-формы являются обратимыми и не приводят к потере механических свойств материала стенки; $\sigma_{\text{экв.}}$, $[\sigma]$ – эквивалентные и допускаемые напряжения в стенке пресс-формы соответственно.

Результаты решения задачи оптимизации для $P = 100$ МПа, $T_r = 2000$ °С, $U_r = 25$ мм/с приведены в таблице 1.

Таблица 1 Результаты решения задачи оптимизации

Величина	Значение
Время задержки t_3 , с	5,7
Толщина стенки δ , мм	42
Температура на внутренней стенке $T^c_1(t_3)$, °С	498,5
Допускаемые напряжения $[\sigma]$, МПа	271,4
Эквивалентные напряжения $\sigma_{\text{экв.}}(t_3)$, МПа	$121,0 \leq [\sigma]$
Отношение $\delta(t_3)/\delta_1(t_3)$	10,0

Анализ данных таблицы показывает, что при заданных давлении прессования, температуре и скорости горения оптимальное значение времени задержки равно 5,7 с., при этом минимальная толщина стенки пресс-формы равна 42 мм. При расчёте значения δ по традиционной методике толщина стенки пресс-формы равна 56 мм. Таким образом, выбор оптимального значения t_3 обеспечивает снижение массы пресс-формы с 83 кг до 67 кг, т.е. на 20%.

Выражение благодарности

Автор выражает свою благодарность за помощь в работе д. ф.-м. н., проф. А. М. Столину и д. ф.-м. н. Л. С. Стельмах (ИСМАН), а также к. т. н. Д. С. Дворецкому (ТГТУ).

Список литературы

1. Поляков Б. Б. Оптимизация конструктивных параметров установки СВС-компактирования: дис. ... магистра техники и технологии: защищена 15.06.09 / Поляков Борис Борисович. – Тамбов, 2009. – 88 с. – Библиогр.: с. 41-46.
2. Стельмах Л.С. Математическое моделирование тепловых режимов силового СВС-компактирования / Л.С. Стельмах, Н.Н. Жилаева, А.М. Столин // Инж.-физ. ж., 1992. т. 63, №5. – с. 623-629.
3. Стельмах Л.С. Математическое моделирование СВС-экструзии. Тепловые модели / Л.С. Стельмах, А.М. Столин, А.Г. Мержанов // Инж.-физ. ж. – 1993. – т. 64, №3. – с. 83-89.

ПОЛУЧЕНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ШПИНЕЛЕЙ СВС-МЕТОДОМ Львов О.В.

Россия, Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,
Отдел структурной макрокинетики
E-mail: Lvov@vtomske.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса высокотемпературного синтеза (СВС-метод) кобальтсодержащих шпинелей сине-голубой гаммы, используемых в качестве керамических пигментов. Для синтеза пигментов использовались оксиды алюминия, кобальта, хрома, цинка, магния и порошок алюминия марки АСД-4. Синтез проводили в установке постоянного давления в атмосфере воздуха. Состав соединений подтвержден ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым, металлографическим и микрорентгеноспектральным анализами.

Комплексный термический анализ шихт пигментов показал, что синтез протекает через две стадии окисления Al: алюмотермическую реакцию и прямое окисление. Далее при более высоких температурах (~1100°C) начинается синтез алюмошпинелей.

В результате синтеза возможно протекание следующих реакций:

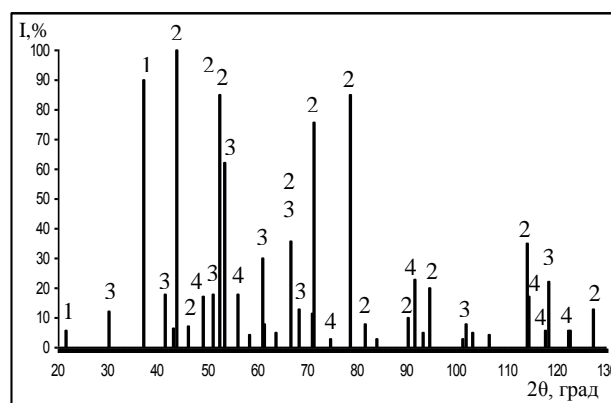
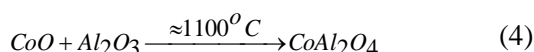
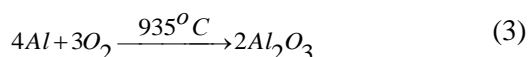
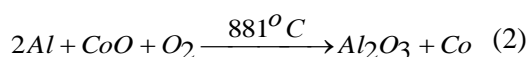
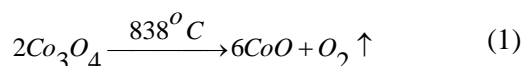


Рис.1. Штрихрентгенограмма продуктов синтеза СВС-методом кобальтсодержащего пигмента (система CoO-Al₂O₃), где CoAl₂O₄ –1,2, Al₂O₃ –3, Co –4.

По данным рентгенофазового анализа (рис.1.) в продуктах синтеза, наряду с алюмошпинелью кобальта (две модификации), присутствуют оксид алюминия и кобальт. Исследование микроструктуры продукта (рис.2) указывает на присутствие в составе четвертой фазы – тонкой оксидной оболочки CoO на частицах металлического кобальта (рис.2,б), не фиксированной РФА. Микрорентгеноспектральный анализ подтверждает наличие оксида кобальта.

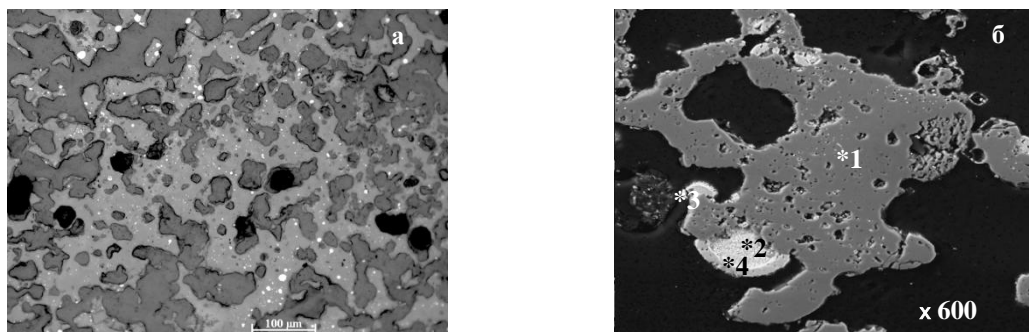


Рис. 2. Микрофотографии структуры пигментов, синтезированных в системе CoO-Al₂O₃, а) микроструктура пигмента (Axiovert 200M), б) растровое изображение пигмента (Camebax), где 1- CoAl₂O₄, 2 – Co, 3 - Al₂O₃, 4 – CoO.

Однако, пигмент, полученный на основе оксидов алюминия и кобальта, имеет темно-синий цвет. Для улучшения цветовых характеристик и усиления интенсивности протекающих процессов в

исходную смесь Al_2O_3 , Co_2O_3 , Al вводили различные добавки: ZnO , MgO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_3 и другие. Добавки оксидов ZnO , MgO и Cr_2O_3 приводят к уменьшению в системе свободного Al_2O_3 и образованию шпинелидов цинка, магния и хрома, что позволяет получать пигменты более ярких и насыщенных оттенков. Кроме того, СВ-синтез с использованием окислителя $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к значительному уменьшению кобальта в составе синтезируемых шпинелей.

Предварительное измельчение исходной смеси в планетарной мельнице МЗ в течение 30 сек с ускорением 45 g оказывает влияние на структуру синтезируемых продуктов, уменьшая размер зерен (Рис.3). По данным РФА наблюдается увеличение полноты превращения (уменьшение рентгеновских рефлексов Al_2O_3 и Co), что также сказывается на улучшении цветности.

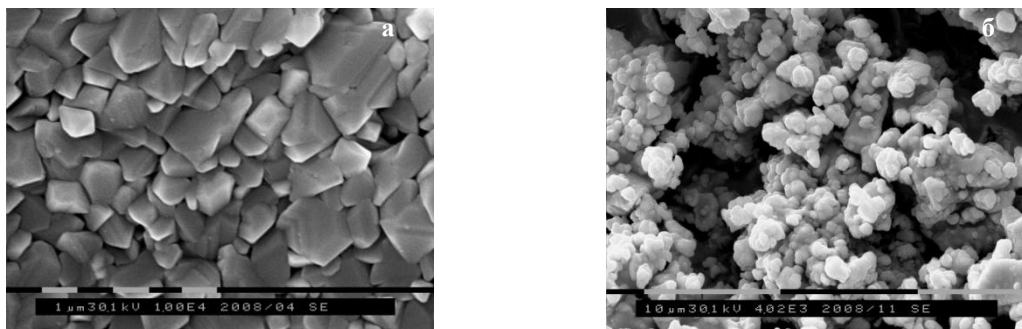


Рис.3. Микрофотография кобальтсодержащего пигмента с добавками ZnO , MgO (пигмент системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$) до (а) и после (б) измельчения шихты в планетарной мельнице МЗ

Синтезированные пигменты шпинельного типа термоустойчивы, выдерживают температуру $\sim 1400^\circ\text{C}$. Кроме того, они стойки к действию расплавленной глазури, о чем свидетельствует отсутствие ее окраски. На фарфоровых изделиях, окрашенных данными пигментами, дефект “металлизации” кобальта не наблюдается.

Выводы:

1. Метод СВС позволяет получать шпинели в мелкодисперсном состоянии, которые могут найти применение в качестве высокотемпературных керамических пигментов.
2. Комплексный термический анализ шихт пигментов показал, что окисление алюминия протекает через две стадии: алюмотермическую реакцию и прямое окисление.
3. Механохимическая активация исходных шихт приводит к уменьшению размера зерен и увеличению полноты превращения синтезируемых шпинелей.

Автор выражает признательность к.т.н., с.н.с. Н.И. Радишевской за оказанную помощь, ценные советы и консультации при выполнении работы.

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ V-C ПОЛУЧАЕМЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Корнев С.А.

Россия, ИМЕТ РАН, kornev@imet.ac.ru

Для достижения высоких механических свойств необходимо, чтобы размер зерна в наноструктурном твердом сплаве не превышал 30 - 50 нм. Исходным материалом для получения наноструктурных твердых сплавов являются нанопорошки WC – Co, которые подвергаются компактированию [1]. К настоящему времени предложены различные способы получения нанопорошков WC – Co с размером частиц менее 50 нм, однако проблема компактирования нанопорошков с получением наноструктурных твердых материалов остается до сих пор нерешенной [2].

Введение малых количеств (< 1 %) карбидов VC, Cr₂C₃ или TaC препятствует росту зерна при компактировании порошков WC – Co, протекающем через стадию образования жидкой фазы. Использование указанных карбидов в качестве ингибиторов роста зерна рассматривается как эффективный подход к созданию наноструктурных твердых сплавов, однако до настоящего времени отсутствуют технологические решения, которые позволяли бы получать нанопорошки компонентов твердого сплава, содержащие ингибиторы роста зерна в виде указанных карбидов [3-4].

Проведены термодинамические расчеты [5] и экспериментальные исследования синтеза нанопорошков систем V-C при взаимодействии порошка оксида ванадия V₂O₅ с пропаном в потоке водород-содержащей плазмы. Получены нанопорошки с удельной поверхностью 20 - 50 м²/г, содержащие 8 – 25 % мас. общего углерода. При содержании углерода в окрестности 19 % мас., что соответствует карбиду ванадия VC, в нанопорошках присутствуют карбидные фазы VC и VCO с суммарным содержанием более 70 %, а также оксидные фазы V₂O₃, VO₂, V₂O₅.

Содержание общего углерода в получаемых нанопорошках определяется атомным соотношением элементов C/V в исходных реагентах (рис.1). При увеличении содержания общего углерода в получаемых нанопорошках наблюдается некоторое увеличение присутствия оксидных фаз, что вызвано снижением температуры процесса при возрастании количества пропана, вводимого в плазменную струю.

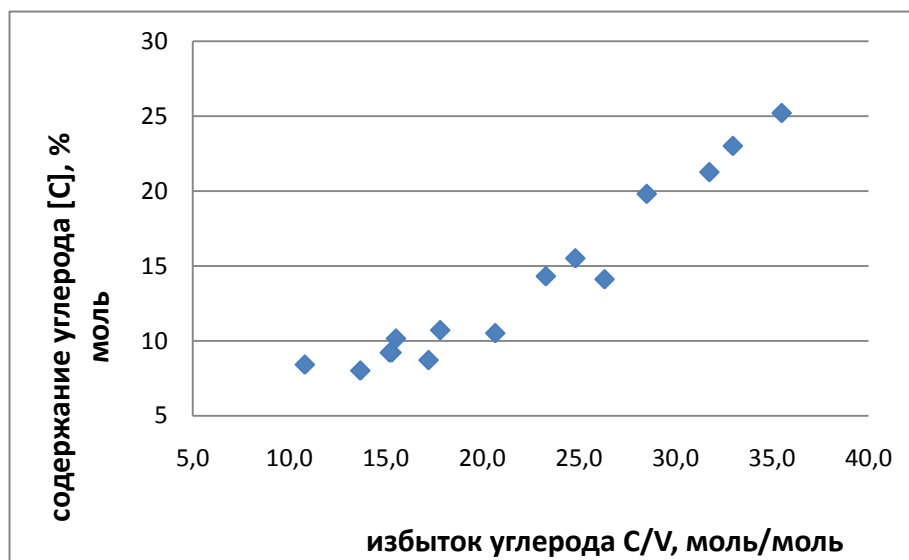


Рисунок 1 - Влияние избытка углерода в условиях плазменного синтеза на содержание углерода в получаемом продукте

На основании экспериментов установлено, что дисперсность получаемого порошка композиции V-C определялась расходом дисперсного сырья, энтальпией плазменной струи и избытком углерода в системе. Расход сырья, определяющий при прочих равных условиях, концентрацию конденсируемого компонента, а следовательно и пресыщение в системе, является одним из факторов, управляющим размером частиц порошка в процессах конденсации из газовой фазы.

Уровень удельной поверхности композиции V-C в значительной мере определяется и содержанием общего углерода. Причем, эта связь тем выше, чем ниже расход дисперсного сырья (рисунок 2). Следует отметить, что увеличение содержания общего углерода в порошке характеризуется и увеличением концентрации свободного углерода с размером частиц менее 10 нм. Очевидно, что увеличение удельной поверхности композиции V-C в первую очередь связано именно с этим.

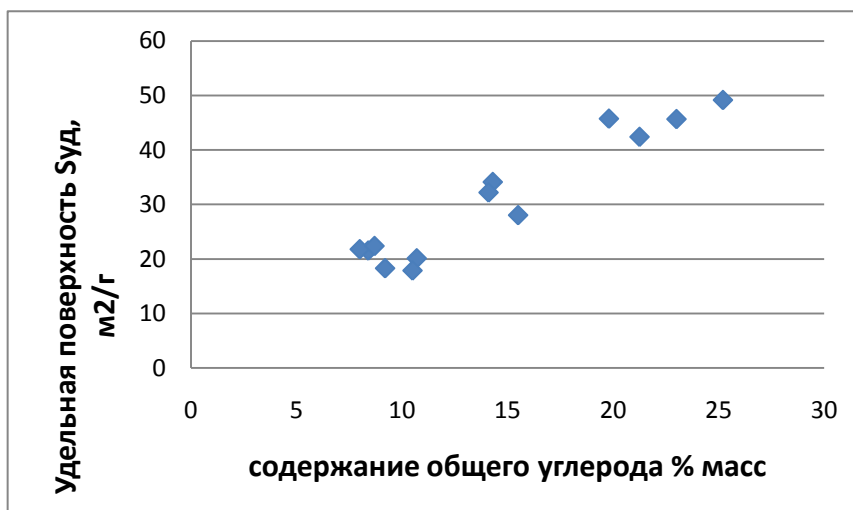


Рисунок 2 - Зависимость удельной поверхности композиции V-C от содержания общего углерода

Энтальпия плазменной струи является фактором, в значительной мере определяющим дисперсность получаемого порошка и долю ванадий – углеродных фаз в получаемом продукте. Результаты исследований показали, что для разных уровней расхода дисперсного сырья увеличение энтальпии приводит к увеличению доли связанного с углеродом ванадия в получаемой композиции V-C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант РФФИ № 10-03-00462-а.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией плазменных процессов в металлургии – академику Цветкову Ю.В., ведущему научному сотруднику – к.т.н. Алексееву Н.В., старшему научному сотруднику - к.т.н Самохину А.В. и научным сотрудникам Коровкиной Н.Ф. и Шибяевой Т.В. за помощь в выполнении работы.

Литература

1. Цветков Ю.В., Алексеев Н.В. Плазменная и порошковая металлургия – состояние, проблемы, перспективы, Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова 60 лет, Москва, Элиз, с446-456, 1998 г
2. Цветков. Ю.В. Плазменная металлургия – перспективная технология XXI века. *Металлы*, № 5, 2001, с.24-31.
3. Samokhin A.V., Alexeev N.V., Kornev S.A., Tsvetkov Yu.V., W-C nanosized composition synthesis and characterization, 19th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Bochum, Germany, July 26 - 31, 2009.
4. Благовещенский Ю.В., Алексеев Н.В., Самохин А.В., Мельник Ю.И., Цветков Ю.В., Корнев С.А. «Способ получения порошков на основе карбида вольфрама», Патент РФ №2349424 (2009 г.)
5. Трусков, Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». 24 – 26 августа 2005. Алматы, Казахстан. – Алматы: Казак университеті, с. 52 – 57, 2005.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНСОЛИДАЦИИ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ

Евстратов Е.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, evev@ultra.imet.ac.ru

Методы порошковой металлургии широко применяются для получения нанопорошков и для получения объемных наноматериалов. Для этого используют как нанопорошки с размером частиц менее 100 нм, так и крупнозернистые порошки с нанокристаллической структурой, полученные методом механического легирования, или аморфные порошки.

Многообразие методов консолидации, используемых в порошковой металлургии, обеспечивает достаточно широкие технологические возможности для получения высокоплотных и пористых материалов. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования.

Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используют методы компактирования при комнатной температуре, с возможным последующим спеканием, спекание под давлением, горячее изостатическое прессование, экструзию, плазмо-активированное спекание.

Перспективным способом получения объемных наноматериалов является спекание нанопорошков под давлением.

Для получения объемных металлических наноматериалов предварительно прессуют заготовку низкой плотности (30-40%), затем ее нагревают до температуры восстановления оксидов с выдержкой до полного их восстановления, и прессуют под давлением, необходимым для достижения плотности, близкой к теоретической плотности материала.

Метод газовой экструзии заключается в том, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзией) через фильеру в условиях высокого гидростатического давления инертным газом при высокой температуре [1, 2]. Применение локальности нагрева обрабатываемой заготовки в зоне очага деформации позволяет управлять параметрами обработки - давлением, температурой и скоростью деформации. При локальном нагреве обрабатываемый участок материала быстро проходит зону нагрева, что важно при обработке наноматериалов, когда необходимо не допустить роста зёрен во время нагрева и деформации.

Для изготовления компакта был использован нанопорошок никеля, полученный методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона, содержащий не менее 98 масс. % никеля. Средний размер частиц порошка, измеренный методом просвечивающей электронной микроскопии, составил 72 нм. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составляет 5.0 м²/г. Частицы в порошке агломерированы, размер агломератов до 10 мкм. Насыпная плотность порошка 0.66 г/см³.

Прессовки из нанопорошка никеля массой 25 г, полученные методом гидростатического прессования и имеющие плотность 60% от теоретической плотности чистого никеля, обрабатывали по режиму: нагрев до 500°C за 4 ч, выдержка в течение 2 ч при 500°C, нагрев до 700°C за 2 ч и охлаждение с печью. Процесс термической обработки проводили в потоке водорода 90 л/ч, охлаждение - в потоке аргона 60 л/ч. Плотность прессовок после термической обработки (спекания) 8.3 г/см³, что составляет 94 % от теоретической плотности чистого никеля.

Спеченные заготовки перед экструзией механически обрабатывали, их протачивали на цилиндрические прутки диаметром 7.5 мм, соответственно рабочему пространству экструзионной камеры. Один конец заготовки затачивали для уплотнения в фильере на диаметр, соответствующий диаметру уплотнительного пояса фильеры.

Все подготовленные заготовки подвергали экструзии через фильеру с выходным круглым отверстием диаметром 2 мм, что определяло степень деформации материала 92.5 %. После экструзии получали образцы в виде проволоки диаметром 2 мм. Исследуемый образец был экструдирован при температуре 910 °C и давлении 400±10 МПа.

Плотность исследованного образца после экструзии 8.8 г/см³, что составляет 98.7 % от теоретической плотности чистого никеля.

Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на установке Instron при скорости деформации 10⁻³ с⁻¹. Материал имел следующие механические свойства: предел текучести $\sigma_{0.2} = 293$ МПа, предел прочности $\sigma_B = 500$ МПа, относительное удлинение $\delta = 33\%$ [2]. Оптические фотографии образца после испытания на растяжение показаны на рис. 1.

Методом растровой электронной микроскопии, дифракции обратно отраженных электронов и просвечивающей электронной микроскопии исследована зеренная структура компакт-образца,

полученного консолидацией нанопорошка никеля методом газовой экструзии. Обнаружено, что образец имеет сильно текстурированную мелкозернистую структуру с преимущественными продольными ориентациями зерен (рис.2). Размер зерен составляет типично несколько микрон, а внутри них имеются двойники. При испытании на растяжение такой экструдированный материал показывает вязкое разрушение с мелкодисперсным ямочным характером поверхности излома. В методическом аспекте следует отметить, что метод дифракции обратно отраженных электронов является мощным инструментом исследования зеренной структуры экструдированных поликристаллических материалов, позволяющим экспрессно получать информацию о размере зерен, их форме и кристаллографической ориентации.



Рис. 1. Общий вид образца после растяжения.

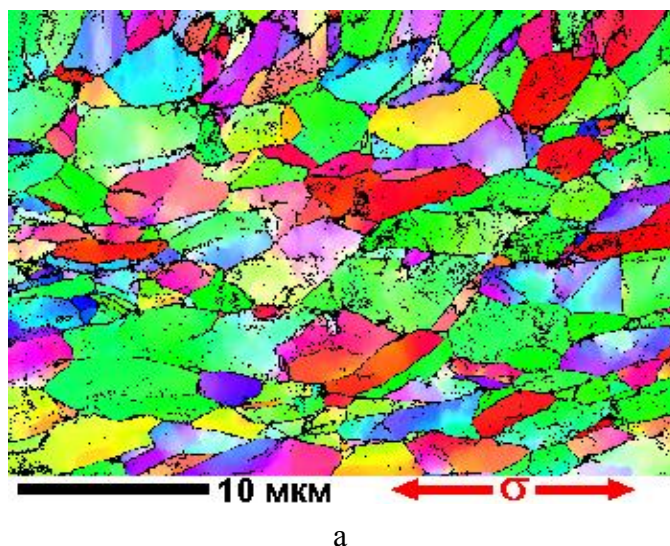


Рис. 2. Зеренная структура образца в продольном сечении (ДОЭ).

Выражаю благодарность сотрудникам института принимавших участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alymov M. I., Leontieva O. N. // Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts. *Nanostructured Mater.* 1995. V. 6. №1—4. P. 393—395.
2. Алымов М.И., Бербенцев В.Д. // Консолидация нанокристаллических материалов с использованием метода горячей газовой экструзии. 9-ый Международный симпозиум «Упорядочения в металлах и сплавах». —ОМА-9. —Ростов-на-Дону, п. Лоо, 12-16 сентября 2006 г.: Труды симпозиума. Ч. I. —Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006. С. 272. (С. 24—27).
3. Randle V., Engler O. // Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping. Amsterdam.: Gordon and Breach Science Publishers. 2000. 338 P.
4. Taylor G. I., // Plastic strain in metals, *J. Inst. Met.*, 1938, V. 62. P. 307—324.
5. Вайнблат Ю.М., Сагалова Т.Б., Бер Л.Б. // Волокнистая структура и текстура экструдированных стержней из сплава АК8. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1969, №2. С. 31—34.
6. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. М.: МИСИС. 2005. С. 432.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Айтпаева З.К.

Республика Казахстан, г. Караганда, Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова, iph@kargu.krg.kz

Дальнейшее развитие горнодобывающей промышленности, обеспечивающей минеральными ресурсами народное хозяйство нашей страны, ставит перед учеными ряд новых задач. Характерно, что процессы добычи и переработки полезных ископаемых органически связаны с разрушением среды. Отделение горных пород от массива и дробление их на куски заданных размеров предопределяют эффективность не только начальных стадий добычи полезных ископаемых – погрузки горной массы и ее транспортирования, но и механического разрушения полезных ископаемых в процессе их измельчения и обогащения [1, 2].

Электрогидроимпульсное дробление является новым способом измельчения полезных ископаемых, позволяет получать заданную степень измельчения при определенном гранулометрическом составе продукта и обладает высокой избирательностью дробления [3, 4].

Электрогидроимпульсные устройства для дробления в отличие от механических дробилок не имеют движущихся частей, изготавливаются из обычной конструкционной стали, а их корпус практически не изнашивается при работе. При работе эти устройства не образуют пыли, занимают сравнительно небольшие площади и допускают совмещение в них процессов дробления, смешения и флотации материалов.

Электрогидроимпульсная установка, основанная на использовании импульсной ударной волны, разработана и собрана в лаборатории гидродинамики и теплообмена кафедры инженерной теплофизики им. профессора Акылбаева Ж.С. Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова.

Электрический разряд в жидкости является основным действующим механизмом во многих отечественных и зарубежных технологиях. Из всего сложного комплекса явлений, возникающих при электрическом разряде в жидкости, используется непосредственная трансформация электрической энергии в энергию давления ударных волн. Отличительной чертой этого процесса является то, что преобразование электрической энергии в механическую энергию совершается без промежуточных звеньев, что повышает коэффициент полезного действия установки и обеспечивает надежную, долговечную работу.

Основные эксперименты по дроблению и разрушению проводились для руды месторождения Космурун (колчеданно-полиметаллическое месторождение Восточного Казахстана). На следующих рисунках показаны исходные материалы колчеданно-полиметаллической руды (рис.1) и дробленные (рис.2) и измельченные материалы после электрогидроимпульсной обработки (рис.3).



Рисунок 1 - Колчеданно-полиметаллическая руда Космурунского месторождения



$d_{\text{фр}}=15-20$ мм



$d_{\text{фр}}=3-5$ мм

Рисунок 2- Дробленая руда



$$d_{\text{фр}} \leq 0,8 \text{ мм}$$

Рисунок 3- Измельченная руда

Опыты на электрогидроимпульсной установке проводились при различных значениях энергии разряда (W), емкости конденсаторной батареи (C), межэлектродного расстояния на коммутирующем устройстве (l_p) и частоты следования импульсов. Варьируя величину и длительность импульса напряжения можно измельчить исходное сырье на фракции необходимой величины. Исследования показали, что помимо энергии основным параметром, определяющим интенсивность измельчения руды, является частота электрических разрядов. С ростом частоты следования импульсов и увеличением межэлектродного расстояния устанавливается равномерное дробление руды.

Таким образом, установлены наиболее приемлемые параметры лабораторной электрогидравлической установки для дробления колчеданно-полиметаллической руды [5].

В продолжение этих исследований нами проведен спектральный анализ, в результате которого определен элементный состав руды месторождения Космурун после обработки на ЭГУ, с выявлением благоприятных и отрицательных факторов, влияющих на технологию и возможность извлечения ценных компонентов из руды.

Предлагаемый способ электрогидравлической обработки водной суспензии колчеданно-полиметаллической руды по своим техническим и производственным характеристикам во многом превосходит современную дробильно-измельчительную технику, а некоторые ее технические возможности не имеют аналогов в горнорудной отрасли. Все это позволяет рассмотреть вопрос о создании конкретных функциональных моделей, способных быть включенными в производственную цепь.

Список литературы

1. Усов А.Ф. Перспективы технологий разрушения горных пород и руд // Изв. АН, Энергетика. 2001.- №1.-С. 54-62
2. Падуков В.А., Антоненко В.А., Подозерский Д.С. Разрушение горных пород при ударе и взрыве. – Л.: Наука, 1975. -160 с. 2
3. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности.- Л.: Машиностроение, 1986.- 253 с.
4. Кусаиынов К.К., Нусупбеков Б.Р., Ныгыманова А.С., Соловьева А.В. Электрогидравлический способ дробления волластонитовых руд.// Нетрадиционные технологии в строительстве: Материалы 2-го международного семинара / ТГУ.- Томск, 2001.-С.211-213.
5. Айтпаева З.К., Мылтыкбаева А.Б., Сулейменова А.Е. Динамика электрогидроимпульсного разрушения руд полезных ископаемых и методы обнаружения ценных компонентов.// Физика и Химия наноматериалов: Материалы II Международной школы конференции молодых ученых / ТГУ.– Томск, 2009.-С.431-433.

Выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов научному руководителю профессору Кусаиынову Каппасу Кусаиыновичу.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ТИТАНАТА СВИНЦА

Андрюшин К.П.

Россия, г. Ростов-на-Дону, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, e-mail: vortexblow@gmail.ru

Среди титанатов щелочных металлов, кадмия и свинца средний параметр приведенной перовскитной ячейки $\tilde{a}_{\text{экс.}}$ последнего заметно отличается от $\tilde{a}_{\text{расч.}}$, рассчитанного по формуле, описывающей идеальную структуру перовскита [1]: $\tilde{a} = (n_A \sqrt{2}L_{AO} + n_B \times 2L_{BO}) / (n_A + n_B)$ (1), где n_A , n_B - валентности катионов A и B , соответственно, L_{AO} и L_{BO} ненапряженные А-О и В-О-расстояния. При этом расхождение имеет место как для монокристаллов, так и для керамик, а величина и знак разности $\tilde{a} = \tilde{a}_{\text{экс.}} - \tilde{a}_{\text{расч.}}$ зависят от метода определения L_{AO} и L_{BO} в соответствии с [1] или [2] (как сумма соответствующих ионных радиусов). Очевидно, что несовпадение $\tilde{a}_{\text{экс.}}$ и $\tilde{a}_{\text{расч.}}$ в титанате свинца (ТС)- результат отклонения кристаллической решетки от идеальной. Причиной этого являются нарушения кристаллохимического состава, обусловленные особенностями свойств компонентов ТС и проявляющиеся в процессе получения конечного продукта. В [3] рентгенографически и методом EXAFS-спектроскопии установлено, что в $PbTiO_3$ присутствует Pb^{4+} , количество которого зависит от условий получения (максимальное количество Pb^{4+} составляет ≈ 6 ат.%). Кроме того, особенности структуры $PbTiO_3$, связанные с наличием плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), допускают возможность размещения некоторого количества Pb^{2+} в В- подрешетке (максимальное количество Pb^{2+} в В- подрешетке равно ~ 2.5 ат. %). Таким образом, по своему строению ТС напоминает внутренний твердый раствор (ТР) или автоизоморфное вещество [2], состав которого можно описать формулой $Pb_{1-x} [Ti_{1-(x_2-x_3)} Pb_{x_2}^{4+} Pb_{x_3}^{2+}] O_{3-y}$ (2). Здесь $x = x_1 + x_2 + x_3$ - отклонение от стехиометрии по PbO ; x_1 - потеря PbO в результате испарения из-за летучести; x_2 - доля Pb^{4+} , встроившегося в В- подрешетку (в результате окисления Pb^{2+}); x_3 - доля Pb^{2+} , встроившегося в В подрешетку (благодаря наличию в структуре ПКС). (Следует также учесть, что, ввиду переменной валентности Ti , возможно присутствие кроме Ti^{4+} некоторого количества Ti^{3+}).

Вышеуказанная кристаллохимическая модель строения реального кристалла ТС, синтезированного на воздухе из оксидов свинца и титана, отличается от идеальной $Pb^{2+}Ti^{4+}O_3$ количеством структурных единиц в А- подрешетке, а также соотношением, размером и электронным строением В- элементов ($Ti^{4+} - d^2s^2$, $r = 0.64 \text{ \AA}$; $Pb^{2+} - s^2p^2$, $r_{к.ч.6} = 0.76 \text{ \AA}$; $Pb^{2+} - (s^2)p^2$, $r_{к.ч.6} = 1.26 \text{ \AA}$), что должно привести к некоторым аномалиям свойств ТР на основе ТС.

Действительно, при исследовании ТР состава $PbTi_xZr_{(1-x)}O_3$ (ЦТС) методом порошковой рентгеновской дифракции в интервале $0 \leq x \leq 1$ мы установили, что во всем концентрационном диапазоне существования тетрагональной (Т) фазы параметр ячейки c остается постоянным. Этот факт отмечен и в [4, 5].

Мы предполагаем, что постоянство параметра c связано с особенностями структуры $PbTiO_3$, допускающими размещение $2 \div 3$ % ионов Pb^{2+} в вытянутых кислородных октаэдрах вдоль ПКС. Такое размещение возможно вследствие гантелеобразного строения электронной оболочки Pb^{2+} и склонности поляризующихся ионов к понижению координации. Большой размер ионов Pb^{2+} приводит к появлению дополнительных (к имеющимся в области ПКС) напряжений и деформаций кислородных октаэдров и кубооктаэдров. Возникающие при этом огромные напряжения объясняют большие смещения Pb^{2+} из идеальных положений, большое отношение параметров ячейки c/a и нечувствительность параметра c к величине радиуса B катиона.

Для подтверждения этого предположения было проведено исследование ТР ($Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2}TiO_3$), в которых соотношение атомов Sr и Ba подбирались таким образом, чтобы $\alpha_1 R_{Sr}^3 + \alpha_2 R_{Ba}^3 = (\alpha_1 + \alpha_2) R_{Pb}^3$; α_1 изменялся в пределах $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$, α_2 - в пределах $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$. При таком замещении ионов Pb^{2+} ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} параметры и объем ячейки ТР должны оставаться постоянными.

Однако, оказалось, что параметры и объем элементарной ячейки существенно изменяются во всем исследованном концентрационном интервале ТР, полученных при различных температурах спекания, $T_{\text{сп.}}$ (рис.). Сравнение экспериментальных зависимостей $V(\alpha_1)$ Т- фазы с теоретическими,

рассчитанными для ТР $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$ и $Pb_{1-\alpha}Sr_{\alpha}TiO_3$, показывает, что уменьшение объема при увеличении α_1 не соответствует ни одному из вариантов ТР замещения в A – подрешетке. На основании полученных результатов можно заключить, что высказанное нами предположение о причине постоянства параметра c в системе ЦТС при увеличении среднего ионного радиуса B катиона верно.

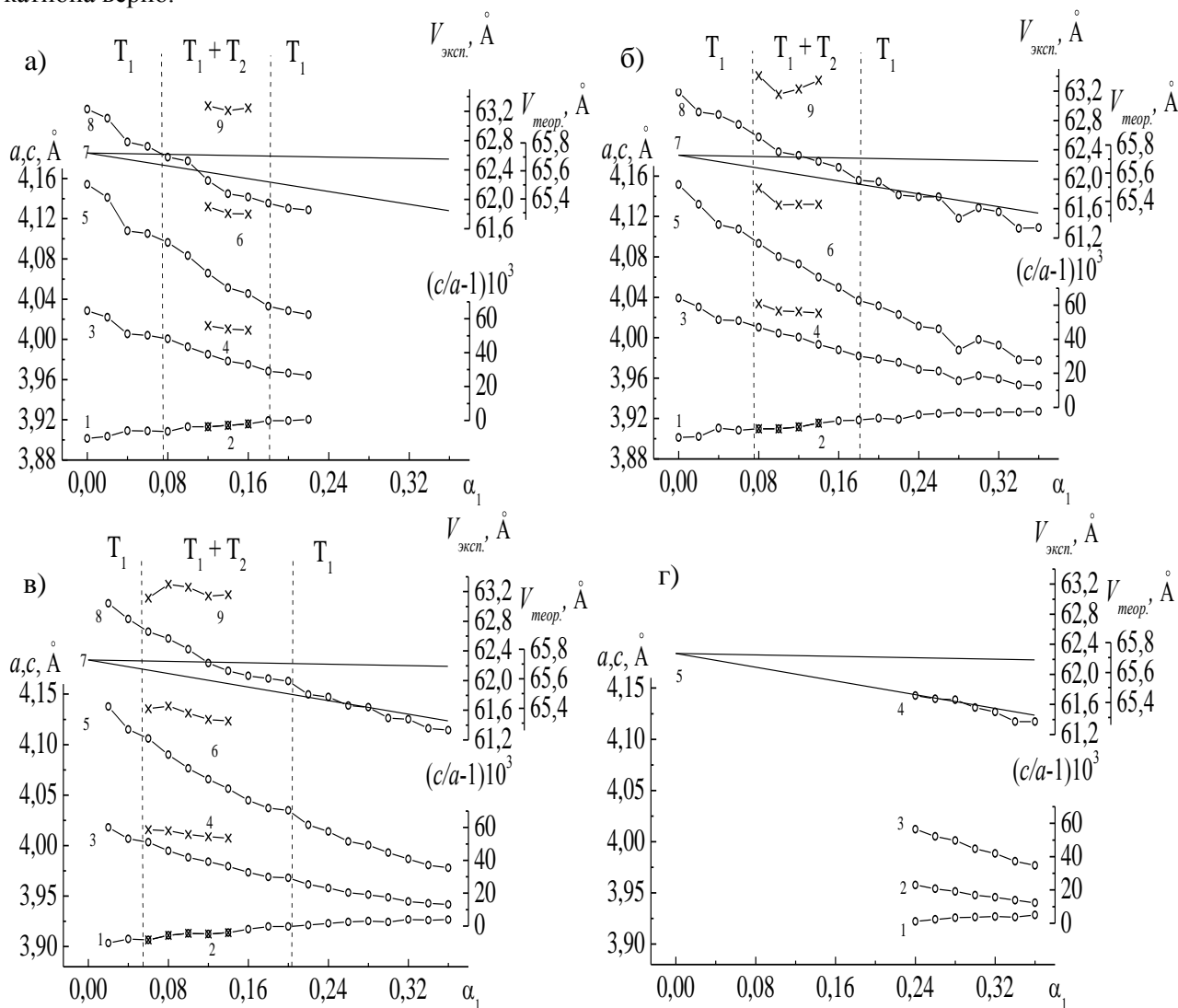


Рисунок. Зависимости параметров, a , c , c/a , и объёма, V , ячейки твёрдого раствора $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$ $T_{сп} = (1200$ (а), 1220 (б), 1240 (в), 1260 (г))°С, 1.5 ч.) от содержания стронция:

1, 2 – a (– T_1 , □ – T_2), 3, 4 – c/a , 5, 6 – c , 7 – $V_{теор.}$ (верхняя прямая для ТР $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$, нижняя – для ТР $Pb_{1-\alpha}Sr_{\alpha}TiO_3$), 8, 9 – $V_{эсп.}$

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

Литература.

- [1]. Сахненко В.П., Фесенко Е.Г., Шуваев А.Т. Межатомные расстояния в сложных оксидах со структурой типа перовскита // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 12. С. 316-322.
- [2]. Бокый Г.Б. Введение в кристаллохимию. // М.: Изд-во МГУ. 1954. 126 С.
- [3]. Титов С.В., Шилкина Л.А., О.Н. Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Влияние кристаллохимических особенностей на электрические свойства титаната свинца // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 7. С. 849- 856.
- [4]. Rossetti, Jr G.A., Navrotsky A. Calorimetric Investigation of Tricritical Behavior in Tetragonal $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ // J. of Solid State Chemistry. 1999. V. 144. PP. 188-194.
- [5]. Eremkin V.V. Smotrakov V.G., and Fesenko E.G. //Ferroelectrics. 1990. V. 110. P. 137.

СПЕЦИФИКА СПЕКАНИЯ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ЦТС

Андрюшина И.Н.

Россия, г. Ростов-на-Дону, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, e-mail: futur6@mail.ru

Обычно изучение систем твёрдых растворов (ТР) осуществляют с концентрационным шагом $\Delta x > 1$ мол. %. В отдельных случаях исследователи используют более «мелкий» шаг $\Delta x < 1$ мол. % (0.25-0.5 мол. %) (либо при подробном анализе отдельных участков систем, либо при ограниченной растворимости компонентов, либо при уточнении состава с целью разработки на его основе нового материала). Учитывая специфику обычной керамической технологии (см. ниже), по которой получают подавляющее большинство сегнетоэлектрических (СЭ) материалов, ставится вопрос о возможности реализации в условиях эксперимента ещё более планируемого шага по концентрации. Ответ на этот вопрос не очевиден, но актуален в связи с тем, что с развитием техники эксперимента (оптимизации технологии, повышении чувствительности, точности, разрешающей способности используемой аппаратуры) получены новые данные (представленные в достаточно большом количестве работ), кардинально меняющие уже сложившиеся традиционные представления о фазовых диаграммах многих известных систем (например, ЦТС, PMN-PT, PZN-PT и др.), ставших основой высокоэффективных СЭ и электрострикционных материалов. Неоднозначность и противоречивость публикуемых экспериментальных результатов о характере, количестве, последовательности фазовых переходов (ФП), областях сосуществования фаз, поведении в их окрестности различных физических характеристик побуждают осуществить более детальные (с малым концентрационным шагом $\Delta x \leq 1.0$ мол. %) исследования структурных и электрофизических свойств ТР наиболее известной системы ЦТС.

Состав изучаемых ТР отвечает формуле $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). В интервалах $0.06 \leq x \leq 0.12$ и $0.30 \leq x \leq 0.37$ исследовательский концентрационный шаг $\Delta x = 0.01$; при $0.12 \leq x \leq 0.30$ $\Delta x = 0.02$, в диапазонах $0.37 \leq x \leq 0.42$ и $0.52 \leq x \leq 0.57$ $\Delta x = 0.01$; при $0.42 < x < 0.52$ – $\Delta x = 0.005$, а при $0.57 \leq x \leq 1.0$ $\Delta x = 0.0025$.

Образцы ТР системы ЦТС получены по обычной керамической технологии (твердофазный синтез, спекание без приложения давления). Синтез системы осуществлен в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1 = 870^\circ\text{C}$, второго $T_2 = 870^\circ\text{C}$. Изотермические выдержки при обеих температурах $\tau_1 = \tau_2 = 7$ час. Подбор оптимальной температуры спекания ($T_{\text{сп}}$) произведен путем выбора из трех используемых температур спекания $T_{\text{сп}}$, лежащих в интервале $1200^\circ\text{C} - 1260^\circ\text{C}$. Наибольшей плотности заготовок отвечает режим $T_{\text{сп}} = 1220^\circ\text{C} - 1240^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{сп}} = 3$ ч. (в зависимости от состава). Перед спеканием образцов пресс - порошки формовались в виде столбиков $\varnothing 12 \times 20$ мм. Спеченные столбики подвергались механической обработке (резке по плоскости, шлифовке по плоским поверхностям и торцам) с целью получения измерительных образцов $\varnothing 10 \times 1$ мм. В каждом составе таких образцов было 8-10 штук. Перед их металлизацией образцы прокаливались при температуре $T_{\text{прок}} = 500^\circ\text{C}$ в течение 0,5 час. для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой.

На рис. 1 приведены зависимости теоретической ($\square_{\text{т}}$), рентгеновской ($\square_{\text{рентг.}}$), экспериментальной ($\square_{\text{эксп.}}$) и относительной плотностей ($\square_{\text{отн.}}$) образцов ТР системы ЦТС от концентрации компонентов. Из рисунка видно, что экспериментальные плотности имеют тенденцию к росту так же, как теоретические, но с очень большим разбросом в ромбоэдрической (Рэ) фазе, о причинах чего скажем ниже. Видно, что полученные ТР обладают несколько сниженными значениями $\rho_{\text{изм.}}$ ($\rho_{\text{изм. ср.}} \approx (0.88 \div 0.94) \rho_{\text{рентг.}}$) по сравнению с максимально реализуемыми в материалах, изготовленных по обычной керамической технологии ($\rho_{\text{изм.}} \approx 0.95 \rho_{\text{рентг.}}$). Особенно это характерно для ТР из области, богатой PbZrO_3 ($\rho_{\text{изм. ср.}} = 0.85 \div 0.92 \rho_{\text{рентг.}}$). Здесь "потери" по $\rho_{\text{изм.}}$ составляют до 10%. В меньшей степени этот эффект проявляется в ТР с большим содержанием PbTiO_3 , имеющих по сравнению с последними значения $\rho_{\text{изм. ср.}} \sim 0.92 \div 0.94 \rho_{\text{рентг.}}$. "Недобор" по $\rho_{\text{изм.}}$ здесь составляет $1 \div 3$ %. Объяснения наблюдаемому могут быть даны, если принять во внимание следующие соображения.

Твердофазное взаимодействие, в отличие от реакций в жидкой или газовой среде, складывается из двух фундаментальных процессов: собственно химической реакции и переноса вещества к реакционной зоне. Так как массоперенос осуществляется путем диффузии, а

диффузионная подвижность частиц твердого тела зависит от дефектности его структуры, можно

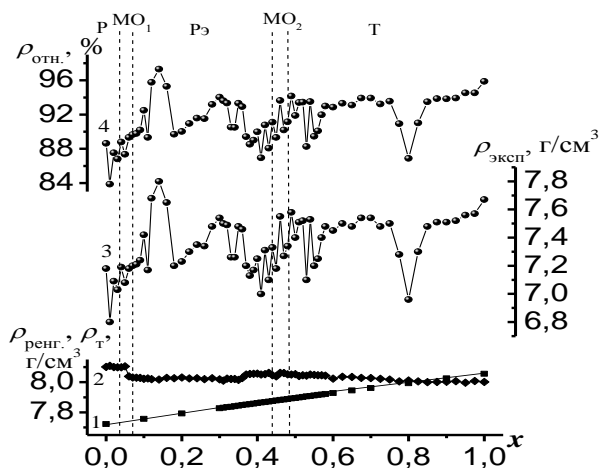


Рис. 1. Зависимости теоретической (ρ_t) (1), рентгеновской ($\rho_{\text{рентг.}}$) (2), экспериментальной ($\rho_{\text{эксп.}}$) (3) и относительной плотностей ($\rho_{\text{отн.}}$) (4) образцов твердых растворов системы ЦТС от концентрации компонентов.

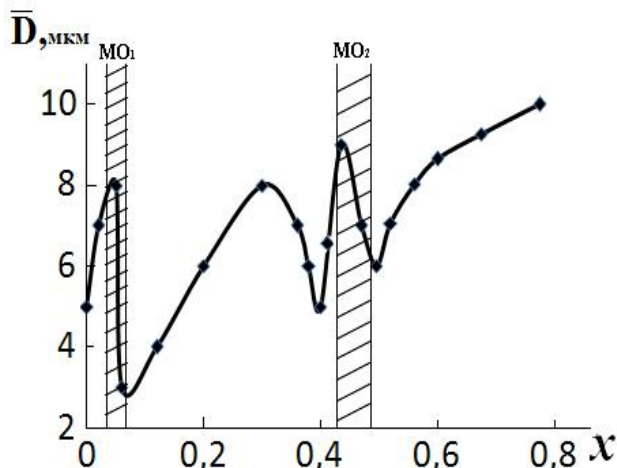


Рис. 2. Зависимость среднего размера зёрен ТР системы ЦТС от концентрации компонентов.

ожидать существенного влияния дефектов на механизм и кинетику твердофазных реакций при синтезе и последующем спекании. В твердых телах диффузия может протекать по различным механизмам, включая вакансионный, междоузельный и эстафетный. Первый предусматривает перемещение атомов или ионов благодаря их переходу в соседние вакантные узлы, во втором случае ионы переходят из одних междоузельных позиций в другие, в третьем – ионы перемещаются из одних регулярных узлов в другие через междоузлия. Основную роль в механизме массопереноса оксидных материалов (к которым относятся наши объекты) играют вакансионно - диффузионные процессы. Систему ЦТС по кристаллохимическому составу ТР, дефектности и, как следствие, активности к спеканию можно разделить на три области. Первая – ТР на основе PbTiO_3 ($x > 0.7$) близки по структуре к PbTiO_3 , хорошо спекаются ($\rho_{\text{изм}} \geq 95\% \rho_{\text{рентг}}$) из-за вакансионно - насыщенной структуры PbTiO_3 (Титов, Неорг. матер. 2001). Но, следует отметить, что ТР на основе PbTiO_3 во избежание характерного для них саморазрушения, умышленно получают с пониженной плотностью, стремясь при этом не превысить значение с/а керамик выше $1.04 \div 1.05$ (в зависимости от состава). Выход за верхний предел (близкий к $s/a = 1.062 \text{ PbTiO}_3$) приводит к нарушению целостности керамик и распаду их на отдельные зерна. Это вызвано внутренними механическими напряжениями, возникающими за счет большой величины и анизотропии деформации кристаллитов. Вторая область – это ТР на основе PbZrO_3 ($x < 0.3$) близки по структуре к PbZrO_3 , термически неустойчивы и требуют осторожного выбора $T_{\text{сп}}$ во избежание разложения ТР. Третья (средняя) область – ТР с концентрацией по PbTiO_3 ($x = 0.3 \div 0.7$). В этих ТР особенности кристаллохимической структуры крайних компонентов не так ярко выражены (здесь нет Pb^{4+} , о чем свидетельствует светлый цвет керамики), химическая связь несколько иная. Несмотря на большую концентрацию PbZrO_3 . Эти ТР термодинамически устойчивы и начинают ощутимо терять PbO при температуре $\geq 1250^\circ\text{C}$, то есть выше оптимальной $T_{\text{сп}} \leq 1240^\circ\text{C}$. Из-за большей неоднородности по катионному составу (по сравнению с PbTiO_3) эти ТР спекаются немного хуже, чем ТР на основе PbTiO_3 - $\rho_{\text{изм}} \approx (0.93 - 0.94)\% \rho_{\text{рентг}}$, но ввиду их гетерофазности, они наиболее активны при спекании и реализуют достаточно высокую плотность. На рис.2 показана зависимость среднего размера зёрен (\bar{D}) керамик от концентрации компонентов при обогащении системы титанатом свинца. Видно, что поведение \bar{D} немонотонно, с тремя максимумами, локализующимися внутри морфотропных P+Pэ, Pэ+ПСК+Т – областей и при $x \sim 0.2$, где располагается вершина куполообразного $R3m \rightarrow R3c$ перехода. При этом кристаллитам свойственна широкая вариабельность формы от равноосной до чрезвычайно искривленной (в гетерофазных полях). Наблюдаемое объясняется дефектностью составов из областей структурных неустойчивостей и связанной с ней активизацией процессов массопереноса и рекристаллизации при спекании ТР.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И ГАДОЛИНИЕМ

Афонин А.А.

Россия, Саратов, Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
aniskovatv@mail.ru

В связи с сокращением углеводородного сырья возрастает актуальность работ в области гетерогенного катализа углеводородов нефти. Сегодня Россия после нескольких лет динамичного роста нефтедобычи стоит перед перспективой нехватки моторных топлив, в первую очередь, высокооктановых бензинов. Весьма остро стоит проблема увеличения выпуска экологически качественных моторных топлив.

В настоящее время процесс каталитического риформулирования является одним из важных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Он широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов. С целью получения экологически чистых моторных топлив осуществлен каталитический риформинг н-гексана на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 350--500°C, объемной скорости подачи сырья 0,35 ч⁻¹, при атмосферном давлении. Проведена серия опытов превращения н-гексана на катализаторе Cu-Gd-ЦВК-III-895. Активация катализатора проводилась в токе воздуха при атмосферном давлении в течение 2 часов. Опыт проводился без подачи водород содержащего газа. Полученные данные показывают, что процесс риформинга н-гексана в данных условиях в зависимости от температуры на Cu-Gd-ЦВК-III-895 протекает со степенью превращения исходного продукта 69,3-72,4%. Показано, что исследуемый высококремнистый цеолитсодержащий катализатор с добавками Cu и Gd, наиболее активен в реакциях изомеризации при температуре 350°C, что подтверждается относительно высоким выходом продуктов изостроения (30%), а максимальный выход изомеров н-гексана составил 15,8 % при 350°C, селективность при этом составила 22,8 %. При увеличении температуры процесса риформинга на цеолитном катализаторе суммарный выход ароматических углеводородов растет до 450°C, в то же время возрастает количественный вклад крекинга в состав смеси продуктов реакций, а общее содержание компонентов изостроения уменьшается. При этом выход изомеров гексана снижается, а выход изомеров бутана и пентана, которые так же образуются в результате крекинга, растет. Из представленных данных видно, что при 500°C значение выхода продуктов крекинга возрастает настолько, что количество ароматических углеводородов снижается практически в 2 раза. Так же наблюдается падение выхода изосоединений гексана и бутан-пентановой фракции, но оно не слишком значительно по сравнению с падением выхода ароматики.

Таблица 1. Результаты превращения н-гексана на Cu-Gd-ЦВК-III-895 катализаторе.

Группа веществ	Селективность, %			
	350°C	400°C	450°C	500°C
Σ C ₁ -C ₃	7,4	24,9	39,1	66,9
Σ i-C ₄ -C ₅	19	14,7	11,2	7,1
Σ i-C ₆	22,8	9,1	6,2	0,8
Σ n-C ₄ -C ₅	33,2	29,3	21,1	13
Σ Ar	17,6	22	22,4	12,2

Селективность катализатора по крекингу при 350°C составляет 7,5 % масс., что соизмеримо с выходом продуктов C₁-C₃ в промышленных условиях каталитического риформинга фракции 85-180°C (6 % масс.).

В результате данной работы установлено, что на Cu-Gd-ЦВК-III-895 каталитической системе возможно получение высокооктановых компонентов автомобильных топлив в условиях отличных от промышленного процесса риформинга - в безводородной среде. Установлено, что модифицирование промышленного цеолитного катализатора ЦВК-III-895 металлами (Gd и Cu) приводит к увеличению выхода продуктов изостроения н-гексана, а также высокооктановых компонентов бензина изобутана (10,7% масс.) и изопентана (2,9% масс.).

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке тезисов д.х.н., профессору Кузьминой Р.И.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ВЯЗКОУПРУГИМИ И АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИВОВ: ДОПОЛНЕНИЕ КРИТЕРИЯ ЛИПКОСТИ ДАЛКУИСТА

Бермешева Е.В.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
e-mail:Janebp@ips.ac.ru

Последнее время все большее внимание исследователей привлекает создание новых чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА), находящихся широкое применение в качестве пластырей, липких лент и т.д. Отличительная черта ЧДА – липкость, т.е. способность образовывать адгезионное соединение с субстратами различной природы при приложении небольшого внешнего давления (~10 Па) к пленке адгезива в течение нескольких секунд. Для создания новых ЧДА требуется понимание молекулярной структуры, т.е. знание факторов, отвечающих за адгезию на молекулярном уровне. Цель исследования данной работы направлена на установление корреляции между молекулярной структурой и свойствами полимерных адгезивов.

Известно, что для надлежащей адгезии высокая энергия межмолекулярной когезии (E_c) должна быть должным образом уравновешена обширным свободным объемом (f_v). Соотношение E_c/f_v определяет такие основные параметры как растворимость, температура стеклования или модуль упругости G' . В связи с этим становится понятно, что адгезионные свойства ЧДА близко соотносятся с их высокоэластичным поведением. Это соотношение описывается хорошо известным критерием липкости Далкуиста, который гласит, что все ЧДА характеризуются значениями $G' \leq 0,1$ МПа. В этой работе мы расширили критерий Далькуиста на поведение при зондировании липкости ЧДА путем сравнения температурных отношений адгезии и высокоэластичных свойств в области линейной эластичности пяти типов ЧДА: акрилового, PIB, SIS, смеси поливинилпирролидона (PVP) с полиэтиленгликолем (PEG) и новым классом адгезивов, основанных на полиэлектролитном комплексе (PEC, образованного сплетением трех основных компонентов: пленкообразующего полимера (полиоснования) и соответствующей выполняющей роль нековалентного сшивателя, ф так же поликислоты, пластификатора). Для этих адгезивов было произведено сравнение температурных кривых модуля упругости и тангенса потерь с кривыми зондирования липкости при различных температурах.

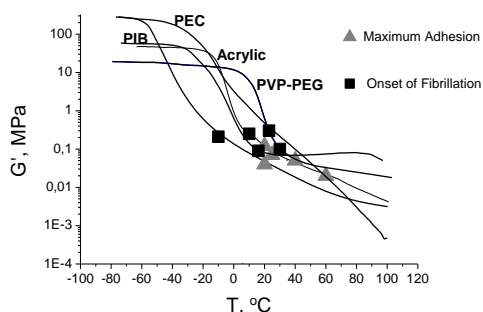


Рис.1 Сравнение температурной кривой модуля упругости с кривыми зондирования липкости

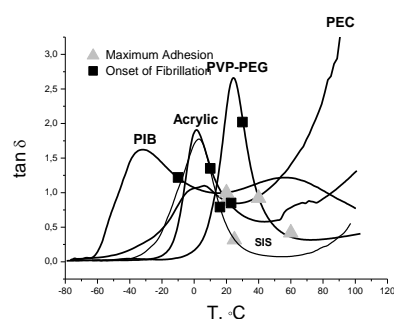


Рис.2 Сравнение тангенса потерь с кривыми зондирования липкости

Из рис.1 и рис.2 видно, что переход от твердообразного к податливому механизму деформации адгезива в ходе его отрыва от поверхности субстрата, характеризующиеся появлением плато на кривых зондирования липкости происходит при $G' = 0.10 - 0.34$ МПа и $\tan\delta = 0.85 - 2.02$. Максимальная работа адгезии наблюдается при значениях модуля упругости $G' = 0.02 - 0.12$ МПа и $\tan\delta = 0.88 - 1.41$ МПа.

Для адгезива SIS соотношение E_c/f_v и адгезия достигается за счет структурирования длины полистирола и полиизопреновых блоков.

Работа выполнена частично за счет средств по проекту ОХНМ РАН (создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вербенко И.А.

Россия, Ростов-на-Дону, НИИ физики ЮФУ, ilich001@yandex.ru

Отказ от использования крайне токсичных соединений свинца при производстве сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ) является одной из приоритетных задач современного материаловедения [1]. Перспективным кандидатом для замены твёрдых растворов (ТР) классических свинецсодержащих систем может стать керамика на основе бинарной системы $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$ [2]. Однако достижению высоких электрофизических параметров в керамиках на основе ниобатов щелочных металлов (ЩМ) препятствует ряд негативных технологических факторов: гидролиз исходных веществ в процессе синтеза; узкий интервал оптимальных температур синтеза и спекания; повышенная реакционная способность реагентов; высокая летучесть ЩМ при относительно невысоких температурах; чрезмерный анизотропный рост гигантских зёрен при рекристаллизации; саморазрушение керамик; их повышенная проводимость, приводящая к электрическому пробое при поляризации. Преодолению указанных трудностей и посвящена представленная работа.

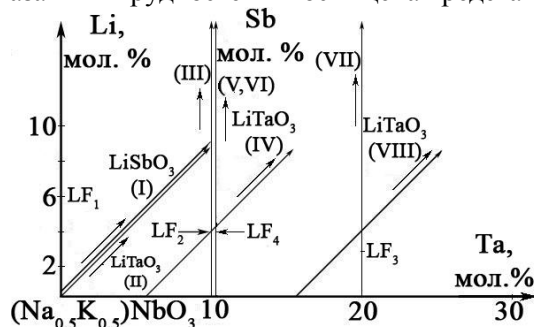


Рис. 1. Концентрационное поле составов системы $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$.

Объектами настоящего исследования являются ТР многокомпонентной взаимной системы $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$ (рис. 1), полученные по обычной керамической технологии. Были синтезированы и исследованы 8 разрезов системы: $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ (I); $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3 - x\text{LiTaO}_3$ (II); $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{O}_3$ (III); $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})(\text{Nb}_{0,94}\text{Ta}_{0,06})\text{O}_3 - x\text{LiTaO}_3$ (IV); $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x][(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})_{1-x}\text{Sb}_x]\text{O}_3$ (V); $(1-x)(\text{Na}_{0,54}\text{K}_{0,46})(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}) - x\text{LiSbO}_3$ (VI); $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2})\text{O}_3$ (VII); $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,16})\text{O}_3 - x\text{LiTaO}_3$ (VIII), а также модифицированные ТР составов: $[(1-x)(\text{Na}_{0,54}\text{K}_{0,46})_{1-x}[(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{O}_3 - \text{LiSbO}_3] + 0,014(\text{SrO} + \text{TiO}_2)]$; $(1-x)(\text{Na}_{0,48}\text{K}_{0,48}\text{Ca}_{0,02})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,16})\text{O}_3 - x\text{LiTaO}_3$; $(1-x)(\text{Na}_{0,48}\text{K}_{0,48}\text{Ca}_{0,02})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,16})\text{O}_3 - x\text{LiSbO}_3$; $[(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,16})\text{O}_3 - x\text{LiTaO}_3] + 0,01\text{CdO}$; $[(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,16})\text{O}_3 - x\text{LiTaO}_3] + 0,02\%$ $(\text{CuO} + \text{TiO}_2)$. В настоящей работе проведено комплексное изучение структуры, микроструктуры, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик полученных ТР.

Для исключения описанных выше негативных эффектов использовали следующее: 1. Выбор оптимальной формы исходных веществ. Для сравнения использовали карбонаты и гидрокарбонаты ЩМ. На рис. 2. показаны полученные зависимости электрофизических характеристик. Видно, что при использовании в качестве исходных веществ гидрокарбонатов ЩМ удаётся достичь значительно более высоких пьезоэлектрических параметров, чем при использовании карбонатов ЩМ. Это связано с большей устойчивостью гидрокарбонатов к процессам гидролиза и, как следствие, сохранением стехиометрии составов. Таким образом, выбраны гидрокарбонаты ЩМ. 2. Определение рациональных регламентов синтеза и спекания. Подбор оптимальных температур синтеза и спекания осуществлялся индивидуально для каждого из исследованных ТР на серии проб, каждую из которых контролировали по плотности и рентгенографически. Интервалы оптимальных температур в целом по системе составили $\Delta T_{\text{синт.}} = 100^\circ\text{C}$; $\Delta T_{\text{спек.}} = 30^\circ\text{C}$. Выбраны $T_{\text{синт.}}$, обеспечивающие беспримесность ТР, и $T_{\text{спек.}}$, гарантирующие максимальную плотность керамик ($\rho_{\text{изм.}} > 0,95\rho_{\text{теор.}}$). 3. Подбор пластификатора. Для сравнения использовали водный раствор поливинилового спирта и спиртовой раствор поливинилбутирала. Экспериментально установлено, что большей плотности удаётся достичь при использовании последнего. Наблюдаемое, очевидно, обусловлено устранением водосодержащей связки, и, как следствие, подавлением процесса гидролиза. 4. Дизайн модификаторов, то есть определение их оптимального качественного - количественного состава и способов введения. Выбор модификаторов осуществляли на основе известных закономерностей, выявленных для керамик системы $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$. При этом применяли введённый стехиометрически в А-подрешётку Ca^{2+} ,

сверхстехиометрически - CdO и комбинированные модификаторы (CuO+TiO₂) и (SrO+TiO₂). Установлено, что введение Ca²⁺ и (SrO+TiO₂), приводящее к росту электропроводности, снижению пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи, не эффективно. Модифицирование же (CuO+TiO₂) и CdO способствует снижению электропроводности, росту пьезоэлектрической активности керамик. Эти эффекты сопровождаются уменьшением размера зёрен и ростом степени однородности микроструктуры. Таким образом, наилучших свойств удаётся достичь при использовании CdO и CuO+TiO₂. 5. Оптимизация условий поляризации. Использование классической схемы поляризации в случае исследованных объектов приводило к росту сквозной проводимости, электрическому пробое и, как результат, разрушению объектов. Низкая электрическая прочность объектов обусловлена присутствием абсорбированной воды и продуктов гидролиза. Повысить её удалось за счёт введения дополнительных операций - использования предварительного прогрева образцов при T=160°C, приводящего к удалению избыточной влаги, и дополнительной выдержки под полем при комнатной температуре, способствующей электролитическому разрушению продуктов гидролиза.

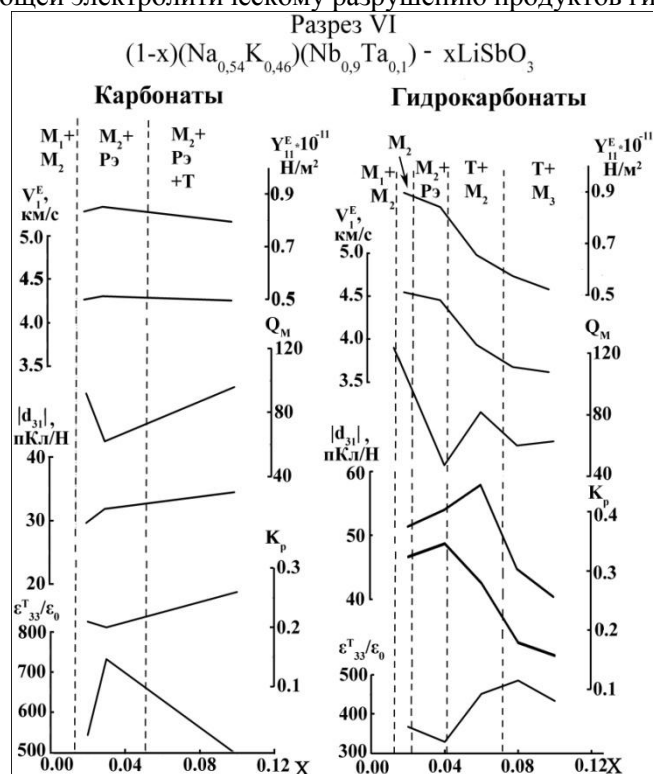


Рис. 2. Зависимости электрофизических свойств ТР VI разреза, полученных из карбонатов(а) и гидрокарбонатов (б) щелочных металлов, и их фазового состава от концентраций компонентов.

На основании полученных результатов установлена критическая роль условий получения объектов (состояние исходных реагентов, температурно-временные регламенты, способ создания пьезоактивного состояния и т.д.) в формировании структуры и электроактивности ТР, определяющих, в том числе, процессы гидролиза и рекристаллизационного спекания, реологическое состояние и поляризационный электролиз объектов. Разработана технология и определены конкретные технологические приёмы, позволяющие с учётом термодинамической предыстории ТР преодолеть указанные трудности и разработать физико-химические основы получения бессвинцовых сегнетопьезоокерамик на основе ниобатов щелочных металлов.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

Список литературы.

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.

2. Резниченко, Л.А. Фазовые переходы и физические свойства n-компонентных систем на основе ниобата натрия. / Л.А. Резниченко // Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 1980. 300с. (ДСП).

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ Sr -90

Гурина Т.С.

Россия, УрФУ им. Б.Н.Ельцина, mirror_ru@mail.ru

Введение: В настоящее в России накоплено $4 \cdot 10^8$ м³ жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с суммарной активностью $1,4 \cdot 10^9$ Ки [1]. Существенный вклад в общую удельную радиоактивность ЖРО вносят радионуклиды Cs¹³⁷ и Sr⁹⁰, обладающие большим периодом полураспада (30 и 29 лет соответственно) и дающих наибольший вклад в распределении масс продуктов деления. Основной недостаток традиционно используемых для очистки воды ионообменных смол – радиолит (распад) под действием высоких доз радиоактивности на мономеры, следовательно, ограниченный срок службы сорбента. Природные же сорбенты обладают склонностью к слеживаемости и низкой механической устойчивостью, отсюда малая скорость фильтрации и очистки радиоактивных вод. Обладая всеми достоинствами природных сорбентов, искусственные неорганические сорбенты, производимые в промышленном масштабе ЗАО ПНФ "Термоксид", г. Заречный, практически лишены их недостатков. Проблема слеживаемости, скорости фильтрации и механической устойчивости решена переводом сорбента в гранулированную форму по золь-гель методу, где стадии получения золя и геля разделены во времени, что позволяет регулировать форму частиц [2].

Экспериментальная часть и выводы

Выбор сорбента. Выбор сорбента производили с учетом литературных источников. Наиболее подробно сорбционные свойства гидроксидов многовалентных металлов по отношению к стронцию в зависимости от pH изучены в варианте соосаждения в работе [3]. Наибольшие сорбционные характеристики по отношению к стронцию гидроксиды титана, олова и циркония проявляют в слабощелочной среде при $\text{pH} \geq 9$. Рассчитанные величины коэффициентов распределения стронция при $\text{pH}=9$ составляют: $k_d = 2 \cdot 10^5$ мл/г для гидроксида титана, $k_d = 2,5 \cdot 10^4$ мл/г для гидроксида олова и $k_d = 4,5 \cdot 10^3$ мл/г для гидроксида циркония, что указывает на перспективность их использования для выделения стронция из загрязненных вод. Свежеосажденные осадки гидроксидов имеют максимально возможную удельную поверхность и сорбционную активность, которые снижаются в процессе старения и термообработки осадков. Гидроксид титана имеет по сравнению с приведенными в работе гидроксидами других четырехвалентных металлов наибольшую специфичность по отношению к стронцию. Поэтому нами для исследований выбран сорбент марки Т-5[4].

Экспериментальные данные и их обсуждение. В экспериментах изучены сорбционно-кинетические свойства гидроксидного сорбента марки Т-5 с различной температурой термообработки (100 и 400 °С) и размером гранул 0,2-0,4 мм и 0,4-1,0 мм [4,5]. Увеличение скорости вращения мешалки со 180 до 490 об/мин приводит к существенному увеличению кажущейся константы скорости процесса k для обоих образцов сорбента марки Т-5 ($k_{180}=(0,72 \pm 0,01)$ и $k_{490}=(1,54 \pm 0,06)$ для Т-5 (100°С), $k_{180}=(0,58 \pm 0,09)$ и $k_{490}=(0,88 \pm 0,06)$ для Т-5 (400°С) соответственно. При дальнейшем увеличении скорости вращения до 1128 об/мин значение k изменяется незначительно. При этом для образца Т-5 (100°С) зависимости "ln(1-F)- t" исходят из начала координат и сохраняют свою линейность на протяжении времени сорбции вплоть до $t = 3$ час. Для образца Т-5 (400 °С) свободный член уравнения значимо отличен от нуля и уже через 2 часа контакта фаз зависимость резко меняет свой наклон. Следовательно, пористая структура гранул сорбента в процессе термообработки существенно изменяется, что и оказывает влияние на режим процесса сорбции [5]. Изотермы сорбции стронция в диапазоне от безносительных концентраций радионуклида стронция-85 до исходной концентрации стабильного стронция в растворе 30 г/л. (рис.1), зависимости в диапазоне до 11 мг/л представляют собой прямые линии с тангенсом угла наклона равным 1. Изотермы линейны в пределах доверительных интервалов для обоих образцов сорбента марки Т-5 до исходной концентрации стронция в растворе равной 100 мг/л. Следовательно, в исследуемой системе распределение радионуклида между твердой и жидкой фазами до данной концентрации осуществляется согласно закону Генри. Линейность изотерм одновременно указывает на химическую однородность обоих образцов сорбента марки Т-5.

Опытные данные показывают, что генриевский коэффициент распределения k_d у термообработанного термоксида понижается по сравнению с просушенным $((7,9 \pm 1,8) \cdot 10^3$ и $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$ соответственно). Следовательно, для образца сорбента Т-5 (100 °С) характерна более высокая специфичность к стронцию по сравнению с образцом Т-5 (400 °С). Уменьшение k_d объясняется процессами оксольации и кристаллизации, происходящими в сорбенте при

термообработке. Термообработанный образец сорбента сохраняет высокие сорбционные характеристики, при этом обладая повышенной по сравнению с просушенным образцом радиационной, механической и химической устойчивостью. Однако оба образца значительно уступают по своей специфичности к стронцию своему гелеобразному аналогу [3].

После завершения линейного участка изотерм на них наблюдается плато насыщения сорбционных центров сорбента.. По положению плато оценена статическая обменная емкость для просушенного образца на уровне 300-500 мг Sr/г и для термообработанного образца около 100 мг Sr/г. Дальнейшее увеличение содержания стронция в сорбенте для обоих образцов (рис.2), для максимально больших значений равновесной концентрации стронция, обусловлено образованием осадка карбоната стронция в поровом пространстве сорбента, выводящего ионы металла из раствора.

Гидроксидный сорбент марки Т-5 является амфолитом, т. е., способен проявлять как катионообменные, так и анионообменные свойства (рис.2). Емкость сорбента при изменении величины рН имеет предельное значение и с повышением температуры прокаливанию наблюдается ее уменьшение, что связано с сокращением удельной поверхности материала, а так же с процессами окисления и кристаллизации, происходящими в сорбенте при прокаливании.

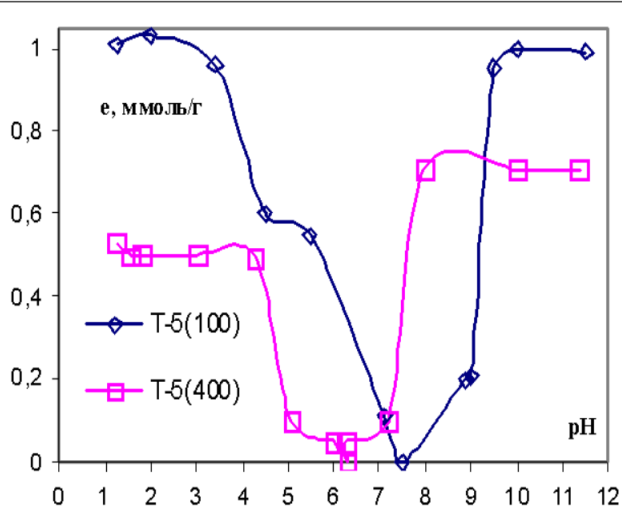


рис.1

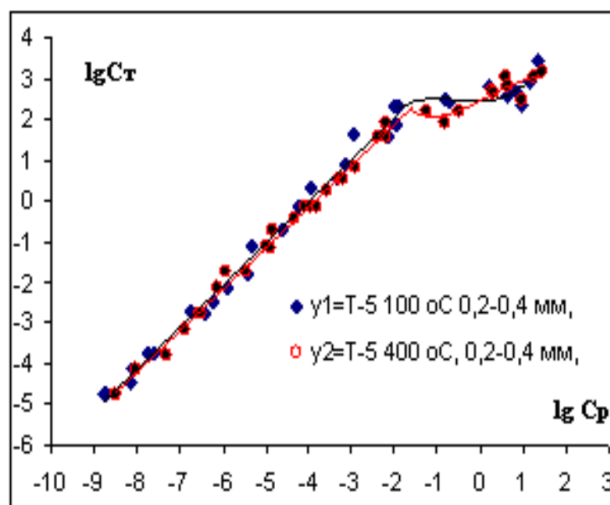


рис.2

Рис. 1. Зависимости равновесной концентрации стронция в просушенном (y1) и прокаленном (y2) сорбенте марки Т-5 в зависимости от равновесной концентрации стронция в буферном растворе.

Рис. 2. Кривые титрования для образцов сорбента марки Т-5

Полученные значения сорбционных характеристик характеризуют сорбент как высокоспецифичный к стронцию и позволяют рекомендовать сорбент на основе гидроксида титана для очистки жидких радиоактивных отходов от Sr-90.

Список литературы

1. В.Д. Ахунов и др. Государственная техническая политика в области обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом в России. // Вопросы радиационной безопасности. 1998, вып.4. с. 3-14.
2. Л.М. Шарыгин. Золь-гель метод получения сферогранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов титана, олова и циркония. // В кн.: Уральская конференция по радиохимии. Сборник материалов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2001. С.76 – 90.
3. В.И. Плотников, К.А. Тамаева, А.В. Мясищев. Соосаждение стронция с индивидуальными и смешанными гидроксидами некоторых металлов. // Радиохимия. 1989. Т.30. № 3. С. 85-89.
4. Н.Д. Бетенеков, Т.С. Мысливец, А.А. Дунина, Л.М. Шарыгин. Сорбция стронция гидроксидными сорбентами марки "Термоксид". Третья молодежная научно-практическая конференция "Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы": Тезисы докладов – Озерск: ЦЗЛ ФГУП "Маяк", 2005. с. 56-58. 208 с.
5. Н.Д. Бетенеков, Т.С. Мысливец. Кинетические характеристики сорбента марки Т-5 на основе гидроксида титана по отношению к стронцию. Вестник УГТУ-УПИ № 15(67). Актуальные проблемы физической химии твердого тела. Сборник научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2005. с. 128-133. 249 с.

Автор выражает благодарность за консультации Бетенекову Николаю Дмитриевичу, д.х.н, зав.каф радиохимии Уральского технологического института УГТУ-УПИ, г. Екатеринбург.

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ Na,K||CrO₄,F,I

Игнатьева Е. О.

Россия, Самара, ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, windy22@mail.ru

С целью описания характера фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||CrO₄,F,I, проведено разбиение системы на симплексы с применением теории графов [1]. Исходной информацией явилось положение стабильных секущих элементов в системах низшей размерности. Соединение конгруэнтного плавления D (KF·K₂CrO₄) разделяет трехкомпонентную систему KF-KI-K₂CrO₄ на два треугольника, тем самым усложняя характер фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||CrO₄,F,I. В трехкомпонентной взаимной системе Na,K||F,I стабильной диагональю является квазибинарная система NaF-KF [2]. В системе Na,K||CrO₄,F присутствуют две стабильных секущих: NaF-K₂CrO₄ и NaF-D [3].

На рис. 1 представлена схема призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||CrO₄,F,I. Матрица смежности системы Na,K||CrO₄,F,I представлена в таблице 1. Составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_4 X_7)(X_3 + X_4 X_7)(X_4 + X_6)$$

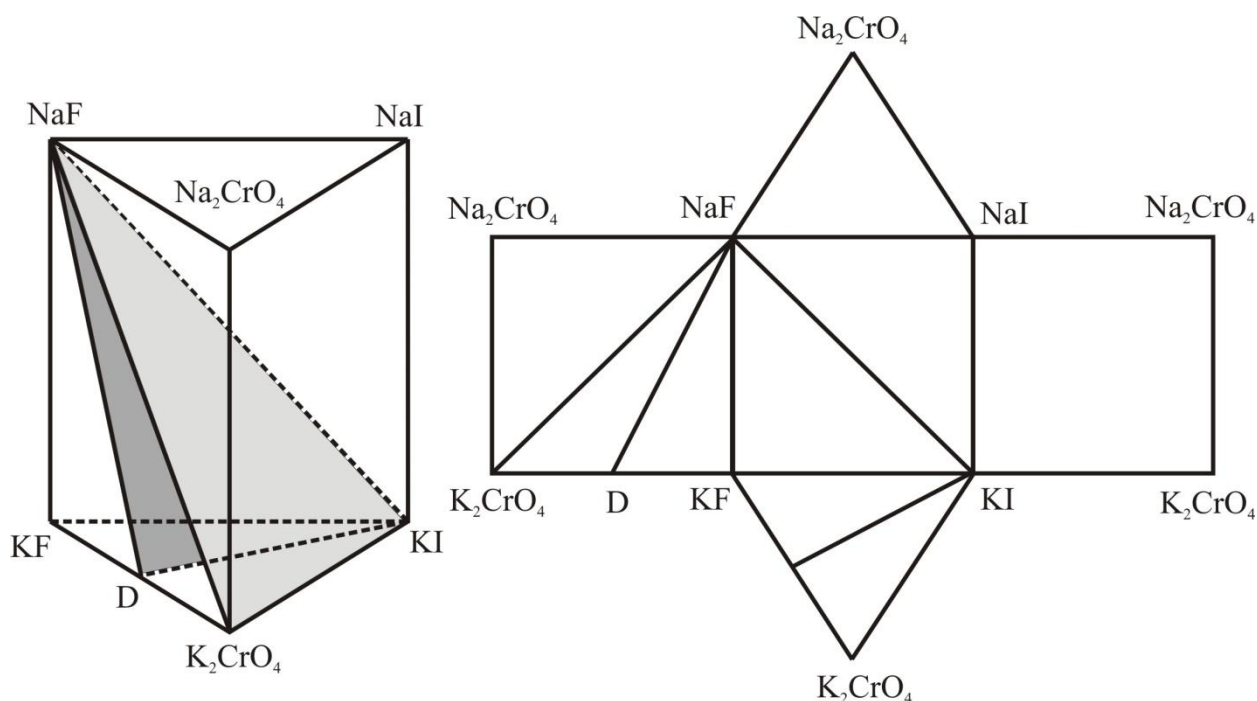


Рис. 2.13. Схема призмы составов и схема развертки четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||CrO₄,I

Таблица 1.

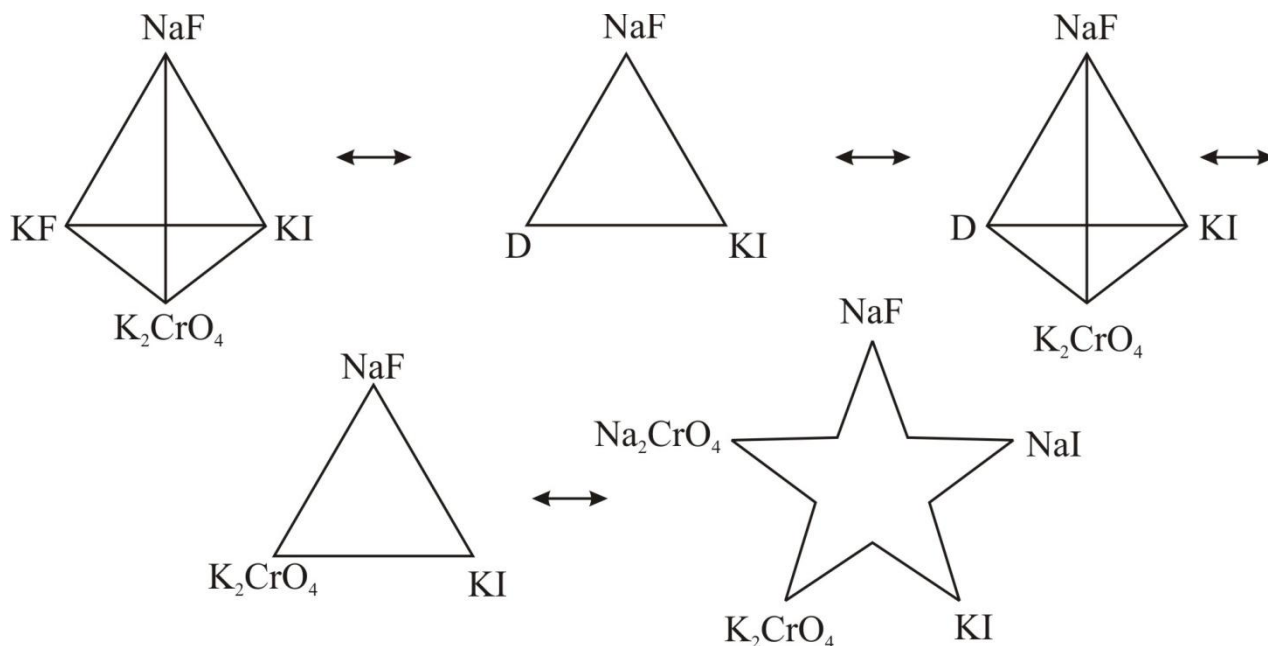
Матрица смежности системы Na,K||CrO₄,I

	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
NaF	X ₁	1	1	1	1	1	1	1
NaI	X ₂		1	1	0	1	1	0
Na ₂ CrO ₄	X ₃			1	0	1	1	0
KF	X ₄				1	1	0	1
KI	X ₅					1	1	1
K ₂ CrO ₄	X ₆						1	1
KF · K ₂ CrO ₄	X ₇							1

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов, получена совокупность симплексов:

- I) X₁X₅X₆X₇ NaF-KI- K₂CrO₄-D
- II) X₁X₄X₅X₇ NaF-KF- KI-D
- III) X₁X₂X₃X₅X₇ NaF-NaI- Na₂CrO₄-KI-K₂CrO₄

IV) Общие элементы смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы: NaF-KI- K_2CrO_4 -KF; NaF-KI-D; NaF-KI- K_2CrO_4 -D; NaF-KI- K_2CrO_4 . Древо фаз системы Na,K||CrO₄,I линейное, состоит из двух стабильных тетраэдров, связанных между собой секущими треугольниками. Оно представлено на рис. 2.



Таким образом, в работе выявлены стабильные элементы фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||CrO₄,F,I

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Список литературы

1. Оре О. Теория графов // М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит, 1980. – 336 с.
2. Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещатина. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т.2. – 845 с.
3. Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещатина. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т.1. – 845 с.

Выражение благодарности

Благодарю за помощь в постановке цели работы и консультации при проведении исследований научного руководителя д.х.н., профессора Гаркушина И.К. и научного консультанта к.х.н. Дворянову Е. М.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Кириллова С.А.

Россия, г. Санкт-Петербург, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им.В.И.Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ), refractory-sveta@mail.ru

Фазовое многообразие железосодержащих систем, в которых железо находится в разных степенях окисления, в значительной степени осложняет изучение фазовых равновесий, при этом позволяет получать широкий спектр материалов, обладающих уникальным сочетанием и вариантностью свойств. В системе $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ химический состав железосодержащих конденсированных фаз, изменяется вместе с изменением состава газовой фазы и температуры. Это обстоятельство обуславливает проведение эксперимента при разных парциальных давлениях кислорода и, соответственно, построение диаграмм состояния этих систем в зависимости от парциального давления кислорода.

Наиболее известны работы по изучению железосодержащих оксидных систем выполненные Муаном и сотрудниками [1-4]. Кроме необходимости контроля парциального давления кислорода в системе, существуют и другие проблемы, возникающие при экспериментальном изучении. Так, при малых значениях парциального давления кислорода, железосодержащие компоненты активно взаимодействуют с материалом тигля. В связи с этим подбор материала тигля является сложной задачей и определяет корректность полученных данных по исследуемой системе [3].

Несмотря на большое количество работ по изучению фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [4-6], сведения о положении моновариантных линий и инвариантных точек фазовой диаграммы противоречивы, экспериментальные данные в области несмешиваемости двух жидких фаз выше температуры монотектики ограничены и границы купола расслаивания исследованы недостаточно. В системе $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ имеется широкая область расслаивания в жидкой фазе [1, 2, 4-6], что приводит к образованию при охлаждении образцов из этой области иерархических структур типа стеклокерамики с размером округлых включений от 0.01 до 10 мкм. Значительный интерес к иерархически организованным материалам, в том числе стеклокерамическим, обусловлен тем, что конструкционные, функциональные и другие свойства этих материалов сильно отличаются от свойств материалов, не имеющих иерархической организации [7]. Несмотря на многочисленные исследования расслаивания в жидкой фазе, природа явления ликвации до сих пор до конца не изучена [8]. Возникающие при быстром охлаждении образцов из области ликвации структуры можно отнести к иерархическим из-за появления целого ряда подуровней. Материалы с иерархической структурой, возникающей при кристаллизации несмешивающихся вязких оксидных жидкостей, по классификации [9], можно отнести к наноматериалам второго класса, содержащим на низших уровнях иерархии наноразмерные блоки (кристаллиты), включенные в стеклообразную матрицу. Кристаллиты могут различаться атомной структурой, кристаллографической ориентацией, химическим составом. В таких гетерофазных системах, содержащих наноразмерные включения, большую роль играет поверхность раздела. Помимо размерного фактора значительное влияние на свойства системы оказывают состав и распределение основных компонентов и примесей, пористость, содержание дефектов, наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных (в зависимости от скорости охлаждения) и аморфных (в зависимости от состава и температуры в области ликвации) фаз. Таким образом, иерархическая структура керамических материалов является своеобразной «записью» истории получения материала и предопределяет, как правило, его основные функциональные характеристики.

Построенная в [10] иерархическая классификация позволяет расширить кристаллохимический аспект изучения фазовых равновесий до анализа сложно организованных, вообще говоря, неравновесных структур, которые образуются в рассматриваемых системах, содержащих SiO_2 . В то же время к подобным гетерогенным системам, которыми является и стеклокерамический материал, следует подходить с позиций метастабильных состояний в жидких системах (то, что имеет место при высоких температурах в области ликвации). В свою очередь, размер микрокристаллов (кластеров, фракталов) не только в стеклоподобной матрице, но и в кристаллической, влияет на свойства материала. В частности, отмечается высокая прочность материала, поскольку микрокристаллы являются препятствиями для развития трещин, и контролируемость физико-химических свойств (регулируемый коэффициент термического расширения, регулируемая прозрачность). То есть иерархически организованная микроструктура потенциально может обладать уникальными прочностными характеристиками, так как в ситаллоподобных структурах затруднено образование

магистральных трещин, а субмикронные кристаллические образования ограничивают распространение микротрещин. Взаимное влияние и оптимизация структур такого типа позволит получить материал с уникальными механическими свойствами. Кроме того, оптические свойства в значительной степени зависят от наличия рассеивающих центров в матрице материала. Наличие таких центров разного размера может привести к необычности оптических свойств.

В связи с этим представляет интерес исследование фазовых равновесий в системах $\text{SiO}_2\text{--}(\text{TiO}_2, \text{FeO}_x)$ и $\text{FeO}_x\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ в области жидкофазного расслаивания и определение закономерностей кристаллизации несмешивающихся вязких оксидных жидкостей. В системе $\text{FeO}_x\text{--TiO}_2$ определение областей существования твердых растворов на основе псевдобрукита (Fe_2TiO_5), рутила и со структурой гематита.

В качестве реактивов использовали диоксиды титана (содержание основного вещества 99.3 мас. %) и кремния (бразильский горный хрусталь – содержание основного вещества 99.99 мас. %), оксид железа (III) (содержание основного вещества 99.97 мас. %). Исходные компоненты смешивались в среде этилового спирта в течение 1 часа в агатовой ступке, при массе навески 1 г. Образцы прессовали при давлении 5 МПа и проводили термическую обработку на воздухе в муфельных печах «СНОЛ». Охлаждение образцов проводилось в режиме закалки на воздухе. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М на CoK_α -излучении. Визуально-политермический анализ и закалку образцов проводили в микрочасти Галахова [11], усовершенствованной во ФГУП «НИТИ» конструкции и на высокотемпературном микроскопе. Температура фиксировалась посредством микропиromетра спектрального отношения фирмы Raytek. Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на сканирующих электронных микроскопах АВТ-55, оснащенный микрозондовой приставкой Link Analytical 10000/S85 и Hitachi S-570, оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа Bruker QUANTAX 200.

Экспериментально исследованы фазовые равновесия в системах $\text{SiO}_2\text{--}(\text{TiO}_2, \text{FeO}_x)$ в области жидкофазного расслаивания в условиях различного парциального давления кислорода. Построена термодинамически оптимизированная на основе модели субрегулярных растворов фазовая диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и проведен расчет кривой спинодального распада фаз. Сопоставление экспериментальных данных с кривыми бинадального разделения и спинодального распада фаз показало, что при быстром охлаждении расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спинодальному механизму с образованием материалов с иерархически организованной структурой. Разработан физико-химический подход к созданию иерархически организованных материалов на основе систем $\text{SiO}_2\text{--}(\text{TiO}_2, \text{FeO}_x)$, $\text{FeO}_x\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ базирующийся на целенаправленно организуемом спинодальном распаде оксидных расплавов. Изучено влияние термической предыстории на микроструктурные характеристики материалов на основе системы $\text{FeO}_x\text{--TiO}_2$. Определены области существования твердых растворов на основе псевдобрукита (Fe_2TiO_5), рутила и со структурой гематита. Построены кинетические кривые образования псевдобрукита и твердого раствора на его основе.

1. MacChesney J.B., Muan A. // J. Am. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 11. P. 586.
2. Muan A. // Am. J. Sci. 1958. V. 256. P. 171.
3. Muan A. // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 6. P. 298.
4. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Изд. «Наука», Л., 1969, 822 с.
5. Kaufman L. // Physica B+C (Amsterdam). 1988. V. 150. № 1-2. P. 99.
6. Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.-C., Coutures J.-P. // Eur. J. Mineral. 1999. № 11. P. 427.
7. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Кауль А.Р., Шевельков А.В. Современные функциональные материалы / Стекло. ФНМ МГУ, 2006. 58 с.
8. Округин А.В. // Тихоокеанская геология. 2004. Т. 23. № 2. С. 63-75.
9. Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. // Acta Mater. 2000. V. 48. № 1. P. 1-29.
10. Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов / Дисс. ... д.х.н., СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 1996.
11. Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 126.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю В.В. Гусарову и В.И. Альмяшеву за содействие в работе и обсуждение результатов.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ УСКОРЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ MoO_3 И V_2O_5

Климашин А.А.

РФ, Москва, ИМЕТ РАН, zoofer86@gmail.com

Многие металлы и сплавы, включая жаростойкие и жаропрочные, в контакте с легкоплавкими оксидами (V_2O_5 , MoO_3 , Bi_2O_3) или солями (Na_2SO_4 , NaCl) при повышенной температуре на воздухе подвержены ускоренному окислению. Эти оксиды и соли могут осаждаться на поверхности металла или сплава, например, из продуктов горения природного топлива (на лопатках газовых турбин, в парогенераторах, топливных элементах, конверторах переработки нефти и газа и других высокотемпературных промышленных установках). Явление ускоренного окисления металлов широко обсуждается в литературе, однако механизмы его изучены недостаточно. В частности, недостаточно ясно по какому из механизмов происходит ускорение: по механизму флюсования (где ускоренное окисление объясняется растворением защитного оксидного слоя) или же по электрохимическому механизму (в котором ускоренное окисление связано с повышенной скоростью диффузии ионов в жидкой фазе, образующейся в продуктах окисления).

В данной работе представлены экспериментальные данные по кинетике окисления меди в присутствии MoO_3 и V_2O_5 (рис.1-2). Установлены пороговые температуры ускоренного окисления меди 410°C и 560°C для MoO_3 и V_2O_5 , которые ниже температур плавления эвтектик в системах $\text{MoO}_3\text{-CuO}$ (710°C) и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CuO}$ (630°C), соответственно (рис.3). Обсуждаются механизмы ускоренного окисления меди.

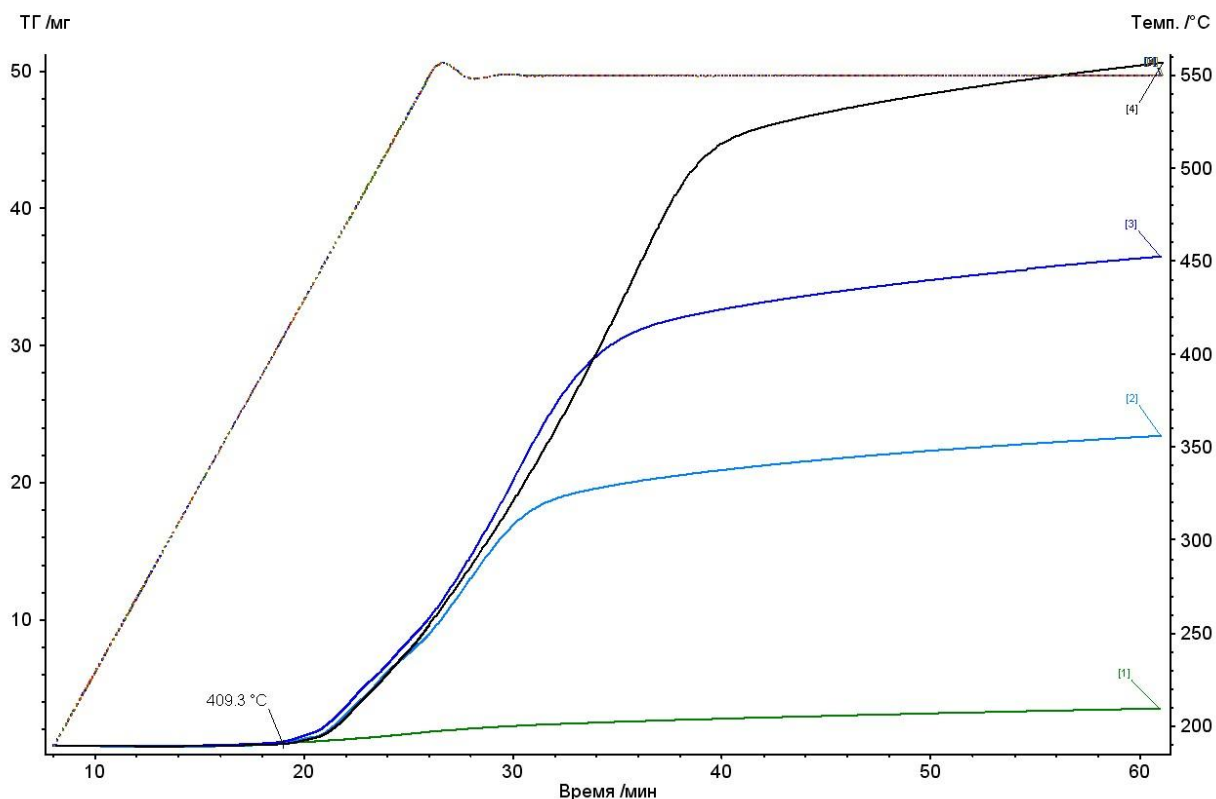


Рис.1 Кинетика окисления меди, покрытой слоем MoO_3 , в атмосфере воздуха при 550°C .
Масса нанесенного MoO_3 : [1] – 0 мг, [2] – 70 мг, [3] – 120 мг, [4] – 190 мг.

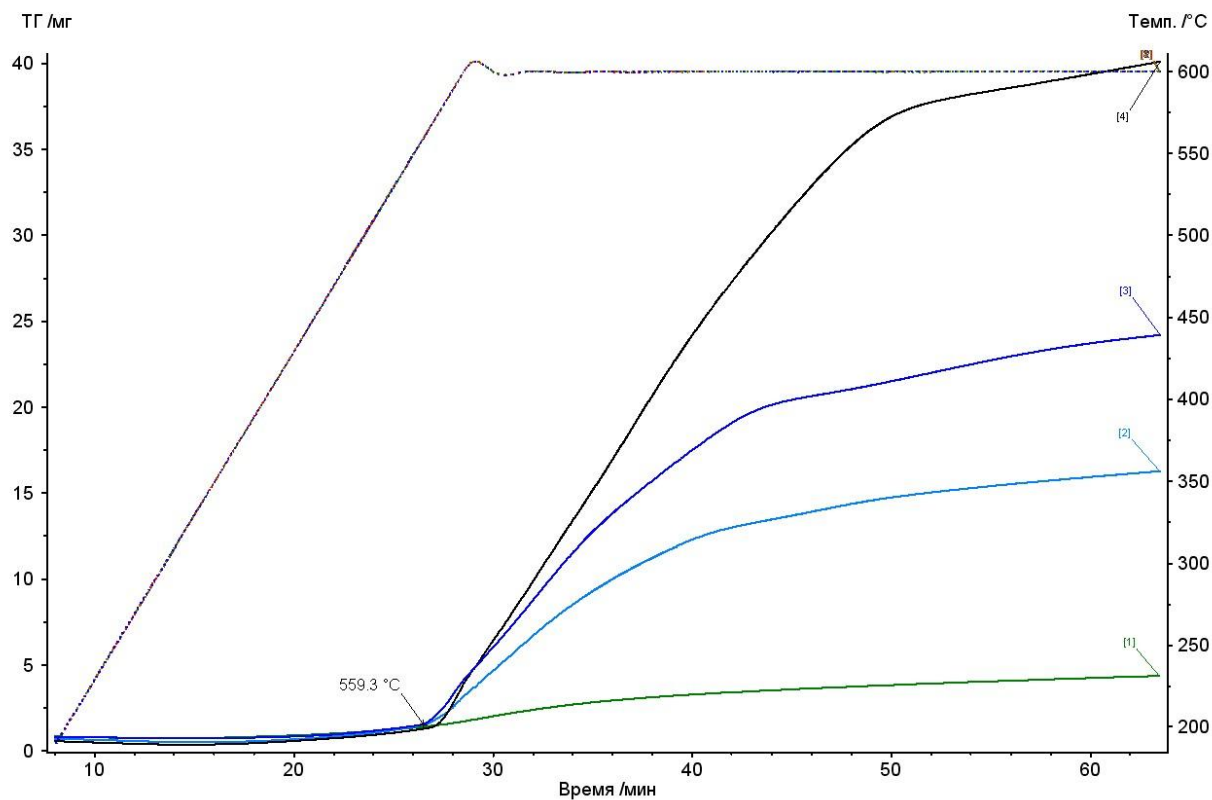


Рис.2 Кинетика окисления меди, покрытой слоем V_2O_5 , в атмосфере воздуха при 600° .
 Масса нанесенного V_2O_5 : [1] – 0мг, [2] – 20мг, [3] – 35мг, [4] – 80мг.

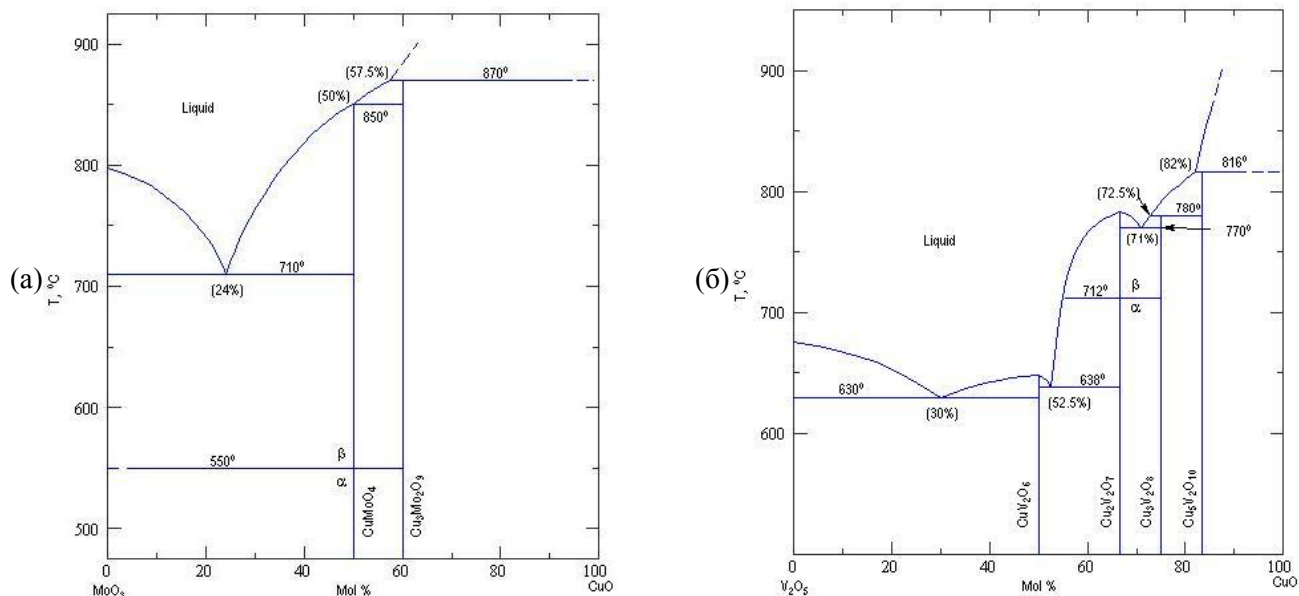


Рис.3. Фазовые диаграммы систем (а)- MoO_3 - CuO и (б)- V_2O_5 - CuO .

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Белоусову В.В.

ПОЛУЧЕНИЕ И ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК СОСТАВА $\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_{3-y/2}$ И



Кравченко О.Ю.

Россия, Ростов-на-Дону, НИИ физики ЮФУ, olukrav@mail.ru

Ниобаты щелочных металлов (НЩМ), к которым относятся ниобаты натрия (НН) и серебра (НС), являются практически важными материалами. Они обладают высокой температурой Кюри из-за чего могут быть использованы как основа активных материалов в высокотемпературной пьезотехнике. Однако, несмотря на их перспективность, остаётся большой проблемой внедрение НН и НС на рынок приборостроения. Связано это с тем, что, в основном, используется дешёвая и простая обычная керамическая технология (ОКТ). Но она не позволяет решить ряд материаловедческих проблем НН и НС. Одна из них – это нестехиометричность свойств за счёт летучести А-О (ЩМ) компонентов (y -нестехиометрия), переменной валентности В-катионов (Nb), лёгкости "потери" кислорода (δ -нестехиометрия). Другая – неизвестность протяжённости интервала существования беспримесных соединений (области гомогенности) в системах $\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_{3-y/2}$ и $\text{Ag}_{1-y}\text{NbO}_{3-y/2}$ ($0,0 \leq y \leq 0,2$), противоречивость и недостаточность сведений о физических свойствах этих объектов. Настоящая работа, в определённой мере, восполняет этот пробел.

Образцы для исследований получены по обычной керамической технологии (ОКТ) (твердофазный двухстадийный синтез с длительностью обжигов по четыре часа с последующим спеканием без давления, длительность спекания - два часа). В качестве реагентов при синтезе использовались пентаоксид ниобия (Nb_2O_5) квалификации "осч", карбонат натрия (Na_2CO_3) – "чда" и нитрат серебра (AgNO_3) – "ч". Выбор оптимальных условий синтеза и спекания объектов осуществлён путём варьирования дисперсионных сред, длительностей и кратностей помолов, значений температур и давлений, атмосфер и кратностей обжигов. При этом использованы данные термогравиметрических, рентгенофазовых и микроструктурных исследований, измерений плотности и электрофизических характеристик спечённых из синтезированных проб керамик. Перед спеканием осуществлено гранулирование порошков путём двухступенчатой протирки отпрессованных синтезированных блочков: сначала через сито с размером ячейки ($0,7 \div 0,9$) мм, затем, после четырёхчасовой выдержки в закрытом сосуде, – через сито ($0,25 \div 0,30$) мм. Такая операция приводила к значительному увеличению плотности заготовок и (после их спекания) керамических образцов. Плотность образцов ($\rho_{\text{эксп.}}$) определяли методом гидростатического взвешивания в октане, относительную плотность ($\rho_{\text{отн.}}$) – по формуле ($\rho_{\text{эксп.}}/\rho_{\text{рент.}}$), где $\rho_{\text{рент.}} = 1,67 M/V$ (M – молекулярный вес образца с учётом заданной нестехиометрии, V – объём элементарной ячейки).

Рентгенографические данные свидетельствуют о получении "чистых" образцов НН, начиная с $y = 0,04$. В керамиках с меньшей нестехиометрией и стехиометрических обнаруживается небольшое (~ 4 %) количество примеси NaNb_3O_8 , при $y > 0,04$ её содержание увеличивается, особенно быстро после $y = 0,10$ и достигает значения ~ 15 % в образцах с $y = 0,20$. Наблюдаемое связано с уменьшением количества А-О-позиций в НН за счёт кристаллографического сдвига - самоорганизующего компенсаторного механизма исключения точечных дефектов (вакансий) в О- и В-подрешётках (за счёт переменной валентности Nb) и сохранения высокоупорядоченной структуры аниондефицитных оксидов. Это обуславливает некоторый избыток Na. При этом избыточный А-компонент в зависимости от его размерного фактора, термодинамической предыстории (условий получения) оксидов и физико-химического состояния образующихся с его участием фаз, может располагаться в межкристаллитных прослойках, либо образовывать примеси (в том числе, эвтектического происхождения), либо растворяться в исходной структуре, занимая вакантные нерегулярные позиции, формируя при этом автоизоморфное вещество (или внутренний мультипликативный твёрдый раствор внедрения). Такая структурная А-нестехиометрия в НН как раз соответствует $y \sim 0,04$, то есть "лишними" оказываются ~ 4 ат. % Na, которые "убираются" при создании нестехиометрии $0 < y < 0,04$. Стремительное нарастание количества примесей при $y > 0,10$ свидетельствует о том, что область гомогенности НН при нарушении стехиометрии ограничена значением y , равным $0,10$. Тот факт, что при $y = 0,04$ фактически кристаллизуется НН стехиометрического состава, подтверждается и максимальной плотностью ($\rho_{\text{отн.}} = 0,98$) соответствующих образцов. В остальных случаях она ниже и варьируется в интервале $0,92 \div 0,97$, но остаётся ещё достаточно высокой за счёт использования более мелкодисперсного сырья.

В случае НС рентгенографически установлено, что предварительный обжиг его шихт при $T_1 = 800$ °С не обеспечивает получение "чистых" продуктов (за исключением состава с $y = 0,02$). Они содержат примесь $\text{Ag}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($y = 0,00$), либо это же соединение одновременно с $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ или с

AgNb_3O_8 при их различном соотношении. Совокупное количество этих примесей нарастает по мере увеличения y и достигает максимального значения при $y = 0,10$. После второго обжига при $T_2 = 900^\circ\text{C}$ до $y = 0,10$ синтезируются беспримесные продукты, а при больших нарушениях стехиометрии выкристаллизовывается примесь AgNb_3O_8 , либо она же в сочетании с $\text{Ag}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. После спекания в образцах с 0,00 и 0,02 ни одна из вышеназванных примесей не фиксируется, а при $y \geq 0,04$ наблюдается присутствие лишь очень небольшого количества примеси AgNb_3O_8 . На основании вышеизложенного можно утверждать, что область гомогенности НС простирается до $y = 0,10$, как и в ниобате натрия. НС с $y < 0,10$ имеет $\rho_{\text{отн.}} = (0,8 \div 0,9)$, а при $y > 0,10$ $\rho_{\text{отн.}} = (0,92 \div 0,98)$ в зависимости от величины y .

Так же, как и в НН, выпадение примесей в НС является следствием кристаллохимических особенностей строения кислородно-октаэдрических соединений со структурой типа ReO_3 и перовскита (с ионами переменной валентности).

В случае AgNbO_3 большой ионный радиус Ag (1,26 Å при к. ч. 12) значительно больший, чем радиусы ШЦМ, его повышенная поляризационная способность и не характерная для "перовскитовых" элементов структура валентной орбитали (d -элемент) препятствуют размещению "избытка" в нерегулярных позициях. Оказавшийся "лишним" A - O компонент (Ag_2O) вступает в реакцию с непрореагировавшими частицами Nb_2O_5 и образует НС различного состава. Они "выпадают" в виде примесей, а также могут располагаться в межкристаллитных прослойках. Не будучи низкоплавкими, примеси не образуют жидкую фазу, которая могла бы, с одной стороны, выступать в роли технологической смазки, с другой – "цементировать" зёрна в процессе рекристаллизационного спекания, как это происходит, например, в случае керамик на основе НШЦМ. Присутствие непрореагировавшего Ag_2O обнаруживает себя по металлической плёнке на поверхности спечённых образцов, образующейся в результате частичной термической диссоциации оксида серебра. Постепенное исчезновение её наблюдается при спекании НС нестехиометрического состава. При значении индекса нестехиометрии (y), равного $0,04 \div 0,06$, плёнка полностью отсутствует.

При всех температурах обжигов НС-ромбический с моноклинной (M) подъячейкой (фаза РП), элементарная ячейка НС при T_1 и T_2 для всех y из интервала $0,00 \leq y \leq 0,10$ – четверённая, параметры которой (A , B , C) связаны с параметрами M перовскитной ячейки (a , b , c , β) соотношениями: $A = 2a\cos\beta/2$, $B = 4b$, $C = 2a\sin\beta/2$. При двукратном обжиге ($T_1 = 800^\circ\text{C} + T_2 = 900^\circ\text{C}$) в процессе синтеза НС с $0,06 \leq y \leq 0,08$ появляется ромбическая фаза РП($M2$) с $B = 4b$, одновременно сосуществующая с РП($M4$). После спекания синтезированных порошков при повышенных температурах (1080°C) эта гетерофазность практически не сохраняется, образцы становятся однофазными (РП($M4$)), лишь с очень небольшим содержанием фазы РП($M2$) при $y = 0,065 \div 0,11$. Это отличает НС от НН нестехиометрического состава, в котором РП($M2$)-фаза, возникшая в процессе синтеза, закрепляется и присутствует в спечённых керамиках с $0,04 \leq y \leq 0,10$ в равных количествах с РП($M4$) фазой, то есть в широком интервале области гомогенности НН. Причиной такого несовпадения фазовых картин НН и НС может выступать специфика образующихся на стадии спекания примесных соединений NaNb_3O_8 и AgNb_3O_8 . Количество их в обоих случаях приблизительно одинаковы, но возможность образовывать жидкие фазы щелочными металлами и их ниобатами, как это описано выше, в определённой мере, стабилизирует структуру, закрепляя в ней самостоятельные фазовые элементы. При $y > 0,10$ мультиплетность ячейки определить не удалось, ввиду большого количества примесей.

Результаты исследования диэлектрических свойств ниобатов натрия и серебра в широком интервале внешних воздействий (частоты переменного электрического измерительного поля ($25 \div 10^6$) Гц и температуры ($25 \div 750$) $^\circ\text{C}$) показывают наличие дисперсии относительной диэлектрической проницаемости в точке Кюри и выше неё у обоих материалов, а в НС – и ниже температуры фазового перехода. Возникновение дисперсионных явлений связано с влиянием электропроводности, обусловленной присутствием примесей и дефектов, о которых говорилось выше.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

ПОВЕДЕНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ РАСПЛАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-Se

Курганова А.Е.

РФ, Институт химии высокочистых веществ РАН, kursa85@mail.ru

Интерес к стеклам системы As-Se обусловлен возможностью получения на их основе волоконных световодов с низкими оптическими потерями в спектральном диапазоне 2 – 12 мкм. Одно из основных требований, предъявляемое к халькогенидным стеклам в данном интервале спектра, это высокая их прозрачность, являющаяся примесно-чувствительным свойством.

Наибольшее распространение среди методов получения высокочистых стекол системы As-Se получил прямой синтез из простых веществ. При этом степень чистоты получаемых стекол определяется содержанием примесей в исходных простых веществах.

На практике халькогенидные стекла в высокочистом состоянии получают путем глубокой их очистки, для чего используют физические (фильтрация паров, центрифугирование расплава), химические (плавление стекол с добавками металлов, органических веществ) и физико-химические методы.

Широкое распространение среди физико-химических методов получила дистилляционная очистка стекол, представляющая собой сложный процесс. Ее составными частями являются: очистка от легко- и труднелетучих примесей; фракционирование очищаемого стекла вследствие диссоциативного испарения стеклообразующих соединений; поступление примесей в дистиллят и очищаемый расплав из стенок аппаратуры.

Дистилляция может осуществляться в условиях замкнутой и открытой системы. Основным препятствием для применения дистилляции как метода получения высокочистых халькогенидных стекол является противоречие между необходимостью осуществлять фракционирование очищаемого расплава, как это требуется при очистке простой перегонкой от выше- и нижекипящих примесей, и недопустимостью такого фракционирования для сохранения элементного макросостава халькогенидного стекла.

Однако явление фракционирования можно использовать во благо: осуществляя контролируемые фракционирования макрокомпонентов при вакуумной перегонке можно в ходе одной операции получить стекло сердцевины и оболочки с заданной разницей показателей преломления, т.е. пару стекол, отличающихся соотношением макрокомпонентов. При этом, если пар (дистиллят) будет обогащаться мышьяком, стекло будет иметь больший показатель преломления по сравнению с расплавом.

В литературе отсутствуют данные по изучению фракционирования компонентного состава стеклообразующих расплавов системы As-Se при вакуумной перегонке.

Целью настоящей работы являлось исследование поведения макрокомпонентов при вакуумной дистилляции расплавов стекол системы As-Se в условиях открытой и замкнутой системы.

Для решения поставленной цели методом прямого синтеза из простых веществ получены образцы селенидно-мышьякового стекла с содержанием мышьяка 30 и 40 мол.% соответственно.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом установлено содержание примесей металлов и кремния в полученных образцах. Содержание газообразующих примесей определено методом ИК-спектроскопии при использовании известных значений коэффициентов экстинкции. Для определения содержания основных компонентов в полученных халькогенидных стеклах использовали разработанную методику рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)[1]. Правильность полученных результатов контролировали по одному из компонентов, а именно по содержанию селена, для чего использовали разработанную методику гравиметрического анализа [2].

В ходе исследования поведения макрокомпонентов при вакуумной дистилляции в условиях замкнутой системы:

- изучена зависимость изменения состава конденсата, а также кубового остатка от доли отбора;
- рассчитаны удельные скорости испарения;
- для выяснения влияния температуры на состав конденсата снята зависимость изменения состава конденсата от температуры испарителя в интервале температур 600-660 °С при доле отогнанного продукта ~10 мас.%;
- изучено влияние состава исходного стекла на поведение макрокомпонентов.

Макрокомпонентный состав дистиллята и кубового остатка контролировали гравиметрическим и рентгенофлуоресцентным методами анализа.

Исследование процесса вакуумной перегонки стеклообразных селенидов мышьяка в условиях замкнутой системы показало, что состав исходного стекла, температура испарителя и конденсатора, а также доля отогнанного продукта не влияют на поведение макрокомпонентов – состав дистиллята и кубового остатка не меняется. Это может рассматриваться как косвенное свидетельство конгруэнтного характера испарения стекол системы As-Se.

Поведение макрокомпонентов в условиях открытой системы изучалось на образцах стекла стехиометрического состава (40 мол.% мышьяка). Установлено фракционирование макрокомпонентов в зависимости от доли отгона. Состав средней и хвостовой фракций контролировался методом РФА. Состав головной фракции определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП.

Изучена возможность очистки селенидно-мышьякового стекла от примесей методом парциальной дистилляции при непрерывном вакуумировании рабочего объема. Для достижения большей глубины очистки отделяли головную и хвостовую фракции, обогащенные легко- и труднолетучими примесями соответственно. Эффективность очистки стекла оценивали по интенсивности примесных полос селективного поглощения в ИК - спектрах объемных образцов.

При контролируемом фракционировании макрокомпонентов дистилляционную очистку стекол системы As-Se можно рекомендовать как экономически оправданный способ очистки и получения стекол для изготовления волоконных световодов.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Чурбанову М.Ф. за консультации при выполнении работы.

Список литературы:

1. Курганова А.Е. Определение макросостава халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа /А.Е. Курганова, Г.Е. Снопатин, А.И. Сучков // Неорганические материалы, 2009, том 45, №12, С.1506-1510.
2. Курганова, А.Е. Методика определения содержания макрокомпонентов в стеклах системы As-Se // VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов: Сборник статей, Москва, 17-19 ноября 2009г.- Москва, Интерконтакт Наука, 2009.-С.149-152.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ТЕРМОЧАСТОТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ- РЕЛАКСОРОВ

Миллер А.И.

Россия, Ростов-на-Дону, НИИ физики Южного федерального университета. email: milleriada@mail.ru

Известно, что большую роль в реализации экстремальных (оптимальных) параметров материалов играют условия их получения. Одним из ключевых факторов является температура спекания, $T_{сп.}$, керамики. В связи с этим актуальным представляется установление влияния особенностей получения объектов на термочастотное поведение диэлектрических характеристик твердых растворов многокомпонентных систем, являющихся основой функциональных материалов различного назначения.

В настоящей работе исследуются твердые растворы (ТР) системы $(Pb_{0,95}Ba_{0,05})[(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_x(Nb_{2/3}Mg_{1/3})_z(Nb_{2/3}Ni_{1/3})_mTi_y]O_3$, синтезированные путём твердофазных реакций с привлечением элементов колумбитного метода, поскольку основными компонентами являются сегнетоэлектрики-релаксоры (СЭР). ТР спекались по обычной керамической технологии при $T_{сп.}$ равных $(1160 \div 1220)^\circ C$ ($\Delta T = 20^\circ C$). Рассмотрены свойства ТР, полученных при $T_{сп.} = 1180^\circ C$ и $1200^\circ C$. Диэлектрические спектры исследовались на специальном стенде с использованием измерителя иммитанса E7-20 в интервалах температур $(25 \div 600)^\circ C$ и в частотном диапазоне 25 Гц - 1 МГц. Тетраэдр составов системы с вершинами PZN (цинкониобат свинца) – PMN (магнониобат) – PNN (никельниобат) – PT (титанат свинца) представлен на рис. 1, где показаны плоскость ABC, аппроксимирующая морфотропную область (МО) системы с выделенным для исследования сечением PTEF (рис. 1а.) (МО в выделенном сечении обозначена M-N), и это же сечение с тремя разрезами I-III (рис. 1б.). Нами был изучен III разрез системы.

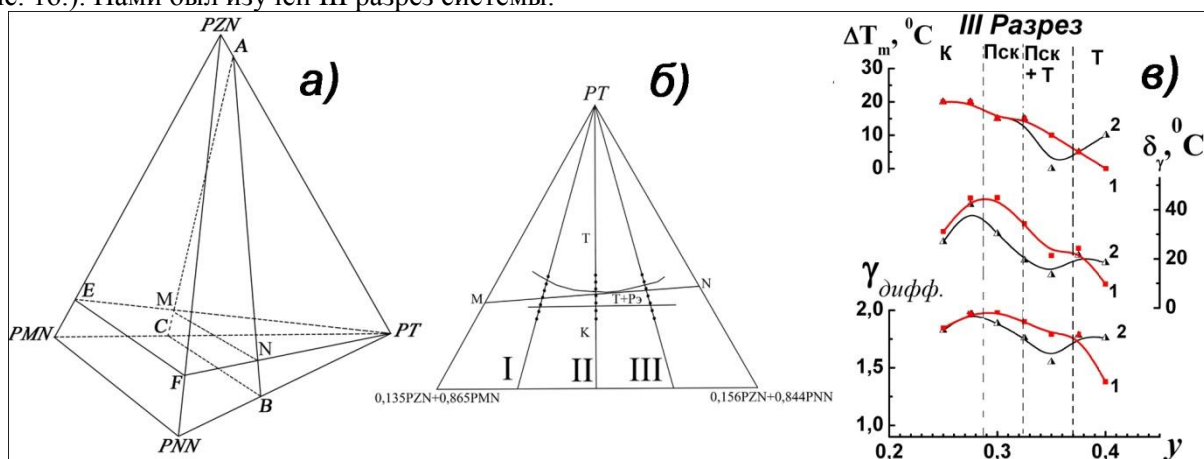


Рис.1 Тетраэдр составов, на котором показаны плоскость ABC, аппроксимирующая МО (M-N) системы с выделенным для исследования сечением PTEF(a), это же сечение с тремя разрезами I-III (б) и зависимости ΔT_m , максимума $(\epsilon/\epsilon_0)_m$, при изменении f , δ_γ и $\gamma_{дифф}$ от концентрации (y) при различных $T_{сп.}$ (1 – $T_{сп.} = 1180^\circ C$, 2 – $T_{сп.} = 1200^\circ C$)

Известно, что количественными параметрами, характеризующими фазовый переход (ФП) в СЭР, являются: температурный сдвиг (ΔT_m) максимума относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 при увеличении частоты, f , измеряемого электрического поля (в нашем случае $\Delta T_m = T_{m1MГц} - T_{m25Гц}$); степень диффузности ($\gamma_{дифф.}$) и мера размытия (δ_γ). Для классических СЭ ФП параметр диффузности $\gamma_{дифф.} = 1.0$ и $\Delta T_m = 0$; для идеальных релаксоров $\gamma_{дифф.} = 2.0$ и $\Delta T_m > 0$. Зависимости данных параметров от y представлены на рисунке 1в. Видно, что релаксорное состояние ТР при обеих $T_{сп.}$ сохраняется в довольно большом концентрационном интервале ($0.25 \leq y \leq 0.325$). Далее (при $y=0.35$) в ТР, полученных при $T_{сп.} = 1180^\circ C$, ΔT_m постепенно снижается до нуля. В ТР, спеченных при $T_{сп.} = 1200^\circ C$, ΔT_m резко «обрывается» в ноль, а далее, в интервале $0.375 \leq y \leq 0.4$, слабо растет. В этом концентрационном диапазоне керамики вновь проявляют релаксорные свойства, что подтверждается и соответствующим увеличением $\gamma_{дифф.}$ с 1.5 до 1.75. При $T_{сп.} = 1180^\circ C$ значение $\gamma_{дифф.}$ монотонно снижается до 1.38 при увеличении y. Таким образом, составы с $y=0.4$ обладают свойствами, близкими к классическим сегнетоэлектрикам. Мера размытия ФП (δ_γ) в ТР, изготовленных при $T_{сп.} = 1200^\circ C$, значительно ниже, чем в этих же ТР, полученных при $T_{сп.} = 1180^\circ C$,

на протяжении всего концентрационного интервала. Анализ данных показал, что, в целом, колебания $T_{\text{сп.}}$ в пределах 20°C не изменяют фазовую диаграмму системы, но заметно влияют на различные параметры размытия ТР.

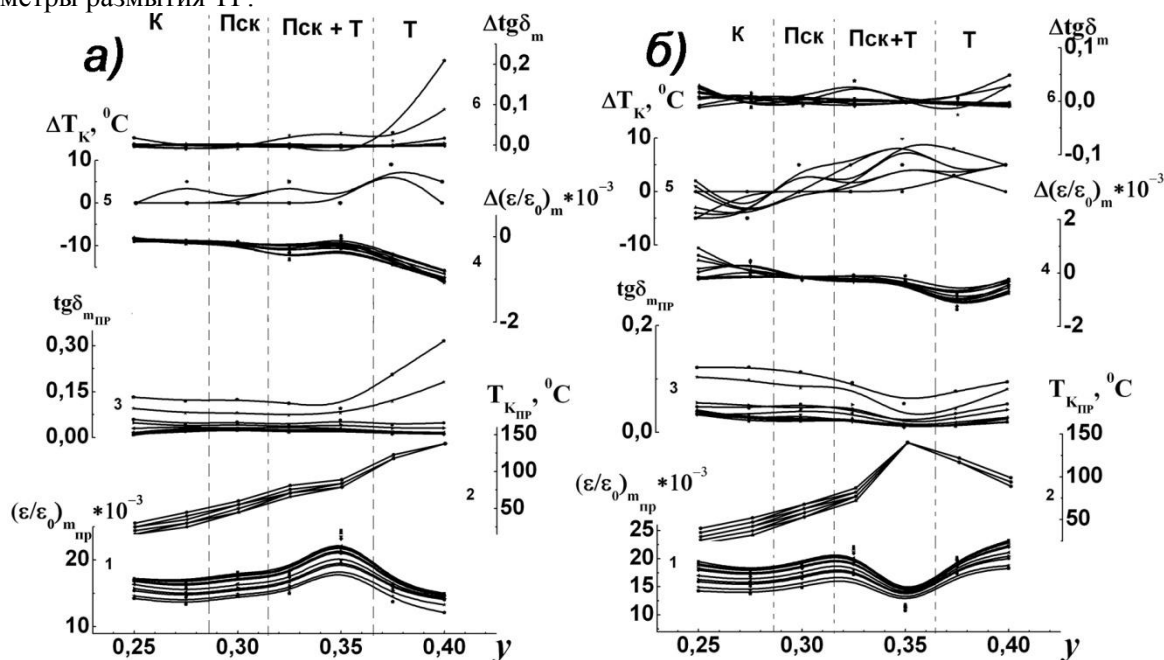


Рис.2 Зависимости пиковых значений $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ и $\text{tg}\delta_m$, T_K прямого хода, разницы $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ и $\Delta\text{tg}\delta_m$, ΔT_K прямого и обратного ходов от y при различных f измерительного электрического поля в ТР III разреза при $T_{\text{сп.}}=1180^{\circ}\text{C}$ (а) и $T_{\text{сп.}}=1200^{\circ}\text{C}$ (б)

На рис.2 представлены зависимости фундаментальных электрофизических параметров: пиковых значений $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_m$), температуры Кюри (T_K) прямых ходов, разницы $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ и $\Delta\text{tg}\delta_m$, ΔT_K прямого и обратного ходов; – от y при различных частотах (f) измерительного электрического поля ТР III разреза, спеченных при различных $T_{\text{сп.}}$.

Визуально заметна принципиальная разница в поведении этих параметров. Так, при $T_{\text{сп.}}=1180^{\circ}\text{C}$ на зависимостях $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ от y формируется максимум практически внутри МО (Пск+Т), увеличение $T_{\text{сп.}}$ на 20°C «уводит» этот максимум в сторону меньшего содержания РТ, а в МО образуется некий минимум рассматриваемой величины. Но отметим, что и в этом случае максимум $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ соответствует МО, сдвигаясь к ее левой границе. Обращает на себя внимание факт более существенной дисперсии $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ в однофазных (кубической, К, псевдокубической, Пск) областях ТР, спеченных при $T_{\text{сп.}}=1200^{\circ}\text{C}$, по сравнению с аналогичной, в ТР, полученных при более низкой $T_{\text{сп.}}$.

Поведение T_K принципиально различно в обоих случаях: при $T_{\text{сп.}}=1180^{\circ}\text{C}$ имеет место практически монотонное ее возрастание при увеличении y с небольшой аномалией («провалом») в МО ($y=0.35$), а полученным при более высокой $T_{\text{сп.}}$ ТР из этой же МО свойственен экстремум T_K , образующий хорошо выраженный бездисперсионный максимум, слева и справа от которого имеет место дисперсия T_K .

Ход диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_m$) в ТР, приготовленных при различных температурах, практически одинаков, с заметным минимумом в МО. В большей степени чувствительными к $T_{\text{сп.}}$ являются ТР с большим содержанием РТ: при более низкой температуре наблюдается стремительный рост $\text{tg}\delta_m$, характерный для некоторых f , при $T_{\text{сп.}}=1200^{\circ}\text{C}$ в этих же ТР отмечается незначительное повышение $\text{tg}\delta_m$.

Величины $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$, $\Delta\text{tg}\delta_m$, ΔT_K , характеризующие диэлектрический гистерезис, в обоих случаях имеют сложные зависимости, слабо зависящие от $T_{\text{сп.}}$.

Таким образом, анализ результатов показал, что $T_{\text{сп.}}$ достаточно серьезно влияет на поведение электрических характеристик исследованных ТР, что связывается нами со сдвигом их на фазовой диаграмме системы.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Юрасову Ю.И., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ (2-) АНИОНА $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$ (ГДЕ $X = SCN, OH, OC(O)CH_3$) С ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И ВЛАГИ ВОЗДУХА

Огарков А.И.

Россия, Учреждение Российской академии наук
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
ogarkov_al@rambler.ru

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его производные, являющиеся соединениями с уникальной молекулярной архитектурой, широко используются при синтезе препаратов, нашедших свое применение для ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей, а также для получения металлокомплексов, обладающих каталитической активностью. Факт существования указанных систем и их специфическое химическое поведение (в т.ч. ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова) во многом определяется пространственно-ароматическим характером химической связи [1, 2]. В связи с этим понимание особенностей строения, а также изучение физико-химических характеристик аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его производных, позволяющие предсказывать их реакционную способность и конструировать новые борсодержащие материалы, по-прежнему является актуальной задачей.

Работа посвящена изучению взаимодействия монозамещенных производных додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$ (где $X = SCN, OH, OC(O)CH_3$) с ледяной уксусной кислотой в присутствии кислорода и влаги воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монозамещенные производные синтезировали по следующим методикам: $(Bu_4N)_2B_{12}H_{11}SCN$ [3], $K_2B_{12}H_{11}I$ [4, 5], $(Bu_4N)_2B_{12}H_{11}(OC(O)CH_3)$ [6].

Синтез (тиоциано)(гидроксо)декагидро-клозо-додекабората (2-) цезия $Cs_2B_{12}H_{10}(SCN)(OH)$. Навеску 2,0 г $(Bu_4N)_2B_{12}H_{11}SCN$ (2,92 ммоль) растворяли в 80 мл ледяной уксусной кислоты, затем добавляли 1 мл дистиллированной воды и кипятили в конической колбе с обратным холодильником в течение 8 часов с принудительным пропусканием через реакционную смесь воздуха. Раствор охлаждали, продукты реакции высаливали из раствора эквивалентным количеством воды. Выделившийся клейкий осадок декантировали, затем смывали со стенок колбы дихлорметаном. Полученный раствор фильтровали и осаждали насыщенным раствором трифторацетата цезия в дихлорметане. Осадок желтого цвета сушили до постоянной массы при температуре 95 °С. Получено 1,2 г $Cs_2B_{12}H_{10}(SCN)(OH)$, выход составил 87,2 % от теоретического.

Синтез (йодо)(гидроксо)декагидро-клозо-додекабората (2-) калия $K_2B_{12}H_{10}(OH)$. Навеску 3,0 г (8,62 ммоль) $K_2B_{12}H_{11}I$ растворяли в 100 мл ледяной уксусной кислоты, затем добавляли 1 мл дистиллированной воды и кипятили в конической колбе с обратным холодильником в течение 8 часов с принудительным пропусканием через реакционную смесь воздуха. Раствор упаривали досуха. Полученный белый осадок перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили до постоянной массы при температуре 70 °С. Получено 2,5 г $K_2B_{12}H_{10}I(OH)$, выход составил 79,7 % от теоретического.

Синтез (ацетокси)(гидроксо)декагидро-клозо-додекабората (2-) тетрабутиламмония $(Bu_4N)_2B_{12}H_{10}(OC(O)CH_3)(OH)$. Навеску 3,0 г (4,37 ммоль) $(Bu_4N)_2B_{12}H_{11}(OC(O)CH_3)$ растворяли в 100 мл ледяной уксусной кислоты, затем добавляли 1 мл дистиллированной воды и кипятили в конической колбе с обратным холодильником в течение 8 часов с принудительным пропусканием через реакционную смесь воздуха. Раствор упаривали досуха под вакуумом водоструйного насоса. Полученный белый остаток промывали водой и высушивали в вакууме масляного насоса до постоянной массы. Получено 2,7 г $(Bu_4N)_2B_{12}H_{10}(OC(O)CH_3)(OH)$, выход составил 87,9 % от теоретического.

Элементный анализ на углерод, водород, азот и серу осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

ИК-спектры записывали на спектрометре Avatar 330 в области 4000-400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде порошка совместным истиранием исследуемого вещества и бромидом калия.

ЯМР ^{11}B и ^{11}B - $\{^1H\}$ спектры растворов синтезированных соединений записывали на спектрометре Bruker Avance 400 при рабочей частоте 400 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию относительно эфира трехфтористого бора; растворитель - d_6 -ДМСО, T = 298 K.

Таблица 1. Данные элементного анализа синтезированных соединений (масс. %)

Соединение	С		Н		N		S	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{OH})$	2,3	2,5	2,5	2,3	3,2	2,9	6,4	6,6
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{OH})$	58,9	58,1	11,6	11,8	4,6	4,0	–	–

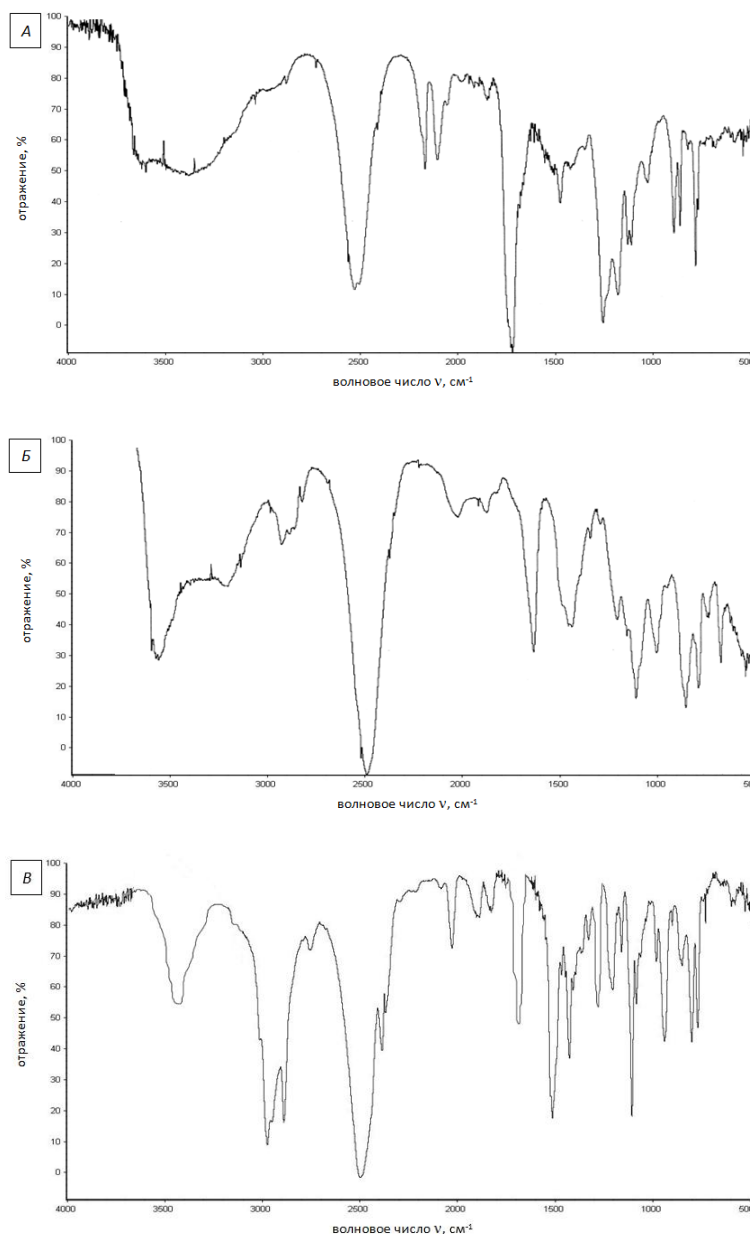


Рисунок 1. ИК-спектры: *A* - $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{OH})$,
B - $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}(\text{OH})$, *B* - $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{OH})$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены реакции гидроксирования тиоциано-, йодо- и ацетоксипроизводного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Гидроксильная группа вводилась в одну стадию без получения карбоксилатных замещенных с последующим их щелочным гидролизом.

Все выделенные соединения растворимы в воде; тетрабутиламмониевая соль растворима в полярных хлорорганических растворителях: дихлорметане, 1,2-дихлорэтане, хлороформе.

Нагревание изучалось для тетрабутиламмониевой соли. При нагревании на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме вещество проявляло похожие свойства. Температура начала

разложения в вакууме составила 270-280 °С, в присутствии кислорода и влаги воздуха – 260-280 °С, в атмосфере аргона – 280-300°С.

По сравнению с исходными солями в ИК-спектрах синтезированных соединений $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{OH})$ и $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}(\text{OH})$ появляется широкая полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям связи О-Н гидроксильной группы с максимумом 3620 см^{-1} . Заместителю -SCN в $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}$ соответствует характеристичная полоса поглощения с максимумом 2122 см^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) [7]. В $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{OH})$ примерно такое же положение полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{N}$ группы -SCN 2130 см^{-1} .

В ИК-спектре $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{OH})$ появляются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ группы $-\text{OC}(\text{O})-$: $1696, 1292\text{ см}^{-1}$, соответственно. В области $1100-600\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания катиона Bu_4N^+ : $1062, 1036, 880, 720$. Появляется характеристичная полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям связи О-Н гидроксильной группы (3480 см^{-1}).

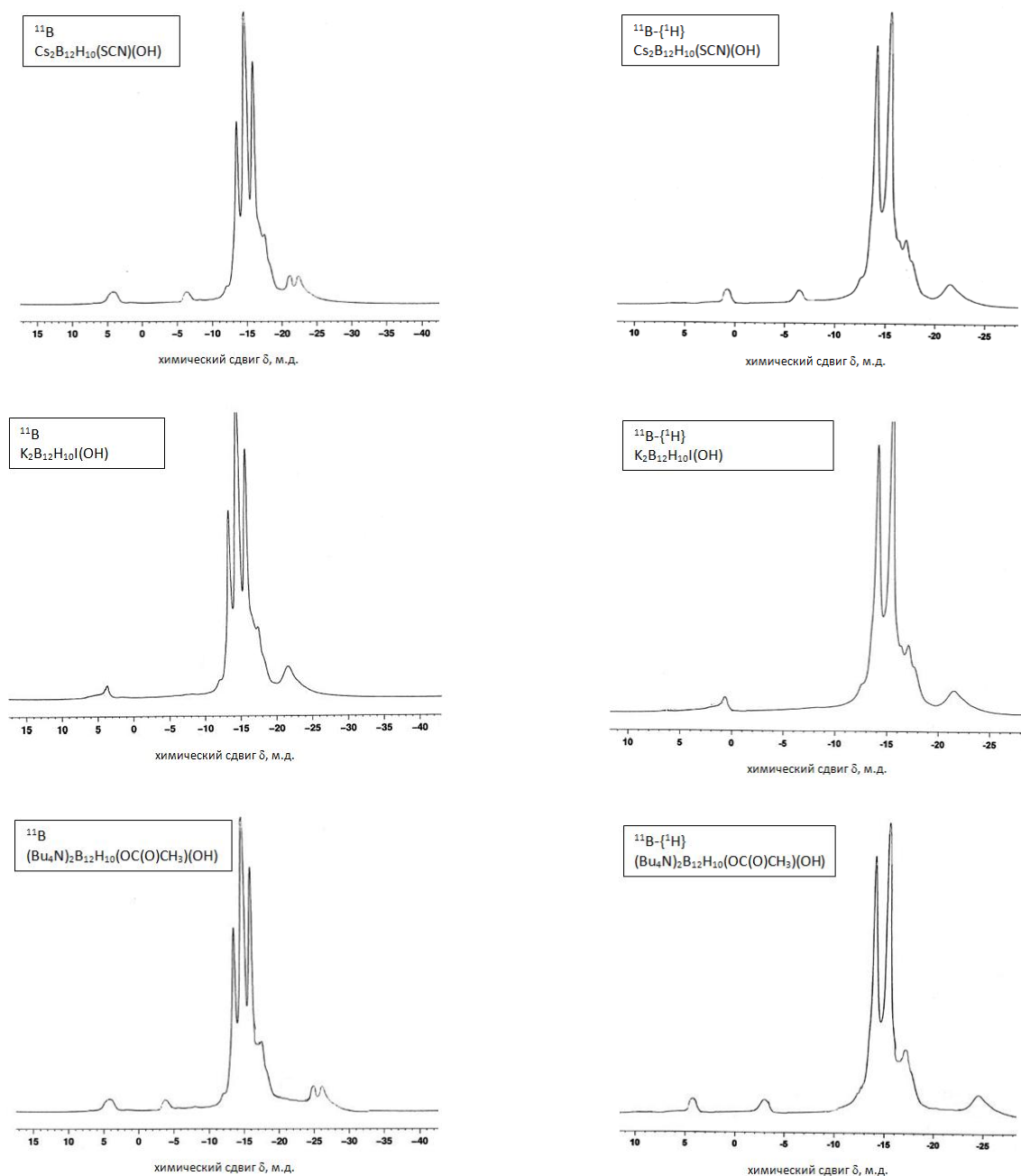


Рисунок 2. ЯМР-спектры синтезированных соединений

Широкая полоса поглощения при $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи В-Н, не изменяет положения максимума в спектрах синтезированных соединений по сравнению с ИК-спектрами исходных соединений, поэтому она не является характеристичной полосой для дизамещенных производных.

Данные ЯМР ^{11}B спектров подтверждают образование индивидуальных соединений. В ЯМР $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ спектрах выделенных соединений наблюдаются синглеты, соответствующие атомам бора в *inco*-положении (атом бора, связанный с атомом заместителя) с интегральными интенсивностями, равными 1: $\delta = 0,9$ м.д. (В-ОН), $-6,5$ м.д. (В-SCN) для $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{OH})$; $\delta = 0,9$ м.д. (В-ОН), $-21,5$ м.д. для $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}(\text{OH})$; $\delta = 4,3$ м.д. (В- $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), $-2,9$ м.д. (В-ОН) для $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{OH})$. Пики поглощения, соответствующие атомам бора, связанным с водородом (*nara*-положения и пояса) ($\delta = -14,0$; $-15,8$; $-17,1$; $-21,6$ м.д. для $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{OH})$; $\delta = -14,1$; $-15,9$; $-17,1$ м.д. для $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}(\text{OH})$; $\delta = -14,3$; $-15,8$; $-17,4$; $-24,5$ м.д. для $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{OH})$), накладываются друг на друга и имеют суммарную интегральную интенсивность, равную 10. Для всех синтезированных соединений в отсутствие широкополосного подавления ССВ В-Н сигналы, инициируемые атомами бора, связанными с водородом, расщепляются в дуплет.

Интерпретация ЯМР-спектров позволила предположить, что в результате реакции гидроксирования $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{X}]^{2-}$, где $\text{X} = \text{SCN}$, OH , $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, образуются *meta*-изомеры соответствующих производных $1,7\text{-}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{X}(\text{OH})]^{2-}$.

ВЫВОДЫ

1. Разработан одностадийный метод введения ОН-группы в монозамещенные производные додекагидро-*клозо*-додекаборат (2-) аниона. В виде индивидуальных веществ получены $1,7\text{-}\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{OH})$, $1,7\text{-}\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}(\text{OH})$ и $1,7\text{-}(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{OH})$.

2. Установлено, что введение ОН-группы в монозамещенный анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{X}]^{2-}$ существенно повышает его растворимость в воде, что может быть использовано при разработке перспективных биологически активных соединений с различными гидрофобными группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aihara J. Three-dimensional aromaticity of polyhedral boranes. J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 11. P. 3339-3342.
2. King R.B. Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules. Chem. Rev. (Washington, D.C.). 2001. V. 101. № 5. P. 1119-1152.
3. Сиваев И.Б., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. IV Всесоюзное совещание по химии гидридов. 1987. С. 10.
4. Knoth W. H., Miller H. C., Sauer J. C. et al. Chemistry of boranes. IX. Halogenation of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 2. P. 159-167.
5. Куликова Л.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. 1982. 158 с.
6. Krause U., Preetz W. Darstellung und spektroskopische charakterisierung von carboxylatododecaboraten. Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. B. 621. № 4. S. 516-524.
7. Srebny H.-G., Preetz W. Darstellung und charakterisierung von thiocyanatderivaten der hydroboratanionen $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ und $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Z. anorg. allgem. chem. 1984. B. 513. № 6. S. 7-14.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А., а также с.н.с. лаборатории № 27 ИМЕТ РАН Чернявскому А.С. и заведующему лабораторией № 32 ИМЕТ РАН д.х.н. Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

ВЛИЯНИЕ НА СКВОЗНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ФЕРРИТА ВИСМУТА ЕГО МОДИФИКАЦИИ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Павелко А.А.

Россия, г. Ростов-на-Дону, Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, e-mail: dipoleglass@gmail.com

Феррит висмута, BiFeO_3 (BFO), является представителем обширного класса материалов, сочетающих сегнетоэлектрические, ферромагнитные и сегнетоэластические свойства, – мультиферроиков. В настоящее время подобные материалы подробно изучаются в связи с потенциальной возможностью их применения в новых устройствах, основанных на взаимном контроле магнитного и электрического полей. BFO является перспективным кандидатом на эту роль благодаря простой кристаллической структуре, высоким температурам электрического и магнитного упорядочений. Однако, в силу ряда причин, ограничивающих практическое применение BFO, объектами физического рассмотрения исследователей стали его твердые растворы (ТР), компонентами которых чаще всего выступают редкоземельные элементы (РЗЭ). Исследования показали, что, помимо усиления магнитоэлектрического взаимодействия, добавление РЗЭ в систему BFO приводит к значительному улучшению диэлектрических свойств объектов за счет уменьшения электрической проводимости, что, безусловно, расширяет перспективы использования ТР BFO/РЗЭ в высокотемпературных устройствах. В связи с этим, целью работы явилось подробное исследование комплексного импеданса ТР BFO/РЗЭ в зависимости от частоты измерительного электрического поля (f), температуры и концентрации РЗЭ в системе.

Изучаемые ТР состава $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{AFeO}_3$ ($\text{A} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Lu}$), где $x = 0.00, 0.05$, синтезированы из оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{A}_2\text{O}_3$ высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах и временах изотермических выдержек $T_1 = 800^\circ\text{C}, 10$ час.; $T_2 = (800 \div 850)^\circ\text{C}, 5$ час., в зависимости от состава. С повышением содержания РЗЭ до 5 мол.% температура второго обжига повышается ~ на 10 градусов. Режимы спекания керамических заготовок (столбиков $\text{Ø}12 \text{ мм} \times (10 \div 15) \text{ мм.}$) составили $(850 \div 950)^\circ\text{C}$ в течение $(1 \div 2)$ час., в зависимости от состава.

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости проводили в интервале температур $(140 \div 290)\text{K}$ в полосе частот от 10^{-2} Гц до $1.5 \cdot 10^5$ Гц и при комнатной температуре в частотном интервале от 10^{-4} Гц до $2 \cdot 10^7$ Гц при помощи универсального измерительного моста Novocontrol ALPHA High-Resolution Dielectric Analyzer, оборудованного системой Novotherm-NT temperature control system для высокотемпературных измерений.

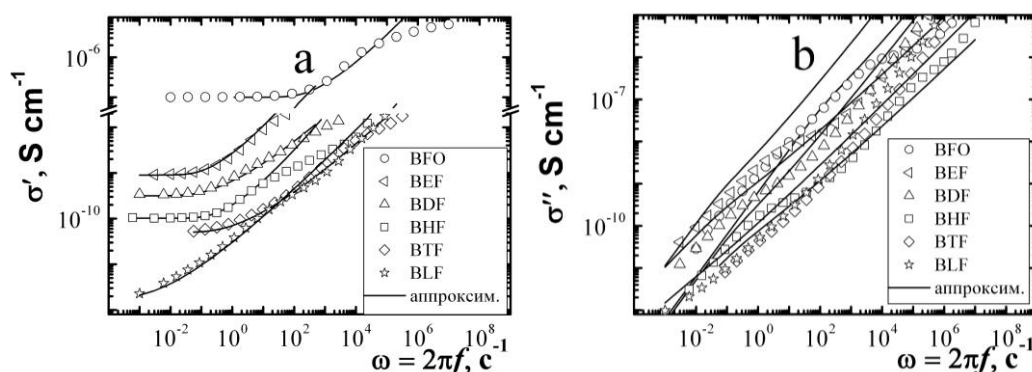


Рис. 1. Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной проводимости от частоты.

Аппроксимация комплексной проводимости производилась с помощью соотношения $\sigma^*(\omega) = \sigma_0 [i\omega\tau_e / \ln(1 + i\omega\tau_e)]$, где $1/\tau_e$ – частота попыток преодоления наибольшего барьера, определяющего проводимость на постоянном токе. На рис. 1 приведены результаты такой аппроксимации, проведенной при комнатной температуре для BFO и BFO/РЗЭ, где РЗЭ – 5 мол.% Tb, Dy, Ho, Er, Lu (BTF, BDF, BHF, BEF, BLF, соответственно).

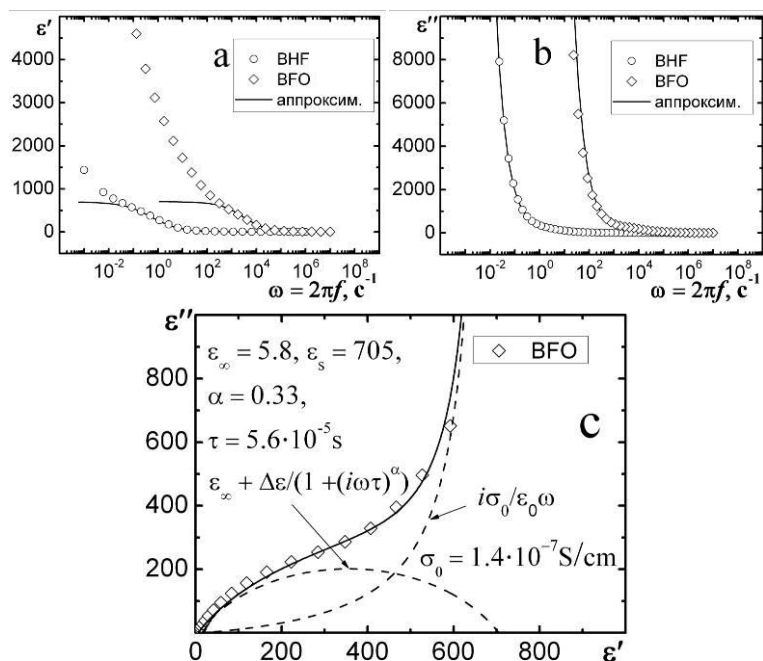


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'(\omega)$ (a), $\epsilon''(\omega)$ (b) и диаграмма Коула-Коула (c) для керамик ВФО и ВНФ.

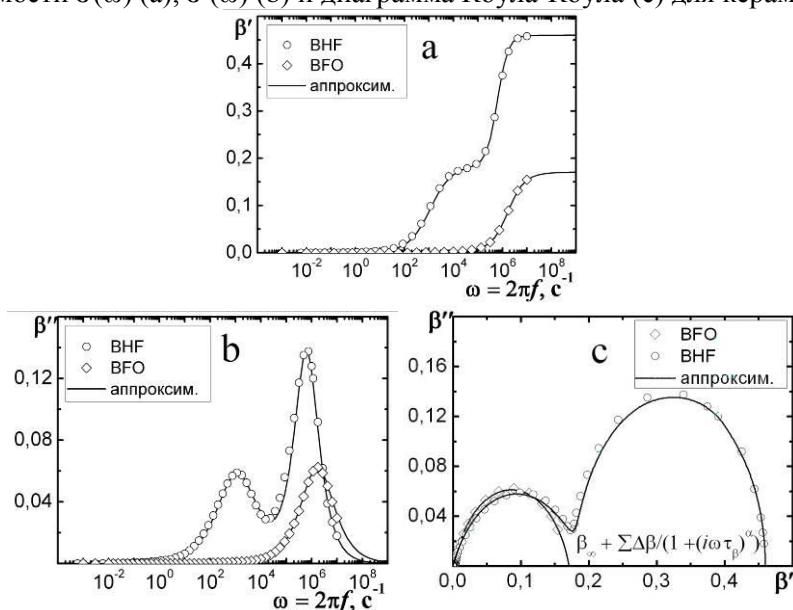


Рис. 2. Зависимости $\beta'(\omega)$ (a), $\beta''(\omega)$ (b) и диаграмма Коула-Коула (c) для керамик ВФО и ВНФ.

По данным комплексного импеданса были рассчитаны значения комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* и электрического модуля $\beta^* = 1/\epsilon^*$, аппроксимации которых приведены на рис. 2 и 3, соответственно, для тех же составов.

Аппроксимирующие модели позволили получить значение проводимости на постоянном токе σ_0 и время электрической релаксации τ_c . С ростом температуры значения σ_0 для всех составов растут, однако, уже при комнатной температуре её значения в керамиках, содержащих РЗЭ, меньше, чем в ВФО как минимум на три порядка (рис. 1). Данный результат заслуживает внимания и его необходимо учитывать при создании новых мультиферроиков на основе ВФО.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА ФЕРРИТА ВИСМУТА

Павленко А.В.

Россия, Ростов-на-Дону, НИИ физики ЮФУ, tolik_260686@mail.ru

Три класса кристаллических твердых тел: ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, - несмотря на разную природу происходящих в них фазовых переходов, демонстрируют целый ряд сходных свойств (возникновение доменов, аномалии физических свойств в окрестности перехода, наличие гистерезиса и др.). В 1969 году японский ученый Кетзаро Аизу объединил их в один класс веществ с общим названием ферроики, что связано с возможностью управлять их структурой посредством воздействия фундаментальных сил: магнитных (ферромагнетики), электрических (сегнетоэлектрики), механических (ферроэластики). Мультиферроиками называются материалы, сочетающие в себе, по меньшей мере, два из описанных свойств. Те из них, которые обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением, называются сегнетомагнетиками. Взаимодействие электрической и магнитной подсистем может приводить к появлению в них ряда эффектов: квадратичного или линейного по электрическому полю магнитоэлектрического эффекта, магнитоёмкости и т.д. Феррит висмута, BiFeO_3 , является удобным объектом для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям температур сегнетоэлектрического (СЭ) ($T_c \sim 1083 \text{ K}$) и магнитного ($T_N \sim 643 \text{ K}$) упорядочений. Однако, его практическому применению препятствует как недостаточно высокие значения коэффициентов магнитоэлектрического взаимодействия, так и ряд негативных технологических факторов. Феррит висмута находится на границе устойчивости структурного типа перовскита (рис.1) и инконгруэнтно разлагается уже при $T = (920\div 950)^\circ\text{C}$, что близко к минимальной температуре спекания. Таким образом, получение однофазных мультиферроиков возможно только при увеличении его термической устойчивости за счёт тщательной регламентации технологических режимов и подбора модификаторов. В связи с этим, является весьма актуальной задача поиска путей стабилизации структуры перовскита в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также подбора соответствующих модификаторов, обеспечивающих оптимизацию магнитоэлектрических свойств BiFeO_3 .

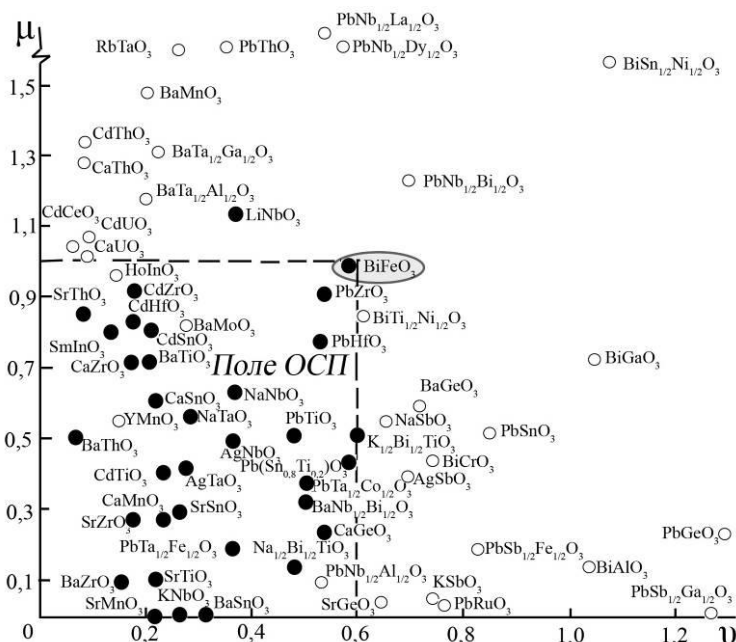


Рис. 1. Диаграмма параметров направленности ν и напряженности μ связей и область существования ОСП (окислов со структурой перовскита).

В рамках данной работы нами в качестве модификаторов были выбраны ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающие f-ферромагнитными орбиталями, La и Nd.

BiFeO_3 синтезирован методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 обжигом в две стадии с промежуточным помолотом при температурах $T_1 = T_2 = 760^\circ\text{C}$ и временах выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 10$ час. Твердые растворы (ТР) $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xAFeO}_3$ (где $A = \text{La, Nd}$), с $x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ также синтезированы из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 высокой степени чистоты (чда, осч) при $T_1 =$

800 °С, 10 час.; $T_2 = (800 \div 850)$ °С, 5 час. в зависимости от состава: с повышением содержания РЗЭ температура второго обжига повышается \approx на 10 град. на каждые 5 мол.% РЗЭ, и лимитируется появлением следов жидкой фазы. Оценку свойств объектов проводили по результатам исследования структурных, микроструктурных и магнитных характеристик, а также эффекта Мессбауэра.

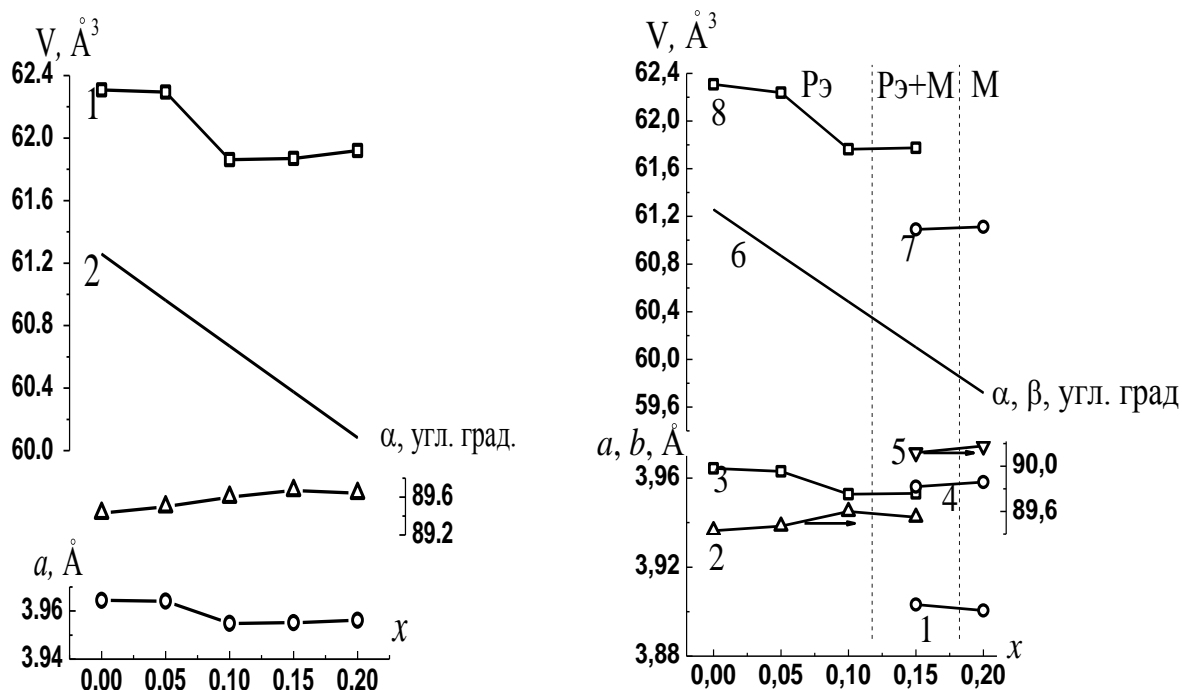


Рис. 2. Зависимости параметров, экспериментального и теоретического объёмов ячейки ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ (слева), $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ (справа) от x (содержания La и Nd, соответственно): 1 - $b_{\text{мон}}$, 2 – угол α , 3 - a_{P_z} , 4 - $(a = c)_{\text{мон}}$, 5 – угол β , 6 - $V_{\text{теор}}$, 7,8 - $V_{\text{эксп}}$ моноклинной и ромбоэдрической ячеек, соответственно.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости структурных параметров керамик. Выявлены три концентрационных интервала ($x \leq 0,05$; $0,05 < x \leq 0,1$; $x \geq 0,1$) с различным характером изменения параметров, обусловленных, соответственно, неустойчивостью феррита висмута, формированием ТР замещения по классическому механизму, возникновением моноклинной фазы и области её сосуществования со свойственной BiFeO_3 ромбоэдрической фазой либо при комнатной температуре (Nd), либо при $(500 \div 600)$ °С (La).

Анализ изменения характера зёрненного строения показал, что микроструктура исследованных ТР характеризуется при $x \leq 0,1$ многоэлементной микроструктурой типа «базовая связная матрица – поры – неосновные фазы», а с увеличением содержания РЗЭ (La, Nd, $x > 0,1$) степень однородности микроструктуры растёт.

При изучении эффекта Мессбауэра установлено, что пространственно-модулированная спиновая структура, характерная для феррита висмута, сохраняется во всём интервале концентраций La и разрушается в случае Nd в морфотропной области (при переходе из ромбоэдрической в моноклинную фазу).

Исследования зависимостей магнитной восприимчивости от температуры и магнитоэлектрического и магнитодиэлектрического эффектов в BiFeO_3 и ТР $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFeO}_3$ (где $A = \text{La, Nd}$) показали, что введение РЗЭ усиливает магнитные и магнитоэлектрические свойства и приводит к росту температуры антиферромагнитного перехода.

Полученные в данной работе результаты целесообразно использовать при создании новых мультиферроидных материалов на основе феррита висмута, а так же новых технических устройств на их основе.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А., Вербенко И.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждению полученных результатов.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ PZT И PMN-PT

Петров К.Ю.

Россия, г. Ростов-на-Дону, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, e-mail: fallenart@bk.ru

К материалам, используемым в современной электронной технике, с каждым годом предъявляются все более жесткие требования. С одной стороны, массовость производства, предполагающая простоту и эффективность технологии изготовления материалов, с другой – склонность технологии к миниатюризации выпускаемой продукции, вынуждают исследователей при поиске новых высокоэффективных сегнетопъезокерамических материалов (СПКМ) переходить от двух- и трехкомпонентных к многокомпонентным системам, причем магистральным направлением такой тенденции является выбор в качестве основы релаксорных материалов, для которых характерны большие значения диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0), высокие электрострикционные и пьезоэлектрические свойства при комнатной температуре. С другой стороны, подобные соединения, как правило, находятся на границе устойчивости структурного типа перовскита, что связано с существенной разницей свойств (заряд, радиус, форма внешней электронной оболочки), входящих в их состав атомов и, как следствие, большой напряжённостью химических связей. Это существенно осложняет технологию получения релаксорных материалов, круг которых и без того, весьма ограничен, что делает актуальной задачу поиска новых материалов, обладающих подобными свойствами. Настоящая работа посвящена исследованию воздействия постоянных электрических полей (E) на диэлектрические свойства керамических твердых растворов (ТР) многокомпонентной системы, основными элементами которой являются известные и практически используемые бинарные ТР состава PZT и PMN-PT.

В представленной работе за основу для получения таких ТР был выбран магнониобат свинца - $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), ТР которого с титанатом свинца - PbTiO_3 (PT) обладают прекрасными диэлектрическими, пьезоэлектрическими и электрострикционными свойствами и проявляет явную релаксорную природу в области концентраций PT от 0 до 26 мол. %.

Все ТР системы, описываемой общей формулой $0,98(x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0,02\text{PbGeO}_3$, где $0,11 \leq x \leq 0,50$, $y = 0,10$, $z = 1-x-0,10$, были синтезированы методом твердофазных реакций с привлечением колумбитного метода из оксидов PbO , TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 и MgNb_2O_6 одну стадию обжигом при температуре $T = 1000$ °С, $\tau = 6$ ч. MgNb_2O_6 предварительно синтезирован из оксидов Nb_2O_5 и MgO в две стадии с промежуточным помолом при $T_1 = 1000$ °С, 4 ч.; $T_2 = 1100$ °С, 4 ч. Использование MgNb_2O_6 вместо оксидов позволяет избежать образование примесной пироклорной фазы.

Измерение реверсивных диэлектрических характеристик (относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0) образцов ТР производились на сконструированной в НИИ физики ЮФУ установке для исследования реверсивных характеристик при комнатной температуре на 8 - 10 неполяризованных образцах в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм мостовым методом на частоте 1кГц при ступенчатой подаче смещающего поля.

Результаты рентгенографического исследования, на основе которого была построена фазовая х-Т диаграмма рассматриваемой системы, были представлены в (Юрасов, Дисс. ... к. т. н., 2009). Была показана эволюция фаз и фазовых состояний, сменяющих друг друга по мере увеличения концентрации x в системе, что необходимо учитывать при последующем анализе полученных результатов.

На рис. 1 приведены зависимости рентгеновской ($\square_{\text{рент.}}$), экспериментальной ($\square_{\text{зкс.}}$) и относительной плотностей ($\square_{\text{отн.}}$) образцов ТР исследуемой системы от концентрации титаната свинца в системе (x). Видно, что полученные ТР обладают значениями $\rho_{\text{изм.}}$ ($\rho_{\text{изм.ср.}} \approx 0,96 \rho_{\text{рентт.}}$), максимально реализуемыми в материалах, изготовленных по обычной керамической технологии ($\rho_{\text{изм.}} \approx 0,95 \rho_{\text{рентт.}}$), что свидетельствует о высоком качестве полученных ТР.

На рис. 2. изображена зависимость максимального значения реверсивной диэлектрической проницаемости от концентрации компонентов. Хорошо видна связь этого параметра с фазовой картиной системы: переходы из одного фазового состояния в другое (через область их сосуществования, ОСФС) и из одной фазы в другую (через морфотропные области, МО) сопровождаются аномалиями на указанной зависимости, делая её немонотонной, что объясняется повышенной чувствительностью системы к любым внешним (в данном случае, полевым) воздействиям.

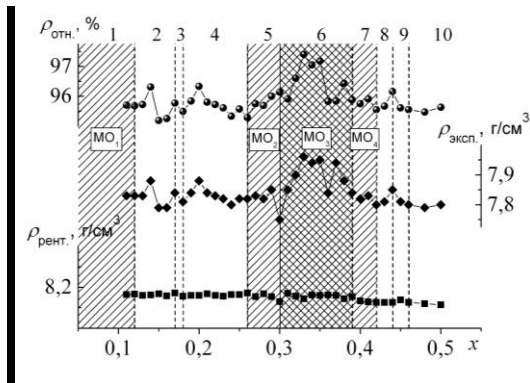


Рис. 1. Зависимости рентгеновской ($\rho_{\text{рент.}}$), экспериментальной ($\rho_{\text{эксп.}}$) и относительной ($\rho_{\text{отн.}}$) плотностей образцов твердых растворов системы от концентрации титаната свинца x в системе.

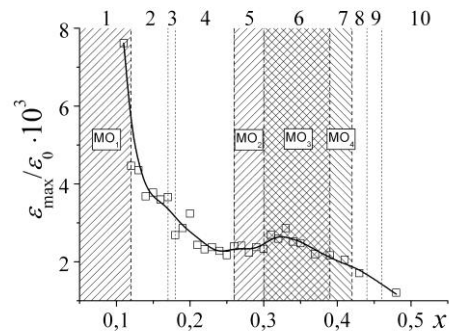


Рис. 2. Зависимость максимального значения реверсивной диэлектрической проницаемости от концентрации титаната свинца x в системе.

Пунктирными линиями обозначены границы фаз, морфотропных областей и областей сосуществования фазовых состояний.

Области концентраций компонентов, соответствующие распределению фаз и фазовых состояний: 1: $0.11 < x \leq 0.12$ – $K + P_{\text{Э}1} - MO_1$; 2: $0.12 < x \leq 0.17$ – $P_{\text{Э}1}$; 3: $0.17 < x \leq 0.18$ – $P_{\text{Э}1} + P_{\text{Э}2} - \text{ОСФС}_1$; 4: $0.18 < x \leq 0.26$ – $P_{\text{Э}2}$; 5: $0.26 < x \leq 0.30$ – $P_{\text{Э}2} + \text{Пск} - MO_2$; 6: $0.30 < x \leq 0.39$ – $P_{\text{Э}2} + \text{Пск} + T_1 - MO_3$; 7: $0.39 < x \leq 0.42$ – $\text{Пск} + T_1 - MO_4$; 8: $0.42 < x \leq 0.44$ – T_1 ; 9: $0.44 < x \leq 0.46$ – $T_1 + T_2 - \text{ОСФС}_2$; 10: $0.46 < x \leq 0.50$ – T_2

На рис. 3. приведены реверсивные характеристики образцов исследуемых составов ТР с указанием x и симметрии объектов, соответствующие трем характерным типам кривых $\epsilon/\epsilon_0(E)$: колоколообразные, практически безгистерезисные с разной степенью "размытия" указанных зависимостей (тип 1), в виде размытых петель-"бабочек" (тип 2) и практически линейные, безгистерезисные (тип 3).

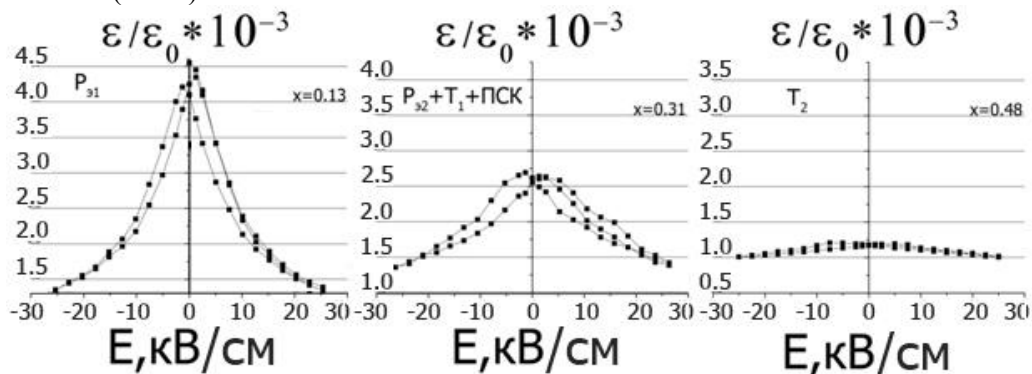


Рис. 3. Зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 от напряженности постоянного смещающего электрического поля E .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что свойства ТР исследуемой многокомпонентной системы претерпевают существенные изменения в зависимости от концентрации компонентов: от сегнетоэлектриков-релаксоров до сегнетожестких материалов. Особенности поведения ТР исследуемой многокомпонентной системы позволяют рекомендовать их для использования в устройствах, активные элементы которых функционируют в условиях циклического воздействия постоянных электрических полей.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

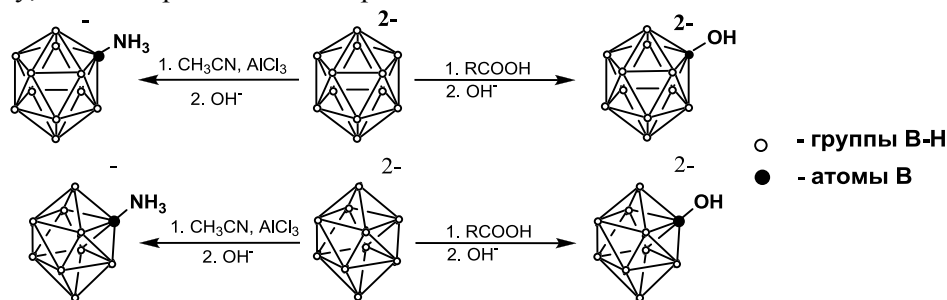
ГИДРОКСИ- И АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА – СТАРТОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ.

Ретивов В.М.

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН
boron.group@rambler.ru

Гидроксид- и аминозамещенные производные *клозо*-боратных анионов являются перспективной молекулярной платформой для создания неорганических полимеров и олигомеров, в том числе для получения материалов с высокой термической стабильностью. Еще одним аспектом практического применения подобных соединений является создание борированных моноклональных антител для решения задач ¹⁰B-нейтронозахватной терапии.

Нами были разработаны новые высокоэффективные методы синтеза подобных производных. Так, общей стратегией синтеза аминопроизводных является введение нитрильного заместителя в борный кластер при электрофильном содействии кислот Льюиса. В результате щелочного гидролиза нитрильных производных образуются целевые аминозамещенные *клозо*-бораты. Синтез гидроксизамещенных *клозо*-боратов также представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии проводится взаимодействие солей *клозо*-боратных анионов с карбоновыми кислотами при температуре 60-80⁰ С. Получаемые при этом карбоксилатные производные подвергаются щелочному гидролизу, давая гидроксид- *клозо*-бораты:



Исследовано взаимодействие гидроксид- и аминозамещенных производных *клозо*-боратных анионов с триметилхлорсиланом взятым в качестве модельного реагента для реакций конденсации. Изучено влияние растворителя и используемого основания на полноту и скорость процесса конденсации.

Получены и исследованы замещенные производные кластерных анионов бора с экзополлиэдрическими функциональными группами, содержащими фрагменты B-O-Si и B-N-Si.

Выражение благодарности научному руководителю, д.х.н. Жижину Константину Юрьевичу.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (10-03-00397-а)

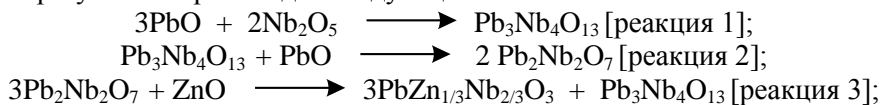
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦИНКОНИОБАТА СВИНЦА. ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Таланов М.В.

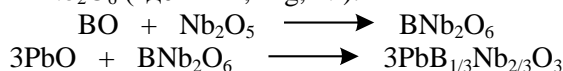
Россия, Ростов-на-Дону, НИИ физики ЮФУ, tmikle-man@mail.ru

В течение длительного времени (с 70-х годов XX века) ведется поиск эффективных сегнетоэлектрических (СЭ) материалов, характеризующихся не только высокими значениями электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0), пьезомодуля (d_{31}), коэффициента электромеханической связи (K_p) и т.д.), но и малозатратной технологией получения. На сегодняшний день более 90% различных СЭ материалов, активно используемых в промышленности, имеют в качестве основы систему ЦТС. Однако полученные в виде монокристаллов твердые растворы (ТР) системы цинкониобат - титанат свинца (PZN-PT) по ряду вышеуказанных параметров значительно превосходят объекты системы ЦТС. Несмотря на

многообещающие результаты, получить керамику системы цинкниобат-титанат свинца наиболее перспективных, морфотропных составов не удаётся [1,2]. В [3] показано, что ТР PZN-РТ неустойчивы как термодинамически, так и кинетически. Кинетические трудности обусловлены высокой энергией активации оксидов ВО (где В = Mg, Zn, Ni), которая препятствует участию в реакции последних. В результате происходят следующие:



Таким образом, первоначально образуется кубическая пироклорная фаза $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (реакция 1), затем пироклорная фаза $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ с ромбоэдрической структурой (реакция 2), после чего медленно протекает реакция 3. Результатом такого процесса становится восстановление кубического пироклора $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ и образование PZN. Последняя реакция является лимитирующей и в реальных условиях синтеза, при температурах недостаточных для нарушения стехиометрии в результате потери PbO, никогда не протекает. Избежать формирования пироклорных фаз удаётся за счёт колумбитного метода, который заключается в использовании в качестве прекурсора – колумбитоподовного соединения BNb_2O_6 (где В-Zn, Mg, Ni).



Данный приём позволяет предварительно провести реакцию с наименее активным участником взаимодействия – оксидом связав его с наиболее активным оксидом - Nb_2O_5 , и за счёт этого снизить температуру синтеза, предотвратив формирование пироклорных фаз. Однако в случае цинкниобата свинца, в связи с высокой электроотрицательностью (ЭО) Zn^{2+} , структура перовскита оказывается термодинамически нестабильной и использование колумбитного метода не позволяет полностью исключить образование пироклорных фаз.

В связи с этим представляется актуальным поиск путей стабилизации структуры перовскита в многокомпонентной системе $x\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) – $z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) – $m\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) – $y\text{PbTiO}_3$ (РТ), легированной барием, и оптимизации технологии производства керамик указанной системы с целью достижения экстремальных электрофизических параметров.

Все образцы системы были синтезированы путём твердофазных реакций с использованием элементов колумбитного метода. Синтез ниобатов цинка, магния и никеля включал две стадии: для ZnNb_2O_6 и MgNb_2O_6 - обжиг при $T_1 = 1000$ °С в течение 6 час. и обжиг при $T_2 = 1100$ °С в течение 4 час. для обоих веществ, для NiNb_2O_6 – $T_1 = 1000$ °С, 6 час.; $T_2 = 1240$ °С, 2 час. ТР конечного состава получали однократным синтезом из предварительно полученных ниобатов (ZnNb_2O_6 , MgNb_2O_6 , NiNb_2O_6), PbO, BaCO_3 и TiO_2 при $T = 950$ °С в течение 4 час. ТР спекались по обычной керамической технологии при $T_{\text{сп.}} = (1160, 1180, 1200 \text{ и } 1220)$ °С в течение 3 час. Для повышения термодинамической стабильности соединений (в частности PZN) был осуществлён подбор и введение в подрешётку А менее электроотрицательного модификатора (Ва), что позволило получить однофазную керамику со структурой перовскита. Широкий диапазон вариации $T_{\text{сп.}}$ обусловлен критической зависимостью свойств ТР на основе сегнетоэлектриков – релаксоров от условия их получения.

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 0444 87. При этом определяли относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, пьезомодуль – $|d_{31}|$, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность (Q_m), модуль Юнга (Y_{11}^E), скорость звука (V_1^E).

На рис. представлены зависимости электрофизических характеристик ТР I разреза изучаемой системы от содержания РТ (у). Как видно из рис., при увеличении содержания РТ, независимо от $T_{\text{сп.}}$ происходит плавное уменьшение значений $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$. В ТР полученных при различных $T_{\text{сп.}}$ максимальные значения K_p и $|d_{31}|$ наблюдаются на составах, близких к морфотропной области ($0,275 \leq y < 0,375$). При этом наиболее высоких значений они достигают в ТР спечённых при $T_{\text{сп.}} = 1180$ °С. При низком содержании РТ Q_m максимальна в образцах спечённых при $T_{\text{сп.}} = 1180$ °С. Однако, при повышении содержания РТ наблюдается постепенный рост значений Q_m для образцов спечённых при более высоких температурах ($T_{\text{сп.}} = 1200, 1220$ °С). При низких концентрациях РТ наибольшие значения Y_{11}^E и V_1^E были получены на образцах спечённых при $T_{\text{сп.}} = 1200$ °С. Но при повышении содержания РТ происходит выравнивание зависимостей этих параметров, при этом значения уменьшаются с ростом $T_{\text{сп.}}$. Такая динамика, вероятно, связана с изменениями доменной структуры, обусловленными разрушением релаксорного состояния при увеличении содержания РТ.

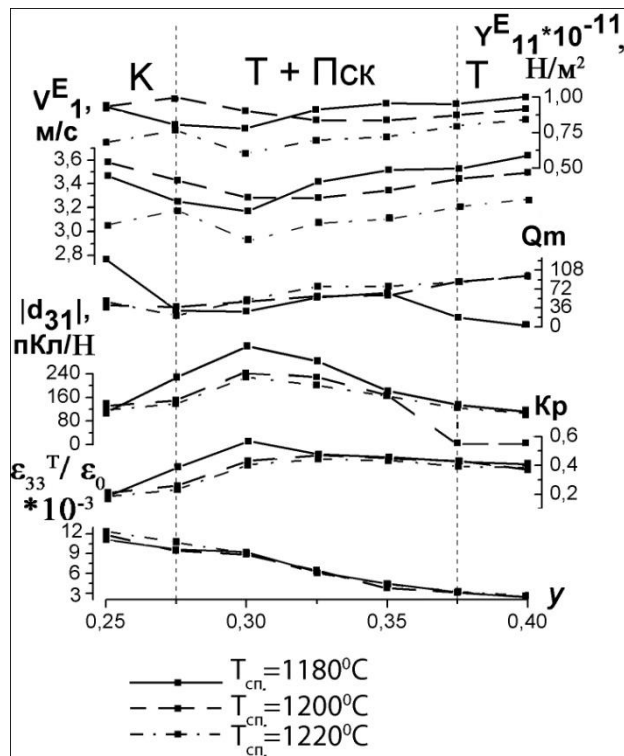


Рис. Зависимости основных электрофизических характеристик ТР I разреза изучаемой системы от содержания РТ (у).

В результате данной работы была разработана технология позволяющая стабилизировать структуру перовскита в керамиках исследованной многокомпонентной системы и проведена оптимизация технологических регламентов, направленная на достижение в ТР оптимальных электрофизических параметров.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Разумовской О.Н., Шилкиной Л.А., Вербенко И.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

Список литературы.

1. Wang X. "Effect of micro-region heterogeneity on phase structure and dielectric properties in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics."/ X. Wang // Journal of materials science – 1999, V.34, P.6027-6033.
2. Hallival A.. "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ System"/ A. Hallival , U. Kumar , R. Newnham // Ceramic bulletin. – 1987, V.66, № 4, P.671-676.
3. Вербенко, И.А. Получение, структура и электрофизические свойства керамик системы PZN-PMN-PT в области больших концентраций PZN. / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко // Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы» 2009. № 5. С. 1-20. http://www.ptosnm.ru/_files/Moduls/catalog/items/T_catalog_items_F_download_I_486_v1.pdf.

ОСОБЕННОСТИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ BiFeO_3 (МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ)

Титов В.В.

Россия, НИИ физики Южного федерального университета, г.Ростов-на-Дону,
e-mail: titov@micom.net.ru

Введение

Ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на разную природу происходящих в них структурных фазовых переходов, демонстрируют целый ряд сходных свойств и

объединены в один класс веществ с общим названием ферроики. Мультиферроики — класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. В данной работе рассмотрен материал, обладающий одновременно магнитным и электрическим упорядочением — сегнетомагнетик BiFeO_3 . Среди различных сегнетомагнитных материалов феррит висмута — один из самых привлекательных [1]. Он представляет практический интерес как основа для создания магнитоэлектрических материалов, что в значительной мере связано с рекордно высокими температурами электрического ($T_C = 1083 \text{ K}$) и магнитного ($T_N = 643 \text{ K}$) упорядочения. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, позволяет говорить о сегнетомагнетиках как о перспективных материалах для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации. Необходимым условием проявления линейного магнитоэлектрического эффекта, спонтанной намагниченности и тороидного момента в соединении BiFeO_3 является разрушение пространственно-модулированной спиновой структуры. Кроме приложения сильных магнитных полей для подавления спиновой циклоиды может быть проведено замещение ионов висмута редкоземельными ионами, при этом достигаются величины магнитоэлектрического эффекта, называемые в существующей терминологии «гигантскими» [1]. Получение предполагаемой совокупности свойств сегнетомагнетиков в значительной степени предопределяется их кристаллической и зеренной структурами. Микроструктуры керамик сложных многокомпонентных оксидов являются неоднородными, и этой неоднородностью в большинстве случаев определяется пригодность конкретных материалов для тех или иных целей. Свойство самоподобия (фрактальности, масштабной инвариантности) структур всегда наблюдается в определенном диапазоне масштабов, причем границы этого диапазона несут важную информацию о физических свойствах объекта. Привлечение концепции мультифракталов, основанной на использовании общего понятия меры [2,3], позволяет одновременно описывать универсальным образом как самоподобие вместе с его границами, так и неоднородность структур твердых тел различной природы, причем неоднородность даже стабильных структур может нести информацию о динамике их формирования и изменения во времени. Имеющийся опыт в области численного мультифрактального описания поверхностей показывает его эффективность при анализе скрытых процессов в металлах и сплавах, сегнетокерамиках на основе ниобатов щелочных металлов [3-5]. Наблюдение изменений мультифрактальных характеристик структуры поверхности, изучение корреляций фрактальных и электрофизических параметров в таких информационно-насыщенных объектах, как сегнетомагнетики, приводит к более глубокому пониманию свойств этих объектов и процессов, происходящих при их получении.

Объекты и методы исследования

Керамические образцы феррита висмута были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления. Исследовались образцы чистого BiFeO_3 , а также модифицированного ионами La и Nd, полученные при температурах спекания от 800 до 900 °С с величинами изотермических выдержек от 1 до 2 часов. Методами рентгеновской дифракции определялся фазовый состав полученных образцов, параметры кристаллической ячейки, величины микронапряжений и микродеформации. Для аттестации электрофизических свойств исследуемых объектов проведены измерения их диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 110444-87. Микроструктурный анализ проводился на оптическом микроскопе Neophot-21. Выявление микроструктуры производилось на специально приготовленных аншлифах, подвергнутых термическому травлению. Термическое травление производилось при температурах, близких к температуре спекания, в течение ~1 мин. Были получены цифровые фотографии поверхности с увеличением $\times 1000$ при разрешении 150 точек на дюйм. Под точкой здесь подразумевается минимальный геометрический элемент изображения, существующий в его цифровом представлении – пиксель. После проведения компьютерной обработки изображения и выявления чистой сетки границ зерен керамики полученное цифровое изображение сетки, являющееся матрицей нулей (точек, соответствующих внутренности зерен) и единиц (точек, соответствующих зеренной границе), исследовалось на предмет расчета его мультифрактальных параметров. Рассчитаны последовательности показателей массы $\square(q)$, мультифрактальные спектры $f(\alpha(q))$ и спектры размерностей (энтропий) Реньи D_q в диапазоне степеней от -40 до +40. Определены

мультифрактальные параметры однородности меры носителя f_∞ и упорядоченности \square_∞ . Построены f - \square и f - D_0 диаграммы.

Основные результаты и обсуждение

Исследованием установлено, что пара мультифрактальных параметров f_\square и \square_\square , рассчитанных для различных участков одного и того же образца, достаточно четко идентифицирует его микроструктуру. Полученные высокие значения фрактальной размерности D_0 и f_\square образцов с температурами спекания до 870°C и выдержками до 1,5 часов свидетельствуют об относительно низкой степени самоподобия элементов микроструктуры. С увеличением времени и температуры спекания наблюдается совершенствование микроструктуры, отмечаемое ростом внутренних напряжений ($\min f_\square$) и усилением её самоорганизации ($\max \square_\square$). Снижение параметра упорядоченности \square_\square и рост f_\square образцов с температурой спекания выше 890°C является критерием начала деструктивных процессов в структуре керамик. Наилучшие значения электрофизических характеристик также получены для образцов, термодинамическая предыстория которых содержит выдержки более 1,5 часа при температуре 890°C. Поведение размерности D_0 и мультифрактальных параметров микроструктуры в модифицированных керамиках указывает на возрастание разупорядоченности и увеличение внутренних напряжений в структуре при введении модифицирующих ионов обоих типов. Модифицирование ионами La приводит к большему, чем введение такого же количества ионов Nd, беспорядку в структуре образцов и требует большего времени изотермической выдержки для достижения аналогичной степени структурного совершенства. В то же время рост \square_∞ при незначительном изменении D_0 , в образцах с Nd, указывает на начало процесса самоорганизации структуры на определенном масштабном уровне, не наблюдаемого в немодифицированных и модифицированных La объектах.

Выводы

Исследованием установлены оптимальные интервалы температур и времен изотермических выдержек для модифицированных и немодифицированных керамик феррита висмута. Изучено влияние модифицирующих ионов с различным эффективным ионным радиусом на структуру получаемых объектов. Исследование показывает, что информация о фрактальности микроструктуры сегнетомагнетиков с высокой чувствительностью выявляет особенности механизмов их рекристаллизации. Применение мультифрактального анализа необходимо при разработке новых керамических сегнетомагнитных материалов для твердотельной электроники.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Резниченко Л.А. и сотрудникам НИИ физики ЮФУ Алешину В.А., Шилкиной Л.А. за помощь в организации и проведении эксперимента, обработке данных и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках. // УФН, 2004, Т.174, N4, С.465-470
2. Feder J., Fractals, (Plenum Press, New York, 1988), 249p. Имеется перевод: Федер. Й. Фракталы. М.:Мир. 1991. 254с.
3. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001, 116с.
4. Встовский Г.В. Фрактальная параметризация в металлах и сплавах.// Дисс... докт. ф.-м.наук. М., 2001, 264 с.
5. Титов В.В., Титов С.В., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Ахназарова В.В., Комаров В.Д.. Эволюция фазовых состояний и фрактальные параметры зёрнистых границ в сегнетокерамиках состава $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.// Изв. РАН, Сер. Физ. 2006, т.70.№7.С.1048-1050.

ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРОВАННЫЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ

Чаргаев Х.Ш.

Россия. Махачкала Махачкалинский филиал МАДИ, Bukilal@mail.ru

Применен новый электростимулированный метод обработки кристаллов при их пластическом деформировании, заключающийся в прохождении постоянного электрического тока высокой плотности по деформируемому образцу. Структура кристалла лучше модифицируется при наличии дополнительных параметров порядка.

Реальная прочность твёрдых тел оказывается значительно меньше величин, рассчитанных для идеальной модели. Оказалось, что причина расхождения теории и эксперимента – наличие внутренних и поверхностных дефектов, существование которых не учитывалось в расчётах. Существование и основополагающая роль дислокаций - линейных, протяжённых дефектов кристаллической решётки, в процессе пластической деформации были доказаны и признаны лишь более полувека назад. Дислокация, посредством перемещения которой в основном осуществляется пластическая деформация кристалла, является по своим свойствам уникальным объектом

Для формирования новых структур и их эволюционного развития необходимо наличие признаков открытости систем.. Образование сложных структур, реализация самоорганизации в них, возможны только в неравновесной среде. Искусственно создавая разности величин параметров в деформируемом кристалле - температуры, усилия, концентрации и электрического потенциала можно получить выигрыш энергии, переведя систему в сильно возбужденное состояние (СВС) так, что она становится аналогом открытой системы. Этот способ можно использовать не только как метод исследования, но и как технологический приём.

Одной из перспективных и привлекательных идей для технологий структуроформирования в кристаллах является идея управления механическим поведением твердых тел и их структуры с помощью электрического поля . Известно, что необычность структуры наноматериалов приводит к появлению у них принципиально новых физических и механических свойств Необходимо было найти новый способ структурирования кристаллов, позволяющий увидеть эффект в чистом виде. Вклад дефектов кристалла в максимально чистом виде можно получить при минимально возможно меньших температурах деформирования т.е. при механофлуктуационном возбуждении структуры кристаллов.

Предложенный новый способ исследования механических характеристик полупроводниковых материалов, заключающийся в том, что процесс пластической деформации кристалла сопровождается одновременным прохождением по нему электрического тока значительной плотности.

Деформацию производили в условиях прохождения электрического тока через образец (электропластическая деформация – ЭПД) Объектами исследования были монокристаллы кремния n-типа проводимости (низкоомные) в виде параллелепипедов с разными типоразмерами т.е. геометрическими коэффициентами ϕ , сдвиговыми усилиями σ , интенсивностью нагружения V_n .

Деформация осуществлялась вдоль направлений [110], одноосным сжатием в вакууме при 10^4 Па, $T = 750-780$ °С, в основном режиме динамического нагружения, с переходом в статический режим для выявления запаса прочности. Образцы нагревались пропусканием постоянного электрического тока, плотность которого регулировалась в зависимости от температуры деформации в широких пределах.. Постоянное электрическое поле и ток для нагрева образца обеспечивал мощный источник напряжения.

На рис.1 (кривые 1,2,3) приведены зависимости напряжение-деформация $\sigma(\epsilon)$ для трех образцов монокристаллического кремния n-типа проводимости, при двух различных режимах их реализации – интенсивности нагружения V_n и геометрическом размерном коэффициенте ϕ . Как видно по ходу кр.(1-3) Рис.1 наблюдаются заметные изменения таких, казалось бы грубых параметров кристаллической решетки как прочность и пластичность, в зависимости от вариации величины параметров внешних деформационных воздействий. Изменяется и величина упругой области с изменениями интенсивности нагружения V_n и геометрического коэффициента (размерного фактора) ϕ . Для образца №3 с $\phi=1$ упругая область доходит до $\sigma_y=2,1$ кг/мм², тогда как при $\phi=0,8$ величина упругой области $\sigma_y=0,6$ кг/мм². С увеличением интенсивности нагружения V_n можно уменьшить и величину σ_y . Таким путем удалось выравнять упругие области для образцов №1 и 2. Увеличение длины образца №3 на 25% привело к росту упругой области на 250% (ср. кривые 2-3 рис. 1). Не значительные изменения внешних параметров

воздействия приводит к существенным изменениям таких деформационных параметров как коэффициент упрочнения γ , скорость деформирования $\dot{\epsilon}$, а также общая величина достигнутой пластической деформации ϵ . Обращает внимание на прерывистость характера хода кривых со ступенчато-стадийными особенностями их образования. Наибольший разброс значений коэффициентов

упрочнения γ и скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ наблюдается для образца №2 с меньшей интенсивностью нагружения и геометрического коэффициента. Характерным для образцов 2 и 3 является факт смены коэффициента упрочнения на начальных участках, разупрочнением на последующих.

На рис.2 приведены зависимости $\epsilon(t)$ в том же динамическом режиме деформирования, снятого параллельно с зависимостью $\sigma(\epsilon)$ в записи временной развертки. По наклону кривых (1-3) Рис.2 видно наличие нескольких различных скоростей деформирования, различающихся по величине на полпорядка.

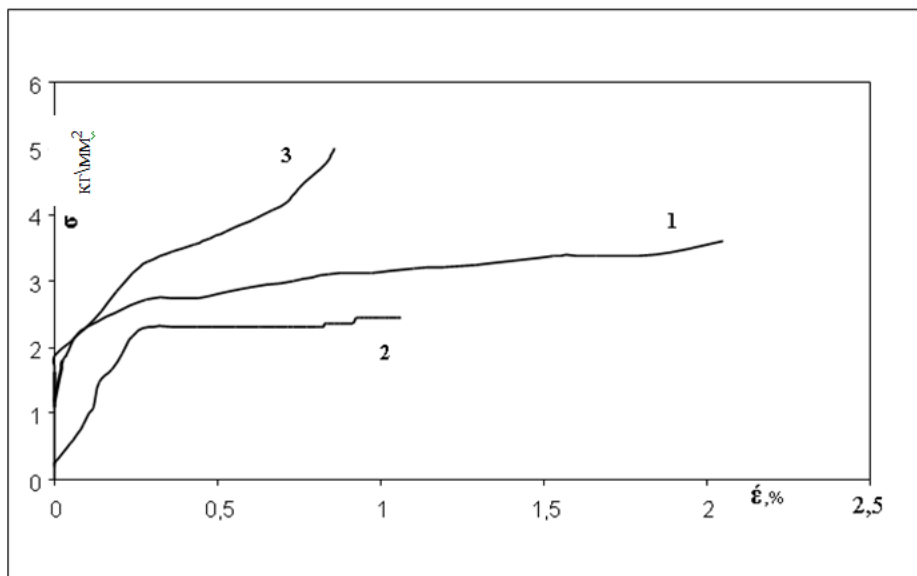


Рис.1 Зависимость напряжение-деформация $\sigma(\epsilon)$ для образцов n-Si, деформированных при параметрах: 1) $T=800^\circ\text{C}$, $h=16\text{mm}$, $V_{\text{н}}=50\text{г/с}$. 2) $T=800^\circ\text{C}$, $h=16$, $V_{\text{н}}=50\text{г/с}$
3) $T=750^\circ\text{C}$, $h=21\text{mm}$, $V_{\text{н}}=300\text{г/с}$

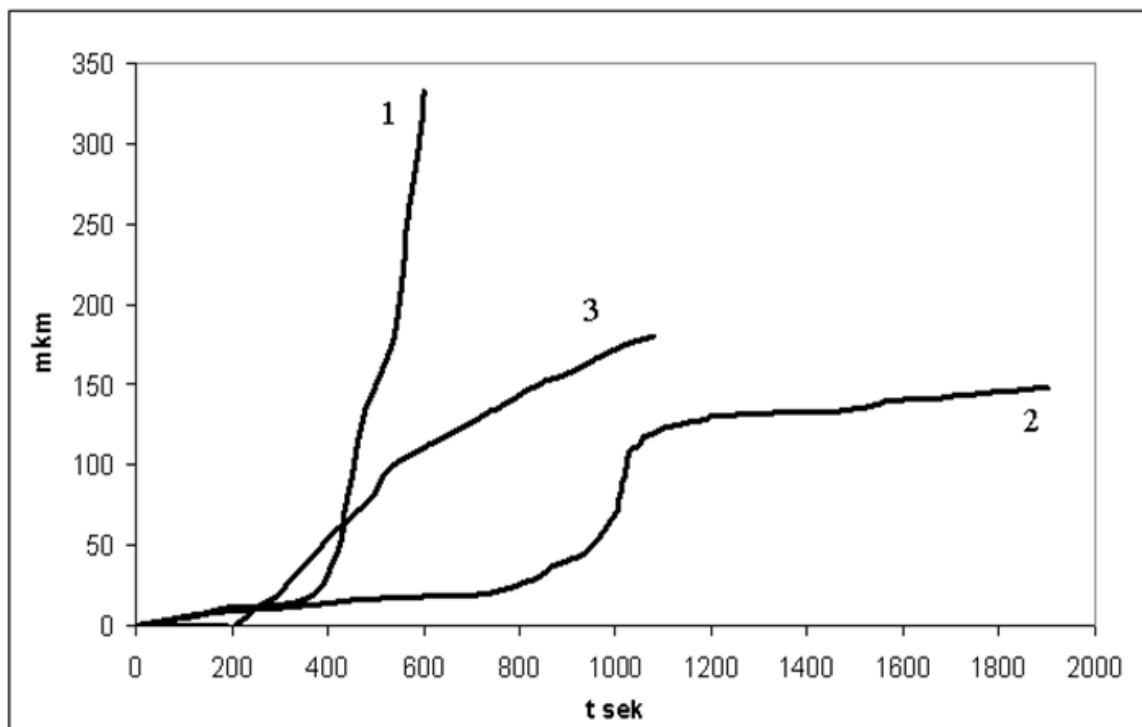


Рис.2 Зависимость деформация-время $\epsilon(t)$ для образцов n-Si, приведенных на рис.1

Как правило, скорость деформирования растет вместе с разупрочнением, все вычисленные из рис.1-2 (кр. 1-3) деформационные параметры позволили произвести сравнительный анализ. Как видно из рис.2 (кр. 1-3) скорость деформирования на различных участках колеблется в пределах от $\dot{\epsilon}=1,36 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ до $\dot{\epsilon}=3,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, то есть более чем на порядок. Несмотря на малые величины сдвигового усилия σ ,

температуры деформации T и времени деформирования t , деформация в динамическом режиме не завершалась, что подтвердилось при переходе в статический режим. Как видно из сравнительного анализа разница между деформацией в динамическом режиме и общей величиной достигнутой деформации наблюдается на всех образцах.

Одним из ярких проявлений преимущества нового способа пластического деформирования кристаллов заключается в том, что значительно упорядочились и облегчились условия реализации процесса структуроформирования в них.

Отличительными и преимущественными особенностями нового подхода деформирования являются появление возможности значительного понижения основных параметров внешнего воздействия на кристалл - стартового напряжения, температуры и времени деформирования. Спектр проявлений свойств структур в неравновесных условиях значительно шире, чем в равновесных, особенно при синергетическом (многопараметрическом) воздействии на деформационный процесс.

Сопrotивление деформации кристаллической структуры определяется распределением препятствий движению дефектов различной природы. Эти препятствия могут преодолеваются как термоактивационным, так и механоактивационным способами. В случае ЭПД-способа удается снизить термический вклад, увеличив аттермическую компоненту. При применении ЭПД-способа структура кремния испытывает довольно сложную эволюцию, зависящую от многих факторов, включая эволюцию и самих дефектов, сопровождающуюся изменением и размеров и энергии. Экспериментально показано, что монокристаллы при электропластической деформации сокращаются не непрерывно, а скачкообразно, что приводит кривые зависимости $\sigma(\epsilon)$ и $\epsilon(t)$ к ступенчатому ходу, характерному для волнообразного процесса пластической деформации

Полученные нами результаты дают качественный характер и не позволяют на данном этапе произвести прямое количественное сопоставление теории и эксперимента. Синергетика рассматривает пластически деформируемое твердое тело (ПДТТ) как открытую систему т.е. как неравновесную, активную, а процесс пластической деформации как диссипативный процесс уменьшения запаса внутренней упругой энергии. Допуская, что дислокации являются энергетически пульсирующими дефектами, важно реализовать механофлуктуационную (низкотемпературную) часть деформации, где преобладает чисто дислокационный вклад в отличие от термофлуктуационной составляющей.

Кроме этого, если в процессе традиционной термопластической деформации (ТПД) полупроводников в стационарном температурном поле электронно-дислокационные взаимодействия присутствуют как независимые факторы, то при электропластическом способе деформирования (ЭПД), имеется возможность целенаправленного внешнего воздействия на эти факторы. В этом случае электронный газ из пассивной и тормозящей среды превращается в среду, имеющую направленный дрейф и поэтому ускоряет движение и взаимодействие дислокаций.

Отличие нового способа пластического деформирования кристаллов от традиционно применявшихся ранее состоит в том, что в ЭПД – способе все структурные носители перестраиваются в динамические потоки и силы определенного направления. В электрическом поле на дефекты действуют две силы – механическая и электрическая и высота потенциального барьера оказывается пониженной. Структурные носители, приобретая направленное движение, могут влиять на характер движения и взаимодействия всех участников процесса. В результате таких обменных взаимодействий изменяется динамика скольжения и деформационные характеристические параметры.

Предложенная новая технология пластического деформирования с применением электростимулированной обработки кристаллов позволит обогатить их физические свойства.

Процессы, происходящие в кристаллах при их реструктурировании в неравновесных условиях, предлагаемых нами, затрагивают не только области физики, но и других наук естественно-технического профиля, связанные с получением материалов и изучением их свойств.

В новом методико-технологическом способе конструирования структур кристаллических тел появилась возможность прослеживания роли коллективных эффектов в поведении кристаллов, самосогласованного отклика на внешние воздействия, реализации обратных связей.

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С ЗАДАННОЙ (В Т.Ч. НАНОРАЗМЕРНОЙ) СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПОЛУЧЕНИИ ТОВАРНОГО ВОДОРОДА

Шайгура Н.С.

Россия, Москва, Институт энергетических проблем химической физики РАН, tesh-s@yandex.ru

Гидроксид алюминия представляет собой ценный материал, широко востребованный различными отраслями промышленности. Большое количество тонкодисперсного гидроксида алюминия используется для производства антипиренов. Гидроксид алюминия применяется также для изготовления различных видов покрытий, тепло- и звукоизолирующих и отделочных материалов для авиации, автомобилестроения, строительства и бытовой техники, для производства цветной керамики и красителей, в фармакологии, в электротехнической и бумажной промышленности. Исследования показали, что уменьшение размера частиц гидроксида алюминия вплоть до наноразмерных приводит к улучшению физико-механических свойств материалов на его основе [1, 2].

Анализ литературных данных показывает, что в мире непрерывно растет выпуск спецмарок оксидов-гидроксидов алюминия, который в настоящее время составляет около 60 марок этой продукции. Большая часть выпускаемых в промышленно развитых странах гидроксида алюминия получают из природных бокситов по методу Байера. При этом получаемый гидрат Байера имеет размер частиц 30-50 мкм. Как правило, кроме минеральных примесей он содержит и органические вещества, содержащиеся в боксите. Это снижает его потребительские свойства. От данных недостатков свободны оксиды-гидроксиды, получаемые окислением водой металлического алюминия, чистота которых определяется только чистотой используемых реагентов: алюминия, воды и, в некоторых случаях, применяемых активаторов.

В настоящей работе в качестве реагентов использовались дисперсный алюминиевый порошок АСД-4, серийно производимый Российской промышленностью, со средним размером частиц нескольких микрон (ТУ 48-5-226-87) и дистиллированная вода. Чистота металла составляла 99,1 %. В экспериментах использовалась порционная схема загрузки реагентов в химический реактор. Масса одновременно окисляемого металла варьировалась в диапазоне 2-150 г, а массовое отношение реагентов ($Al:H_2O$) в диапазоне 1:2 – 1:22. Температурный диапазон окисления находился в пределах 0-100°C.

Как показали наши исследования, размер частиц продуктов окисления алюминиевого порошка заданной дисперсности определяется интенсивностью протекания реакции окисления металла и не зависит от способа активации реакции. В свою очередь, скорость протекания реакции определяется параметрами, при которых реализуется процесс окисления. При постоянном давлении в реакторе главными из них являются кислотность среды и температурный режим, при котором взаимодействуют реагенты. Соответствующим образом подобранные параметры режима окисления: температура процесса, соотношение реагентов $Al:H_2O$, способ активации: ультразвуковая (УЗ) [3], химическая, термическая [4]) определяют структуру и, в ряде случаев, состав образующихся твердых продуктов. Методом окисления алюминия удается получить:

- частицы с алюминиевым ядром и гидроксидной оболочкой с толщиной до нескольких сот нм (при относительно медленном окислении с относительной средней скоростью (доля окисленного алюминия в единицу времени) $\sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), которые могут быть использованы, как исходный материал для производства композиционных материалов, например керметов (рис. 1а);

- кристаллы гидроксида алюминия моноклинной сингонии, вид симметрии призматический, с размером частиц несколько мкм (при двухстадийном характере процесса окисления с относительной средней скоростью $\sim 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), области применения которых обозначены выше (рис. 1б);

- нанокристаллический гидроксид алюминия, с размером частиц 20-150 нм (при окислении алюминия с относительной средней скоростью $3 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ (рис. 1в). Данные частицы могут состоять из гидроксида алюминия высокой чистоты, однако, будут содержать примесь алюмината кальция. Уменьшение размера частиц гидроксида алюминия до наноразмеров приводит к повышению потребительских свойств материалов, изготовленных на его основе;

- мелкодисперсный алюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, кристаллизующийся в кубической сингонии. Окисление алюминия в этом случае протекает с относительной средней скоростью $3 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) (рис. 1г). Такие продукты представляют интерес, например, как сырье для производства оптических материалов.

Применение комплексного подхода к изучению процесса окисления дисперсного алюминия водой с использованием методов электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, изучения

кинетики окисления алюминия и изменения рН среды в процессе окисления позволило детализировать механизм протекания процесса окисления, определяющийся изменением рН и температурой среды (реализующимися в процессе протекания реакции), объяснить особенности кинетики протекания процесса окисления при различных режимах, наличие наблюдаемых в ряде случаев двух максимумов на кинетической кривой выделения водорода, а также определить параметры, при которых процесс окисления протекает с заданной скоростью, полнотой окисления и структурой образующихся твердых продуктов.

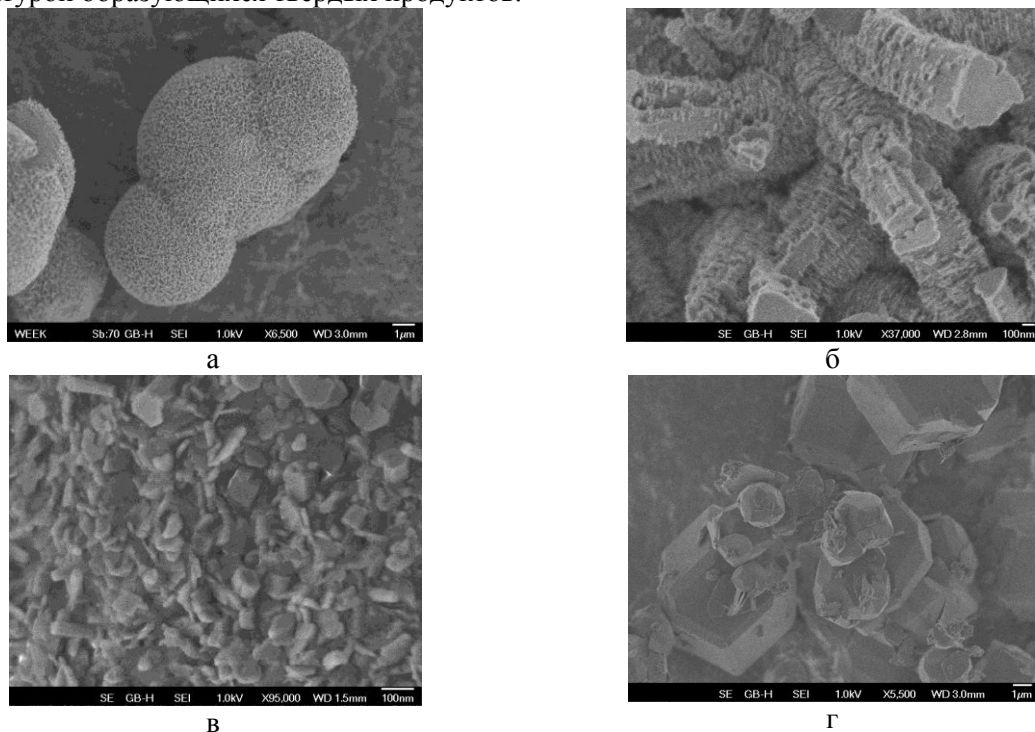


Рис.1. Электронно-микроскопические снимки продуктов окисления алюминия водой: а – степень окисления 17%, средняя скорость окисления $7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, б – степень окисления 85%, средняя скорость окисления 10^{-3} с^{-1} , в – степень окисления 100%, средняя скорость окисления $7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, г – алюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Литература

1. Илясов А.Г. Гидратация и твердение цементов в присутствии тонкодисперсных оксидов-гидроксидов алюминия: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.11. СПб, 2005, 20с.
2. Цыбизов А.В. Технология получения высокодисперсного гидроксида алюминия карбонизационным методом: дис. канд. техн. наук: 05.16.02., СПб, 2007
3. М.Н.Ларичев, Н.С. Шайтура, О.О.Ларичева, "Влияние УЗ поля на окисление водой Al порошков", Химическая физика, т. 27, №9, 2008, с. 95-98
4. М.Н. Ларичев, Н.С. Шайтура, В.Н. Колокольников, О.О. Ларичева, Е.И. Школьников. Окисление алюминиевого порошка АСД-4 водой. Возможности химической и физической активации процесса, получение наноразмерных продуктов окисления. // Известия Академии Наук серия Энергетика, №2, стр. 85-104. Москва, 2010

Выражение благодарности Научному руководителю работы к.ф.-м.н. М.Н. Ларичеву

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ НИОБИЯ, ПРЯМЫМ НАГРЕВОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕФОРМ В СРЕДЕ ГАЗООБРАЗНОГО АЗОТА

Шокодько А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН),
Shokodjko@rambler.ru

Целью работы является изучение изменения фазового состава в процессе синтеза монокристаллического нитрида ниобия одностадийным методом. И исследование возможностей управления фазовым составом получаемых компактных нитридов. Такие процессы представляют значительный интерес как в области физики твердого тела так и в решении прикладных задач.

Введение

Разнообразие физико-химических свойств и областей применения нитрида ниобия и изделий на его основе стимулирует интерес к исследованию методов получения этого материала. Нитриды ниобия обладают высокими показателями твердости, химической стойкости, высокой жаростойкостью, определенные фазы обладают высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние [1]. Применяемые в настоящее время методы изготовления нитридов ниобия: порошковая металлургия, осаждение из газовой фазы и др. [1].

Среди областей применения нитрида ниобия – атомная энергетика, авиа - космическая отрасль и электронная промышленность [2].

Экспериментальная часть

Для решения задачи получения монокристаллического нитрида ниобия использовали специально разработанную установку, позволяющую проводить синтез при заданной температуре и давлении азота. Газообразный азот марки ОСЧ подвергали дополнительной очистке.

Образцы представляли собой спирали с внутренним диаметром 8мм, изготовленные из ниобиевой проволоки диаметром 0,86мм и длиной $L = 270$ мм. Ножки спирали закреплялись в медных тоководах. Скорость нагрева преформ составляла 50 град/мин, она была подобрана экспериментально с условием протекания частичной нитридации образца.

При этом экспериментов в диапазоне температур 1300 – 2300 °С были получены образцы обладающие различными механическими характеристиками. Образцы насыщаемые азотом в области температур 1300 – 1500 °С, сохраняли значительные показатели упругости и высокие показатели твердости, при этом охрупчивание происходило за счет роста нитридных фаз Nb_2N , что в свою очередь подтверждается литературными данными [4]. Полученные нитриды сохраняют форму исходных образцов. У нитридов синтезированных в области температур 1700 -1900 °С, твердость заметно падает, поверхность обладает металлическим блеском с слабо выраженным желтым оттенком. На рис.2 представлена фотография образца, полученного при температуре 1800 °С и выдержке 120 мин. При повышении температуры выше 2200 °С начинается интенсивный процесс сублимации, преформа претерпевает локальные изменения. Сублимированный продукт представляет собой хлопьевидный черный порошок, оседающий на поверхности реактора. По результатам исследования РФА образуется высший нитрид ниобия - фаза NbN .

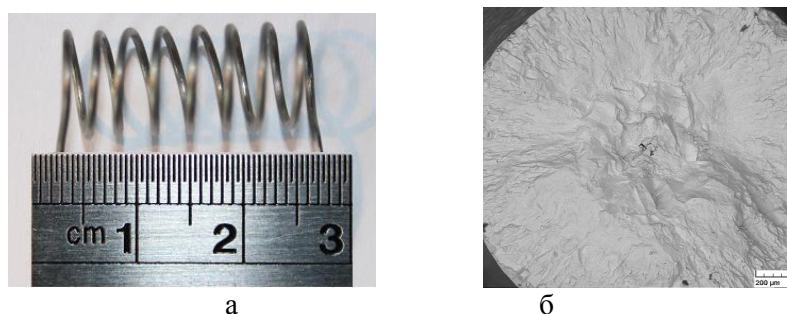


Рис.2 – (а) физический вид нитрида ниобия (диаметр 0,86мм; длина 270мм), фазовый состав Nb_4N_3 (80%), Nb_2N (20%), (б) микрофотография скола нитрида ниобия (увеличение $273\times$)

Фазовый состав полученных образцов был исследован на дифрактометре XRD-6000 фирмы “Shimadzu” в интервале углов 20 – 80° с использованием трубки $Cu_{K\alpha}$ -излучения. Идентификацию дифрактограмм проводили по банку JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов). Съемку дифрактограмм производили с истёртого в порошок образца монокристаллического нитрида ниобия.

Исследованию фазовых равновесий в системе ниобий – азот посвящено много работ. Однако до настоящего времени нет относительно полного варианта диаграммы состояния этой системы. Расхождение между данными различных работ объясняется тем, что равновесное состояние в системе ниобий - азот очень чувствительно к примесям и давлению азота [4]. Нами было установлено изменение фазового состава исследуемых образцов в зависимости от времени выдержки 30 – 300 мин, в диапазоне температур $1800^{\circ} \pm 20^{\circ}$ С. Из дифрактограмм представленных на рис. 3, можно сделать следующие вывод: фаза Nb_4N_3 при температурах $1800^{\circ} \pm 20^{\circ}$ С становится наиболее устойчивой, количество фазы Nb_2N постепенно снижается (за 300 мин выдержки количество Nb_4N_3 составило 96 % по массе).

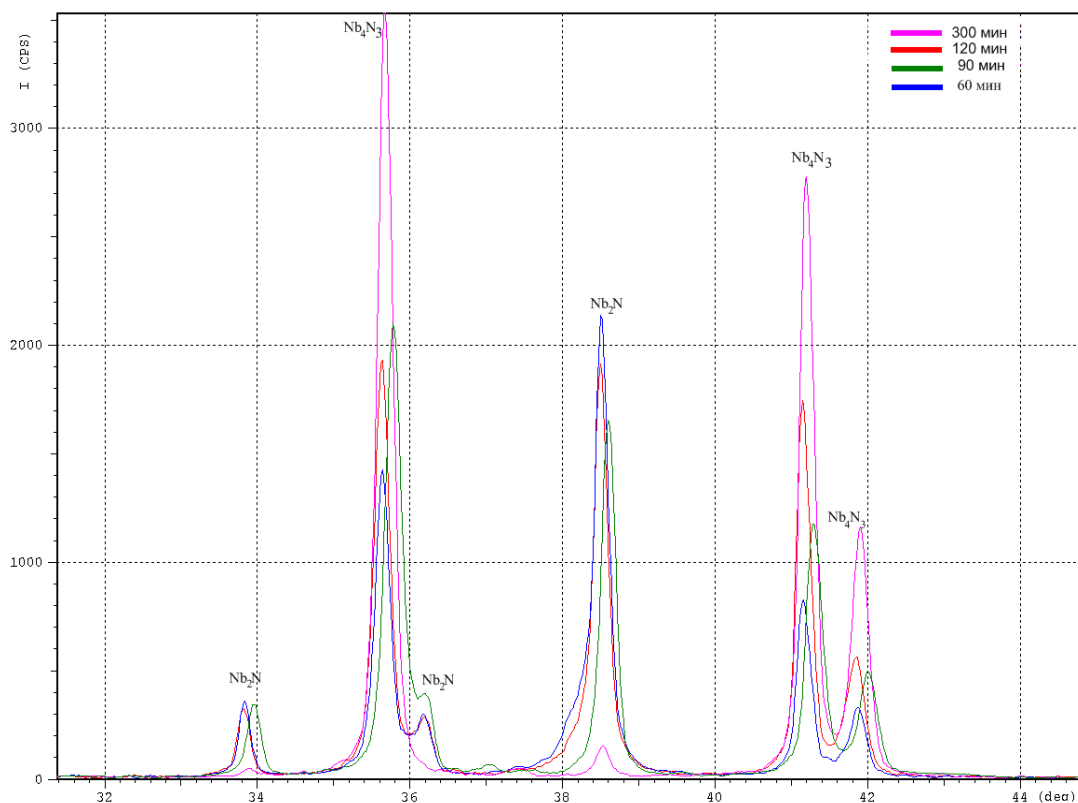


Рис. 3 – Дифрактограммы нитрида ниобия

В результате проведенных исследований показана возможность получения монолитного нитрида ниобия в виде готового изделия одностадийным методом. Путем систематических исследований нами были установлены оптимальные параметры, для синтезирования нитридов с заданным фазовым составом. Данными исследованиями подтверждается возможность получения нитрида ниобия в виде готовых изделий, что может быть применено на практике.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Список литературы

1. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969, 380 с.
2. Ниобий тантал и их сплавы, перевод с английского А.М. Захарова, Р.С Минц, Г.Ф. Беляевой, М. “Металлургия”, 1966, с 332
3. Кузнецов К. Б., А. П. Стецовский А. П., А. С. Чернявский А. С., Солнцев К. А., Получение монолитного нитрида титана // ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2008. №1., С.56-59
4. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М., “Металлургия”, 1972, с 160

Выражаю благодарность академику Солнцеву К.А., а также всему коллективу лаборатории № 27 ИМЕТ РАН.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА И СТЕКЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

Волков А.Н.

Российская Федерация, ИМЕТ РАН, An.N.Volkov@gmail.com

Введение

Твердофазный синтез, в отличие от широко распространённых жидко- и газофазных синтезов отличается высокой эффективностью и экологической чистотой, т.к. не требует присутствия нейтрального растворителя зачастую не принимающего в реакции прямого участия и нужного только для гомогенизации смеси. Однако скорость твердофазных процессов ограничивается появлением слоя продукта, диффузия компонентов через который по мере протекания реакции затруднена. Одним из вариантов преодоления этой проблемы является механохимическое активирование вещества, когда в процессе синтеза используется механическая энергия для увеличения химического потенциала реагентов. Одной из проблем получения розового окрашенного стекла, является возгонка селена при повышении температуры, предполагают, что около 75% селена улетучивается уже до того как стекломасса начинает осветляться. Из этого можно сделать вывод, что селен выгодно вводить в стекло в элементарном виде, а не в виде более дорогих его соединений. В данной работе целью является получение селенидного стекла с высокими оптическими и экономическими характеристиками.

Материалы и методика

Механическая активация осуществлялась в центробежно-планетарной мельнице «Санд». В таблице 1 приведены условия проведения экспериментов. В столбике «условия активации» приведены скорости вращения барабана в относительных единицах. Необработанные образцы представляли собой обычные механические смеси кварцевого песка и селена и представляли собой порошки серого цвета. Из полученных образцов были осуществлены пробные плавки стекла, у образца №1 была получена стекломасса розового цвета, причём интенсивность цвета была больше, чем у образца, полученного по традиционной технологии.

№	Состав	Условия активации	Время активации, мин.	Примечания
1	SiO ₂ +Se(3% масс.)	V4	15	чёрный
2	SiO ₂ +Se(3% масс.)	исх. смесь	0	серый
3	SiO ₂	V4	15	

На рис. 1, 2 и 3 представлены дифрактограммы образцов 1, 2 и 3 соответственно. Видно что после механообработки прибор не показывает присутствие оксида кремния, массовая доля в образце которого составляет 97 масс.%. Из этого можно сделать 2 вывода: либо после механоактивации оксид кремния перешёл в полностью аморфную фазу, либо селен полностью покрывает плёнкой основную массу SiO₂. Нельзя исключать и возможность одновременного прохождения обоих этих процессов при механоактивации образца.

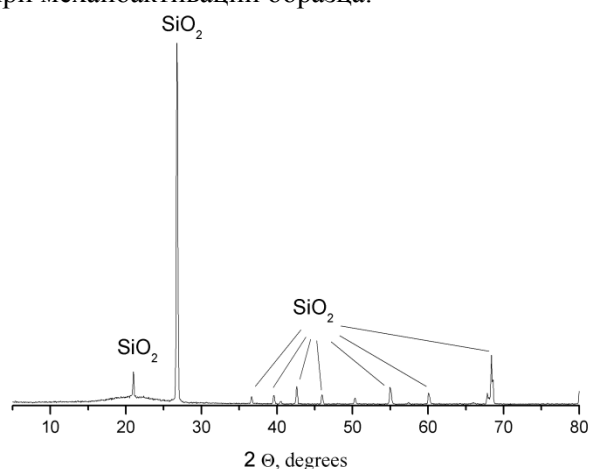


Рис. 1 Дифрактограмма образца 1

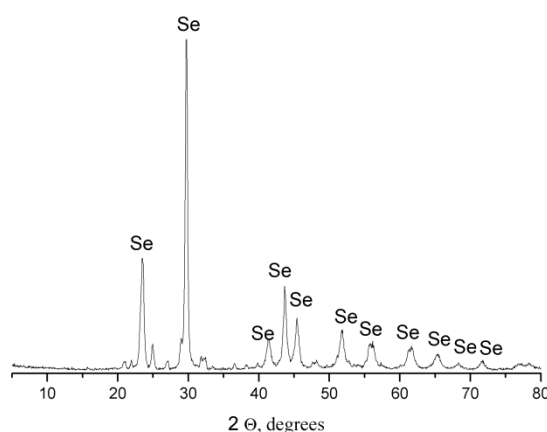


Рис. 2 дифрактограмма образца 2

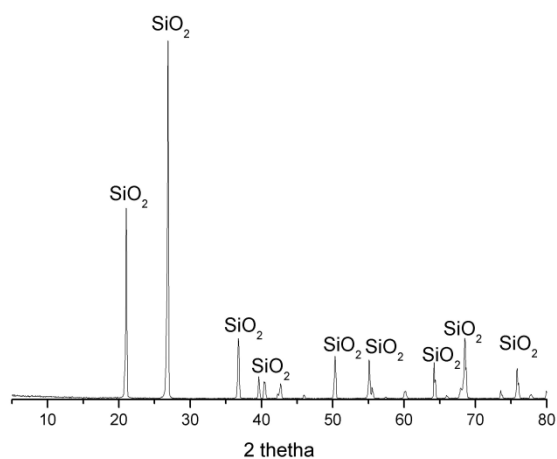


Рис. 3 Дифрактограмма образца 3.

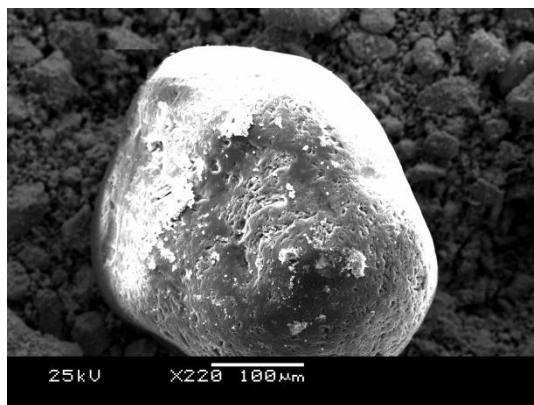


Рис. 4 СЭМ микрофотография образца 2.

Однако данные СЭМ исследований показывают присутствие в образце 2 только оксида селена SeO_2 , что свидетельствует в пользу предположения что селен лежит на поверхности кварца. На рис. 4 приведена микрофотография образца 2, которая не является типичной. На рисунке мы видим гранулу, покрытую, согласно карте распределения элементов, отдельными кусками SeO_2 . Другие же снимки этого образца согласно карте распределения элементов показывают только лишь присутствие SeO_2 . В пользу предположения о том, что селен покрывает тонкой плёнкой оксид кремния свидетельствует также дифрактограмма образца 3 на рис. 3, где видно что кварцевый песок при механоактивации остаётся в кристаллическом состоянии.

Выводы

1. Методом механоактивации созданы селенсодержащие композиты.
2. Микроскопическое исследование смесей кварцевого песка и его смеси с селеном показало, что, часть селена оказалась неразделимо связанной с частицами кварцевого песка.
3. Пробные плавки активированных смесей кварцевого песка с селеном позволили получить стекломассу интенсивно розового цвета, интенсивность цвета у активированного образца была даже несколько больше, чем у образца, полученного по традиционной технологии, хотя концентрации селена в полученных образцах меньше на порядок.

Благодарности

Автор выражает благодарности своему научному руководителю сотрудникам ИМЕТ РАН, д.т.н. Юркову Глебу Юрьевичу и научному консультанту к.г.-м.н. Ивичевой Светлане Николаевне.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №10-08-00608-а).

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Андреева А.В.

Россия, г. Якутск, ИПНГ СО РАН, aita1973@mail.ru

Решение проблемы получения качественных и дешевых строительных материалов и изделий с применением глинистого сырья и отходов переработки древесины может существенно понизить себестоимость строительства малоэтажных зданий и сооружений. Особенный интерес указанная проблема имеет для отдаленных сельских населенных пунктов, в которых возможна организация мелкосерийного производства глиносырцовых кирпичей методом полусухого прессования. Технические характеристики глиносырцовых кирпичей, как правило, обеспечивают по прочности возможность сооружения одно- и двухэтажных зданий. Для защиты от воздействия атмосферной влаги и потоков воды при аварийных ситуациях кладку из глиносырцовых кирпичей необходимо в обязательном порядке защищать специальными покрытиями [1]. В предлагаемой работе рассматриваются два подхода к улучшению технических характеристик глиносырцовых материалов – добавки отходов деревообработки (опилок) для улучшения теплозащитных свойств и добавки цемента для повышения прочности. Известно, что добавки опилок в глину существенно понижают теплопроводность композита, однако ухудшают прочность. Одновременное введение в глину кроме опилок цемента может обеспечить сохранение прочности на уровне обычного глиносырцового материала.

Для проведения экспериментов были изготовлены образцы в виде круговых цилиндров диаметром 54 мм и высотой 50 мм. Давление прессования 10 МПа, продолжительность сушки – 28 суток. Рецептуры исследованных глиносырцовых композитов имели в своем составе 5-15 мас.% опилок, 3-7 мас. % цемента, исходная влажность образцов – 8-12 мас.%. В качестве цементной добавки использовалась бетонная смесь с полимерной фиброй «Ремстрим-100» производства ТД «Стрим» (Москва, Россия), которая обладает хорошей адгезией к бетону и металлу. Является водонепроницаемой и долговечной в высокоагрессивных средах. Не содержит металлических наполнителей и хлоридов. Для проведения исследования использовалось глинистое сырье месторождения Ой-Бесс Республики Саха (Якутия), которое обладает удовлетворительной формовочной способностью, имеет среднюю пластичность, характеризуется малой воздушной и общей усадкой. В качестве органического заполнителя применяли древесные опилки от механической обработки древесины хвойных пород [2]. Определение прочности при сжатии образцов проведено в соответствии с ГОСТом 8462-85 «Материалы стеновые и облицовочные. Методы испытания прочности при сжатии и изгибе». Каждый материал испытывали не менее чем на трех образцах. За окончательный результат принимали среднее арифметическое значение.

Технология изготовления строительных композиционных материалов на основе древесных опилок и глинистого сырья методом полусухого прессования состоит из сушки, просеивания, измельчение, дозировки, прессования и выхода готовой продукции.

Были проведены предварительные исследования по оценке влияния усилия прессования и формовочной влажности на прочность при сжатии материалов из исходного глинистого сырья (рис. 1, 2). Для определения усилия прессования и формовочной влажности были изготовлены образцы с исходными данными (влажность 8, 10, 12 масс. %).

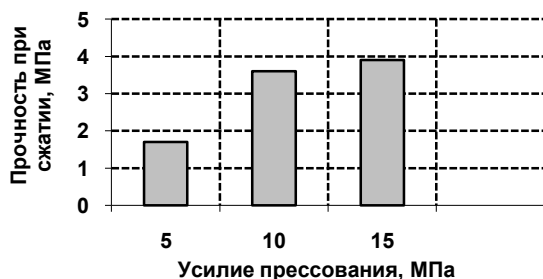


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии от давления прессования

Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии от формовочной влажности

Анализ результатов показывает, что при зависимости предела прочности от давления прессования при увеличении усилия прочность образцов возрастает, но при этом между 10 МПа и 15

МПа большей разницы нет. При 10 МПа и 15 МПа прочность образцов изменяется незначительно. Учитывая, экономическую эффективность изготовления образцов было выбрано усилие прессования 10 МПа. По требованиям ГОСТ, образцы с прочностью 2,5 МПа применяются для малоэтажного домостроения.

Для определения формовочной влажности были изготовлены образцы с составом: влажность – от 8 до 17 масс. %. Анализ результатов показывает, что самой оптимальной влажностью является 12 масс. %, т.к. при 15 и 17 масс. % наблюдается понижение прочности образцов при сжатии. Это объясняется тем, что при изготовлении образцов высокой влажности методом полусухого прессования не связанная вода освобождается под прессом. Таким образом, самым оптимальным вариантом было выбрано 12 масс. %.

Дальнейшие исследования были проведены на композиционных глиноопилочных образцах, изготовленных при оптимальной формовочной влажности 12 масс. % и давлении прессования 10 МПа. Варьировалось содержание опилок от 5-15 масс. %. Анализ полученных результатов показал, что прочность при сжатии образцов зависит от количества вводимых добавок и снижается при его увеличении (рис. 3). Таким образом, было выбрано оптимальное количество вводимой добавки – 5 масс. % древесных опилок.

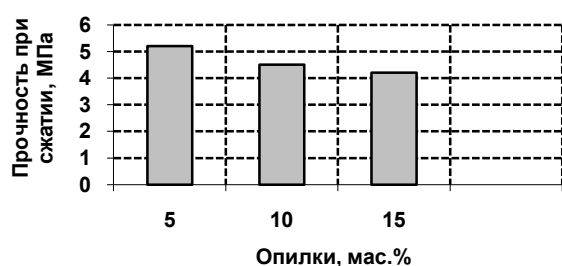


Рис.3. Зависимость предела прочности при сжатии от содержания опилок

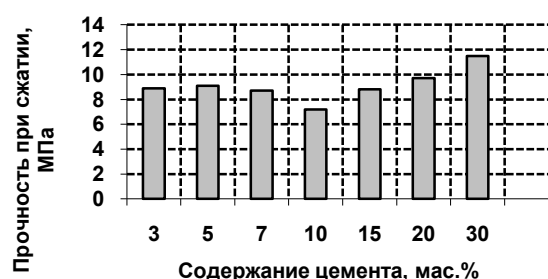


Рис. 4. Зависимость предела прочности при сжатии от содержания цемента

Следующим этапом исследования был выбор количества вводимой минеральной добавки – цемента, содержание которого варьировалось от 3-30 масс. % (рис. 4). Анализ полученных результатов показал, что с увеличением количества вводимой добавки до 30 масс. % прочность при сжатии увеличивается на 38%. Однако, образцы, изготовленные с 3 масс. % цемента также обладают высокими прочностными показателями, и в целях экономии сырья было выбрано оптимальным наименьшее количество минеральной добавки.

Таким образом, на основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1) Определены оптимальные технологические параметры: усилие прессования – 10 МПа и формовочная влажность – 12 масс. %.

2) Установлено, что механические свойства композиционных материалов и изделий на основе глинистого сырья зависят от количества вводимых добавок. Лучшими свойствами обладают составы, содержащие 5 масс. % древесных опилок и 3 масс. % цемента, изготовленные при оптимальных технологических параметрах.

3) Предложена технология изготовления мелкоштучных композиционных строительных материалов и изделий на основе древесных опилок и глинистого сырья методом полусухого прессования, позволяющая получать качественные изделия, отвечающие требованиям строительного производства и частично решать проблему утилизации отходов из древесины.

Выражаю благодарность научному руководителю к.т.н. Бурениной Ольге Николаевне и зам. директору Института проблем нефти и газа СО РАН г. Якутска Попову Савве Николаевичу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева А.В. Глиносырцовые строительные материалы с применением отходов деревообработки и полимербетонных смесей. – Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: Изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация: Материалы 28 международной конференции и семинара 26-30 мая 2008 г., Ялта-Киев: УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ», 2008, С. 545-547.

2. Попов С.Н., Степанов И.И., Черский И.Н. Оборудование для полусухого прессования мелкоштучных строительных материалов // Неметаллические материалы и конструкции для условий Севера. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1996. – С.81-87.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ПРЕВРАЩЕНИИ МИКРОПОРИСТОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДРЕВЕСНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Чудакова М.В.

Россия, Москва, ИНХС РАН, chudakovamaria@gmail.com

Одной из наиболее актуальных задач является поиск альтернативных источников энергии, в связи с чем внимание исследователей обращено в том числе на органическую массу целлюлозы. В настоящее время существует ряд процессов термического растворения (или ожижения древесины). Продукты, получаемые при ожижении древесины, распределяются между водной и органической фазами. Последняя представляет собой масло и может рассматриваться в качестве синтетического жидкого топлива. Она имеет низкое содержание азота и серы, но характеризуется повышенным, по сравнению с нефтяными топливами, содержанием кислорода. В настоящей работе представлены результаты гидрогенизационного ожижения целлюлозы с использованием наноразмерных биметаллических Fe-Mo-систем, позволяющих получать целлюлозное масло, не содержащее оксигенатов.

Экспериментальная часть: Каталитические системы наносили на исходную микропористую целлюлозу марки BZNC-1000 методом пропитки. В качестве предшественников катализаторов использовали аммоний молибденовокислый $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Гост 3765-78, промышленный ацетилацетонат железа (3+), (образец 1) а также биметаллический комплекс $[\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ (образец 2). Массовая доля активных компонентов составила 0,2% Fe и 1% Mo. Анализ реакционных газов проводили с помощью газовой хроматографии. Жидкие органические продукты идентифицировали хромато-масс-спектрометрически, а также с помощью ПМР. Генезис каталитических систем исследовался с помощью Мессбауэровской спектроскопии. Определяли элементный состав на C, H и металлические компоненты исходного и в остатке гидрогенизации целлюлозы. Каталитические испытания проводились в ротационном автоклаве в атмосфере водорода (50-100 ат) и температуре 350-400 °C в среде пастообразователя – донора водорода (тетралин).

Обсуждение результатов

Целлюлоза в среде донора водорода легко превращается в целлюлозное масло, растворяющееся в разбавителе. Степень конверсии целлюлозы после гидрогенизации в среде тетралина без катализатора составляет 86%. Нанесение небольшого количества катализатора приводит к существенному возрастанию степени конверсии органической массы целлюлозы (ОМЦ) от 86% без катализатора до 98% масс. при 400-420 °C. В таблице 1 представлены данные по балансу продуктов превращения миктокристаллической целлюлозы.

Таблица 1. Баланс продуктов превращения целлюлозы при 300-420 °C (выход на массу углерода)

T, °C	Конверсия, %	Выход газа, % масс	Выход масла % масс	Выход, твёрдого остатка, % масс
300	36,14	22,83	11,87	63,86
350	65,48	20,75	44,73	34,52
400	97,57	23,73	74,23	2,43
420	97,85	28,92	68,93	2,15

Максимальный выход масла ~ 75% достигнут при 400 °C, повышение температуры увеличивает выход газа за счет интенсификации процесса крекинга. Можно предположить, что процесс деоксигенации протекает уже при 300 °C. Это подтверждается тем, что выход оксидов углерода в интервале заданных температур постоянен и составляет ~18%. Также, ЯМР- спектр ^1H свидетельствует об отсутствии кислородсодержащих соединений в целлюлозном масле для всего интервала температур, что говорит о глубокой степени деоксигенации исходной целлюлозы. По данным ^1H масло представляет собой широкую фракцию полиароматических соединений.

В процессе образуется небольшое количество легкой фракции основную часть которой составляют алкилпроизводные циклопентана и циклогексана., а также алкилзамещенные циклофураны.

Данные элементного состава показали, что в исходной миктокристаллической целлюлозе содержание углерода и водорода составляет 42,6 и 6,6%, соответственно, а в целлюлозном масле

содержание углерода возрастает до 77%, а содержание водорода до 8,2%, что соответствует также ароматическим углеводородам, остальное составляют минеральные примеси.

Данные Мессбауэровской спектроскопии показали, что комплекс **2** при нанесении практически не разрушается, тогда как ацетилацетонат железа разрушается с формированием высокодисперсных частиц оксида железа, распределенных на поверхности целлюлозы. В остатке гидрогенизации происходит накопление агрегации этих частиц. По величине изомерного сдвига для комплекса **2** можно предположить образование связей Fe-O-Mo, как это имеет место в молибдате $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Эти связи сохраняются и при нанесении. Подобное не характерно для прореагировавшего $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Из этого можно заключить, что ионы трехвалентного железа при вскрытии комплекса пространственно удалены от ионов молибдена. Для образца **2** в ходе катализа характерно образование шпинели - нестехиометрического магнетита.

В целлюлозном остатке строение Fe-Mo комплекса примерно одинаково для обоих предшественников и предположительно состоит из смешанного Fe-Mo оксида.

Заключение

Разработан эффективный метод гидрогенизационного ожигения, приводящий к образованию целлюлозного масла, содержащего преимущественно фракцию ароматических соединений и не содержащего оксигенатов. Впервые получена фракция алкилциклопентанов, выход которой достигает 10 %.

Методом Мессбауэровской спектроскопии обсуждается генезис используемых каталитических систем.

Автор выражает благодарность за помощь в работе:

научному руководителю д.х.н., проф. Цодикову М. В., м.н.с. Чистякову А. В., а также проф. А. Мюллеру за предоставленный Fe-Mo комплекс.

СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ И ДВУХМОДОВЫЙ ХАРАКТЕР СПЕКТРОВ КРС МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЬЮ ИТТРИЯ

Чуфырев П.Г.

Россия, Апатиты, Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр Российской академии наук.

E-mail: chufyrev@chemy.kolasc.net.ru

Ниобат лития является типичной фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, поэтому состав конгруэнтного плавления не совпадает со стехиометрическим. Это позволяет выращивать номинально чистые и легированные монокристаллы [1]. При выращивании легированных монокристаллов, примесь, при разных концентрациях, эффективно замещает катионы Li или Nb в структуре, или внедряется в вакантные октаэдрические пустоты, вызывая локальные нарушения существующего порядка в расположении катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла [1]. Значительная концентрация таких дефектов в структуре монокристалла ниобата лития приводит к значительным изменениям колебательного спектра, в частности, уширению линий или проявлению многомодового поведения в колебательном спектре КР кристаллов. Так авторами [2] впервые обнаружено и дано объяснение многомодовому поведению спектра кристаллов ниобата лития в области ВМК ($800-1000 \text{ см}^{-1}$). Спектры КР обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействия между структурными единицами. Они отражают различные перестройки в расположении структурных единиц катионной подрешетки, происходящие при изменении состава кристалла.

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3) выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл-2». Легирующие примеси вводились в шихту перед получением расплава во время наплавления в тигель, в виде окислов. При этом содержание посторонних катионных примесей в шихте не превышало 10^{-4} мас.%. Монокристаллы стехиометрического состава выращивались из расплава с 58,6 мол.% Li_2O . Методики приготовления шихты и выращивания монокристаллов подробно описаны в [3].

Спектры КР регистрировались в поляризованном излучении. Образцы представляли собой параллелепипеды размерами $5 \times 6 \times 7 \text{ мм}^3$, ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями. Спектры КР возбуждались аргоновым лазером ПЛА-120 ($\lambda_0=514.5 \text{ nm}$, $P \approx 200 \text{ mW}$) и регистрировались спектрометром Ramanor U-1000. Все измерения были выполнены при

комнатной температуре. Погрешности измерения частоты (ν), ширины (S) линий составили, соответственно $\pm 1,0 \text{ см}^{-1}$, $\pm 5 \text{ см}^{-1}$. Исследуя поведение ширины линий спектра КР при изменении состава кристалла, можно получить информацию о состоянии упорядочения структурных единиц катионной подрешетки ниобата лития.

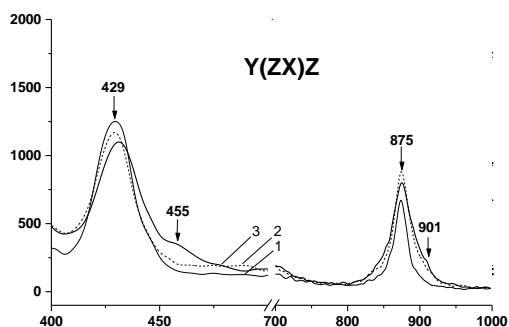


Рисунок 1 Фрагменты спектров КР монокристаллов ниобата лития в области деформационных колебаний. 1. LiNbO_3 стех 2. LiNbO_3 конгр; 3. LiNbO_3 конгр : Y^{3+} (0.46 масс.%).

При детальном анализе спектров КР номинально чистых монокристаллов ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов в геометриях рассеяния Y(ZY)Z и Y(ZX)Z со спектрами КР кристалла ниобата лития легированного примесью Y^{3+} (0.46 масс.%) нами было обнаружено (рис.1), что в области деформационных колебаний ионов кислорода линия с частотой 429 см^{-1} значительно уширяется и

смещается в геометриях рассеяния Y(ZY)Z и Y(ZX)Z в высокочастотную область до частот 432 и 434 см^{-1} , соответственно. При этом в спектрах КР в этих же геометриях активной становится малоинтенсивная линия с частотой 455 см^{-1} . Следует отметить, что в спектрах номинально чистых кристаллов ни смещения линии с частотой 429 см^{-1} , ни активной малоинтенсивной линии с частотой 455 см^{-1} нами не наблюдалось.

Следует так же отметить, что обнаруженный двухмодовый характер линий 432 и 455 см^{-1} в кристаллах ниобата лития легированных примесью Y^{3+} (0.46 масс.%) в области деформационных колебаний (рис.1) проявляется тогда, когда в области ВМК ($800-1000 \text{ см}^{-1}$) также проявляется двухмодовый характер линии 873 и $\approx 900 \text{ см}^{-1}$ обнаруженный ранее [2].

Для понимания возникновения двухмодового поведения линий в области деформационных колебаний нами был проведен полнопрофильный РСА монокристаллических образцов легированных примесью Y^{3+} (0.46 масс.%).

Уточнение структурных характеристик кристалла, легированного иттрием, показало [4], что катионы Y^{3+} расположены в позициях Nb^{5+} (0, 0, 0), а часть катионов Nb^{5+} – в пустых октаэдрах с координатами (0, 0, 0.1498). Модель расположения катионов вдоль оси $Z - M3$.

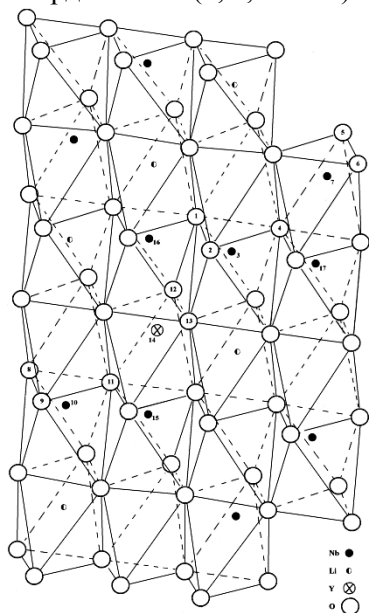


Рисунок 2. Фрагмент кристаллической решетки ниобата лития конгруэнтного состава легированного примесью Y^{3+} (0.46%).

На рис. 2 показан смоделированный фрагмент кристаллической решетки кристалла ниобата лития легированного примесью Y^{3+} (0.46 масс.%). Из рис.2 видно, что в левой цепочке кислородных октаэдров смоделировано заполнение октаэдров согласно результатам полнопрофильного РСА. Как известно [1], в кристалле ниобата лития в сегнетоэлектрической фазе атомы Li, Nb и примесных металлов расположены не в центросимметричном положении, что приводит к значительному искажению кислородных октаэдров и появлению жестких ковалентных связей в ниобиевых октаэдрах. Атомы лития расположены более свободно в литиевых октаэдрах, по этой причине, при росте кристаллов они легко улетучиваются и на их места внедряются атомы ниобия или примесных атомов. Что касается атомов иттрия в структуре кристалла ниобат лития, то их ионный радиус значительно больше атомов ниобия, а, следовательно, происходит значительное искажение кислородного октаэдра, за счет увеличения ковалентной связи. А это в свою очередь приводит к увеличению жесткости связи, например Y

- O

Таким образом, наблюдаемое разупорядочение структуры при легировании Y^{3+} связано с особенностями механизма внедрения этого элемента в катионную подрешетку конгруэнтного кристалла. Иттрий, замещая Nb^{5+} в ниобиевом положении (Nb_{Nb}), вынуждает Nb^{5+} внедряться не только в литиевые, но и в вакантные октаэдры, тем самым, увеличивая разупорядочение катионов и вакансий вдоль полярной оси и искажая октаэдры, поскольку ионный радиус Y^{3+} больше, чем Nb^{5+} . При этом впервые показано, что в зависимости от упорядочения структурных единиц катионной

подрешетки, кристаллы могут обнаруживать одно – или двухмодовое поведение не только в области валентных мостиковых колебаний (ВМК) ($800-1000\text{ см}^{-1}$), но и в области деформационных колебаний ($400 - 500\text{ см}^{-1}$) ионов кислорода.

Выражаю огромную благодарность своему руководителю д.ф.-м.н. Николаю Васильевичу Сидорову за поддержку и обсуждение полученных результатов.

1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Двухмодовый характер спектра комбинационного рассеяния кристалла ниобата лития // Оптика и спектроскопия, 2002, т.92, №5. С 780 – 783.
3. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития. // Автореф. дис. канд. тех. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН. 2005. 24с.
4. Программа “Уточнение методом Ритвельда” No 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0. НПО “Буревестник”. СПб. 2004. 24 с.

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЬЦЕВЫХ СТРУКТУР ПРИ ФОТОРЕФРАКТИВНОМ РАССЕЙЯНИИ СВЕТА В КОНГРУЭНТНОМ МОНОКРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ СОСТАВА LiNbO_3

Евстратова Д.В.

Россия, Апатиты, Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр Российской академии наук. E-mail: deenka@yandex.ru

Нелинейнооптические монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3) [1, 2] находят применение в основном в двух областях – в квантовой и лазерной оптике, и в голографической записи информации. Явление фоторефракции в первом случае является мешающим фактором, так как для активно-нелинейных лазерных сред требуются оптически и структурно совершенные монокристаллы, обладающие периодически поляризованной доменной структурой, но стоит отметить, что создание таких кристаллов является сложной технической задачей и существующие методики роста позволяют получать только монокристаллы ниобата лития с развитой дефектной структуры []. Во втором случае фоторефракция в ниобате лития является физической основой процесса записи.

Для управления голографической записью информации требуется выяснить природу и механизмы фоторефрактивного рассеяния света в монокристаллах ниобата лития.

В данной работе для выяснения типов дефектов, способствующих фоторефрактивному рассеянию света (ФРРС), применяется синергетический подход, а именно, свойство любых открытых систем, обменивающихся энергией с окружающей средой и обладающих дальним порядком обратной связи, к самоорганизации.

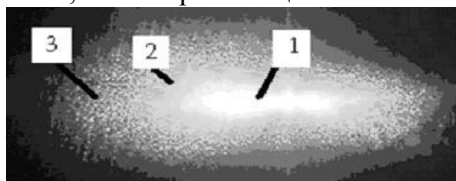
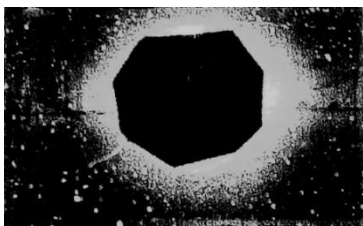


Рисунок 1. Спекл-структура ФРРС конгруэнтного НЛ. 1 – центральный слой, 2 – второй слой, 3 – внешний слой.

В монокристаллах ниобата лития под воздействием лазерного излучения видимой длины волны возникает трехслойная спекл-структура. Первый, внутренний, слой спекл-структуры – самый яркий. Он соответствует месту прохождения лазерного луча. При малых временах освещения или малых мощностях накачки, в месте прохождения лазерного луча в кристалле сначала возникают локальные микро- и наноструктуры с измененными физическими параметрами (плотностью, показателя преломления, проводимости и др.), отличными от соответствующих параметров монокристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. При повышении интенсивности облучения или со временем таких микроструктур становится все больше, и они трансформируются в сплошной трек, образуя центральный слой спекл-структуры. Вблизи трека, где воздействие излучения на кристалл существенно меньше, наведенные лазерным излучением микро- и нано неоднородности структуры образуют второй и третий слой спекл-структуры. Второй слой является рассеянием света на микроточках с лазерно-индуцированным измененным показателем преломления. Третий слой представляет собой рассеяние света на флуктуациях физических параметров монокристалла.

Рисунок 2. Биноризованная фотография конгруэнтного кристалла НЛ, освещенного вдоль кристаллографической оси Z, сделанная перпендикулярно лазерному лучу. Центральный слой спекл-структуры закрыт непроницаемой для света заглушкой.



В данной работе конгруэнтный монокристалл LiNbO_3 , выращенный методом Чохральского, представляющий собой параллелепипед размерами 5x6x7мм, вырезанный перпендикулярно кристаллографической оси Z, освещали лазерным излучением длины волны 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM). Луч лазера направлен вдоль кристаллографической оси. При этом наблюдались только два слоя спекл-структуры. Помимо спекл-структуры, наблюдались рассеивающие свет дефекты, видимые как светящиеся по всему объему точки. Вероятно, данные дефекты образуются по тому же принципу, что и второй слой спекл-структуры, то есть рассеяние света происходит на микроточках с лазерно-индуцированным измененным показателем преломления.

Для каждой видимой на фотографии точки измерялось расстояние до центра отсчета, который в пределах погрешности совпадает с центром лазерного пятна.

В результате статистической обработки полученных данных выяснилось, что:

1. При увеличении шага concentрической окружности, из кажущегося хаоса вырисовывается четкая картина (рис 3).

2. Распределение по расстояниям от центра лазерного пятна не уменьшается плавно, как можно было бы ожидать, а имеет два явно выраженных максимума, первый расположен в concentрическом кольце между окружностями с радиусами 30 и 40 мм и соответствует краю второго слоя спекл-структуры, второй расположен между окружностями с радиусами 60 и 66 мм.

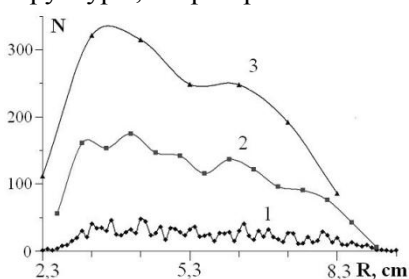


Рис 3. Распределение количества точек по расстоянию. N – количество точек, R – расстояние от каждой точки до центра отсчета. 1 – количество точек, попадающих в каждый мм, 2 – количество точек, попадающих в каждые 5 мм, 3 – количество точек, попадающих в каждые 10 мм.

Согласно исследованиям [4-7], в процессе облучения лазерным излучением вещества, обладающего ненулевой концентрацией собственных дефектов, если интенсивность накачки превышает определенный порог, благодаря явлению самоорганизации, образуются сложные пространственно-периодические структуры. В зависимости от геометрии лазерного луча, могут образовываться как concentрические структуры (при аксиальной геометрии луча), так и одномерные решетки (при одномерной геометрии луча).

В случае ФРПС в ниобате лития, пятно лазерного луча обладает радиальной симметрией, следовательно, вероятно появление именно concentрических структур.

По итогам полученных в результате применения явления самоорганизации к монокристаллам ниобата лития данных, можно значительно сузить круг дефектов, вызывающих изменение показателя преломления под действием лазерного излучения. Таким образом, это должны быть дефекты структуры, возникающие в процессе роста монокристалла, способные мигрировать под действием лазерного излучения видимого диапазона.

Выражаю особую благодарность своему научному руководителю Калиникову В.Т. и научному консультанту Сидорову Н.В.

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264с.

2. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т., Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.

3. Лодиз Р., Паркер Р., Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.

4. В.И. Емельянов, И.Ф. Уваров. Вакансионно-деформационная неустойчивость с образованием упорядоченных структур при лазерном воздействии на тонкие металлические пластины// *Металлофизика*, 1989, т.11, №5. С 101-106.

5. В.И. Емельянов, И.Ф. Уваров. Электронно-деформационно-тепловая неустойчивость и фазовый переход полупроводник-металл при действии лазерного излучения с образованием сверхструктур// *ЖЭТФ*, 1988, т. 94, № 8, С 255-269.

6. В.И. Емельянов, В.С. Макин, И.Ф. Уваров. Образование упорядоченных вакансионно-деформационных структур на поверхности металла при лазерном облучении// *Физика и химия обработки материалов*, 1990, №2, С 12-19.

7. F. Kh. Mirzoev, L. A. Shelepin. Nonlinear surface waves emerging in channeled penetration of high-power laser radiation into condensed media// *Journal of Russian Laser Research*, 1998, V. 19, № 6

СВОЙСТВА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ВАЗЕЛИНОВОМ МАСЛЕ

Мурадова А.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: aytanmuradova@rambler.ru

Магнитные жидкости являются перспективными материалами для применения в различных областях промышленности и медицины. Например, магнитные жидкости применяются как рентгеноконтрастные средства, транспортеры лекарственных средств; в методе магнитной сепарации - для очистки биоматериалов; в аэрокосмической промышленности и строительстве, как демфирующие агенты, гидрозатворы; в робототехнике и радиотехнике.

Для широкого использования магнитной жидкости, она должна обладать улучшенными свойствами, такими как, устойчивость к агрегации и седиментации, узкое распределение частиц по размерам, выраженные магнитные свойства, нетоксичность, биологическая инертность.

В данной работе была получена устойчивая к агрегации и седиментации магнитная жидкость с диаметром частиц Fe_3O_4 ~10 нм (рис.1) и были изучены ее реологические свойства, а также магнитные свойства частиц магнитной жидкости.

Существуют различные методы синтеза магнитных жидкостей. Среди этих методов широко используется метод соосаждения. Преимуществами метода соосаждения являются высокий выход продукта, узкое распределение наночастиц по размерам, устойчивость к агрегации и седиментации. Получение магнитной жидкости в воде осуществлялось методом совместного осаждения солей двух и трех валентного железа из раствора. В ряде опытов соосаждение проводилось при различных концентрациях солей хлоридов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исходном растворе.

Микрофотографии наночастиц Fe_3O_4 магнитной жидкости были получены с помощью сканирующего микроскопа Jeol JSM-6700F в ГЕОХИ им. В.И. Вернадского.

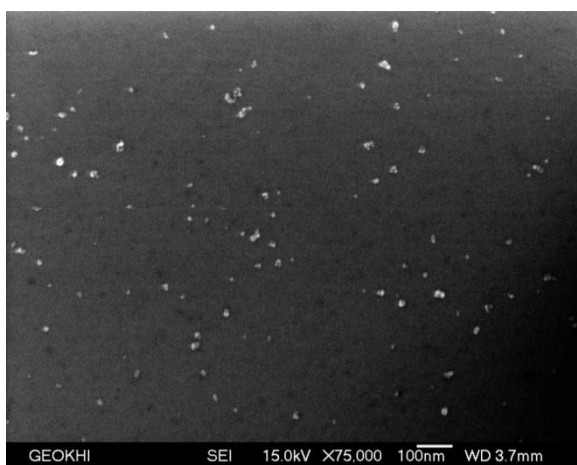


Рис.1 Микрофотография наночастиц

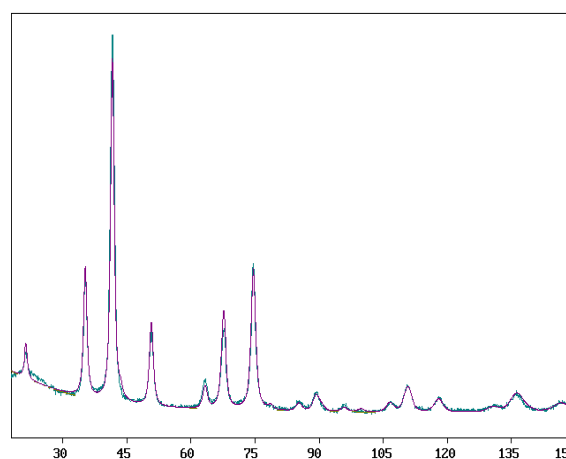


Рис.2 Дифрактограмма порошка Fe_3O_4 :
экспериментальный спектр - зеленая кривая,
расчетный спектр-фиолетовая

Атомная структура частиц магнитной жидкости изучалась с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН-4 (рис.2). Из полученных результатов РФА следует, что частицы магнитной жидкости представляли собой магнетит - Fe_3O_4 .

Измерения магнитных свойств нанопорошков Fe_3O_4 магнитной жидкости, с различными концентрациями солей хлоридов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исходном растворе, проводились на магнетометре LDJ-9600 при комнатной температуре. Показано, что нанопорошки Fe_3O_4 , полученные при различной концентрации солей хлоридов, имели заметно отличающиеся магнитные свойства. В частности, коэрцитивная сила порошков менялась от 6 до 60 Э. Одной из возможных причин этого является различие в размерах частиц порошков.

В работе получены образцы магнитных жидкостей в вазелиновом масле и исследованы их реологические кривые при температурах от 20°C до 50°C и различных концентрациях.

Показано, что вязкость магнитной жидкости в вазелиновом масле, полученной при концентрациях частиц дисперсной фазы >15масс.%, уменьшалась при увеличении скорости сдвига, т.е. магнитная жидкость проявляла характер течения неньютоновской жидкости. При низких

концентрациях частиц дисперсной фазы <5 масс.% магнитная жидкость вела себя как ньютоновская жидкость, где вязкость практически не изменялась при увеличении скорости сдвига. Причем, температура оказывала существенное влияние на реологические свойства магнитных жидкостей. Исследование зависимости вязкости от скорости сдвига при различных температурах показывало, что при увеличении температуры от 20°C до 50°C вязкость магнитной жидкости падала.

Таким образом, на характер течения магнитной жидкости оказывала влияние концентрация магнитных наночастиц в вазелиновом масле и при высоких концентрациях частиц Fe₃O₄ наблюдалась ярко выраженная псевдопластичная модель неньютоновской жидкости.

Выражаю благодарность моему научному руководителю чл.-кор. Е.В. Юртову, а также проф. Ю.Д.Ягодкину за помощь в измерении магнитных свойств.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ КОМПЛЕКСОВ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3d ЭЛЕМЕНТЫ

Домонов Д.П.

Россия, г. Апатиты, Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, domonov@chemy.kolasc.net.ru

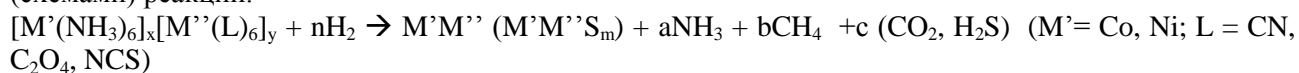
В последние десятилетия возрос интерес к двойным комплексным солям (ДКС) вследствие их необычной структуры и магнитных свойств, а также потому, что они стали рассматриваться в качестве прекурсоров для получения полиметаллических порошков и катализаторов. Исследованиями термического разложения ДКС с целью получения биметаллических наноразмерных порошков активно занимаются в настоящее время С.В.Коренев и сотр. в ИНХ СО РАН, однако в их работах изучаются ДКС, содержащие хотя бы один благородный металл (БМ). Начиная с 2005 г. мы также занимаемся изучением термолиза ДКС, но нашими объектами являлись соединения, содержащие исключительно металлы I переходного ряда. Изучены ДКС, содержащие катионы [Co(NH₃)₆]³⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Ni(en)₃]²⁺, [Cu(en)₂]²⁺ (en – этилендиамин) и [Cr(ur)₆]³⁺ (ur- CO(NH₂)₂, мочевины), и анионы [Fe(CN)₆]³⁽⁴⁾⁻, [M(C₂O₄)₃]³⁻ (M = Fe, Cr), [Cr(NCS)₆]³⁻, [Cu(Sal)₂]²⁻ (Sal – салицилат-ион C₇H₄O₃²⁻), [Cu(C₂O₄)₂]²⁻, [Co(CN)₆]³⁻, [Co(NO₂)₆]³⁻ и [FeMn(CN)₆]²⁻, в различных сочетаниях. Многие из этих ДКС содержат внешнесферную воду. Изучали термическое разложение в окислительной (воздух, в статических условиях) и восстановительной (водород, в проточном реакторе) атмосферах в интервале температур 200-900°C.

Установлено, что в окислительной атмосфере твердыми продуктами процесса неизменно являются простые или сложные кристаллические оксиды металлов-центральных ионов (ЦИ), а лиганды полностью выгорают. Чем сложнее лиганд по составу, тем более высокая температура для этого требуется. Высокая температура (до 900°C) требуется также для выгорания серы в случае NCS-содержащих ДКС. Однако термическая устойчивость всех изученных ДКС невысока, они сохраняют свой состав при температурах ≤ 250°C, причем отщепление внешнесферной воды при температурах ≈ 100-160°C зачастую сопровождается частичным отщеплением лигандов из состава катиона. Видимая сложность кривых термического анализа обусловлена процессами выгорания лигандов из продуктов разложения ДКС.

В восстановительной среде процессы термолиза происходят значительно сложнее. Во-первых, скорость термолиза резко понижается по сравнению со скоростью термолиза на воздухе. Однако и в этом случае ДКС не сохраняют исходного состава при температурах > 250°C. Во-вторых, природа твердых продуктов термолиза здесь значительно сильнее зависит от природы ЦИ и лигандов, чем это известно для ДКС, содержащих БМ. Для последних достаточно наличия только одного БМ в составе ДКС, чтобы в восстановительной среде образовалась металлическая фаза – один или несколько твердых растворов (ТР). В случае изучаемых нами ДКС были получены ТР CoFe и NiFe и гетерогенная смесь Co+Cu. Если лиганд содержит серу (NCS⁻), продуктом восстановления ДКС является смесь сульфидов ЦИ. Если в составе ДКС содержится хром, то продуктом восстановительного термолиза является смесь Cr₂O₃ и второго металла. Если в состав ДКС входит марганец (анион [FeMn(CN)₆]²⁻), получается пирофорная металлическая фаза, которая при вынесении из атмосферы водорода на воздух даже при комнатной температуре сгорает с образованием оксида марганца и двух других металлов в свободном состоянии.

В-третьих, изучение состава не только твердых, но и газообразных продуктов восстановительного термолиза позволило нам сделать очень важные наблюдения и выводы о

механизме протекания восстановительного термолита ДКС. Было установлено, что при протекании этого процесса происходит гидрирование координированных лигандов с образованием простейших водородных соединений составляющих их элементов. Так, цианид-ион превращается в аммиак и в углеводороды (УВ, преимущественно метан), тиоцианат-ион – в аммиак, УВ и сероводород, оксалат-ионы – в УВ и углекислый газ. Координированный аммиак отщепляется в неизменном виде. Продуктами разложения мочевины при восстановительном термолите являются аммиак, CO₂, УВ и свободный азот. В соответствии с результатами этих исследований, процессы восстановительного термолита изученных нами ДКС можно представить следующими обобщенными уравнениями (схемами) реакций.



В этих схемах реакций в качестве УВ указан только метан, однако в некоторых случаях образуются заметные количества этана, этена и пропена. Наиболее характерные случаи представлены на рис. Коэффициенты а, b, с, d зависят от температуры восстановления.

При термическом восстановлении ДКС с катионом $[Cr(ur)_6]^{3+}$ максимальное количество свободного азота образуется, когда анионом является $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, за счет внутрисферной окислительно-восстановительной реакции между мочевиной и нитрит-ионами. Интересно, что эта реакция, очевидно, не затрагивает ЦИ, т.к. одним из твердых продуктов и в этом случае является металлический кобальт. Внутрисферные цианогруппы, вне зависимости от наличия во внутренней сфере мочевины, восстанавливаются до аммиака и УВ. Выход газообразных продуктов восстановительного термолита мочевиновых ДКС сильно зависит от температуры процесса

Поскольку ДКС изучаются как исходные вещества для получения наноматериалов, в частности, катализаторов, был изучен вопрос о дисперсности продуктов термолита. Измеряли удельные поверхности твердых продуктов восстановительного термолита ($S_{уд}$), условно принимали частицы за сферические, рассчитывали эквивалентные радиусы по известному соотношению $S_{уд} = 6/D$. Результаты расчетов показывают, что частицы с минимальным эквивалентным радиусом (6 нм) получены при термолите $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ при 500°C и $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ (8-9 нм) при 350°C. Увеличение температуры восстановления на 150-200° приводит к уменьшению $S_{уд}$ на порядок величины и возрастанию эквивалентных радиусов до 40-60 нм. Электронно-микроскопическое исследование показало, что твердые продукты термического восстановления ДКС представляют собой конгломераты мелких частиц, приблизительно сохраняющие геометрическую форму исходных кристаллов ДКС.

Исследования каталитических свойств продуктов термолита ДКС металлов I переходного ряда находятся в настоящее время в начальной стадии. В Институте катализа СО РАН были проведены испытания смесевых катализаторов на основе $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ и $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ и Al₂O₃ в реакции Фишера-Тропша (гидрирование СО). Было отмечено, что первый из этих катализаторов изменяет течение реакции в сторону образования непредельных УВ (пропен до 90%). Продукт термического восстановления $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ был испытан в качестве катализатора гидролиза мочевины в нейтральном водном растворе при 96°C в течение 2 ч. Степень разложения мочевины составила 46%. Такая же степень разложения достигается при действии 0.1 М НСІ в тех же условиях. Кроме того, данный продукт использовали при изучении кинетики разложения H₂O₂ в водном растворе при комнатной температуре, где он проявил заметные каталитические свойства (степень разложения 87% за 100 минут). В случае продукта термолита $[Cr(ur)_6][Co(NO_2)_6]$ степень разложения H₂O₂ составила 94.6%, тогда как контрольный раствор не претерпел изменений. Это указывает на весьма высокую каталитическую активность продуктов.

Таким образом, исходя из ДКС металлов I переходного ряда, во-первых, также могут быть получены биметаллические твердые растворы, а также оксидные и металл-оксидные композиции, в виде наноразмерных порошков; во-вторых, полученные таким образом продукты обладают интересными каталитическими свойствами в реакциях гетерогенного катализа, как в системе газ-твердое тело, так и в системе жидкость (раствор) – твердое тело. Дальнейшая работа в этом направлении является перспективной и потенциально представляет практический интерес.

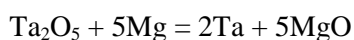
Автор хочет выразить глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Печенюк С. И. за руководство и помощь при проведении работы.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Ta_2O_5 -Mg ОТ СОСТАВА ШИХТЫ

Крыжанов М.В.

Россия, Апатиты, Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,
kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

Танталовые порошки дендритной структуры с большой величиной удельной поверхности востребованы в производстве объемно-пористых конденсаторов для достижения высокого удельного заряда. Получение подобных порошков возможно восстановлением тантала из оксида магнием согласно реакции



Высокая энергетика процесса (адиабатическая температура реакции составляет 2320 °С [1]) с одной стороны при реализации восстановления нагревом смеси реагентов приводит к тепловому взрыву, с другой позволяет [2] проводить восстановление в режиме горения [3, 4]. Цель настоящего исследования – определение зависимости скорости и температуры горения системы Ta_2O_5 -Mg от гранулометрического состава реагентов, избытка восстановителя и количества теплового балласта.

Исходным материалом для восстановления служил пентаоксид тантала с различной величиной удельной поверхности. Восстановитель – порошок магния марки МПФ-1 следующего гранулометрического состава, %: <0,2...≥0,125 мм – 7,7; <0,4...≥0,2 мм – 79,7; <0,63...≥0,4 мм – 12,6. В качестве теплового балласта использовали хлорид натрия марки «х.ч.», прокаленный на воздухе при 650 °С в течение 4 часов. Хлорид натрия вводили в шихту в количестве от 1 до 4 молей на моль пентаоксида. Избыток восстановителя при этом составлял 50%. Из смешанных в необходимых пропорциях реагентов прессовали таблетки диаметром 20 мм относительной плотностью 35%. Инициирование реакции осуществляли танталовой спиралью электронагрева. Температуру горения измеряли в центре таблетки термопарой ВР5/20, размещенной в предварительно просверленном отверстии диаметром 1,5 мм. Подробное описание экспериментальной установки и методики восстановления приведено в работе [2].

Степень восстановления тантала при магниитермическом восстановлении пентаоксида в режиме горения не превышала 75%, что, возможно, является следствием кратковременного пребывания реагентов в зоне реакции. Избыточное количество восстановителя на степень восстановления влияния практически не оказало.

Скорость горения при восстановлении пентаоксида тантала с удельной поверхностью 2,2 и 5,6 $m^2 \cdot g^{-1}$ составила 4,1 и 6,1 $mm \cdot s^{-1}$ соответственно; температура горения в последнем случае равнялась 1735 °С. Дальнейшее увеличение удельной поверхности пентаоксида на скорость горения влияния не оказало. Применение восстановителя с размером частиц <0,2...≥0,125 мм привело к росту скорости горения до 5,2 и 7,5 $mm \cdot s^{-1}$ соответственно для пентаоксида с поверхностью 2,2 и 5,6 $m^2 \cdot g^{-1}$ и температуры горения до 1885 °С для пентаоксида с удельной поверхностью 5,6 $m^2 \cdot g^{-1}$.

При определении зависимости параметров горения от избытка восстановителя использовали пентаоксид тантала с удельной поверхностью 3 $m^2 \cdot g^{-1}$. Скорость и температура горения в случае избытка магния 10% сверх стехиометрически необходимого составили соответственно 4,4 $mm \cdot s^{-1}$ и 1705 °С. Увеличение избытка магния до 50% привело к резкому снижению температуры горения до 1125 °С. Следует отметить, что это расходится с данными термодинамического расчета [1], в соответствии с которыми температура реакции на уровне 1100 °С отвечает избытку магния в шихте 75%; в то время как, при избытке магния 50% расчетная температура составляет 1662 °С. Причиной более низкой экспериментальной температуры, на наш взгляд, являются, тепловые потери, которые не учитывали при термодинамическом анализе, и неполное восстановление. С увеличением количества магния в шихте наблюдали рост скорости горения, которая при избытке восстановителя 50% составила 5,6 $mm \cdot s^{-1}$, что является следствием увеличения теплопроводности шихты.

Исследование влияния добавки в шихту хлорида натрия проводили с использованием пентаоксида тантала с величиной удельной поверхности 5,6 $m^2 \cdot g^{-1}$. Как следует из данных таблицы, присутствие в шихте теплового балласта привело к снижению скорости (v_T) и температуры (T_T) горения, что обусловлено расходом теплоты на нагрев и плавление хлорида натрия. Это, а в еще большей степени уменьшение теплопроводности шихты, обусловило снижение скорости горения.

Введение в шихту хлорида натрия в количестве 2 моля и более на моль пентаоксида способствовало более полному восстановлению тантала. Более полное восстановление, очевидно,

является причиной возрастания температуры горения в случае наличия в шихте 2 молей хлорида натрия. Дальнейшее увеличение количества теплового балласта привело к снижению температуры.

Таблица – Параметры горения шихты с добавлением хлорида натрия

Мольное отношение NaCl : Ta ₂ O ₅	Состав шихты, г			v _г , мм·с ⁻¹	T _г , °С
	Ta ₂ O ₅	Mg	NaCl		
0	10	3,44	-	8,8	1100
1	9	3,72	1,20	4,1	1105
2	8	3,30	2,12	3,4	1175
3	7	2,89	2,78	2,5	1130
4	6	2,78	3,78	1,6	1080

Первичные магнийтермические порошки тантала, вследствие неполного восстановления, содержали повышенное количество кислорода. По этой причине их подвергали дополнительному раскислению в смеси с порошком магния. Процесс вели при температуре 800 и 900 °С в атмосфере аргона.

Удельная поверхность первичных порошков составляла примерно 1 м²·г⁻¹. После раскисления наблюдали значительный прирост удельной поверхности до 11,4 м²·г⁻¹. Увеличение продолжительности и температуры раскисления привело к уменьшению удельной поверхности. Снижение содержания кислорода в раскисленных порошках наблюдали во всех случаях. С учетом расчетной концентрации кислорода естественного поверхностного слоя оксида содержание кислорода в объеме металла в большинстве экспериментов свидетельствует о достаточно полном раскислении.

В работе исследованы зависимости скорости и температуры горения системы Ta₂O₅-Mg от гранулометрического состава реагентов, избытка восстановителя и количества хлорида натрия в шихте. Установлено влияние наличия хлорида натрия в шихте на степень восстановления тантала. Присутствие в шихте хлорида натрия в количестве 2 моля и более на моль пентаоксида способствует более полному восстановлению. После дополнительного раскисления первичных магнийтермических порошков получены танталовые порошки с удельной поверхностью на уровне 11 м²·г⁻¹. Рассчитанный по величине поверхности размер шарообразных частиц такого порошка составляет 30 нм.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией металлургии редких элементов ИХТРЕМС КНЦ РАН, д.т.н. Орлову В. М. и ведущему технологу Сухорукову В. В. за оказанную помощь в постановке работы и обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В. Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 381–385.
2. Крыжанов М.В. Исследование реакции магнийтермического восстановления тантала из его пентаоксида // Перспективные материалы. Специальный выпуск (5), ноябрь 2008, Материалы V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, 11-13 ноября 2008 г. Москва. С. 565–569.
3. Мержанов А.Г., Боровинская И.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН. 1972. Т. 204. № 2. С. 336–339.
4. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2006. №5. С. 5–8.

КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА КОВДОРСКОГО ГОКа

Ракитина Е.Ю.

Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, rakitina75@mail.ru

Основная масса железа, используемая в мире, восстанавливается из железной руды в доменных печах. В настоящее время доменное производство достаточно экономично при высокой производительности, однако, чугун, получаемый в доменном процессе, загрязнен фосфором, серой и другими примесями, поступающими из исходного сырья и кокса, поэтому требуются дополнительные затраты на их удаление, также возникают серьезные экологические проблемы.

С целью преодоления этих трудностей были разработаны бездоменные процессы прямого восстановления железных руд, концентратов и железосодержащих отходов (Direct Reduction Iron), таких как: Corex, Midrex, Hotlink, Fastmet, ITmk3 и другие вариации DRI-процесса. В России технология освоена на Оскольском электрометаллургическом комбинате. Ранее ЦНИИЧермет им. И.М. Бардина была разработана технология получения порошков железа путем восстановления железосодержащего сырья в присутствии щелочного агента, реализованная в НПО «Тулачермет».

Технологии прямого восстановления позволяют использовать в качестве энергоносителя и восстановителя природный газ или некокующиеся угли, которые подвергают газификации, что является экологически безопасным. Время процесса восстановления снижается до десятка минут. DRI - процессы позволяют получать порошки с содержанием железа более 90%. Возможно получение металлизированных окатышей или горячепрессованных брикетов. В настоящее время с использованием этих процессов в мире выплавляется порядка 50 млн. тонн стали.

Нами был разработан вариант технологии карботермического восстановления железосодержащих концентратов с получением порошка металлического железа. Развиваемый подход состоит:

- в изучении окислительно-восстановительных процессов в системах, содержащих природные оксиды железа путем их визуализации и микронзондирования;
- в проведении процессов окисления - восстановления до состояния, необходимого и достаточного для выделения в самостоятельные фазы целевых компонентов: железа и полезных оксидов (титана, ванадия и др.);
- в быстром переводе системы в состояние эффективного протекания окислительно-восстановительных реакций.

Для наблюдения за превращениями исходных подсистем в процессах переработки исходного сырья в железо были использованы приемы технологической минералогии с привлечением оптической микроскопии с визуализацией исходных и полученных структур с разрешением 1 мкм, а так же сканирующей микроскопии с микронзондовым химическим анализом с разрешением до 100 нм. Это позволило фиксировать стартовые движения подсистем на наноуровне и сопровождать протекающие превращения до требуемой степени преобразования микрофаз. Применимость развиваемого подхода к промышленным железосодержащим концентратам продемонстрирована на примере железорудного концентрата ОАО «Ковдорский ГОК».

На рисунке 1 представлено исходное зерно железорудного концентрата Ковдорского ГОКа, состоящее из магнетита ($Mt - FeOFe_2O_3$) – основной компонент и продуктов распада благородной шпинели ($Spi - MgOAl_2O_3$). Ряд включений и границы перехода между фазами имеют наноразмеры.

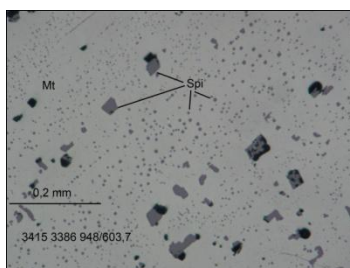


Рис. 1. Зерно магнетита

В начальный период восстановления зародыши металлического железа ($Fe_{мет}$) оказываются распределенными равномерно-хаотично и имеют размеры менее 40 мкм (Рис. 2).

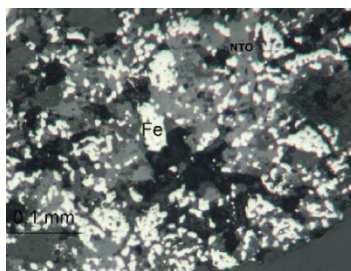


Рис. 2. Начало образования агломерированной структуры

По мере дальнейшего протекания процесса восстановления частицы железа начинают укрупняться с образованием вытянутых агломерированных структур с поперечными размерами 5-50 мкм (Рис. 3).

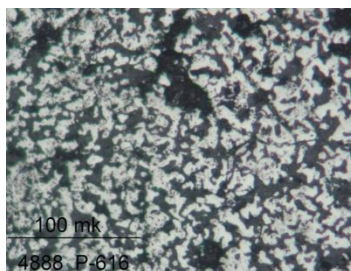


Рис. 3. Агломерированная структура

При дальнейшем укрупнении частиц железа распадаются агломерированные структуры и образуются глобулы с поперечным размером более 50 мкм, которые могут быть отделены от невосстановленной оксидной матрицы различными методами обогащения руд (Рис. 4, 5).



Рис. 4. Начало распада агломерированной структуры

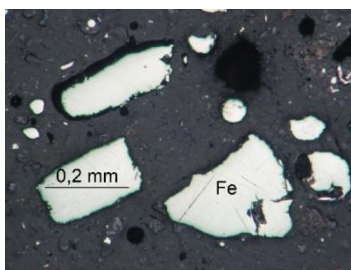


Рис. 5. Глобулы

Содержание железа в полученных такими методами порошках составляет порядка 96,3 % $Fe_{мет}$, из которого методом плавки в вакууме токами высокой частоты был получен слиток с содержанием Fe - 99,8 %.

Разрабатываемый вариант DRI-процесса будет превосходить по основным показателям многие его известные вариации, например, будет иметь в 2-3 раза меньшую материалоемкость и энергоемкость.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Калининскому В.Т., а также доктору химических наук Гришину Н.Н. и кандидату геолого-минералогических наук Нерадовскому Ю.Н.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СФЕНА

Щукина Е.С.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, Апатиты Мурманской обл.

e-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Один из вариантов сернокислотной переработки сфенового концентрата предполагает получение в качестве конечных продуктов титановых солей – аммоний титанилсульфата (СТА) - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и титанилсульфата (СТМ) - $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /1/. Титановые соли - это кристаллические вещества, которые обладают рядом свойств, позволяющих использовать их непосредственно, например, СТА в качестве нетоксичного дубителя кож или при синтезе различных титаносодержащих продуктов. При растворении солей в воде можно получить концентрированные титановые растворы с минимальным количеством примесных элементов, что значительно облегчает получение из них достаточно чистого диоксида титана, композиционных пигментов оболочкового строения, прекурсоров для синтеза сорбентов, катализаторов и т.д. /2,3/.

Кристаллизация СТА, осуществляется постепенной подачей сульфата аммония в раствор сульфата титана(IV). Его количество рассчитывается с учетом достижения в реакционной массе суммарной концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в свободном состоянии равной 550-600 г/л. Селективность процесса очень высокая, что позволяет получить достаточно чистую соль. Структура формирующейся соли стабилизируется её обработкой насыщенным раствором сульфата аммония. При этом удаляется маточник и снижается содержание в соли примесей. Именно такую соль успешно используют в процессе безхромового дубления кож.

СТА использовали для получения диоксида титана с высокой удельной поверхностью и низким показателем насыпной плотности. Такой продукт используется в производстве термостойких кремнеорганических герметикоа, применяемых для внутренней и внешней герметизации летательных аппаратов. Метод синтеза основана на термолизе соли и протекает в твердофазном режиме по суммарной реакции:



Диоксид титана, представляет собой порошок белого цвета, содержащий 97,8% TiO_2 . Удельная поверхность его составляет - $220\text{ м}^2/\text{г}$, насыпная масса - $320\text{ г}/\text{дм}^3$, масляное число - $75\text{ мл}/100\text{ г}$. Диоксид титана анатазной модификации с повышенной фотохимической активностью получали путем термического гидролиза СТА. Направленный синтез гидратированного титанового осадка и последующие операции, включая его термолиз, позволяют получить продукт с необходимой структуры и свойствами. Такой диоксид титана способен под воздействием ультрафиолетовых лучей восстанавливаться с выделением атомарного кислорода ($\text{TiO}_2 = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}$), который вступает в окислительные реакции, в частности, с низшими окислами

Выражаю благодарность за помощь в подготовке материала к докладу своему научному руководителю д.т.н. Герасимовой Лидии Георгиевне, а также сотрудникам группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Лазарева И.В., Матвеев В.А. Использование сфенового концентрата для получения сорбентов// Обогащение руд. 2005.-№4.- С.31-34.
2. Годнева М.М., Мотов Д.Л.. Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы. Л. Наука, 1980. 174с.
3. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Апатиты. Изд. КНЦ РАН, 2002.-Ч.1 -189с; Ч.2 – 154с.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТИ

Шашкеев К.А.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
shashkon@yandex.ru

Целью данной работы является построение модели высокотемпературного окисления титана с поверхности без учета влияния объема преформы и сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными с целью проверки правомочности предложенной модели.

Ранее на основе экспериментальных данных работы [1] была построена модель высокотемпературного окисления титана [2,3], основанная на диффузии атомов титана из тела на поверхность преформы. Однако, обмеры преформ после окисления, а так же масштабы окисления (порядка 7-100% окисленного металла на экспоненциальной стадии) показывают, что наряду с процессом окисления внутренних, высокоэнергетических атомов титана так же проходит процесс окисления атомов титана, диффундирующих непосредственно с поверхности титана, находящейся под К-слоем. В данной модели описана диффузия атомов титана из приповерхностного слоя через К-слой в С-слой и далее на поверхность раздела «оксид – воздух». Учтен рост толщины оксидного слоя в процессе окисления, а также накопление атомов титана в С-слое. В результате поэтапного решения построенной модели показано, что окисление массивных образцов титана с поверхности в процессах ОКТК описывается параболическим законом. Диффузия атомов титана через К-слой влияет на кинетику протекания процесса на начальном этапе. При больших значениях времени кинетика процесса определяется диффузией атомов титана через образовавшийся слой ОКТК-рутила. При этом влияние накапливания атомов титана в С-слое невелико и в первом приближении этим можно пренебречь, поскольку это позволяет аналитически найти решение построенной модели. Однако, поскольку первый участок кинетики ОКТК описывается экспонентой, то следует заключить, что вклад окисления только с поверхности, подчиняющийся параболическому закону, незначителен по сравнению с окислением из объема, и, по-видимому, вносит свой вклад на отдельных этапах кинетической кривой.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Константину Александровичу Солнцеву, а также всем сотрудникам лаборатории №27 ИМЕТ РАН им. А.А.Байкова.

Список литературы

1. Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики // Неорганические материалы. 2008, Т. 44, № 8, с. 969-975.
2. Солнцев К.А., Шашкеев К.А., Стецовский А.П. Механизм окисления титана на экспоненциальной стадии процесса окислительного конструирования тонкостенной керамики // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК/Физическая химия. 2008, Т. 422, № 5. с. 267-270.
3. Солнцев К.А., Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А.. Физико-химические аспекты бифуркации в процессах ОКТК при высокотемпературном окислении массивных титановых преформ // Неорганические материалы, 2010, т. 46, № 2, с. 1-6.

**ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ
И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ,
ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ**

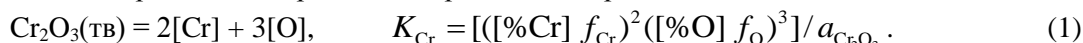
РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Ni-Cr, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ

Александров А.А.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a.a.aleksandrov@gmail.com

Сплавы Fe-Ni-Cr, легированные ванадием, находят широкое применение в современной технике, поэтому представляется целесообразным изучение растворимости кислорода в расплавах системы Fe-Ni-Cr-V. Как было показано в работе [1] ванадий в расплавах с высоким содержанием никеля и хрома, например Fe-10%Ni-20%Cr и Fe-40%Ni-15%Cr, не является раскислителем. Представляет интерес исследовать растворимость кислорода в расплавах Fe-Ni-Cr-V с меньшими содержаниями никеля и хрома на примере сплава Fe-3%Ni-2%Cr-V.

Термодинамический анализ системы Fe-3%Ni-2%Cr-V. В расплавах системы Fe-Ni-Cr при содержании хрома выше 0,5–1,5% (в зависимости от содержания никеля) продуктом реакции взаимодействия хрома с кислородом, содержащимся в расплаве, является оксид Cr₂O₃ [2, 3]



Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению [2, 3] ($T_{\text{пл}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2705 \text{ K}$, поэтому при 1873 K $a_{\text{V}_2\text{O}_3} = 1$

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \lg K_{\text{Cr}} - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Cr}] - \left(\frac{2}{3} \dot{a}_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + \dot{a}_{\text{O}}^{\text{Cr}} \right) [\% \text{Cr}] - \left(\dot{a}_{\text{O}}^{\text{O}} + \frac{2}{3} \dot{a}_{\text{Cr}}^{\text{O}} \right) (K_{\text{Cr}} / [\% \text{Cr}]^2)^{1/3} - r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2. \quad (2)$$

Равновесная концентрация кислорода в расплаве Fe-3%Ni-2%Cr рассчитана по уравнению (2) с учетом значений величины константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия ($\lg K_{\text{Cr}} = -3,928$; $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,165$; $e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = 0,00024$; $e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0,055$; $e_{\text{Cr}}^{\text{O}} = -0,187$; $r_{\text{O}}^{\text{Cr}} = 6,284 \cdot 10^{-4}$) при 1873 K:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = -1,309 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Cr}] + 0,0547[\% \text{Cr}] + 1,422 \cdot 10^{-2} / [\% \text{Cr}]^{2/3} - 6,284 \cdot 10^{-4} [\% \text{Cr}]^2 = -1,394; \quad (3)$$

откуда $[\text{O}] = 0,04\%$.

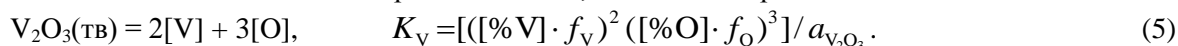
При раскислении расплава Fe-3%Ni-2%Cr ванадием при низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома и ванадия, можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+V}} = \lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} - \left(\frac{2}{3} e_{\text{Cr}}^{\text{V}} + e_{\text{O}}^{\text{V}} \right) [\% \text{V}]. \quad (4)$$

Значение константы равновесия реакции раскисления сплава Fe-3%Ni ванадием, а также значения параметров взаимодействия, характеризующие растворы кислорода в этом расплаве, рассчитаны по методике описанной в [2, 3]: $\lg K_{\text{V}} = -5,544$; $e_{\text{Cr}}^{\text{V}} = 0,012$; $e_{\text{V}}^{\text{Cr}} = 0,0119$. С учетом значений параметров взаимодействия уравнение (4) для сплава Fe-3%Ni-2%Cr примет вид:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+V}} = -1,394 + 0,139[\% \text{V}]. \quad (4a)$$

Взаимодействие ванадия с кислородом при более высоких содержаниях ванадия в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, описывается реакцией



Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием ванадия и хрома в расплаве, для реакции (5) можно рассчитать по уравнению [4]

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{V+Cr}} = \frac{1}{3} \lg K_{\text{V}} + \frac{1}{3} a_{\text{V}_2\text{O}_3} - \frac{2}{3} \lg[\% \text{V}] - \left(\frac{2}{3} e_{\text{V}}^{\text{V}} + e_{\text{O}}^{\text{V}} \right) [\% \text{V}] - \left(\frac{2}{3} e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + e_{\text{O}}^{\text{Cr}} \right) [\% \text{Cr}] - \left(\frac{2}{3} e_{\text{V}}^{\text{O}} + e_{\text{O}}^{\text{O}} \right) (K_{\text{V}} / [\% \text{V}]^2)^{1/3} - r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2. \quad (6)$$

Оксид V₂O₃ при 1873 K твердый ($T_{\text{пл}} = 2230 \text{ K}$), поэтому $a_{\text{V}_2\text{O}_3} = 1$. С учетом величины константы равновесия реакции раскисления ванадием и параметров взаимодействия ($e_{\text{V}}^{\text{V}} = 0,0223$; $e_{\text{O}}^{\text{V}} = -0,147$; $e_{\text{V}}^{\text{O}} = -0,483$) уравнение (6) для сплава Fe-3%Ni-2%Cr примет вид:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{V+Cr}} = -1,757 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{V}] + 0,133[\% \text{V}] + 6,912 \cdot 10^{-3} / [\% \text{V}]^{2/3}. \quad (6a)$$

Решая совместно уравнения (4) и (6) можно определить содержание ванадия $[\% \text{V}]^*$, при котором происходит смена механизма раскисления. При решении уравнений в первом приближении пренебрегаем членами, содержащими параметры взаимодействия, в связи с их малостью, тогда для сплава Fe-3%Ni-2%Cr $[\text{V}]^* = 0,311\%$. Рассчитанные по уравнениям (4a) и (6a) равновесные

концентрации кислорода в расплаве Fe-3%Ni-2%Cr-V при 1873 К приведены на рис. 1 в сравнении с данными о растворимости кислорода в расплавах систем Fe-3%Ni, Fe-3%Ni-2%Cr (штриховые линии) и Fe-3%Ni-V. Зависимость концентрации кислорода от содержания ванадия для сплава Fe-3%Ni при 1873 К может быть описана уравнениями:

для области существования $(\text{Fe, Ni})\text{V}_2\text{O}_4$ (при $[\text{V}] < 0,138\%$)

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-3\%Ni}} = -1,705 - \frac{1}{2} \lg[\% \text{V}] + 0,136[\% \text{V}] + 8,023 \cdot 10^{-3} / [\% \text{V}]^{1/2}; \quad (7a)$$

для области существования V_2O_3 (при $[\text{V}] > 0,138\%$)

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-3\%Ni}} = -1,848 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{V}] + 0,133[\% \text{V}] + 6,912 \cdot 10^{-3} / [\% \text{V}]^{2/3}. \quad (7б)$$

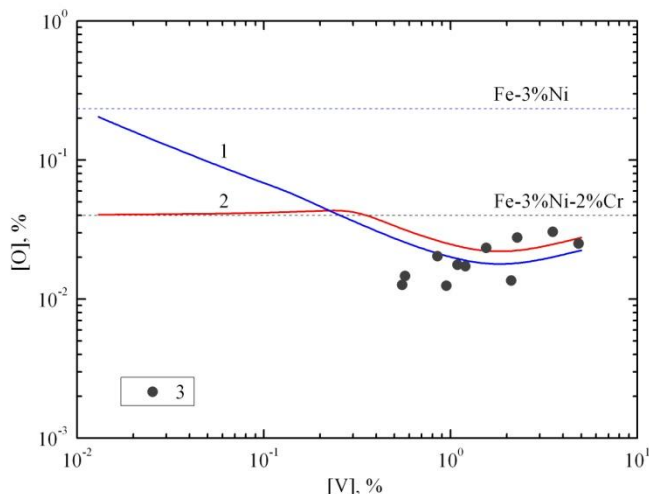


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода от содержания ванадия в расплавах Fe-3%Ni (1) и Fe-3%Ni-2%Cr (2, 3) при 1873 К: 1 – уравнения (7a) и (7б); 2 – (4a) и (6a); 3 – эксперимент

Методика эксперимента. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,99%), электролитические никель (99,99%) и хром (99,8%), и алюминотермический ванадий (99,9%). Схема экспериментальной установки и методика проведения эксперимента подробно описаны в работах [5, 6].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Результаты экспериментов по раскислению сплава Fe-3%Ni-2%Cr ванадием приведены на рис. 1 в сравнении с расчетными данными. Содержание ванадия в расплаве изменялось от 0,55 до 4,85%. В пределах изученных содержаний ванадия экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с расчетными данными. Экспериментально подтверждено, что ванадий при содержаниях выше 0,5% начинает действовать как слабый раскислитель.

Выводы. Определено содержание ванадия $[\% \text{V}]^*$ (0,311%), при котором происходит смена механизма раскисления для сплава Fe-3%Ni-2%Cr. Концентрация кислорода в расплаве Fe-3%Ni-2%Cr при содержаниях ванадия ниже 0,311% определяется содержанием хрома, а при содержаниях выше 0,311% V – содержанием ванадия. Экспериментально определена растворимость кислорода в расплавах Fe-3%Ni-2%Cr в зависимости от содержания ванадия, результаты эксперимента удовлетворительно согласуются с расчетными данными.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Дашевскому В.Я.

Список литературы

1. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. Термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах Fe-Ni-Cr, содержащих Mn, V, Si, Ti, Al // *Металлы*, 2000, № 2. С. 25–28.
2. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. Влияние хрома на растворимость кислорода в расплавах Fe-Ni // *Металлы*, 1998, № 4. С. 3–9.
3. Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N. et al. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys // *ISIJ International*, 2005. V. 45. No 12. P. 1783–1788.
4. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Fe-Ni-Cr // *Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов*. М.: ИКЦ «Академкнига». 2002. С. 39–54.
5. Александров А.А., Макаров М.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni-V // *Металлы*. 2008. № 1. С. 17–27.
6. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Vanadium in the Iron-Nickel Melts // *ISIJ International*. 2009. V. 49. No. 2. P. 149–155.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПИРРОТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Андрушкевич В.А.

Россия, Российская академия наук Учреждение Российской академии наук Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, azwsxedc-87@mail.ru

Необходимость комплексного извлечения ценных компонентов из первичного сырья вызывается тем, что руды большинства месторождений цветных металлов являются полиметаллическими. В ряде случаев ценность элементов – спутников составляет значительную часть стоимости основных металлов, а иногда и превышает ее. В полной мере это относится к металлам платиновой группы. Основным источником их получения являются сульфидные медно-никелевые руды Норильского промышленного района. Заполярный филиал (ЗФ) ОАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель» обеспечивает в настоящее время пятую часть мирового производства никеля и около 40% – прочих цветных и драгоценных металлов. В России на долю Компании приходится свыше 95% производства металлов платиновой группы [1].

Пирротиновые концентраты получают на стадии флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд. Пирротиновые концентраты являются источником дополнительного получения платиновых металлов, никеля и меди, что обусловлено сложностью состава и низким содержанием ценных компонентов, что так же осложняет процесс определения концентрации ценных компонентов во всех продуктах технологической цепочки. Они относятся к категории бедных источников сырья, что обуславливает необходимость применения – в случае промышленного использования этого сырья – высокотехнологичных методов их пиро- или гидрометаллургической переработки. Заметим, что суммарные потери платиновых металлов с отвальными «хвостами» гидрометаллургического обогащения пирротиновых концентратов на Надеждинском металлургическом заводе Заполярного филиала составляют 8 – 14% от общих потерь, формирующихся при переработке норильских руд, причем основные потери формируются на головной операции технологии – на стадии автоклавно-окислительного выщелачивания [2].

Отсюда очевидна актуальность дальнейшего поиска новых решений в технологии переработки пирротиновых концентратов, направленных на сокращение потерь цветных и платиновых металлов, которые могут быть реализованы как в рамках существующей схемы, так и путем создания новых, более эффективных методов.

Цель работы: выявление физико-химических закономерностей процессов сернокислотного выщелачивания пирротиновых концентратов, содержащих платиновые металлы.

Проведен анализ характерных особенностей сернокислотного выщелачивания пирротинового концентрата в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала реакционной системы, создающегося в процессе взаимодействия твердое-жидкое.

Объектом исследований служил образец пирротинового концентрата ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» состава, масс %: 41.85 Fe, 1.17 Ni, 0.49 Cu, 0.05 Co, 23,1 S, представленный минеральными фазами сульфидных составляющих в виде моноклинного, гексагонального пирротина и пентландита с сопутствующим им присутствием компонентов пустой породы, содержащей преимущественно алюмосиликаты. Содержание платиновых металлов в исходном концентрате составляет в г/т: 1.3 Pt, 2.2 Pd, 0.14 Rh, 0.11 Ru, 0.2 Ir. Исследования выполнялись с привлечением следующих методов аналитического контроля исходных и конечных продуктов реакционных взаимодействий: газового, термовесового (TG), дифференциального термического (DTG), химического, рентгенофазового (РФ) и микро-рентгеноспектрального (РСМА).

Ранее было установлено, что сернокислотное растворение пирротина ускоряется в присутствии сероводорода. Присутствующие оксиды (например, магнетит - Fe_3O_4 или гематит – Fe_2O_3) замедляют растворение пирротина; поэтому для активации процесса необходимо, вначале растворить окисленные соединения железа, поскольку образующийся при растворении пирротина сероводород расходуется на реакцию восстановления железа из магнетита [3].

Для ускорения начального периода реакции необходимо быстро восстановить окисленное соединение железа. С этой целью процесс организуют так, чтобы в системе всегда был избыток сероводорода, восстанавливающего оксидное железо, либо другого восстановителя, например, металлического железа. Это обеспечивает автокаталитический характер реакции.

Для исключения индукционного периода без применения дополнительных реагентов и обеспечения высокой степени использования H_2SO_4 и получение выходящего раствора с низким ее

содержанием было предложено проводить выщелачивание в две стадии, с учетом выбора методов утилизации получаемых растворов и сероводорода.

На основании термодинамических расчетов установлен вероятностный ряд кислотного разложения минералов пирротинового концентрата: магнетит, пирротин, пентландит, халькопирит, пирит. Изучение продуктов после сернокислотного выщелачивания пирротинных концентратов с использованием химического и рентгеноструктурного анализов, микроминералогического анализа аншлифов показало удовлетворительное совпадение экспериментальной и расчетной последовательности разложения минералов: магнетит, пирротин, халькопирит, пентландит. но более трудную вскрываемость пентландита, по сравнению с термодинамической оценкой, которая определяется, по-видимому, кинетическими факторами - высоким перенапряжением выделения сероводорода [4].

Показано, что разложение пирротинового концентрата происходит в две стадии: в первую очередь разлагается магнетит и в раствор переходит железо(II) и железо(III). После удаления железа(III) (восстановлением, обработкой осадка свежими порциями кислоты) развивается автокаталитическая реакция разложения пирротина с выделением сероводорода. Переход от первой ко второй стадии без специальных мероприятий может продолжаться неопределенно долго. Причиной индукционного периода является неустойчивый режим, обусловленный малой скоростью кислотного вскрытия пирротина при окислительно-восстановительном потенциале 0.4-0.5 В. Необходимым условием развития автокаталитического процесса выделения сероводорода является уменьшение величины окислительно-восстановительного потенциала системы.

В связи с тем, что одностадийный процесс сернокислотного выщелачивания пирротинового концентрата обладает технологической неуправляемостью. Нами была разработана и предложена к внедрению двухстадийная схема выщелачивания пирротинных концентратов. Первая стадия убирает продукты поверхностного окисленного нестехиометрического слоя пирротинового концентрата, частично переводя железо и пустую породу в раствор, что обеспечивает на второй стадии выщелачивание пирротина, которое протекает с выделением H_2S и $S_{эл}$.

Процесс быстрого растворения продуктов окисленного поверхностного слоя на первой стадии блокируется через 15 минут в независимости от концентрации серной кислоты (50-150 г/л). Есть предположение, что на поверхности контакта двух фаз образуются основные соли железа. На всех образцах на второй стадии образуется сероводород. Процесс сопровождается снижением содержания кислорода в кеках выщелачивания концентрата и увеличением в них содержания элементарной серы. Обработкой осадка свежими порциями кислоты практически обеспечиваются условия проведения выщелачивания с минимальным временем запаздывания.

Выводы:

- Подобраны оптимальные условия оформления технологического процесса по схеме двухстадийного выщелачивания пирротинового концентрата, содержащего платиновые металлы.
- Исследование процесса двухстадийного сернокислотного выщелачивания пирротинных концентратов показали возможность организации практически полного разложения пирротина и магнетита с сокращением массы материала в 2,5-3 раза и получением богатого концентрата, в который извлекается 96-98 % цветных металлов и не менее 95% платиновых металлов.
- Полученный серо-сульфидный концентрат можно может быть разделен на концентрат химического обогащения и элементарную серу по технологии Надеждинского металлургического завода Норильского ГМК. Далее этот концентрат может быть переработан пиро- или гидрометаллургическими методами.

Выражаю благодарность за помощь в проведении исследований сотрудникам лабораторий №5 и № 6 ИМЕТ РАН.

Список литературы

1. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: Учебник. В 2-х кн. Кн.2. – М.: МИСИС, Изд. дом «Руда и металлы»/ 2005.- 392с.
2. Боднар Н.М. Учебно-методическое пособие: Комплексная переработка руд, содержащих платиновые металлы. 2008 – 77с.
3. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.И., Калашникова М.И., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. в 2-х томах. Т-2 Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2009 – 619с.
4. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель: в 3-х томах. Т. 3. –М.: ООО «Наука и технологии». 2003. – 608с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА ВОДОРОДОМ

Анисонян К.Г.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, grikar84@mail.ru

Лейкоксеновые концентраты, полученные при обогащении нефтеносных песчаников Ярегского месторождения флотационными методами с последующим обжигом при 800-1000°C, содержат 45-50% TiO_2 и 40-45% SiO_2 . Половина кварца присутствует в виде свободных зерен и известными способами обогащения не удаляется.

В результате предыдущих исследований было показано, что в процессе восстановительного обжига смеси лейкоксенового концентрата с углеродом, титансодержащие фазы приобретают магнитные свойства, что в дальнейшем позволяет с применением методов электромагнитной сепарации удалить свободные зерна SiO_2 [1-3]. Было установлено, что в продукте обжига титансодержащие фазы находятся в виде твердых растворов под общим названием фазы Магнели (Ti_nO_{2n-1} , где $n \geq 4$). Основную роль в появлении ферромагнетизма играют мелкодисперсные кластеры α -Fe, образующиеся в результате распада железосодержащих твердых растворов на основе фаз Магнели [4]. Были изучены оптимальные параметры процесса восстановительного обжига.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов восстановления лейкоксенового концентрата газообразным восстановителем. В качестве восстановителя были использованы водород и его смеси с углекислым газом.

Обжиг проводился в лабораторной горизонтальной трубчатой электропечи. Доля водорода в смеси (H_2/CO_2) регулировалась с помощью системы ротаметров (10 – 100 об.% H_2). Температурно-временной режим обжига составлял изотермическую выдержку при 600-1300 °C в течение 30 мин.

После восстановления, фиксировалось изменение массы концентрата. А ход процесса контролировали рентгенофазовым анализом (РФА) восстановленных продуктов и выходом магнитных фракций на лабораторном электромагнитном сепараторе марки ЭВС-10/5.

На рис.1 показана зависимость выхода магнитной фракции от напряженности магнитного поля при различных температурах обжига. Появление ферромагнитных свойств в восстановленных продуктах отмечается уже при температуре 600°C. Выход магнитной фракции при 2 кЭ составляет 20%, а при повышении магнитного поля до 5 кЭ – достигает порядка 80%. С повышением температуры процесса – выход при 2 кЭ увеличивается, что указывает на усиление магнитных свойств материала. В области температур 800-1000°C кривые выходят на одну линию и при 2 кЭ выход магнитной фракции составляет порядка 60%.

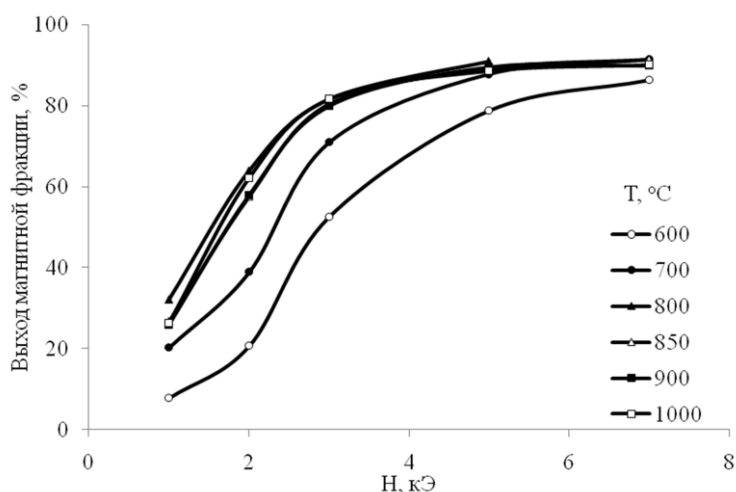


Рис.1 – График зависимости выхода магнитной фракции от напряженности магнитного поля при указанных температурах обжига материала в течение 30 мин

По потерям массы (рис.2), приходящимся на удаление кислорода из навески можно выделить две стадии процесса восстановления концентрата. Первая стадия относится к температурной области 600-800°C, в которой происходит восстановление оксидов железа до $Fe_{мет}$, которое в свою очередь приводит к появлению и усилению магнитных свойств продукта восстановления. При температуре 800°C потери массы достигают 0,7%, что стехиометрически равно количеству удаленного кислорода из Fe_2O_3 в концентрате. При температурах 800°C и выше отмечается рост потерь массы (рис.2), что связано с началом восстановления TiO_2 . В области 850-1000°C происходит образование

восстановленного рутила и фаз Магнели, что подтверждается РФА. Причем, если при температуре 850°C наряду с восстановленным рутилом присутствуют низшие фазы Магнели, то при 1000°C TiO_2 полностью переходит в фазы Магнели, состава Ti_5O_9 - Ti_7O_{13} . При этом железо в продуктах восстановления присутствует в металлическом состоянии.

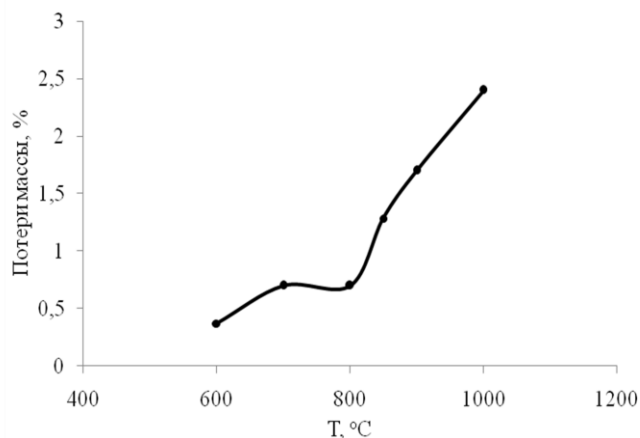


Рис.2 – График зависимости потери массы при обжиге концентрата от температуры обжига с продолжительностью 30 мин в атмосфере 100 об. % H_2

С уменьшением количества водорода в восстановительной смеси исходного газа, отмечается ослабление магнитных свойств материала. Было установлено, что в этих условиях не обеспечивается полного восстановления железа до металлического состояния, часть его в системе остается в связанном с TiO_2 состоянии, в частности, в виде метатитаната железа - $FeTiO_3$ (структура ильменита). Присутствие в системе метатитаната железа приводит к ухудшению магнитных свойств продукта восстановления. Восстановление железа из этой фазы происходит лишь при содержании H_2 в восстановительной смеси более 90 об. %.

Уменьшение магнитных свойств образцов наблюдается также в условиях восстановления концентрата газовой смесью H_2/CO_2 при температурах выше 1100°C. При относительно низких содержаниях водорода в газовой смеси в системе имеет место образования высокотемпературной фазы - дититаната железа ($FeO \cdot 2TiO_2$), который при охлаждении (ниже 1060°C) распадается на метатитанат железа и рутил. При высоких содержаниях водорода TiO_2 восстанавливается с образованием высокотемпературной фазы - аносовита (Ti_3O_5), в нашем случае в присутствии железа – твердого раствора $Fe_xTi_{3-x}O_5$ со слабыми магнитными свойствами. При медленном охлаждении продукта восстановления происходит распад высокотемпературного твердого раствора с выделением металлического железа по реакции: $FeO + Ti_2O_3 = Fe + 2TiO_2$. Это приводит к существенному усилению магнитных свойств продукта восстановления.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов руководителям академику Леонтьеву Л.И. и д.т.-н.Садыхову Г.Б.

Список литературы

1. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Заблоцкая Ю.В., Олюнина Т.В., Кирюшкина Н.Ю., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Зеленова И.М., Нефтеносные титановые пески Ярегского месторождения – решение проблемы Титанового сырья в России. «Титан», № 1(18), 2006, с. 12-19;
2. Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Заблоцкая Ю.В. Химические аспекты обогащения нефтеносных лейкоксеновых руд с получением синтетического рутила. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября 2007г. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии, т.2. –М.: Граница, 2007, с.496;
3. Анисонян К.Г. Исследование влияния температуры обжига на изменение магнитных свойств лейкоксена // Труды молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН 2006: Сб. статей под ред. Ю.К. Ковнеристого и др. – М.: Изд-во Интерконтакт Наука, 2006.- с. 80-83.;
4. Анисонян К.Г. Синтез и изучение магнитных свойств твердых растворов в системе $FeO-Ti_2O_3-TiO_2$ // VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сб. статей под ред. ак. РАН Ю.В. Цветкова и др. – М: Интерконтакт Наука, 2009, 570 с.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРЫ НА ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Больших А.О.

Россия, Москва, Российская академия наук Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, bolshih@hotmail.com

При разработке новых и усовершенствовании существующих гидрометаллургических процессов, связанных с получением элементной серы и ее применением, исследователи встречаются с рядом трудностей, обусловленных физико-химическими свойствами серы. Основные из них следующие. Нет чёткости в понимании, почему при окислении сульфидов – пирротина, пентландита, халькопирита, пирита и др. примерно в одинаковых условиях извлечение элементной серы может изменяться в широких пределах. Остаётся неясным вопрос о механизме влияния повышения температуры в процессе выщелачивания сульфидов на извлечение серы в виде элементной. При температуре выше 433К элементная сера практически не образуется [1, 2]. Предлагаемые рядом исследователей различные механизмы окисления сульфидов – химический, адсорбционный, электрохимический не отвечают в полной мере на вопрос о соотношении и выходе серосодержащих форм при окислении сульфидной серы.

Согласно молекулярной теории аллотропии свойства серы определяют две причины. Первая – различие в числе и способе соединения атомов в молекуле, т.е. молекулярные характеристики аллотропа. Вторая причина – разница в способах ассоциации молекул в твёрдом состоянии, т.е. надмолекулярные характеристики аллотропа [3,4]. Аллотропы серы могут образовывать циклические молекулы серы (цикросера) и неразветвлённые цепи (катенасера). По данным работы [5] элементарная ячейка ромбической формы серы состоит из шестнадцати молекул S_8 .

Жидкая сера в точке плавления представляет собой смесь циклооктосеры и восьмиатомных цепочек серы (катенаоктасера). Этот переход от колец к цепочкам становится термодинамически возможным при температуре, которая немного превышает температуру плавления серы. Содержание полимерной серы (цепочек) в расплаве в зависимости от температуры характеризуется следующими значениями (расчётные), %: 393К - 6,8; 413К - 7,0; 433К – 9,8; 438К – 14,7; 443К – 18,9; 463К – 30,9; 483К – 40; 533К – 52,1 [6]. Эти результаты, по крайней мере в области температур до 473К удовлетворительно совпадают с результатами других авторов, которые определяли непосредственно содержание серы в резко охлаждённых растворах методом экстракции [6].

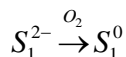
Температура 432К является критической, при этой температуре свободные энергии образования полимера и мономера становятся одинаковыми, начинается полимеризация сопровождающаяся разрывом колец и образованием длинных цепей. Все реакции, в которые вступает S_8 , требуют раскрытия кольца и образования при этом либо цепей из атомов серы, либо соединений, содержащих такие цепи из атомов серы [7].

Рассмотрим теперь процесс окислительного выщелачивания сульфидов, который протекает с образованием элементной и сульфатной серы. Сделаем это на примере пирротина. При температуре равной 380-400К выщелачивание пирротина отвечает следующей суммарной реакции [8]: $5FeS + 5O_2 + 2H_2O \rightarrow 4FeOOH + FeSO_4 + 4S^0$ (1)

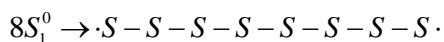
Учитывая, что одним из наиболее устойчивых аллотропов серы является ромбическая форма, которая содержит коронообразные молекулы S_8 , последнее слагаемое в уравнении (1) должно быть записано $0,5 S_8$.

С учетом молекулярной и кристаллической структуры серы весьма достоверной представляется схема окисления сульфидной серы до элементной и высших валентностей состоящей из 5 стадий.

На первой стадии процесса, на поверхности сульфида происходит окисление сульфидной серы до моноатомной элементной серы.



Важный вопрос, который возникает при окислении сульфидов: как понимать дальнейшее поведение S_1^0 с учётом необычайной молекулярной структуры серы. На второй стадии процесса на поверхности сульфида идёт образование метастабильных в том числе восьмиатомных цепочек элементной серы из моноатомной элементной серы. Такие цепи являются свободными радикалами, фактически бирадикалами.



При низкотемпературном выщелачивании ($T=383K$ – ниже точки плавления серы) сера, образовавшаяся на первой и второй стадии, параллельно может вступать во взаимодействие с водой и

окисляться кислородом до серы высших валентностей т.к. она является «активной» [7]. Соотношение между количеством цепочек и колец, образующихся на поверхности сульфидов, в каждый момент времени, возможно влияет в том числе и на выход элементной серы. Для различных сульфидов это соотношение, по-видимому, разное.

На третьей стадии из цепочек, состоящих из восьми атомов серы, образуется циклическая сера.

При высокотемпературном выщелачивании (выше температуры плавления серы) помимо цепочек серы, образующихся на второй стадии, они могут образовываться и за счёт частичного разрыва колец (IV стадия). Так при температуре 413-433К этот вклад, как мы отмечали выше, может составлять ~ 7,0 – 9,0% от элементной серы, образовавшейся в процессе выщелачивания.

Повышение температуры выщелачивания способствует увеличению химически активной серы и как следствие – уменьшению выхода элементной серы и увеличению серы высших валентностей. Подобного взгляда придерживаются авторы работы [9], которые предполагают, что ускорение окисления серы элементной при температуре выше 403К связано как с понижением гидрофобности серы, так и с уменьшением относительного количества колец S_8 .

По мере того, как жидкая сера охлаждается (пятая стадия), из циклических молекул серы идёт построение элементарной ячейки серы. Таким образом, образование элементной серы при окислительном выщелачивании сульфидных минералов является многостадийным процессом, в котором важную роль играет молекулярная характеристика элементной серы.

Сопоставление предложенных механизмов окисления сульфидной серы в кислых растворах при температурах выше 385К и взаимодействия серы со щелочными растворами указывает на то, что именно молекулярная характеристика серы определяет направление химических взаимодействий серы и её стабильность.

Разумеется, что приведённая схема окисления сульфидной серы при выщелачивании пирротиновых концентратов не претендует на полный охват проблемы.

Выводы.

1. На основании особенностей молекулярной характеристики элементной серы и закономерностей ее поведения в процессе выщелачивания сульфидов (на примере пирротина) предложена схема окисления сульфидной серы до элементной и высших валентностей.
2. Схема окисления сульфидной серы состоит из последовательных стадий образования ромбической серы. Реакции образования высших валентностей серы протекают только на определенных стадиях окисления сульфидной серы. Из предложенной схемы следует, что повышение температуры процесса выщелачивания, особенно выше критической (432К), ведет к увеличению соотношения между кольцеобразными и цепочечными молекулами серы в пользу последних и как следствие высших валентностей серы.
3. Содержание цепочечных молекул серы в процессе выщелачивания конкретного сульфида может влиять на выход и соотношение элементной серы и серы высших валентностей.

Автор выражает благодарность вед. н. с., к.т.н Китаю А. Г., а также д.т.н. В. А. Брюквину за полезные советы при обсуждении изложенных вопросов.

Библиографический список

1. Набойченко С. С., Шнеерсон Я. М., Калашникова М. И. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008 -Т.1.- с.376.
2. Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М., «Металлургия» 1976. с. 360
3. Бондарь Л.П., Бороховский В.А., Дацко Р.П. и др. Физико-химические свойства серы- Обзорн. инф. Сер. «Сера и серная промышленность». М., НИИТЭХИМ, 1985.
4. Эдисон У. Аллотропия химических элементов. М. Мир, 1966. с207
5. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. М. Химия, 1985. С.328.
6. Бороховский В. А., Солюк А. П., Гордиенко Е. Г. И др. Новый вид химической продукции – полимерная сера. Обзорн. инф. Сер. «Сера и серная промышленность». М., НИИТЭХИМ, 1982.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, ч.2: Химия непереходных элементов/ Под ред. Астахова К.В., М: Мир, 1969, с.494.
8. Горячкин В.И., Китай А.Г., Петухов Б.Н. и др.// Научные труды ин-та «Гинцветмет», - М.1976, вып.41, с. 49-59.
9. Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов.- Алма-Ата: Наука, 1975. С. 325.

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСЕБЕРЕГАЮЩЕГО СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГИББСИТОВЫХ БОКСИТОВ

Бурцев А.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им А.А. Байкова РАН, byrtsevav@mail.ru

В настоящее время основная часть глинозема производится по способу Байера. В структуре себестоимости глинозема по этому способу основные затраты падают на сырье (40-50%), тепловую энергию (12-15%) и электроэнергию (9-10%). Одним из наиболее энергозатратных переделов по данному способу является автоклавное выщелачивание. Поэтому видно, что совершенствование аппаратурной и тепловой схем, а также интенсификация автоклавного выщелачивания бокситов могут привести к снижению себестоимости глинозема, главным образом, за счет снижения тепло- и энергозатрат в производстве.

На ряде заводов по производству глинозема в качестве сырья используются бокситы гиббситового типа, основным минералом которых является гиббсит, практически полностью разлагающийся при температурах 105-108°C в атмосферных условиях. Одним из вариантов переработки таких бокситов может стать двухстадийный способ выщелачивания.

Сущность двухстадийного способа выщелачивания бокситов заключается в том, что на первой стадии – низкотемпературной при атмосферном давлении можно полностью разложить гиббсит, а на второй - при более высоких температурах в автоклавах осуществить довыщелачивание боксита, снизить каустический модуль, частично разложить трудновскрываемые соединения типа алюмогематита и алюмогетита. На вторую стадию будет поступать твердая фаза (шлам), практически сокращенная на 40-50%, что приведет к снижению энергетических и капитальных затрат.

Для исследований по двухстадийному выщелачиванию нами была отобрана проба гвинейских бокситов месторождения Киндия, химический состав которых, оказался следующий, %: Al_2O_3 – 45; Fe_2O_3 – 28,64; SiO_2 -2,48; TiO_2 – 1,91; CaO – 0,02; ппп – 23,6; Cr - 0,20; Mg- 0,14; V - 0,05; Σ - 101,412.

Минеральный состав гвинейских бокситов, следующий, %: гиббсит – 79; гематит – 5; кварц – 4; гетит – 2; плагиоклаз – 2; диксит (разновидность каолинита) – 4; сидерит – 4, что в сумме составляет 100%. Одноводных гидроксидов алюминия – диаспора и бемита не обнаружено, но присутствуют другие алюминийсодержащие минералы (плагиоклаз, диксит). Помимо алюминия эти минералы содержат кремний, который при их взаимодействии с щелочными растворами может привести к образованию вторичных продуктов.

Выщелачивание бокситов проводилось в полипропиленовом стакане объемом 2000 мл. при атмосферном давлении и температурах до 105 °С, а также в автоклавах 1-3 литра при избыточном давлении и температурах до 250 °С.

Была проведена серия опытов выщелачивания гвинейских бокситов щелочными растворами концентрации около 200 г/л $Na_2O_{общ}$ и оборотными растворами, состава: 245 г/л Na_2O , 212 г/л Na_2O_k , и 124 г/л Al_2O_3 .

Степень извлечения Al_2O_3 из боксита от продолжительности выщелачивания представляет собой характерную зависимость. Сначала она возрастает, достигая максимума в пределах 60-120 мин, а затем практически остается неизменной или незначительно снижается. При атмосферном выщелачивании гвинейских бокситов щелочным раствором и продолжительности 60-90 мин. степень извлечения Al_2O_3 в алюминатные растворы в среднем составляет при температуре 75°C – 62%; при температуре 90°C – 74%; при температуре 100°C – 88%; при температуре 105°C – 91%.

Дальнейшее увеличение продолжительности при температурах 100-105°C практически более 120 мин. нецелесообразно, т.к. относительное увеличение степени извлечения незначительное.

Проведена серия опытов по выщелачиванию бокситов оборотными растворами. Степень извлечения Al_2O_3 из боксита оборотным раствором в течение первых 15-20 минут достигла 73-75%. Затем рост степени извлечения замедлился и в интервале 60-90 минут составил 84-85%. С увеличением продолжительности до 120-180 мин степень извлечения Al_2O_3 в раствор составила 86-87 %. Сухой красный шлам после выщелачивания боксита при атмосферном давлении оборотными растворами подвергался выщелачиванию в автоклавных условиях на второй стадии процесса. Общая степень извлечения Al_2O_3 в раствор по результатам анализа красного шлама при атмосферном давлении и автоклавном выщелачивании для гвинейского боксита составила -92,7%.

В исследованиях по выщелачиванию гвинейских бокситов возникли определенные трудности по фильтрации алюминатных пульп, отмывке красного шлама и отстаиванию пульп. При отстаивании красного шлама, полученного после выщелачивания бокситов при атмосферном

давлении, наблюдалось очень медленное оседание частиц: так в течение 5 часов произошло осветление лишь на 0,3 см.

Для решения возникших проблем были проведены исследования по отстаиванию красного шлама. Процесс отстаивания интенсифицировали путем введения флокулянтов различных марок. Весьма эффективным оказался флокулянт AL99VHM ООО «СНФ Балтреагент», при концентрации которого 0,04 % и дозировании в соотношении 5:1 объема пульпы и раствора флокулянта скорость отстаивания красного шлама возросла почти в 50 раз по сравнению с отстаиванием без флокулянта.

Выводы:

Проведенные исследования показали, что двухстадийный способ выщелачивания для определенных видов бокситов, какими являются, например, гвинейские (Киндия), представляется достаточно перспективным.

Определены оптимальные условия выщелачивания бокситов. Существенное влияние при этом оказывает температура: на первой стадии увеличение её от 75°C до 105°C приводит к возрастанию степени извлечения оксида алюминия в алюминатный раствор с 75% до 90%. Оптимальное время выщелачивания составляет 90 минут. Общая степень извлечения Al_2O_3 после двухстадийного выщелачивания составила -92,7%.

Подобран наиболее эффективный флокулянт, оптимальная концентрация и дозировка, что привело к увеличению скорости отстаивания красного шлама почти в 50 раз по сравнению с отстаиванием без флокулянта.

Литература

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер Н.З. Производство глинозема. – М.: Металлургия, 1978 г., 344 с.
2. Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. Интенсификация процесса автоклавного выщелачивания в производстве глинозема. В кн.: Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание. Сорбция. Экстракция. - М.: Наука, 1976 г. с 30-37.
3. Иванов А.И., Насекан Ю.П., Иванова Л.П. Технология производства глинозема. Запорожье, 2005 г., 261 с.
4. Лайнер Ю.А. и др. Отчет по теме: «Исследование и технические предложения по применимости технологии M2M в сочетании с интенсифицированным «подслащением» на НГЗ этапы 1,2 ИМЕТ РАН, Москва, 2006 г., 102 с.
5. Зубцова Е.А., Киров С.С., Воробьев И.Б. Исследование влияния минерального состава Гвинейского боксита на основные технологические показатели процесса выщелачивания. Цветные металлы, № 1, 2006 г., с. 45-51.

Работа проводилась по контракту с ООО «Николаевский глиноземный завод».

Выражаю благодарность зав. лаб. №21 проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. за помощь при выполнении данной работы.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОБЖИГА ТИТАНОВАНАДИЕВЫХ ШЛАКОВ С ДОБАВКОЙ $CaCO_3$ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ

Гончаров К.В.

Россия, ИМЕТ РАН, goncharovbest@list.ru

Титаномагнетиты являются основным источником производства ванадия. В ИМЕТ РАН разработана технология комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с применением методов прямого получения железа [1]. В процессе восстановительной плавки ванадий и титан концентрируются в шлаковой фазе. Содержание V_2O_5 в шлаке колеблется в пределах 2,5-6%, а TiO_2 20-40%. Решение проблемы извлечения ванадия из титанованадиевых шлаков позволит увеличить сквозного извлечения ванадия из титаномагнетитовых концентратов в 1,5-2 раза по сравнению с существующими промышленными способами.

Извлечение ванадия из шлака осуществляется по схеме «обжиг-выщелачивание». В процессе обжига происходит окисление ванадия до V(V) и связывание его с оксидами натрия или кальция в воднорастворимые ($NaVO_3$, $Na_4V_2O_7$ и др.) или кислоторастворимые ($Ca(VO_3)_2$, $Ca_2V_2O_7$ и др.) ванадаты. Продукты обжига подвергаются выщелачиванию водой или слабокислыми растворами с извлечением ванадия.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по извлечению ванадия из титанованадиевых шлаков, полученных при восстановительной плавке титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения.

На основе ранее проведенных исследований установлено, что при содержании CaO в шлаке в пределах 9-18% в условиях обжига обеспечивается высокая степень перехода (около 90%) ванадия в растворимые соединения [2]. При содержании CaO менее 9% наблюдалось значительное снижение степени извлечения ванадия.

В связи с этим, данная работа посвящена изучению условий повышения степени извлечения ванадия из шлаков с низким содержанием CaO путем использования при обжиге шлака реагентной добавки CaCO₃.

Исследования проводились на титанованадиевом шлаке, содержащего 3,31% CaO, 4,43% V₂O₅, 26,29 TiO₂. Количество добавок CaCO₃ при обжиге составило от 0 до 14% от массы шлака. Температура обжига изменялась в области 800-1200°C через каждые 50°C при продолжительности 60 мин. Серноокислотное выщелачивание продуктов обжига проводили в ранее установленных условиях: при pH=2,5 в течение 30 мин.

В результате исследований было показано, что при обжиге шлака при температуре 1100°C с увеличением добавок CaCO₃ от 0 до 9% степень извлечения ванадия плавно растет от 40 до 90%. Дальнейшее увеличение добавок практически не влияет на результаты извлечения. Таким образом, в этих условиях максимальная степень извлечения ванадия достигается при общем содержании CaO в шлаке на уровне 8% и выше.

Установлено, что при обжиге шлака с оптимальными добавками CaCO₃ повышение температуры в области 800-950 °C практически не влияет на результаты извлечения ванадия, достигнутые без применения добавок CaCO₃. С ростом температуры от 1000°C существенно возрастает степень извлечения ванадия и при 1150°C достигает максимального значения. Согласно данным рентгенофазового анализа это связано с развитием при высоких температурах процесса разрушения структуры шлаковых фаз с освобождением ванадия. Дальнейшее повышение температуры до 1200°C и выше приводит к ухудшению результатов по извлечению ванадия, что обусловлено спеканием материала и, следовательно, диффузионными затруднениями в условиях обжига шлака и выщелачивания продукта обжига.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Садыхову Г.Б. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Список литературы

1. Резниченко В.А., Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства. //Металлы, 1997, № 6, с.3-7.
2. Гончаров К.В. Изучение влияния содержания CaO на извлечение ванадия из титанованадиевых шлаков. //Материалы VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, 17-19 ноября 2009г., Москва. Сборник статей, Москва, 2009, стр. 428-431.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ВАНАДИЕВОГО ШЛАКА С УЧАСТИЕМ CaO

Кардаполов И.А.

Россия, ИМЕТ РАН. kardapolov-iv@mail.ru

В связи с увеличением потребности мировой цветной и черной металлургической промышленности в пентаоксиде ванадия, связанные с увеличением спроса на сплавы, легированные ванадием, а также чистого V₂O₅ требуется разработка новых методов обработки ванадиевых шлаков с целью улучшения качества получаемого пентаоксида.

При гидрометаллургической переработке ванадиевых шлаков основными факторами для достижения высоких результатов по извлечению ванадия являются химический состав шлака, температура и продолжительность обжига его с реагентными добавками. В связи с этим, в данной работе изучены кинетические особенности процесса с определением энергии активации образования легкорастворимых соединений ванадия. Для исследований был использован ванадиевый шлак состава (%): 14,8 V₂O₅, 30,1 Fe_{общ}, 2,7 CaO, 10,8 MnO, 8,3 TiO₂, 20,5 SiO₂, 1,13 Al₂O₃, 1,0 MgO, 4,8 Cr₂O₃. Обжиг шлака проводили с добавками CaCO₃, в котором массовое отношение CaO к V₂O₅

составило 0,3:1. Опыты проводили в области 700–900°C при продолжительности 10; 20; 30; 45; 60 и 90 мин. Результаты опытов представлены в таблице 1 .

Таблица 1 Зависимость извлечения ванадия от температуры и продолжительности обжига

Т, °С	Извлечение ванадия, %					
	Продолжительность, мин					
	10	20	30	45	60	90
700	4,21	6,86	7,66	8,73	9,12	6,55
750	6,24	15,05	16,68	24,79	28,38	34,62
800	14,79	18,15	21,18	42,15	65,33	54,62
825	16,66	20,72	26,92	51,40	76,65	66,38
850	25,07	42,61	69,84	74,02	84,46	62,81
875	25,78	49,22	65,85	72,21	80,13	61,59
900	24,67	63,18	72,05	70,75	71,46	61,01

Из таблицы 1 видно, что при обжиге шлака в области температур 700-750°C взаимодействие оксидов ванадия с СаО протекает очень медленно и мало зависит от продолжительности процесса. В этой температурной области степень извлечения ванадия не превышает 35%. С повышением температуры от 750 до 800°C это взаимодействие существенно ускоряется и в течение 60 мин степень извлечения ванадия из шлака достигает 65,3%. Максимальная скорость процесса наблюдается при температуре 850°C. При обжиге шлака при этой температуре в течение 30 мин степень извлечения ванадия достигает 70%, а в течение 60 мин - превышает 80%. Дальнейший рост температуры в области 850-900°C приводит к некоторому ухудшению результатов по извлечению ванадия. Вероятно, это обусловлено спеканием материала, приводящим к образованию относительно труднорастворимых соединений ванадия, в частности ванадатов марганца.

На основе полученных результатов рассчитаны значения скорости процесса образования легкорастворимых соединений ванадия при обжиге шлака (табл.2).

Таблица 2. Зависимость скорости процесса извлечения ванадия от температуры

Т, °С	Т, °К	$(1/T) \cdot 10^3 \cdot R^*$	V %/мин	ln V
700	973	0,124	0,152	-1,884
750	1023	0,118	0,473	-0,749
800	1073	0,112	1,089	0,085
825	1098	0,110	1,277	0,245
850	1123	0,107	1,408	0,342
875	1148	0,105	1,336	0,289
900	1173	0,103	1,191	0,175

* - R универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К)

По полученным данным построен график зависимости скорости процесса от значения обратной температуры (рис.1).

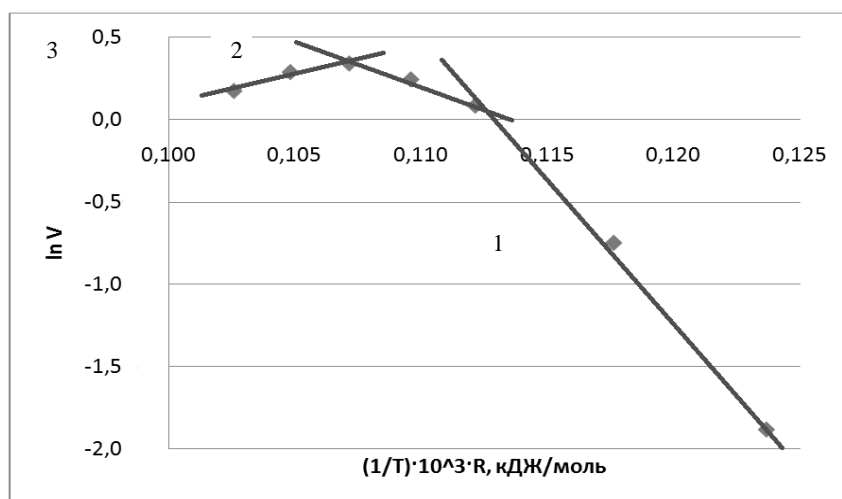


Рис. 1. Температурная зависимость скорости образования растворимых ванадатов.

Из рис.1 четко видны три температурных области протекания процесса обжига ванадиевого шлака с добавками CaCO_3 . Расчет значения энергии активации для каждой температурной области проводился по формуле, полученной преобразованием уравнения Аррениуса.

$$\ln k = E_a \cdot \left(\frac{-1}{R \cdot T} \right) + \ln A$$

Энергию активации определяли по тангенсу угла наклона линий, проходящих через точки, лежащие на одной прямой. Значения величин энергии активации, для каждой температурной области представлены в таблице 3.

Таблица 3. Величина энергии активации

Температурная область	T, °C	E_a , кДж/моль
1	700-800	171,1
2	800-850	5,91
3	850-900	-59,57

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в интервале температур 700-800⁰С процесс протекает в кинетической области и определяется температурой процесса. В интервале 800-850⁰С процесс переходит в диффузионную область и определяется скоростью подвода реагента в зону взаимодействия. При дальнейшем повышении температуры с 850 до 900⁰С энергия активации процесса имеет отрицательное значение. Как было указано выше, вероятно, это обусловлено развитием в данной температурной области процесса спекания с образованием труднорастворимых соединений ванадия.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Садыхову Г.Б. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ ЖИДКОФАЗНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Кирпичев Д.Е.

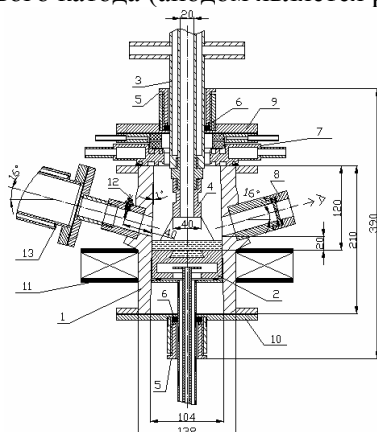
Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, dym2004@bk.ru

Введение. Восстановительная электроплавка титаномагнетитовых концентратов по традиционной схеме в руднотермических печах трудноосуществима из-за технологических особенностей организации процесса. В условиях дугового режима плавление компонентов шихты с высоким содержанием оксидов железа опережает протекание восстановительных реакций и переводит их в жидкую фазу. Восстановление из расплава сопровождается длительными периодами его вскипания, что увеличивает продолжительность плавки и расход электроэнергии, а также оказывает неблагоприятное воздействие на футеровку печи. На заключительной стадии восстановительных процессов в составе шлака появляются низшие оксиды титана, значительно повышающие тугоплавкость расплава и его вязкость, что делает необходимым его дополнительный нагрев.

Для комплексного использования титаномагнетитов предложена двухстадийная схема процесса с предварительной металлизацией твердого концентрата в печи восстановления и последующим электрометаллургическим переделом в непрерывном режиме плавки для разделения нагретого полупродукта на металлическую и шлаковую фазы.

Одним из перспективных направлений дальнейшего совершенствования технологии переработки титаномагнетитов является одностадийная схема с использованием плазменно-дугового нагрева.

Методика исследования. Лабораторная установка мощностью 100 кВт состоит из полого графитового катода (анодом является расплав), дуговой камеры и устройства вытяжки слитка (рис 1).



- 1 – медная водоохлаждаемая камера;
- 2 – захват слитка;
- 3 – держатель катода;
- 4 – графитовый катод;
- 5,6 – уплотнение на фланцах 9,10 в местах ввода катододержателя и захвата слитка камеру;
- 7 – изолирующая вставка с подводом газа;
- 8 – смотровое окно;
- 11 – соленоид;
- 12 – термопара, измеряющая температуру отходящего газа;
- 13 – теплообменник

Рис. 1 Лабораторная установка

В качестве источника электропитания использовали два последовательно соединённых сварочных выпрямителя типа ВДМ 1601, суммарное напряжение х.х. которых составляло 150 В. Ток дуги регулировали балластными сопротивлениями типа РБ-300, включёнными последовательно с источником электропитания. Отрицательный полюс источника электропитания соединяли с графитовым электродом, положительный – с поддоном. Дугу инициировали замыканием электродов. Ток и напряжение в ходе процесса составляли 600 – 800 А и 20 – 40 В.

Подачу оксидного сырья производили в канал полого графитового электрода. Сюда же подавали и плазмообразующий газ, в качестве которого использовали аргон или смесь аргона с метаном. Скорость загрузки руды составляла 1 г/сек, расход аргона и метана 10-12 и 5-10 л/мин соответственно. При восстановлении углеродом перед плавкой в печь загружали графит в виде кусков размером 5 мм. Время плавки в обоих случаях составляло в среднем 30 мин. Загруженный концентрат массой 1 кг после восстановления разделялся на металл и шлак, соизмеримые по массе. В случае углетермического восстановления наблюдалось интенсивное вспенивание расплава, при взаимодействии титаномагнетитового концентрата с графитом.

Химический состав металла полученных слитков анализировался на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850 А и последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с

индукционной плазмой «УЛЬТИМА 2», подготовка шлифов и анализ микроструктуры проводились на оборудовании научного центра исследований материалов ИМЕТ-LECO.

Полученные результаты и их обсуждение. Титаномагнетитовый концентрат подвергался плазменно-дуговому восстановлению как метаном, так и графитом. Переплав концентрата без восстановителя в атмосфере аргона приводил к снижению массовой доли фосфора и цинка в расплаве в несколько раз (табл. 1), что характерно для рафинирования металла продувкой инертными газами.

Таблица 1 Химический состав (масс %) титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес (Кольский полуостров), до и после переplava в нейтральной атмосфере и металла полученного плазменно-дуговым восстановлением метаном («-» – не определяли)

	исходный концентрат	концентрат после переplava в инертной атмосфере	металл после восстановления метаном		исходный концентрат	концентрат после переplava в инертной атмосфере	металл после восстановления метаном
Al	2,57	3,78	0,674	Mn	0,16	0,23	0,012
Ca	0,79	0,93	-	Ti	5,18	7,61	2,77
Cr	0,48	0,084	0,042	Zn	0,07	<0,001	-
Cu	0,013	0,026	-	Si	2,96	7,07	0,589
Fe	50,74	48,97	основа	V	0,27	0,41	0,462
Mg	1,8	2,51	0,004	P	0,085	0,011	0,003
C	-	-	1,75	S	0,5	-	0,003

В полученном металле ([C]=1,75%масс) обнаружено значительное для стали содержание титана и алюминия, что можно объяснить наличием неметаллических включений (40%об), содержащих указанные элементы и видимых на снимке шлифа (рис. 2а). Матрицей для включений являются зоны аустенита с иглами мартенситами (рис 2б') и сорбита-закалки (рис 2б''). Разделение на зоны (рис 2б), по-видимому, связано с разными скоростями закалки у зеркала и в зоне контакта ванны с водоохлаждаемым захватом слитка.

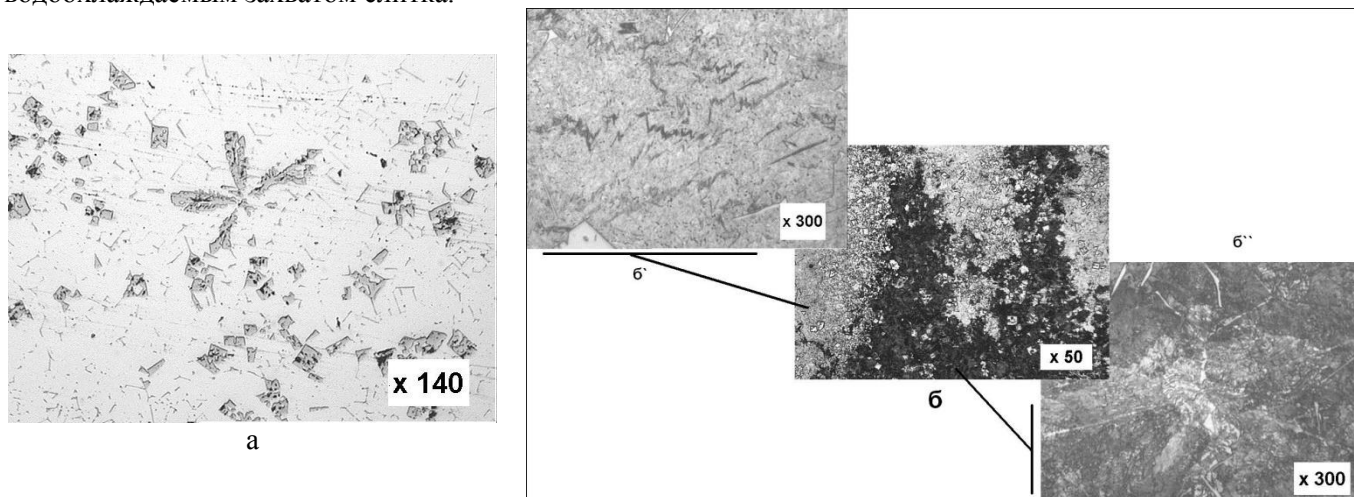


Рис 2 Поверхность шлифа металла полученного плазменно-дуговым восстановлением метаном титаномагнетитового концентрата (а – нетравленая; б – травленая)

При углетермическом восстановлении остывание металла проходило более равномерно, структура металла соответствовала доэвтектическому чугуну, концентрация включений не превышала 1 %об.

Выводы. Показана возможность плазменного восстановления титаномагнетитового концентрата с содержанием TiO_2 9,14 %масс метаном и углеродом с получением природнолегированной ванадиевой стали с низким содержанием S и P. Установлено, что увеличение скорости закалки препятствует выходу из расплава соединений (оксидов) Ti, Al, V.

Автор выражает благодарность за помощь, оказанную при написании статьи и при подготовке материала Николаеву А.А., Николаеву А.В., Цветкову Ю.В.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА

Копьёв Д.Ю.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, dimas1803@mail.ru

Согласно данным аналитической компании SRI Consulting, мировой рынок пигментного диоксида титана в 2008 году достиг 5,7 млн т (или 10,2 млрд долларов). Это на 43 % выше уровня 2007 года, однако, в условиях низкого спроса, уровень загрузки мощностей значительно снизился. Несмотря на экономический кризис, ожидается увеличение спроса на TiO_2 ежегодно на 4,1 %, к 2013 году эта цифра может достичь уже 6,3 млн т [1]. Однако, несмотря на сложившуюся мировую конъюнктуру, в России до настоящего времени отсутствует собственное производство пигментного диоксида титана.

Перспективным источником сырья для создания производства пигментного TiO_2 в России является Ярегское месторождение лейкоксеновых песчаников. Это крупнейшее месторождение, на долю которого приходится около 40 % промышленных запасов титана России [2]. Несмотря на то, что данное месторождение известно с 50-х годов прошлого века, до настоящего времени оно не освоено. На базе Ярегского месторождения построена опытно-промышленная обогатительная фабрика производительностью по руде 330 тыс. т/г с цехом выжигания нефти.

Получаемый флотационный концентрат после обжига (сжигания нефти) содержит %: 50 TiO_2 , 40 SiO_2 , 3,5 Al_2O_3 , 2,5 Fe_2O_3 . Данный концентрат предлагается доводить флотацией до содержания TiO_2 68% и перерабатывать одним из следующих способов: а) прямое хлорирование с получением пигментного диоксида титана; б) пирометаллургическая переработка концентрата с получением высокотитанистого шлака (91,7% TiO_2) [3]. Эти способы имеют существенные недостатки. Так, в случае прямого хлорирования флотационного лейкоксенового концентрата резко снижается (в 2 раза и больше) производительность хлораторов и образуются в большом количестве хлорсодержащие отходы. Плавка концентрата, во-первых, связана с большими энергозатратами и, во-вторых, труднореализуема в промышленных условиях.

Учитывая особую актуальность проблемы в ИМЕТ РАН нами проводятся исследования по разработке новой технологической схемы комплексной переработки лейкоксеновых руд и концентратов.

Согласно этой схеме (рис.1) лейкоксеновый концентрат подвергается восстановлению с получением продукта с ферромагнитными свойствами [4], затем – электромагнитной сепарации. В результате освобождения от свободного кремнезема содержание TiO_2 в магнитной фракции увеличивается от 45-50 до 60-65%.

При проведении восстановления концентрата в области высоких температур (1300°C и выше) происходит повышение химической активности кремнезема [5], благодаря фазовому переходу кварца в кристобалит. Это позволяет удалить оставшийся после магнитной сепарации тонковкрапленный кремнезем путем обработки разбавленными растворами NaOH.

Выщелоченный материал направляется на мокрую электромагнитную сепарацию для отделения шлама, состоящего из кварца и алюмосиликатов натрия. Полученный рutilьный продукт содержит 90-94% TiO_2 и 2-5% SiO_2 . Данный продукт является качественным сырьем для производства пигментного диоксида титана хлорным методом. В условиях обработки восстановленного материала щелочными растворами определенная часть продукта (5-10%) выделяется в виде тонко- или ультрадисперсных частиц. Нами рассматриваются возможности использования тонкодисперсного продукта в качестве сырья для производства электропроводных керамических материалов, устойчивых в агрессивных химических средах.

После выщелачивания образующийся раствор силиката натрия направляется на регенерацию щелочи с использованием оксида кальция. Обескремнивание раствора происходит с образованием силиката кальция, который после сушки и термообработки в определенных условиях выделяется в виде кристаллического $CaSiO_3$ со структурой волластонита. Синтетический волластонит является ценным продуктом и используется в качестве наполнителя в производстве лакокрасочных материалов, а также в производстве керамических изделий.

Предложенная технологическая схема является замкнутой по основному реагенту – NaOH, экологически безопасной и легко реализуемой в промышленных условиях.

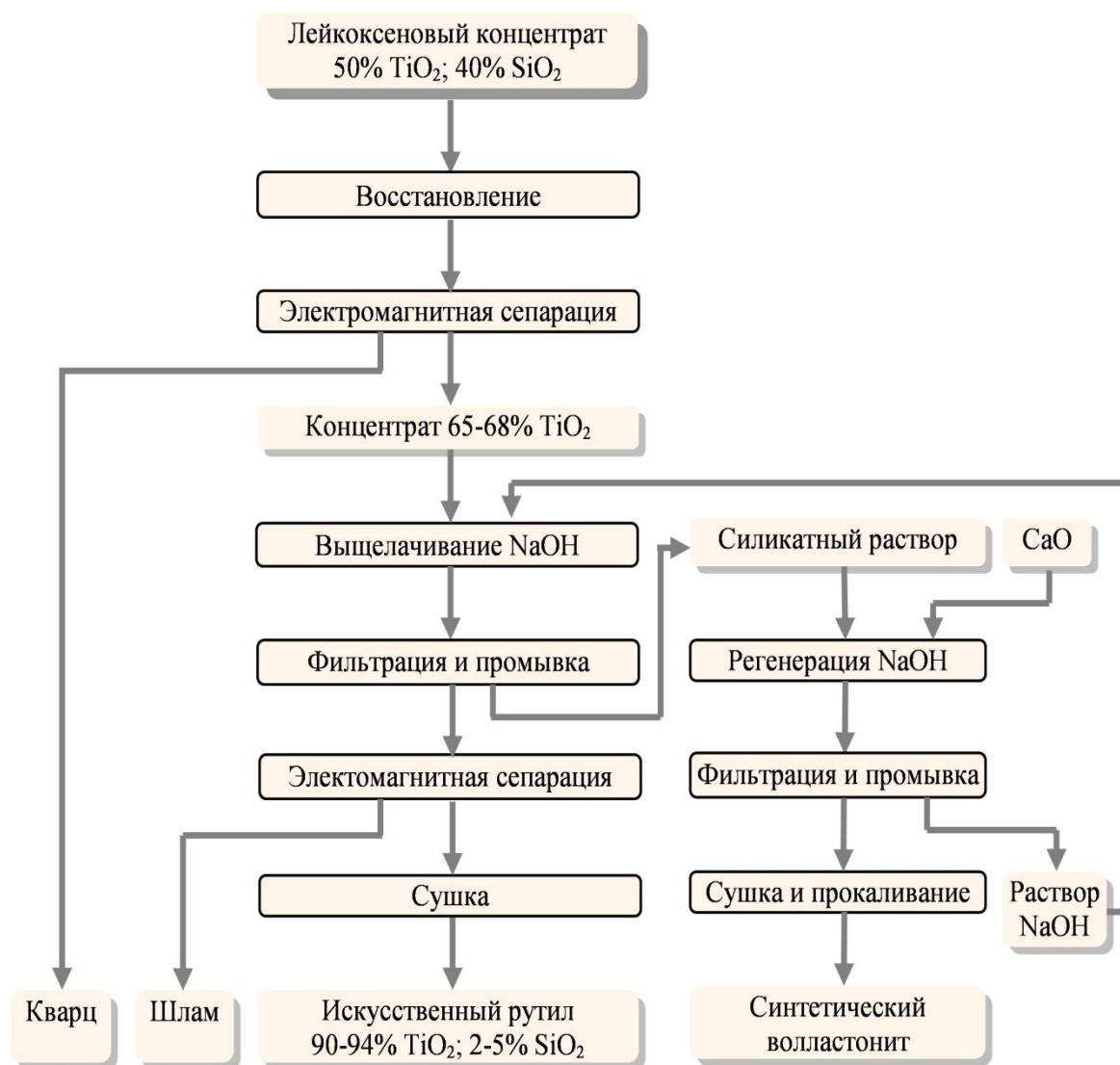


Рис.1. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки лейкоксенового концентрата.

Автор выражает благодарность акад. Леонтьеву Л.И., д.т.н. Садыхову Г.Б. за руководство и помощь в проведении работы.

Список литературы:

1. Ким С. Мировой и китайский рынок диоксида титана // The chemical journal, 2009, №5, с. 39-43.
2. Корзун В.К., Зубков Л.Б., Чистов Л.Б., Ардасов Г.В. Перспективы промышленного освоения титаносодержащих месторождений России и стран СНГ// Международная конференция “Ti-2008 в СНГ”, сборник трудов, 2008, с. 77-83.
3. Корзун В.К., Ардасов Г.В., Самарова Г.С. Переработка лейкоксеновых концентратов ярегского нефтетитанового месторождения с получением товарной титановой продукции// Международная конференция “Ti-2008 в СНГ”, сборник трудов, 2008, с. 123-127.
4. Анисонян К.Г. О явлении ферромагнетизма в фазах Магнели, образующихся при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата// Перспективные материалы, ноябрь 2008, с. 527-531.
5. Копьёв Д.Ю. О фазовом переходе кварц→кристобалит при термической обработке лейкоксена// Перспективные материалы, ноябрь 2008, с. 470-474.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДОВ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Левчук О.М.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, grachi.2005@gmail.com

После распада СССР Россия осталась без наиболее освоенных и богатых месторождений редких тугоплавких металлов (РТМ), производство которых в связи с этим значительно сократилось. В большей степени это касается Re, освоенные месторождения которого находятся в Казахстане, Армении и Узбекистане.

Переработка рудного сырья W сохранилась в Уральском регионе (Кировоградский завод твердых сплавов), на Северном Кавказе (Нальчикский гидрометаллургический завод, завод «Победит» г.Владикавказ). Данные предприятия работают на вольфрамитовых и шеелитовых концентратах, добываемых в Приморском ГОКе, единственном значимом работающем сырьевом предприятии СНГ.

Небольшое количество молибденовой продукции поступает из Западной Сибири (Жирекенский комбинат- ферромолибден, Сорский комбинат- концентрат). Общий объем товарной продукции обоих комбинатов не превышает 5-6 тыс.т. в год (в пересчете на металл), и, разумеется, не может в полном объеме покрыть потребности внутреннего рынка в молибдене.

В свете вышеизложенного резко возрастает целесообразность максимального использования вторичного сырья редких тугоплавких металлов, что в значительной мере позволило бы снизить дефицит этих металлов на российском рынке. Из наиболее значимых видов вторичного сырья РТМ следует отметить различные виды металлических отходов W, Mo и Re, образующиеся в процессе их получения и эксплуатации, включая отходы твердых сплавов на основе карбида вольфрама (WC).

Согласно имеющимся данным технология регенерации данного вида сырья основана на пирометаллургических процессах сплавления с селитрой с последующим водным выщелачиванием, окислительных методах и т.д. Однако, принимая во внимание значительные недостатки этих методов – сложность технологических схем, экологические затруднения, потеря ценных компонентов в процессе переработки, многие перерабатывающие предприятия заинтересованы в переходе на гидрометаллургические схемы.

Одним из перспективных направлений интенсификации гидрометаллургической переработки являются электрохимические методы, которые позволяют при высоких показателях извлечения ценных компонентов существенно упростить технологическую схему и аппаратное оформление процесса, сократить продолжительность переработки вторичных отходов и улучшить экологические показатели. Электрохимическое окисление под действием переменного тока представляется особо эффективным методом по переработке данных материалов. К несомненным достоинствам переменного тока можно отнести отказ от дорогостоящего выпрямляющего оборудования и увеличение производительности процесса.

Настоящая работа была посвящена исследованиям по электрохимической переработке металлических и карбидных отходов РТМ в различных электролитах под действием переменного тока промышленной частоты. В результате исследований были получены следующие результаты:

- изучен процесс анодного растворения тугоплавких металлов (W, Mo, Re) и сплавов на их основе (W-Co, W-Re, Ti-Ta-Co) при наложении постоянного, переменного синусоидального и переменного однополупериодного асимметричного тока промышленной частоты. Обсуждено влияние различных параметров (температура, напряжение, плотность тока, электропроводность начального электролита) на исследуемый процесс электрохимического окисления W, Mo, Re. На основе проведенных исследований предложены схемы электрохимической переработки отходов данных видов вторичного сырья.

- на основе проведенных исследований показано, что применение переменного тока промышленной частоты (50 Гц) значительно активизирует процесс анодного растворения по сравнению с процессом их химического окисления. Применение переменного тока обеспечивает выход по току до 100% и позволяет интенсифицировать переработку за счет работы при высоких плотностях тока вплоть до искрового разряда.

- показана возможность использования однополупериодного асимметричного тока промышленной частоты для повышения эффективности электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-кобальт, тантал-кобальт, вольфрам-рений. В качестве противоиэлектрода рекомендуется применять пластины металлического тантала или ниобия.

- изучены технологические основы анодного растворения тугоплавких металлов (W, Mo, Re) в аммиачных растворах при наложении переменного синусоидального тока и методом математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры электрохимического передела (частота переменного тока, температура, плотность тока).

- изучена с помощью метода математического планирования эксперимента электропроводность аммиачных растворов, содержащих перренат-ионы (0,058-0,21 моль/л). Установлено, что с увеличением температуры и концентрации рения в растворе электропроводность исследуемой системы закономерно увеличивается, достигая в оптимальных условиях (10-20 г/л Re, 25-30 г/л W или Mo) значений эквивалентной электропроводности растворов сильных электролитов.

- изучено анодное поведение электродов из отходов твердых сплавов марок ВК10 и ВК20 под воздействием постоянного, переменного синусоидального промышленной частоты (50 Гц) и ассиметричного однополупериодного (анодная половина синусоиды на электроде из ВК) электрического тока в растворах сильных минеральных кислот: азотной, серной, соляной. Установлено, что наиболее эффективно электрохимическое окисление происходит при наложении однополупериодного ассиметричного тока в азотнокислой среде.

- проведены поисковые исследования электрохимического растворения твердых карбидных сплавов марок ВК и ТК в кислых электролитах под действием переменного тока промышленной частоты (50 Гц), на основе которых определены оптимальные условия электрохимического растворения. Выход по току в данном режиме составляет ~95 %.

- Разработана и опробована в лабораторном масштабе схема электрохимической переработки карбидных отходов сплавов марок ВК8 и Т15К6 с доизвлечением кобальта из маточного раствора с получением опытных образцов товарной продукции (ПВА, Co_3O_4 , TiO_2). Качество полученной продукции соответствует техническим условиям на данную продукцию. Исследован процесс электрохимического окисления отходов вольфрам-рениевых сплавов типа ВР-10, ВР-20 в 15% (масс.) содовом растворе и 3,5% (масс.) растворе едкого натра в режиме переменного синусоидального тока. Значение выхода по току достигало 97%. На основе проведенных исследований установлены оптимальные условия электрохимического растворения. Выход по току в данном режиме составляет ~80-90%.

- Прямой выход рения в перренат калия составил 68,7% для сплава ВР-5 и 82 % для сплава ВР-20, а общая степень извлечения рения на переделе в обоих случаях достигает более 99%.

Выражаю огромную благодарность за помощь в выполнении настоящей работы сотрудникам лаборатории №5 проф., д.т.н. Паланту А.А. и зав. лаб. №5 Брюквину В.А.

Литература

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. М.: Metallurgia. 1973. 606 с.
2. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Metallurgia. 1986. 440 с.
3. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения М.: Наука. 2007. 298 с.
4. Наумов А. Большая инновационная экономика и малые металлы // Национальная металлургия. 2008. №2. С.43-53.
5. Лейтман В.С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России // Сталь . 2008. №3 . С. 47-50.
6. Процесс извлечения молибдена и рения из сырья, содержащего эти металлы. Пат. США, С 22 в 59/006 №37052306 , заявл. 28.12.70, опубл. 5.12.72.
7. Попов Ю.А. Анализ принципов теории растворения металлов в электролитах в анодной области. Ж.физ.химии. 2007. 81, с.1502-1510.
8. Дробот Н.Ф., Крнев В.А., Носкова О.А., Печенкина Е.Н. Способ извлечения рения и платины из отработанных катализаторов: Пат. 2344184 Россия. Опубл. 20.01.2009.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧУГУНА И ТИТАНОВОГО ШЛАКА ИЗ ХИБИНСКОГО ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Майоров Л.А.

Россия, Апатиты, Учреждение Российской академии наук
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН
e-mail : mayor_la@chemy.kolasc.net.ru

Комплексная переработка апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения становится в последнее время актуальной экологической и технологической задачей. Необходимость бережного отношения к окружающей среде заставляет обратить пристальное внимание на те побочные продукты обогащения этих руд, которые в количестве миллионов тонн ежегодно направляются в отвалы. Одним из таких продуктов является высокотитанистый титаномagnetитовый концентрат. Благодаря высокому содержанию диоксида титана (до 18%) и минимальному количеству вредных примесей, хибинский титаномagnetит представляет собой перспективный источник для обеспечения сырья как титанового производства, включающего в себя получение пигментного диоксида титана и металлического титана, так и сталеплавильного производства.

Из всех существующих на данный момент технологий переработки титаномagnetитов наиболее развитой и готовой к внедрению в промышленности является пирометаллургическая схема двухстадийного восстановления, разработанная специалистами ИМЕТ РАН [1]. Сущность ее заключается в том, что ТМ-концентрат в виде углеродсодержащих окатышей предварительно восстанавливают во вращающейся печи или печи кипящего слоя, после чего нагретый и восстановленный продукт направляют на электроплавку, где металл и шлак отдельно выпускают из печи. Удельный расход электроэнергии на стадии электроплавки в данном способе составляет 1860 кВтч/т шлака. Извлечение железа в чугун не превышает 92%. Получаемые титановые шлаки содержат до 67,3% TiO_2 . Основным ее недостатком, на наш взгляд, является то, что на электроплавку направляется весь объем частично восстановленного продукта, включающий не только шлаковую, но и металлическую фракцию, которая уже получена и частично расплавлена, но не выделена пространственно из частично восстановленного продукта. Это приводит к экономически неэффективному разделению целевых продуктов и завышенной доле энергозатрат в структуре себестоимости продукции.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН нами предложена усовершенствованная энергосберегающая технология карботермического восстановления титаномagnetита [2]. Было доказано, что вязкопластичное состояние шлака является необходимым условием сфероидизации частиц металлической фазы. В результате удалось выделить более 67% железа, содержащегося в концентрате, в виде гранул чугуна уже на стадии предварительного восстановления. При этом затраты электроэнергии на стадии электроплавки составили 1020-1080кВтч/т шлака.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности селективного разделения металла и шлака в процессе карботермического восстановления титаномagnetитового концентрата в одну стадию.

На основании литературных данных [3,4], добавка карбоната натрия (Na_2CO_3) в шихту при восстановлении титаномagnetита способствует образованию титанатов, ванадатов, хромитов и манганатов натрия, что облегчает отделение металлического железа от соединений титана и других компонентов, а также создает подходящие условия для последующего передела.

В качестве исходных материалов для приготовления шихты и последующего металлургического передела титаномagnetита использовали титаномagnetитовый концентрат из продуктов обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинской группы месторождений следующего химического состава: 58% Fe; 12% TiO_2 ; 0,4% V_2O_5 ; 1,8% SiO_2 ; 1,8% MnO, и углеродсодержащий восстановитель - графитовый порошок, полученный из графитированных электродов. Количество соды не превышало 10%. Компоненты шихты формировали в смесителе, после чего полученную шихту гранулировали на тарельчатом грануляторе с использованием органического связующего.

Восстановление гранулированной шихты проводили в индукционной печи ИСТ-0,06 в температурном интервале 800–1350⁰С. Выбор нижней границы этого интервала обусловлен началом восстановления, о чем свидетельствовало появление факела горящего оксида углерода. Завершение термического восстановления осуществляли при температуре 1300-1350⁰С, обеспечивающей пространственное разделение металлического и шлакового продуктов. Окончание процесса восстановления определяли по величине факела догорающего оксида углерода.

Продукт восстановления состоял из двух пространственно разделенных частей: нижней, металлической, состоящей из сплава железо-углерод, и верхней, представляющей собой легко разрушаемый спек. Химический состав измельченных продуктов представлен в таблице.

Таблица - Химический состав и извлечение основных фракций продукта восстановления

Продукт	Концентрация/извлечение, мас. %					
	Fe	Ti	Na	Mn	V	C
металлический	94/97,3	0,3/2	0,4/10	0,25/10	0,29/61	4,46/99,85
шлаковый	5,7/2,7	39/98	10,5/90	5,2/89	0,47/39	0,15/0,15
	/100	/100	/100	/100	/100	/100

Результаты химического анализа продуктов показали, что металлический продукт представляет собой, главным образом, сплав железа с углеродом. Концентрация титана в данном случае не превышает 0,3 мас. %. Минимальное количество присутствующих в нем примесей позволяет относить его к ванадиевому чугуну и в качестве применений использовать для доменного переплава. Что касается полученного титанового шлака с содержанием TiO_2 более 65%, то согласно работе [5], такой продукт можно использовать для производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом.

Таким образом, карботермическое восстановление хибинского титаномагнетитового концентрата с добавками соды позволило селективно разделить металлическую и шлаковую часть в два отдельных продукта. При этом извлечение основных компонентов: железа в чугун и титана в титановый шлак составило 97% и 98%, соответственно.

Автор выражает особую благодарность своему непосредственному наставнику и коллеге к.т.н. Серба В.И. (посмертно) за неоценимую помощь в проведении теоретических и практических исследований, а также научному руководителю диссертационной работы академику В.Т. Калинникову.

Список литературы

1. Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, 1986. - 294 с. 25.
2. Серба В. И., Фрейдин Б. М., Майоров Л. А., Колесникова И. Г., Кузьмич Ю. В. О возможности формирования гранул металлической фазы в процессе восстановления титаномагнетитового концентрата/ «Цветные металлы» № 6 2007. стр. 74
3. Ализаде З.И, Садыхов Г.Б. // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата, 1986. № 11. С. 28-32.
4. Ализаде З.И, Халилова Х.Х. // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата, 1992. № 2. С. 43-47.
5. Николаев А.И., Петров В.Б., Фрейдин Б.М., Серба В.И. и др. Переработка титановых полупродуктов, полученных пирометаллургией титаномагнетита/ «Обогащение руд» №1 2006. С. 33-35.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЖИДКОЙ СТАЛИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКООБРАЗНЫМ ФЛЮСОМ

Макаров М.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, m.a.makarov@gmail.com

Сера относится к числу элементов, обладающих практически неограниченной растворимостью в жидком железе. Сера в жидком железе и его сплавах с углеродом поверхностно активна. Адсорбция серы в поверхностном слое расплава возрастает с увеличением концентрации углерода.

В условиях дефицита реагирующих веществ процесс глубокого обезуглероживания лимитируется условиями диффузионного массопереноса реагентов в зону реакции и выделения газообразного продукта. Состояние поверхности реакции обезуглероживания оценивается способностью углерода и кислорода адсорбироваться на ней, следовательно, наличием «вакантных» мест, которые могут быть заняты присутствующими в расплаве другими химическими элементами с различной степенью их активности. Доля поверхности реагирования, занятая C_i – компонентом оценивается выражением вида:

$$R_i = \frac{b_i \cdot C_i}{1 + \sum b_i \cdot C_i},$$

где b_i - коэффициент, учитывающий поверхностную активность элемента. Его значения для присутствующих в кипящей стали элементов приведены ниже, 1/%: S – 160; O – 44; N – 40; P – 40.

Благодаря высокой поверхностной активности в жидком металле, сера существенно влияет на ход реакции обезуглероживания [1].

Метод вдувания порошков в жидкий металл используют для десульфурации. Для удаления серы в металл вдувают (в струе аргона или азота): а) флюсы на базе извести и плавикового шпата; б) смеси, содержащие кроме шлакообразующих также кальций (иногда магний).

Опыт показал, что вдувание в металл порошкообразных реагентов является одним из эффективных способов повышения качества стали.

Проведены эксперименты по изучению поведения серы, растворенной в стали, при продувке расплава водородом в присутствии шлакообразующей смеси (20%CaO–60%Al₂O₃–20%CaF₂). Процесс десульфурации изучали по двум вариантам – без продувки и с продувкой водородом.

Вариант №1. Шихту расплавляли в атмосфере аргона. По расплавлению металла отбирали пробу. После этого вводили шлакообразующую смесь (20%CaO–60%Al₂O₃–20%CaF₂) на зеркало металла и выдерживали 10 мин.

Вариант №2. Шихту расплавляли в атмосфере аргона. По расплавлению металла отбирали пробу. После этого вводили порошкообразный флюс (20%CaO–60%Al₂O₃–20%CaF₂) на зеркало металла. Выключали подачу аргона и с помощью фурмы, погруженной в расплав, продували водородом в течение 10 мин.

Пробы металла отбирали через каждые 5 мин и анализировали их на содержание кислорода, углерода, серы.

В практике сталеварения давно отмечена непосредственная связь между степенью раскисления металла и полнотой очищения его от серы. Фишер и Конен [2] установили, что в интервале температур 1420 – 1720°С связь между остаточным содержанием серы в металле и содержанием в нем кислорода определяется уравнением [%S] \cong 4[%O].

При циркуляционном вакуумировании в РН установке для десульфурации металла используют способы: вдувают порошкообразные материалы в нижнюю часть вакуум-камеры, на поверхность металла в вакуум-камере, через фурму или засыпают флюс в вакуум-камеру. Установлено, что содержание серы в стали снижается во времени с момента подачи на поверхность или вдувания в объем стали порошкообразного флюса, а конечное содержание серы зависит от массы флюса, его состава и расхода газа на перемешивание.

Был исследован процесс десульфурации жидкого металла при обработке порошкообразным флюсом (20%CaO–60%Al₂O₃–20%CaF₂) с продувкой водородом. Результаты опытных плавок приведены на рис. 1.

Водород, подаваемый вместе с порошкообразным флюсом (20%CaO–60%Al₂O₃–20%CaF₂), выполняет роль не только десульфуратора, но в первую очередь и раскислителя, связывающего растворенный в жидком железе кислород.

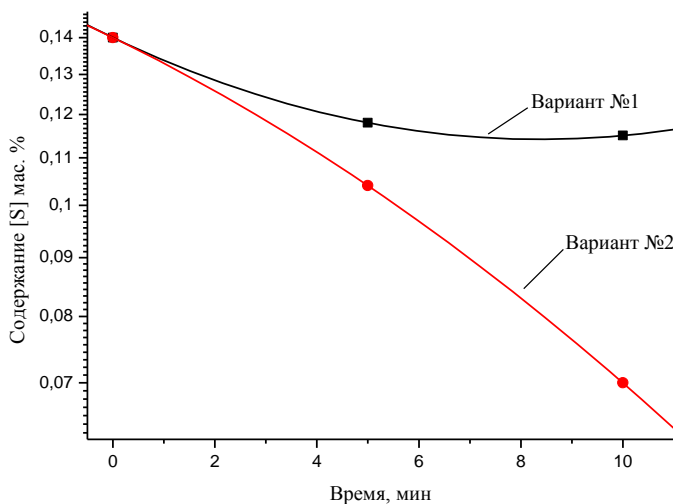


Рис. 11. Изменение содержания серы в жидком металле после обработки порошкообразным флюсом (20% CaO–60% Al₂O₃–20% CaF₂) при продувке водородом (вариант №2) и без (вариант №1)

Десульфурация протекает тем лучше, чем ниже концентрация кислорода в расплаве и чем выше активность CaO в шлаке.

При обработке жидкого металла шлакообразующей смесью (20%CaO–60%Al₂O₃–20%CaF₂) присутствию водорода в расплаве оказывает положительное влияние на процесс десульфурации. Так как идет раскисление жидкого металла. Для достижения содержания серы в металле 0,008% концентрация кислорода в расплаве должна быть 0,0014%. Поэтому перед десульфурацией стали шлакообразующей смесью и одновременно с ней необходимо раскислять металл водородом.

Обеспечить заданную концентрацию серы (менее 0,008 %) в металле традиционная технология с применением шлакообразующей смесью не может, так как последующая операция глубокого обезуглероживания в вакууме требует наличия в металле высокого содержания кислорода, а эффективная десульфурация возможна только раскисленного металла. Поэтому особенность технологии выплавки IF–стали заключается в обеспечении требуемых низких концентраций серы за счет использования новых технологий обработки металла с применением водорода.

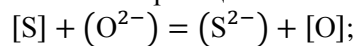
Выводы. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что продувка металла водородом способствует не только ускорению процесса раскисления, но и более глубокой десульфурации металла. Этот метод может быть рекомендован для использования при обработке металла в RH-вакууматоре с целью получения требуемых низких содержаний углерода и серы в металле.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Дашевскому В.Я. и младшему научному сотруднику лаб. №2 Александрову А.А.

Список литературы

1. Антипин В.Г., Бахчеве Н.Ф., Коротких В.Ф. Особенности обезуглероживания низкоуглеродистой стали при порционном вакуумировании // Физико-химические основы вакуумных процессов в черной металлургии. –М.: Наука, 1969 с. 112 – 116.
2. Лякишев Н.П., Шалимов А.Г. Развитие процессов циркуляционного вакуумирования // Национальная металлургия. 2003. № 3. с. 66 – 70.
3. Fischer W., Cohnen T. Der einfluss des kohlenstoffgehaltes auf die entschwefelung durch einen Kalk – Flußspat – Tiegel im hochfrequenzofen. Arch. F. Es. 11-12 1950.

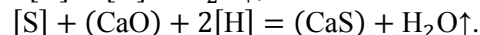
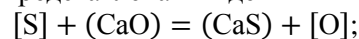
Удаление серы осуществляется при взаимодействии расплава со шлаком по реакции



$$K = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot a_{[O]}}{a_{[S]} \cdot a_{(O^{2-})}};$$

Десульфурация протекает тем полнее, чем выше величина $a_{(O^{2-})}$ и чем ниже величина $a_{[O]}$.

В присутствии водорода суммарная реакция при использовании оксида кальция CaO может быть представлена в виде



ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИНЕРТНЫХ АНОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Михкиев Н.Ю.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) nikimester@gmail.com

Долгосрочной целью алюминиевого производства является замена расходуемых углеродных анодов инертными материалами для того, чтобы существенно снизить расход электроэнергии, стоимость производства первичного алюминия, капитальные вложения и исключить выброс в атмосферу вредных веществ. Среди возможных инертных материалов (металлы, керамика и керметы) металлические аноды оказываются хорошими кандидатами, поскольку они обладают высокой электрической проводимостью. На сегодняшний день, сплавы, основанные на системе Cu-Ni-Fe, являются наиболее перспективными среди металлических материалов, но их длительная сопротивляемость коррозии в условиях электролизеров Холла-Эру точно не доказана.

Условия эксплуатации инертных анодов в процессе электролиза алюминия предъявляют жёсткие требования к коррозионной стойкости, хорошему сопротивлению тепловому удару и механической прочности металлических материалов, из которых предполагается изготавливать аноды. Среди возможных способов получения металлических анодов был применен метод порошковой металлургии, который позволяет создавать материалы и изделия требуемого химического состава, структуры, формы и размеров. Предыдущие испытания металлических образцов в качестве инертных анодов показали, что хорошей стойкостью в криолито-глиноземных расплавах обладают литые сплавы системы. Свойства литых металлов и сплавов в значительной степени закладываются при кристаллизации их расплавов. Дальнейшая обработка металлов (термообработка, обработка давлением, термомеханическая обработка) призвана в значительной степени уменьшить влияние отрицательных особенностей строения, состава и структуры, сформировавшихся в литых слитках. Основные из них – это ликвационная химическая неоднородность состава образца, крупное и неравномерное по размеру зерно, контрастный фазовый состав, обусловленный выделением тугоплавких составляющих сплава по границам растущих дендритов, и рассеянная междендритная микропористость. Порошковые компактные материалы лишены этих недостатков, т. к. при их получении изначально используются однородные мелкие порошки, а операции компактирования изделий не допускают расплавления материалов.

Окисление инертных анодов зависит от условий электролиза и, следовательно, использование подходящего низкотемпературного электролита должно многократно увеличить срок службы инертных анодов. В исследованиях, проведенных в последнее время говорится о том, что электролит, основанный на составе KF-AlF₃, значительно увеличивает растворимость глинозема уже при 700 °С.

Cu-Ni-Fe сплавы в качестве инертных анодов, проявляют многообещающие свойства. Находясь в термодинамическом равновесии, Cu-Ni-Fe сплавы представляют двухфазную микроструктуру (богатая медью и богатая никелем и железом фазы), обусловленную их спинодальным распадом в процессе охлаждения. Эта химическая неоднородность может иметь серьезное влияние на их сопротивляемость коррозии. Образцы получаются плотными, беспористыми и имеют однородный фазовый состав.

Недавние исследования показали, что наиболее оптимальным составом для инертных анодов системы Cu-Ni-Fe является состав Cu_xNi_{85-x}Fe₁₅. Были протестированы образцы с x , изменяемым от 0 до 85. В результате выяснилось, что менее устойчивыми при электролизе являются образцы с низким содержанием Cu, т. е. при $0 \leq x \leq 32$. В этих условиях испытываемые образцы были сильно разрушены, напряжение нестабильно, а эксперимент приходилось останавливать заранее. При $52 \leq x \leq 60$ образцы имеют на своей поверхности лишь оксидную пленку, однако, в процессе электролиза напряжение на ячейке также было нестабильным, а при $70 \leq x \leq 85$ напряжение на ячейке стабильно на протяжении всего эксперимента, на испытанных образцах отсутствуют признаки деградации за исключением наличия тонкой оксидной пленки.

Выводы

Таким образом, можно отметить, что на устойчивость анодов в агрессивной криолито-глиноземной среде значительное влияние оказывает как количественный состав, так и способ получения анодов. Инертные аноды, полученные методом порошковой металлургии с высоким содержанием Cu показывают хорошие результаты.

Автор тезиса выражает благодарность зав. лаб. №21, проф., д.т.н. Лайнеру Ю. А. и с.н.с. Самойлову Е. Н. за участие и помощь в работе.

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ХАЛЬКОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ В КАЧЕСТВЕ
СЕЛЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Мусалов М. В.

Российская Федерация, Иркутск, Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН
E-mail: musalov_maxim@irioch.irk.ru

Известно, что ряд халькогенорганических соединений проявляют свойства экстрагентов благородных металлов: золота, серебра, платины и др. Ранее в лаборатории халькогенорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН были проведены исследования экстракционной способности различных халькогенорганических соединений и впервые изучено влияние природы халькогена на экстракционные свойства халькогенорганических соединений по отношению к золоту и серебру. Были выявлены халькогенорганические соединения, являющиеся высокоэффективными экстрагентами по отношению к золоту и серебру и установлено, что в рядах аналогичных органических халькогенидов экстракционная способность возрастает в ряду: сульфид < селенид < теллурид.

Продолжая эти исследования, мы разработали эффективные способы получения функциональных халькогенорганических соединений, перспективных в качестве селективных экстрагентов благородных металлов. Способы получения базируются на доступном исходном сырье: элементарных халькогенах, дигалогенидах селена, ацетилене и его производных.

Известно, что дихлорид и дибромид селена не могут быть выделены в индивидуальном виде и в растворе существуют в равновесии с тетрагалогенидами и моногалогенидами селена. До наших исследований данные об использовании дихлорида и дибромид селена для получения селеноорганических соединений в литературе отсутствовали. Нами впервые показано, что свежеприготовленные дихлорид и дибромид селена, генерированные в растворе *in situ* из селена и галогенирующих агентов, могут быть использованы для селективного синтеза селеноорганических соединений. Осуществлены и систематически изучены реакции присоединения дихлорида и дибромид селена к соединениям, содержащим двойную и тройную связь, с образованием новых функциональных селеноорганических соединений и гетероциклических систем, показана возможность сочетания реакций электрофильного присоединения и ароматического замещения с образованием ранее неизвестных конденсированных гетероциклов.

Исследованы экстракционные свойства полученных соединений по отношению к благородным металлам. Выявлены халькогенорганические соединения [алкил(фенилэтинил)халькогениды, стиралалкилхалькогениды, 1,2-бис(органилхалькогено)этенy], являющиеся высокоэффективными и селективными экстрагентами золота и серебра (коэффициент распределения превышает 10000). Концентрацию благородных металлов в водной и органической фазах определяли атомно-абсорбционным методом.

На основе синтезированных высокоэффективных экстрагентов разработаны высокоточные методы определения содержания золота и серебра в образцах руд и пород. Эти методы также могут быть использованы для выделения благородных металлов из руд.

Автор выражает благодарность своим руководителям, д.х.н., профессору С. В. Амосовой и д.х.н., профессору В. А. Потапову.

СГУЩЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ БОКСИТОВЫХ ПУЛЬП В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ С ПОМОЩЬЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Нефедьева М.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, masha-name@yandex.ru

Целью данной работы являлось исследование процессов сгущения алюминиевых пульп с помощью катионных и анионных флокулянтов марки “SNF FLOERGER”, Франция в кислой и щелочной средах. Флокулянты марки “SNF FLOERGER” успешно применяются в России на таких предприятиях объединённой компании «РУСАЛ-СУАЛ», как ОАО «Ачинский глинозёмный комбинат» на нефелиновой пульпе, ООО «Бокситогорский глинозёмный завод» на бокситовой пульпе, а также хорошо показали себя в ходе лабораторных испытаний на ООО «Пикалёвский глинозёмный завод» и ОАО «Уральский глинозёмный завод». На всех предприятиях, применяющих флокулянты данной марки выявлено снижение удельного расхода флокулянта по сравнению с продуктами других фирм-производителей, что часто является определяющим для многих предприятий с экономической точки зрения, а также увеличение скорости сгущения пульпы.

Объектами исследования являлись щелочные пульпы, полученные от выщелачивания гвинейских бокситов, применяемых на предприятии ОАО «Николаевский глинозёмный завод», при атмосферных условиях ($T = 105^{\circ}\text{C}$) в течение 3-5 часов при двухстадийном способе переработки боксита щелочные пульпы, а также кислые пульпы от взаимодействия обожженной каолиновой глины Суворовского месторождения Тульской области при ($T = 100^{\circ}\text{C}$) в течение 2-3 часов, имеющих аналогичную мелкодисперсную систему при достаточно стабильной структуре, которые традиционно медленно сгущаются во времени и плохо фильтруются после отстаивания. Проблему сгущения вышеперечисленных пульп мы предлагаем решить с помощью применения флокулянтов на основе полиакриламида (ПАА) с различным зарядом, его разной плотностью и молекулярной массой. На кинетику и полноту флокуляции, а также структуру и свойства флокулов влияют, с одной стороны, молекулярная масса, степень гидролиза (величина условного заряда), конформация макромолекул флокулянта, с другой - знак и плотность поверхностных зарядов, размер и форма коллоидных частиц, химический состав их поверхности.

Органические флокулянты представляют собой различные синтетические или природные гомо- и сополимеры, главным образом, линейного строения с молекулярной массой $1 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^7$ Дальтон, которые представляют собой растворимые в воде линейные полимеры, состоящие из большого числа групп, с длиной цепочки до 1 мкм. Молекулярная масса флокулянтов может достигать нескольких миллионов, степень полимеризации 500-5000 и более. В зависимости от состава полярных групп флокулянты бывают: неионогенные, анионные и катионные.

Отличительным признаком полимеров является цепочная, линейная или разветвленная структура макромолекул. Количество звеньев – мономеров может составлять 250-70000, а общая длина молекулярной цепочки достигать $7,5 \times 10 - 110 \times 10^3$ нм. Флокулянты могут существенно различаться по своему химическому составу. Среди синтетических флокулянтов широко распространены полимеры и сополимеры акриламида, например, технический полиакриламид (ПАА), содержащий 3-8 мол. % карбоксилатных звеньев, образующихся в результате гидролиза амидных групп в процессе синтеза полимера.

В процессе исследования нами были испытаны следующие марки анионных и катионных органических флокулянтов: FLOPAM AN 905 SH, FO 4115 SSH, AN 923 SH, AL P 40 VHM, AL P 60 VHM, AL P 80 VHM, AL P 90 SH, AL P 90 VHM, AL P 95 SH и AL P 99 VHM (марка AL P разработана специально для работы в жестких условиях температуры и pH =13-14 в процессе осаждения красного шлама). Наиболее эффективными себя показывает флокулянт с очень высокой степенью гидролиза (близкой к 100%) и сверхвысокими значениями молекулярной массы – AL P 99 VHM на щелочных пульпах гвинейских бокситов. Для данного флокулянта были определены оптимальные дозировки применения на щелочных бокситовых пульпах, обеспечивающих максимальную скорость сгущения: 75 г/т для AL P 99 VHM. Анионные флокулянты способны закрепляться на поверхности частиц не только с помощью водородных связей, но и благодаря химическому взаимодействию (хемосорбции) анионов с катионами, находящимися на поверхности частиц. Поскольку флокулянт марки FLOPAM AL P 99 VHM обладает очень высокой степенью гидролиза и способен образовывать большое число «химических» связей, а также сверхвысокой молекулярной массой, что способствует образованию большого количества полимерных мостиков и образованию более крупных флокулов.

На кислых пульпах, содержащих полиоксихлорид алюминия и сульфат алюминия также были применены флокулянты марки FLOPAM AN 905 SH, AN 910 SH, AN 923 SH, AL P 90 VHM и FO 4115 SSH, и наиболее эффективным оказался слабокатионный флокулянт с достаточно высокой молекулярной массой FO 4115 SSH, так как *катионные* полиэлектролиты, помимо образования агрегатов по механизмам, аналогичным вышеизложенным, способствуют флокуляции, благодаря нейтрализации отрицательного заряда частиц. Оптимальный расход до эффекта передозировки 1, 5-3,0 г/т, так как пульпа гораздо более разбавленная по сравнению со щелочной и флокулообразование происходит гораздо быстрее и интенсивнее.

Таким образом, оказалось, что на щелочной пульпе работает сильноанионные флокулянты марки FLOPAM серии AL P, а на кислотной - слабокатионный, что можно объяснить различным зарядом коллоидных частиц в разных средах. Таким образом, нами получены скорости осаждения при различных марках флокулянтов, выявлены наиболее эффективные продукты для данных пульп, определены ориентировочные оптимальные дозировки и показаны закономерности в зависимости от степени гидролиза, заряда и молекулярной массы полимера.

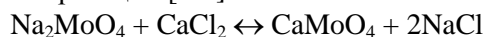
Выражаю благодарность зав. лаб. № 21, д.т.н. Лайнеру Ю.А. и Бурцеву А.В. за помощь при выполнении данной работы.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Перехода С.П.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, perekhoda@yahoo.com

Катализаторы, выработавшие ресурс в процессе гидроочистки нефтяных фракций, могут быть переработаны по гидрометаллургической технологии, основанной на взаимодействии измельченного катализатора с водным раствором Na₂CO₃ [1]. Получаемый раствор содержит 6-8 г/л молибдена, 0,05-0,3 г/л алюминия, < 0,001 г/л никеля, 20-30 г/л гидрокарбоната натрия и может быть переработан как по традиционной сорбционной технологии (в качестве сорбента используется анионит – винилпиридиновая смола «ВП-1П») с получением продукционного парамолибдата аммония, так и путем непосредственного осаждения молибдена в составе молибдата кальция, после обработки хлоридом или нитратом кальция по реакции [2-4]:



Осаждение протекает в нейтральной среде. Для этого карбонатный раствор молибдата натрия нейтрализовали до pH=8,6-8,7. Нейтрализацию избыточной щелочности проводили соляной кислотой. Использование соляной кислоты позволяет избежать проблем, возникающих при нейтрализации раствора серной кислотой, связанных с образованием сульфата кальция.

В эксперименте навеску измельченного отработанного катализатора массой 30 г выщелачивали содовым раствором, с концентрацией 30 г десятиводного карбоната натрия в 300 мл воды, в течение 60 мин при температуре 90 °С и постоянном перемешивании. После фильтрации получили маточный раствор, содержащий 8,3 г/л молибдена. Раствор (50 мл) довели соляной кислотой до достижения pH=8,7, нагрели до 95 °С и провели осаждение молибдата кальция 3 мл раствора хлорида кальция, содержащим 78 г/л CaCl₂ при постоянном перемешивании в течение 15 мин. Пульпу отфильтровали на вакуум-фильтре. Химический состав выпавшего осадка белого цвета определяли методом спектрального анализа, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав молибдата кальция (CaMoO₄)

Компонент	Ca	Mo	Na	Si	Ni	Mg	Fe	S	Al
Содержание, %	>10	>10	0,1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01

Осажденный молибдат кальция по содержанию основных примесей, в частности серы (не более 0,2 % масс. S), отвечает требованиям ТУ 6-09-939-77.

Полученные результаты позволяют рассматривать технологию осаждения молибдата кальция как наиболее простой и дешевый способ выделения оксида молибдена (VI) в виде товарной продукции. Метод, по сравнению с сорбцией или экстракцией, отличается простотой аппаратного оформления, не требует дорогостоящих реагентов и может быть внедрен на начальном этапе организации производства.

Выводы

Экспериментально доказана возможность осаждения из раствора после выщелачивания отработанного катализатора раствором Na_2CO_3 , молибдена в составе молибдата кальция, позволяющая в несколько стадий получить товарный продукт, без использования дорогостоящей смолы или экстрагентов.

Список литературы

1. Перехода С.П. Разработка научных основ и технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки: Дисс. к.т.н. – М., 2006. – 164 с.
2. Зеликман А.Н. Молибден. –М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
3. Лебедев К.Б. Производство молибдата кальция. Алма-Ата: Издательство Академии наук Казахской ССР, 1962. – 117 с.
4. Производство молибдата кальция высшего сорта на Балхашском горно-металлургическом комбинате. Усть-Каменогорск, 1966.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А., проф., д.т.н. Медведеву А.С., проф., д.х.н. Горичеву И.Г.

РОЛЬ ИЗВЕСТИ В ПРОЦЕССЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГИББСИТОВЫХ БОКСИТОВ

Редеша К.А.

Россия, г. Москва. Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. redesha@inbox.ru

На выщелачивание практически всех видов бокситов добавляется известь в количестве от 1,5 до 9% от их массы. Положительная роль извести заключается, главным образом, в устранении пассивирующего действия на кинетику процесса содержащихся в бокситах минералов титана, в активизации выщелачивания всех форм гидроксида алюминия, снижении потерь щелочи и улучшении седиментационных свойств красного шлама.

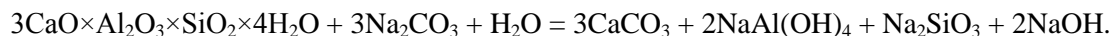
При выщелачивании гиббситовых бокситов известь добавляют с целью снижения потерь щелочи со шламом и снижения содержания диоксида кремния в растворе. Негативное влияние диоксида титана в данном случае отсутствует, так как на гиббсите протекторный слой титаната натрия почти не образуется благодаря тому, что скорость его образования меньше скорости растворения гиббсита.

Химические потери щелочи и оксида алюминия обусловлены образованием натриевого гидроалюмосиликата следующего состава: $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times (1.65-1.8)\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$. При выщелачивании боксита в присутствии извести образуются кальциевые гидроалюмосиликаты с различным содержанием кремнезема: $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{SiO}_2 \times (6-2n)\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0,18-0,2$, $n=0,82-1$ и $n=1$ (из разных источников). По данным Бернштейна при дозировке извести в количестве 8% от веса боксита степень замещения Na_2O на CaO в шламе не превышает 35%. Более высокой степени замещения удалось добиться в другой работе при добавке извести 12,8 % (боксит содержал 3,8 % SiO_2). При таком содержании извести неизбежно повышение оксида алюминия в шламе.

Как было сказано выше, за счет повышения дозировки извести от 3 до 8% уменьшается содержание щелочи в шламе, но при этом извлечение глинозема снижается с 87,6 до 86,7%. Введение соды в промывную систему КШ позволяет повысить извлечение глинозема почти на 3%, но одновременно, хотя и незначительно, растет содержание щелочи в шламе.

Целью данной работы является оптимизация количества добавляемой извести, обеспечивающее минимальное содержание щелочи в шламе, высокую степень каустификации, максимальное извлечение оксида алюминия и исключаящее переход SiO_2 в раствор. Был использован боксит состава: 48,83% Al_2O_3 ; 13,76% Fe_2O_3 ; 3,74% SiO_2 ; 0,27% CaO ; 1,00% TiO_2 ; 0,025% V_2O_5 ; 0,06% Cr_2O_3 ; 0,2% MnO_2 ; <0,05% PbO ; <0,02% ($\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$); 0,55% H_2O ; 28,18 % п.п.п. Режим выщелачивания: 145 °С, 45 мин., раствор – 174 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{каус.}}$, 26,66 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$. Известь подшихтовывали к бокситу перед его смешением с раствором. В опытах дозировку извести приняли в пределах 0-21% от веса боксита без учета кальцита. Результаты представлены на рис. 1 (кривые 1, 2 и 3). Увеличение дозировки извести до 9% от веса боксита приводит к существенному снижению потерь щелочи и более глубокому обескремниванию раствора, однако потери оксида алюминия при этом возрастают. При высоких дозировках извести образуется высококремнистый гидрогранат с

молярным содержанием $\text{SiO}_2 = 1$. Присутствие высококремнистого гидрограната осложняет извлечение из него оксида алюминия при обработке шлама содовым раствором, так как при этом в раствор переходит кремнезем:



В соответствии с этой реакцией было определено количество соды, стехиометрически достаточное для извлечения Al_2O_3 из гидрограната. С учетом допущений (оксид Al теряется только с гидрогранатом) было найдено количество соды, необходимое для извлечения Al_2O_3 - 83,52 кг. на 1 т. бокита. Найденное таким образом количество соды использовалось для приготовления содовых растворов с различными концентрациями, которыми затем обрабатывали навески отмытого шлама. Для сравнения шлам обрабатывали также растворами соды, взятой в избытке.

Результаты обработки шлама раствором 80 г/л соды при 90°C в течение 40 минут показаны на рис.1 кривыми 1' и 2'. Обработка шлама расчетным количеством соды снижает потери оксида Al до уровня, который был в шламе при обычных дозировках извести. Обработка шлама избыточным количеством соды также снижает потери Al_2O_3 , но одновременно приводит к более заметному повышению потерь щелочи. Таким образом, обработка шлама избыточным количеством соды нецелесообразна, так как при этом повышаются потери щелочи, а раствор загрязняется кремнеземом.

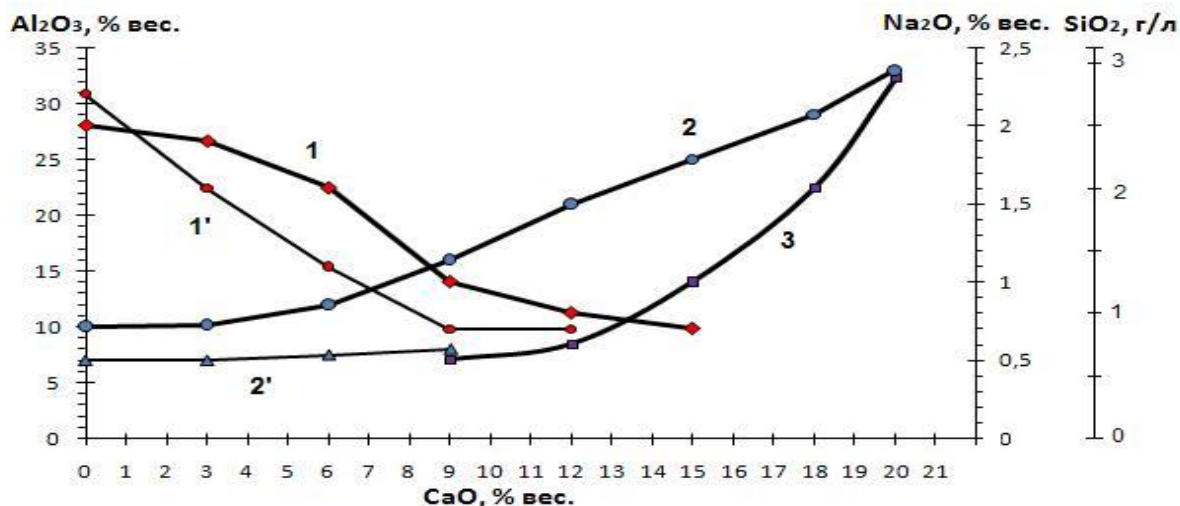


Рис. 1. Влияние дозировки извести на содержание (% вес.): 1 – Na_2O в шламе, 2 – Al_2O_3 в шламе и 3 – SiO_2 в алюминатном растворе. 1, 2 – до обработки шлама раствором соды; 1', 2' – после обработки шлама стехиометрически достаточным количеством соды.

Степень снижения содержания связанной щелочи в шламе зависит также от способа ввода извести в процесс: предварительная выдержка сырой пульпы перед выщелачиванием при 95°C приводит к снижению содержания щелочи в шламе (таблица 1). Условия введения извести: опыт №1 – боксит + 3% извести, мокрый совместный помол, выщелачивание сразу после помола; опыт №2 – то же, но перед выщелачиванием выдержка пульпы при комнатной температуре 6 часов с постоянным энергичным перемешиванием; опыт №3 – то же, но выдержка при 95°C ; опыт №4 – то же, но мокрый помол без извести, известь же добавлялась в 4 приема в первый час выдержки.

Положительное влияние выдержки пульпы заключается в том, что при взаимодействии щелочи с кремнеземом или алюмосиликатом боксита при $T < 100-120^\circ\text{C}$ в первую очередь образуются хорошо растворимые и химически более активные разновидности гидроалюмосиликатов Na, которые, как показали исследования, взаимодействуют с известью более энергично и глубоко, чем высокотемпературные, причем продукты взаимодействия остаются неизменными и при температуре последующего выщелачивания. Положительное влияние сохраняется и при увеличенных добавках CaO.

Таблица 1. Влияние условий введения извести перед выщелачиванием на содержание Na₂O в шламе.

Номер опыта	Состав красного шлама после выщелачивания, %				Извлечение (%) Al ₂ O ₃	Na ₂ O _{к.к.} : SiO ₂
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O _{к.к.}		
1	45,2	14,4	10,1	5,2	85,4	0,51
2	46,6	14,4	10,68	5,08	85,8	0,45
3	46,2	14,9	10,8	3,72	85,5	0,32
4	46,6	15	11,2	3,85	85,5	0,31

Выводы

1. Установлено, что при дозировке к бокситу извести в количестве, достаточном для связывания кремнезема в гидрогранат – 3CaO×Al₂O₃×SiO₂×4H₂O и двуокиси титана в CaO×TiO₂, можно снизить содержание щелочи в шламе с 2,2 до 0,4-0,6%.
2. Обработка шлама, содержащего оксиды алюминия и кремния в форме гидрограната, содовым раствором позволяет устранить дополнительные потери оксида алюминия.
3. По-видимому, целесообразно сочетать предварительную выдержку сырой пульпы с повышенной дозировкой извести и дальнейшее выщелачивание этой пульпы с обработкой отмытого шлама содовым раствором, содержащим не менее 80 г/л Na₂CO₃ (с точной дозировкой соды).

Список литературы

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. Производство глинозема. – М.: 1978.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией № 21, проф., д.т.н. Лайнеру Ю. А. и с.н.с. лаборатории № 21, к.т.н. Милькову Г. А. за участие и помощь в работе.

СОРБЦИЯ РОДИЯ И ПЛАТИНЫ АНИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ И АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ИЗ КИСЛЫХ СРЕД

Решетова О.В

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, sestreki_wanadoo@mail.ru

При утилизации различных видов сырья, содержащих платиновые металлы, обычно используют выщелачивание царской водкой (смесь HNO₃+HCl). При этом, платиновые металлы, железо и большинство других примесей, переходят в кислый раствор. Одним из перспективных методов селективного извлечения платиновых металлов из подобных растворов является сорбционный вариант.[1, 2] Как известно, сорбционные процессы характеризуются высоким извлечением ценных компонентов при минимальных текущих затратах.

В связи с этим, данное сообщение посвящено исследованию по сорбционному извлечению платины и родия из реальных кислых растворов выщелачивания вторичного сырья. В качестве сорбентов использовались анионообменные смолы марок АН-31, АНКБ-15 и активированный уголь (РН№002061/01). Данные растворы содержат: Rh – 27,3 мг/л, Pt – 36,5 мг/л, Fe (III) – 60,6 г/л, Cl⁻ – 183,6 г/л, рН=-0,4, ОВП – 755 мВ. Сорбцию проводили в статических условиях, при отношении Ж:Т=5:1, продолжительность эксперимента во всех опытах составила 3 часа при периодическом перемешивании пульпы, что как было показано предварительными опытами достаточно для достижения равновесия в данной системе. Перед проведением эксперимента смолу заряжали 0,1н раствором HCl.

Полученные результаты обобщены в таблице.

Таблица. Сорбционное извлечение родия и платины.

Сорбент	Rh, мг/л (извлечение, %)	Pt, мг/л (извлечение, %)
Активированный уголь	26,56 (2,75)	1,15 (96,85)
АН-31	4,56 (83,3)	0,41 (98,9)
АНКБ-15	6,47 (76,3)	0,50 (98,6)

Из результатов опыта видно, что использование данных сорбентов обеспечивает достаточно высокое извлечение Pt (до 96-99%), Rh также извлекается достаточно эффективно анионообменными смолами (до 80%).

Следует подчеркнуть, что применение в качестве сорбента активированного угля позволяет достаточно селективно сорбировать Pt, практически не затрагивая Rh (менее 3%).

Десорбцию (элюацию) металлов из этих смол, согласно имеющимся литературным данным, можно проводить кислотными растворами (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) содержащими тиомочевину [3]. С учетом известных сложностей десорбции платиновых металлов из смол в дальнейших исследованиях нами планируется более детальное изучение данного процесса с целью достижения максимальной десорбции благородных металлов. Таким образом, полученные результаты показали принципиальную возможность эффективного извлечения платины анионообменными смолами, при этом, использование активированного угля позволяет достаточно количественно разделять данные благородные металлы.

За помощь в написании данной работы выражаю благодарность сотрудникам лаборатории №5 проф., д.т.н. Паланту А.А., Левчук О.М.

Список литературы.

1. Palladium and platinum binding on an imidazol containing resin. / Parodi Aurely, Vincent Thierry, Pilsniak Magdalena, Trochimczuk Andrzej W., Guibal Eric // Hydrometallurgy. 2008. 92, №1-2, p.1-10.
2. Continuous adsorption of Pt ions in a batch reactor and packed-bed column./ Kasaini Henry, Mbaya Richard K. // Hydrometallurgy. 2009. 97, №1-2, p.111-118.
3. Ion exchange of platinum from chloride solutions. / Kononova O.N., Leyman T.A., Melnikov A.M., Tselukovskaya M.M.// Hydrometallurgy. 2010. 100, p. 161-167

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рожков Д.Ю.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, dimarozhkov@rambler.ru

В последнее время отмечается возрастающий интерес к проблеме использования малорасходуемых анодов как у нас в стране, так и за рубежом. Ожидается, что переход на данный тип анодов существенно снизит стоимость производства первичного алюминия, сократит расход электроэнергии и капитальных вложений, практически исключит выбросы в атмосферу оксида углерода, фторидов углерода, соединений серы и др. В Институте металлургии и материаловедения работы по созданию малорасходуемого анода ведутся по трем основным группам материалов: металлокерамическим (керметы), оксидным и металлическим. А также ведутся работы по улучшению физико-химических свойств криолито-глиноземных расплавов, т.к. добиться положительных результатов в этом направлении возможно только при соблюдении следующих условий: 1 – создания уникальных материалов, 2 – изменение состава электролита, 3 – создание новой конструкции анода. Стандартный состав криолито-глиноземного расплава не отвечает основным требованиям, необходимым для длительной работы инертных анодов. Опытным путем доказано, что добавка в электролит 5–10 % KF позволит существенно снизить температуру ликвидуса расплава (3,9 °C на масс % KF), снизить кислотность расплава за счет основности, характерной для KF; повысить растворимость глинозема [1]. Кроме того, данное направление представляет и самостоятельный интерес в плане развития теории и практики электролиза алюминия [2]. Проведен анализ литературных данных, а также выполнены поисковые работы по сопоставлению физико-химических свойств систем, образованных фторидом алюминия и фторидами натрия и калия: плавкость в системах NaF-AlF_3 , KF-AlF_3 ; NaF-KF-AlF_3 ; $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, электропроводность, растворимость глинозема, вязкость, поверхностная активность.

Для построения диаграмм плавкости систем расплавленных солей достаточно установить температуру затвердевания (плавления) солей по началу выпадения из расплава первых твердых кристалликов [3]. Для построения кривой ликвидус диаграммы плавкости большим распространением пользуется так называемый визуально-политермический метод.

Плотность расплавленных солей может быть определена достаточно точно относительно несложными методами. Одним из наиболее распространенных является метод гидростатического взвешивания.

Для определения вязкости расплавленных солей могут быть применены различные методы. Наиболее употребительны из них метод протекания расплавленной соли через капилляр и метод крутильного маятника. Для определения вязкости по первому методу служат капиллярные вискозиметры. Вискозиметр, работающий по принципу крутильного маятника, в значительной мере свободен от недостатков, присущих капиллярному вискозиметру, и является достаточно надежным для определения вязкости различных расплавленных солей и их смесей [4].

Для измерения электропроводности расплавленных солей в практике современных физико-химических исследований обычно пользуются платиновым сосудом, служащим одним электродом; второй электрод помещают в центре этого сосуда. По электролитам с точно известной электропроводностью предварительно определяют поправку (электролитическую емкость сосуда). Так, электропроводность системы NaF-AlF₃ снижается по мере увеличения содержания AlF₃. Зависимость носит линейный характер. В системе KF-AlF₃ с повышением содержания AlF₃ удельная электропроводность уменьшается с большой скоростью [5].

В построенной системе K₃AlF₆-Al₂O₃ температурный минимум не носит характера эвтектики и лежит при 840 °С и 24 % (вес.) Al₂O₃. Это говорит, о большей растворимости Al₂O₃ в калиевом криолите, чем в натриевом (рис. 1). Для сплавов фтористого натрия с 15 и 34 % (мол.) AlF₃ изучено влияние глинозема на их поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Были взяты добавки глинозема в количествах до 10–17,5 % (вес.) Al₂O₃. Оказалось, что от присутствия Al₂O₃ поверхностное натяжение в пределах точности измерений (1 %) не изменяется, сохраняя ту же величину, какую оно имеет для сплава чистых фторидов [6]. В противоположность этому, на границе с твердой фазой (углем) поверхностное натяжение расплавленного криолита сильно снижается под влиянием растворенного глинозема. Присутствие глинозема в расплавленном криолите резко снижает краевой угол смачивания (поверхностное натяжение) последнего на границе с твердой углеродистой поверхностью.

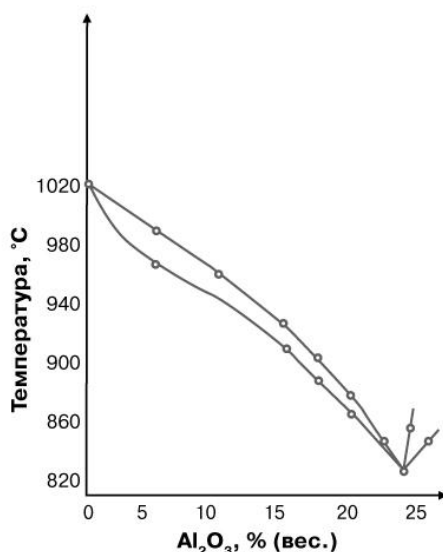


Рис.1. Диаграмма плавкости системы K₃AlF₆-Al₂O₃

Из анализа данных и проведенных исследований следует, что калиевый фторид алюминия – криолит, имеющий температуру плавления 1025 °С, растворяет значительно больше окиси алюминия, нежели натриевый при одних и тех же температурах. Однако наиболее легкоплавкой является смесь натриевого и калиевого криолитов из 40 % (вес.) (35 % (мол.)) K₃AlF₆ и 60 % (вес.) (65 % (мол.)) Na₃AlF₆ с температурой плавления около 940 °С. Электропроводность чисто натриевого криолита выше ($2,67 \cdot 10^{-2}$ Ом/м), чем у чисто калиевого криолита ($2,1-2,2 \cdot 10^{-2}$ Ом/м), но с добавками AlF₃, Al₂O₃, CaF₂ и MgF₂ будет снижаться. Отличительной особенностью калиевых солей по сравнению с натриевым является высокая поверхностная активность KF (ион K⁺) на границе с углем. Поэтому фторид калия (или расплав, обогащенный KF) будет избирательно адсорбироваться углем из расплавов фторидов, причем в значительно большей степени, чем фторид натрия [8]. Это приводит к расклиниванию углеродистого материала под влиянием проникновения из расплава поверхностно-активного фторида калия в микротрещины и поры угля. Проводимые в настоящее время широкие исследования по поиску смачиваемых алюминием защитных покрытий, например TiB₂, TiB₂+TiC и

др., направленные на создание вместе с алюминием диффузионного барьера для проникновения электролита в подину, смогут существенно предотвратить такое проникновение фторида калия.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке материала и проведении исследований Ю.А. Лайнеру.

Литература

1. R.P. Pawlek. Инертные аноды а производстве первичного алюминия. Последние разработки. Light Metals 1996. pp. 243–248.
2. Ю.Г. Михалев, А.В. Завадяк. Оценка состояния разработок материалов анода и катода, не расходуемых при электролизе. Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России. Выпуск второй. Москва, 2003.
3. А.И. Беляев, Е.А. Жемчужина, Л.А.Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей. Москва. Металлургиздат.
4. В. Welch, M.M. Hyland and B.J. James. «Future materials requirement for the high–energy–intensity production of aluminium». JOM 53(2), 2001, pp. 13–18
5. Х. Чанг, В. де Нора, Дж. А. Сенхар. Материалы используемые в производстве алюминия методом Эру–Холла. TWS, Warrendale, PA, 1994. с. 115.
6. Aluminium Today 1999, v 11, № 5.
7. Non–consumable anode and lining for aluminium electrolytic reduction cell. Pat 2113696. Канада МПК⁶ C25C 3/12, C3/12, C25C 3/18. Electrochemical technology Corp., Brooks Rand. Ltd. Beck Theodore R., Brooks Richard J. № 2113696.1. Заявлено 18.01.1994. Опубликовано 14.12.1999.
8. В.В. Гриневич. Инертные аноды корпорации Moltech. (По материалам доклада президента корпорации V. de Nora). 2003.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВЫПЛАВКИ КОЛЕСНОЙ СТАЛИ В РФ

Табакон Я.И.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, qwerty2502@mail.ru

Большая доля грузооборота в России приходится на железнодорожный транспорт. Производителями ж/д колес в РФ являются два предприятия — ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» и ОАО «Выксунский металлургический завод». Вследствие высоких контактных нагрузок во время эксплуатации ж/д колес в металле возникают контактно-усталостные дефекты [1]. Наиболее часто встречающимися включениями в основании контактно-усталостных дефектов являются недеформируемые включения с высоким содержанием Al_2O_3 [2]. Подобные дефекты также являются причиной брака при ультразвуковом контроле на предприятии.

В ходе работы были проанализированы технологии выплавки и внепечной обработки колесной стали двух предприятий ОАО «НТМК» и ОАО «ВМЗ». Цель работы заключалась в обозначении основных принципов оптимизации технологии легирования и внепечной обработки колесной стали. Методом фракционного газового анализа были проанализированы пробы металла, обработанного по четырем вариантам технологий внепечной обработки. Пробы были отобраны на всех этапах внепечной обработки стали. В работе проведены расчеты концентрации алюминия, восстановленного из футеровки и из шлака такими элементами как кремний и углерод, рассчитаны концентрации растворенного в стали алюминия и равновесного кислорода.

Показано, что применение ферросплавов с пониженной концентрацией алюминия позволяет получать сталь более чистой по недеформируемым высокоглиноземистым включениям. Получено, что содержание Al_2O_3 в шлаке напрямую влияет на количество алюминатов в готовом металле. Также показано, что для получения чистой стали по недеформируемым включениям необходимо обеспечить мероприятия по снижению и контролю вторичного окисления металла. Даны рекомендации по снижению количества высокоглиноземистых включений и проведению вакуум-углеродного раскисления.

Термодинамический расчет показал, что при концентрациях углерода и кремния, близких к марочному составу, концентрация алюминия, восстановленного из футеровки, составляет 0,0008 и 0,00028 % (масс.), соответственно; из шлака – 0,00036 и 0,0009 % (масс.), соответственно. В условиях вакуумной обработки концентрация алюминия, восстановленного углеродом из

футеровки, может достигать 0,0025 % (масс.). Показано, что основным источником поступления алюминия в сталь являются ферросплавы, в частности ферросилиций марки ФС65.

Благодарности

Автор выражает благодарность за поддержку и ценные обсуждения по теме работы научному руководителю Чл.-корр. РАН Григоровичу Константину Всеволодовичу, к.т.н. Шibaеву Сергею Сергеевичу, к.т.н. Гарберу Арсению Константиновичу, Костенко Игорю Вячеславовичу. Автор благодарит всех сотрудников лаборатории диагностики материалов №17 ИМЕТ РАН им. Байкова.

Список используемых источников

1 Улучшение технологии внепечной обработки стали колесной стали / К.В. Григорович, С.С. Шibaев, А.К. Гарбер и др. // Электротехнология.– 2007.– №12.– С. 2–12.

2 Великанов А.В., Рейхарт В.А. Баулин И.С. и др. // Вестник ВНИИЖТ.– 1978.– №8.– С. 50-58

КАУСТИФИКАЦИЯ КАРБОНАТНОЙ ЩЕЛОЧИ В АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРАХ МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

Тодоров С.А.

Россия, ИМЕТ РАН, lainer4@yandex.ru

Опыты по электродиализному разложению алюминатных растворов с одновременным концентрированием щелочи в виде каустика проводились на двухкамерной и трехкамерной электродиализной установке с катионной (в случае с двухкамерной установкой) и катионной и анионной мембранами (в случае с двухкамерной установкой) отечественного производства.

Образующиеся растворы при производстве алюминия содержат достаточно большие количества карбонатной щелочи, которая перед повторным использованием в технологическом цикле (растворении бокситов или спеков, содержащих оксид алюминия) является нежелательным компонентом. Метод электродиализа позволяет производить концентрирование щелочи с переводом ее из карбонатной формы в каустическую без введения дополнительного количества химических реагентов в достаточно широком диапазоне концентрируемых растворов.

В простейшем случае в двухкамерном электродиализаторе, разделенном селективной катионообменной мембраной на основе катионита КУ-2, для модельных и реальных низкоконцентрированных алюминатных растворов с большим содержанием карбонатной щелочи (подшламовые воды процессов Байера и спекания, растворы отмывки затравки и осажденного гидрата и т.д.) наблюдалась линейная зависимость скорости концентрирования от плотности тока, приложенного на электродиализную ячейку, концентрация раствора в катодной камере не оказывала влияния на скорость прохождения катионов натрия через катионообменную мембрану. Наблюдался почти полный переход карбонатной щелочи в каустическую (за счет селективного прохождения через мембрану ионов натрия, в то время как карбонат ионы оставались в камере обессоливания), чего нельзя добиться традиционными методами – например, путем выпарки растворов, проводимом после осаждения товарного гидрата перед возвращением щелочи в голову производственного цикла. Применение трехкамерного диализатора позволяет одновременно с концентрированием щелочи производить концентрирование различных анионов, содержащихся в промышленных растворах. Тем самым растворы проходят дополнительную очистку от различных анионов и комплексную переработку технологических растворов. Переработка растворов также в некоторой мере способна решить экологическую проблему – методом электродиализа возможно перерабатывать большой спектр растворов глиноземного производства с получением товарных продуктов или концентрированных растворов, которые могут быть использованы повторно в производственном цикле; или переводить вредные примеси в относительно безопасные – например, в низкоконцентрированные растворы с сульфат ионами. Однако при очистке какого-либо раствора стоит учитывать тот факт, что с ростом плотности тока селективность переноса через мембрану одного из двух конкурирующих противоионов уменьшается – это явление объясняется тем, что концентрация предпочтительно переносимых противоионов в диффузионном слое обессоливаемого раствора уменьшается в большей степени, чем концентрация других противоионов. Данное утверждение подтверждено концентрированием катионов натрия и алюминия через катионитовую мембрану – наблюдалось незначительное уменьшение селективности ионов мембраной при увеличении плотности тока на ячейки. Эффект разделения ионов может быть усилен связыванием одного из ионов в комплексный ион или его осаждением в виде малорастворимого соединения.

Установлено, что оптимальными плотностями тока являются плотности тока в диапазоне 2 – 4 А/дм², при которых наблюдается интенсивный переход ионов через ионообменные мембраны при небольшом количестве образующихся газов (водорода и кислорода на катоде и аноде) и достаточно небольшом нагреве раствора – отрицательного явления, которое сопровождает процесс электродиализа – повышенные температуры, как показали опыты, негативно влияют на различные мембраны с понижением их селективности и пропускной способности. Выход по току, как правило, понижался со временем проведения процесса (в случае периодического проведения электродиализа), его средние значения составляли 60% и более. В случае концентрирования, например, подшламовых вод из раствора выпадает осадок, который может быть в дальнейшем переработан с получением различных коагулянтов.

Как было сказано выше, одним из основных преимуществ электродиализного метода переработки слабоконцентрированных растворов получения глинозема является возможность концентрирования растворов до необходимых значений (до сотен граммов каустической щелочи на литр раствора) с сохранением скорости процесса и с одновременным переводом карбонатной щелочи в каустическую (особенно актуально для процесса Байер-спекание) без дополнительного применения химических реагентов. Попутно возможно получение садков, являющихся сырьем для синтеза коагулянтов.

Синтез новых современных мембран с улучшенными характеристиками и совершенствование электродиализных установок, которое происходит уже более сорока лет, позволяет снижать себестоимость производимого продукта и делает возможным применение метода в промышленных масштабах с положительным экономическим эффектом.

Проведение работы осуществлялось под научным руководством заведующего лабораторией «Физикохимии и технологии алюминия» ИМЕТ РАН проф., д.т.н. Лайнера Ю.А. за что выражаю ему благодарность.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Тужилин А.С.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова, e-mail: dkdm@mail.ru

Изучение кинетики и механизма растворения гидроксида алюминия позволяет решить актуальную задачу химической технологии - оптимизировать сложный технологический процесс выщелачивания алюминийсодержащего сырья. Влияние различных условий на кинетику растворения оксидов и гидроксидов алюминия в кислых средах является предметом многочисленных исследований. Однако основные кинетические параметры, позволяющие определить природу лимитирующей стадии процесса растворения гидроксида алюминия, до сих пор не были получены. Механизм растворения гидроксида алюминия также не установлен, что не позволяет провести моделирование и оптимизацию процесса.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры, концентрации кислот (HClO₄, HCl, H₂SO₄), кислотно-основных равновесий, возникающих на границе гидроксид алюминия/электролит, на скорость растворения гидроксида алюминия в кислых средах для выявления природы лимитирующей стадии и механизма процесса растворения гидроксида алюминия. Для исследования использовали порошкообразный гидроксид алюминия, а также растворы серной, соляной и хлорной кислот в бидистиллированной воде. Навеску 60 ± 5 мг гидроксида алюминия вводили в термостатированный реактор, содержащий 500 ± 10 мл водного раствора кислоты. Опыты проводили при разных концентрациях растворов кислот и различных температурах. Для устранения диффузионных затруднений поддерживали режим свободного витания частиц (ω = 500 об/мин). В процессе растворения через определенные промежутки времени из реактора отбирали пробы (1 мл), в которых определяли концентрацию Al³⁺ на спектрофотометре КФК-2-УХЛ. Основные результаты по кинетике растворения α-Al(OH)₃ в серной, соляной и хлорной кислотах представлены на рис. 1-3.

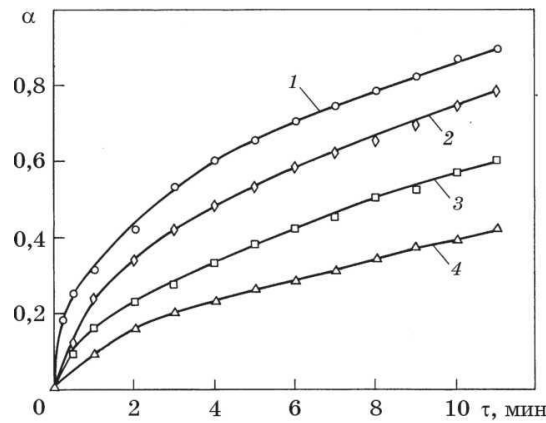


Рис. 1. Изменение доли α растворенного гидроксида алюминия $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ во времени τ при концентрации хлорной кислоты $C_{\text{HClO}_4} = 9$ (1), 6 (2), 4 (3) и 2 моль/л (4)

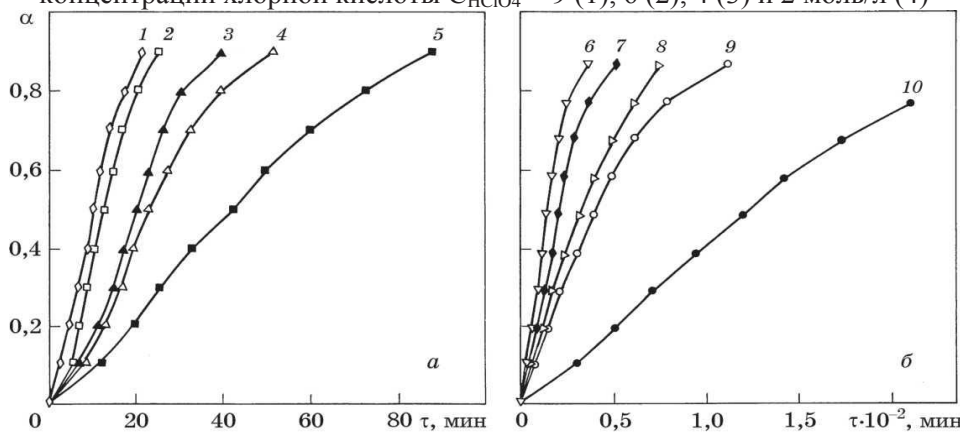


Рис. 2. Изменение доли α растворенного гидроксида алюминия $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ во времени τ в 5 М H_2SO_4 при температуре 343 (1), 338 (2), 333 (3), 328 (4), 323 К (5) (а) и в 10 М HCl при температуре 358 (6), 353 (7), 348 (8), 343 (9), 333 К (10) (б)

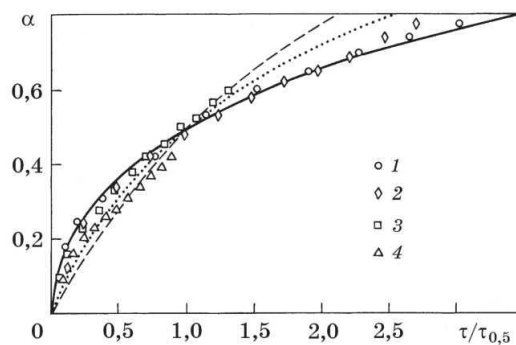


Рис. 3. Зависимость доли α растворенного оксида от приведенного времени ($\tau/\tau_{0,5}$) при разных концентрациях хлорной кислоты: точки 1-4 - экспериментальные данные (то же, что на рис. 1); кривые - теоретические зависимости при разных значениях констант диффузии и кинетики

Кинетические кривые растворения гидроксида алюминия в кислых средах, представленные на рис. 1, 2 в координатах α -(t) имеют σ и s -образный вид. Нами для анализа кривых использовался метод фрактальной геометрии. Для нахождения зависимости доли растворенного гидроксида алюминия α от времени t , объем растворяющейся частицы начального радиуса R_0 разбивали на слои толщиной dx , находящиеся на расстоянии (R_0-dx) . Принимали, что доля каждого растворенного слоя в момент t равна $\alpha(x, t)$, тогда

$$\alpha(x, t) = \frac{S(t)}{V_0} \cdot dx$$

(1), где $S(t)$ – поверхность сферы в момент времени (t) на расстоянии x , см^2 ; V_0 – начальный объем полностью растворенных частиц, см^3 ; dx – толщина слоя растворяющейся частицы. Для определения фрактальной размерности растворяющегося пространства частиц

экспериментальные данные представляли в координатах α -(t/t_{0,5}) (рис. 3) и сопоставляли их с теоретическими кривыми α -t/t_{0,5}.

Из анализа кинетических кривых на рис. 3 следует, что они хорошо описываются уравнениями гетерогенной кинетики с поправкой на диффузию.

Порядок реакции растворения α -Al(OH)₃ в серной кислоте приблизительно равен 1.43 ± 0.05 , в соляной – 1.28 ± 0.05 и в хлорной кислоте 1.1 ± 0.05 . Порядок по ионам водорода составляет 0,5.

Результаты расчета энергии активации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения эффективной энергии активации E_a и удельной скорости реакции W растворения гидроксидов алюминия (T=343 K)

Параметр	C _{HCl} , моль/л				C _{H2SO4}			
	10.0	8.0	5.0	3.0	5.0	4.0	3.0	2.0
E _a , кДж/моль	70.0	70.01	55.9	54.4	66.3	70.9	78.9	68.7
Wx10 ⁻⁴ , см/мин	1.22	1.07	0.69	0.24	2.26	2.14	1.67	1.20

ВЫВОДЫ:

1. Экспериментально изучены данные по кинетике растворения гидроксида алюминия в кислых средах, позволяющие получить эмпирическую зависимость удельной скорости растворения от различных параметров (рН, T, концентрация кислот (C_{HA})).

2. Предложена кислотно-основная модель растворения гидроксида алюминия, которая учитывает гетерогенные процессы растворения, диффузии ионов алюминия и кислотно-основные характеристики гидроксида алюминия.

3. Определены кислотно-основные равновесия и величины константы этих равновесий, возникающие на границе гидроксид/электролит методом потенциометрического титрования.

4. Экспериментально выявлена природа лимитирующей стадии, которая позволяет описать эмпирические закономерности зависимости скорости растворения от рН, t и концентрации кислот.

5. Установлено теоретически и экспериментально, что скорость растворения описывается

$$\text{уравнением: } W = W_0 \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{K_1 + [H^+] \cdot [A^-]}.$$

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. и проф., д.х.н. Горичеву И.Г. за помощь в проведении работы.

ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ БЕДНОГО АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Усманов Р.С.

Россия, г. Москва, Институт металлургии и материаловедения им. АА. Байкова РАН, e-mail:

Renat_Usm@mail.ru.

Месторождения бедного алюминийсодержащего сырья, необходимого и доступного для получения коагулянтов, расположены в непосредственной близости к потребителям этого продукта. К таким месторождениям можно отнести месторождения каолиновых глин в Тульской и Калужской областях, месторождения песков в Мордовской Республике.

Работа посвящена разработке нового способа получения алюминийсодержащих коагулянтов и строительных материалов.

Исследован химический и минералогический состав образцов каолиновой глины. Основными минералами являются каолинит (от 40,0 до 57,7%), кварц (10,2 – 33,4%), гематит (4,7 – 8,1%), магемит (5,1%), силлиманит (5,1%), гроссит (8,2 – 17,0%).

По своему химическому составу каолиновая глина содержит, %: 30,7 – 34,2 Al₂O₃, 1,5 – 4,5 Fe₂O₃, 47,5 – 50,8 SiO₂, 0,1 – 2,0 CaO и 7 – 17 П.П.П. В ней практически нет таких вредных примесей как Sr, Cr, Cu, Be, Pb и др., которые могут оказать отрицательное влияние на состав полученных коагулянтов и загрязнять воду.

Минерал каолинит инертен по отношению к кислотам. Поэтому исходную глину подвергают термической обработке. При этом происходит удаление связанной воды и разрушение его структуры с переходом в химически активную форму – метакаолинит.

Результаты анализов исходной и прокаленной глины представлены в таблице 1. Содержание Al₂O₃ в процессе прокаливания увеличивается от 32,1 % до 38,5 %, SiO₂ – от 49,9 % до 58,4 %.

Химический состав основных компонентов в исходной и прокаленной глинах

№ п/п	Наименование	Компоненты/содержание, %							
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	П.П.П.	Всего
1	Исходная глина	32,1	1,9	49,9	0,1	0,2	1,2	17,0	102,4
2	Прокаленная глина	38,5	2,3	58,4	0,1	0,3	1,4	–	101,0

В наших исследованиях прокаливание образцов каолиновой глины проводилось в зависимости от температуры и продолжительности прокаливания. Образцы глины в лодочке помещали в печь и нагревали в течение 60-70 мин. до заданной температуры, а затем охлаждали (выдержка 0 мин.). В последующих опытах образцы также постепенно нагревались и выдерживались при заданной продолжительности и температуре и охлаждались. Температура варьировалась в пределах от 600 до 700 °С, а продолжительность – от 0 до 120 минут. Изучали взаимодействие прокаленных образцов глины с серной и соляной кислотами. Полученные образцы прокаленной глины разлагались растворами серной или соляной кислотами с целью определения степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ в раствор. Продолжительность разложения в серной кислоте составляла 90 мин, в соляной – 120 мин. Далее пульпу фильтровали на вакуумном фильтре.

Полученный шлам сушили и взвешивали до и после сушки, измеряли объем фильтрата, промывочных вод и проводили химический анализ растворов и шлама. По результатам анализов растворов и шлама определяли извлечение глинозема в растворы серной кислоты. Степень извлечения оксида алюминия в растворы серной кислоты из прокаленной глины в зависимости от продолжительности прокаливания постепенно возрастает, проходит через максимум, а затем снижается (Рис.1). С повышением температуры прокаливания степень извлечения также возрастает. Максимальное значение степени извлечения в интервале 60 – 90 мин. при температуре 600 °С составляет 75-80%, а при температуре 700 °С составляет 87-90%.

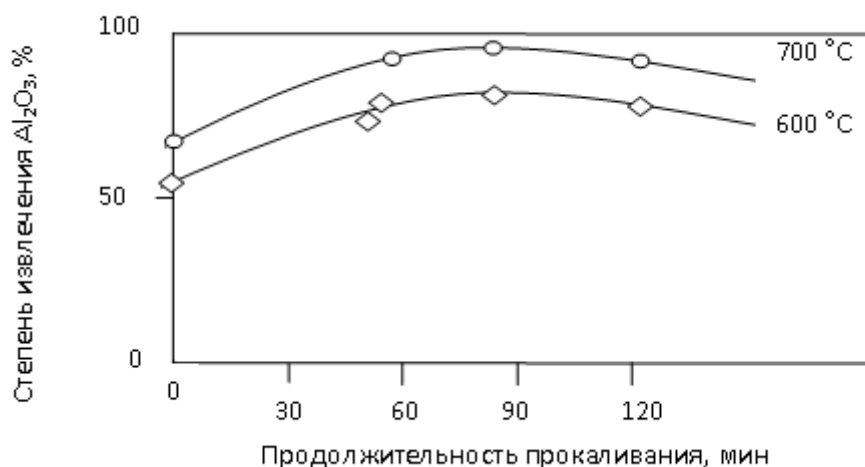


Рис. 1. Зависимость извлечения Al₂O₃ серной кислотой из прокаленной глины от продолжительности прокаливания при температурах 600° и 700° С (выдержка 0 - нагрев до заданной температуры и охлаждение).

Исследованы условия извлечения оксида алюминия из прокаленной глины в растворы соляной кислоты. Максимальное значение при температуре прокаливания 600 °С достигнуто в интервале 60 - 90 мин. и составляет 70 – 73%, а при температуре 700 °С – 76-78%.

Растворы сульфата и хлорсодержащих соединений алюминия могут быть использованы в качестве коагулянтов при очистке сточных и питьевых вод.

Широкое распространение получили хлорсодержащие соединения алюминия – гидроксохлорида алюминия различной основности, которые могут быть использованы на водах различной загрязненности. Поэтому важен выбор основности гидроксохлорида алюминия при использовании его в качестве коагулянта.

Для повышения основности гидроксохлорида алюминия используют щелочные соединения натрия и кальция, а также металлургический алюминий. Одним из направлений исследований повышения основности является метод электродиализа. В настоящее время ведется разработка этого метода в лабораторных условиях.

Выводы.

1. Исследован химический и минералогический состав каолиновой глины Суворовского месторождения Тульской области. Глина имеет следующий химический состав, %: 30,7 – 34,2 Al_2O_3 ; 1,5 – 4,5 Fe_2O_3 ; 47,5 – 50,8 SiO_2 ; 0,1 – 2,0 CaO ; 7 – 17 П.П.П.; минералогический состав, %: 40,0 – 57,7 каолинита; 10,2 – 33,4 кварца; 4,7 – 81 гематита; 8,2 – 17,0 гроссита; 5,1 силлиманита; 5,1 магемита.

2. Определены оптимальные условия прокаливания каолиновой глины: температура 650 – 700°C, продолжительность прокаливания – 60 – 90 мин. Степень извлечения оксида алюминия из прокаленной глины в растворы серной кислоты составила – 87 – 90%. Степень извлечения в растворы соляной кислоты составила: Al_2O_3 – 76 – 78%.

3. Рассмотрены пути возможного повышения основности гидроксохлорида алюминия методом электродиализа.

Автор выражает благодарность зав. лаб. №21 проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. за научное руководство и оказанную консультативную помощь при выполнении данной работы.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПИРРОТИНА И ПЕНТЛАНДИТА И МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Хабарова И.А.

Россия, Москва, Институт проблем комплексного освоения недр РАН (УРАН ИПКОН РАН),
xabosi@mail.ru

В работах [1-4] была показана эффективность применения мощных наносекундных импульсов (МЭМИ: $E \sim 10^7 \text{В/м}$; $\tau_{\text{имп}} \sim 10 \text{нс}$) в процессах дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения микро- и наночастиц благородных металлов из упорных руд. В [3, 5, 6] рассмотрены механизмы селективной дезинтеграции; теоретически и экспериментально показано, что электрические пробои могут играть важную роль в технологии наносекундной импульсной обработки измельченных минералов (полупроводниковых сульфидов, кварца) с размером частиц от 100 мкм до 2-3 мм, являющихся носителями тонковкрапленного золота и других ценных компонентов (размер частиц менее 10 мкм).

В [7] рассмотрена модель процесса истечения разогретого газа из каналов наносекундного пробоя сульфидных минералов при воздействии МЭМИ. Показано, что истечение газа из канала может являться как дополнительным разрушающим фактором в процессах электроимпульсной дезинтеграции тонкодисперсных минеральных комплексов, так и одним из эффективных механизмов структурно-химических преобразований поверхности сульфидных минералов (пирита, пирротина и пентландита). На поздней стадии истечения из канала вместе с газом истекают продукты конденсации (сера, железо). Кроме этого вытекающий газ увлекает частицы раздробленного вещества и вещество в жидкой фазе, расплавленное в результате радиационного нагрева стенок канала.

В целом при импульсном воздействии происходит последовательное окисление поверхности сульфидов с образованием тонкой окисной пленки, покрывающей новообразования с развитой морфологией поверхности. Физико-химическими методами диагностируется появление элементарной серы, сульфатов и оксидов двух- и трехвалентного железа [8, 9]. МЭМИ изменяют структурное состояние, химический и фазовый состав поверхности и флотационные свойства пирротина и пентландита: установлены оптимальные параметры и условия импульсной обработки минералов, при которых происходит повышение флотационного разделения данных минералов [8, 9].

Методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ – LEO 1420 VP; РСМА – INCA Oxford 350) на поверхности сульфидов обнаружены три *типа новообразований*, отвечающих процессам структурно-химических преобразований поверхности минералов в результате воздействия МЭМИ. Первые из них, отнесенные к неравновесным и нестехиометричным окисным формам железа, образуются на выступающих участках частиц сульфидов (ребрах и вершинах кристаллов) в виде трещиновато-пористых «покровов» с локальными утолщениями натечной формы (рис. 1а). Вторая фаза, отнесенная к металлической форме железа, представлена сфероидальными образованиями размером от 3 мкм и менее (рис. 1б) и приурочена преимущественно к областям пробоя и микротрещин, хотя отмечаются случаи их нахождения и на удалении от деструктивных зон. Тончайшая «пленочка» третьей фазы заполняет пространства между лучевыми эрозионными лунками пробоя и диагностируется лишь с использованием сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, ИНТЕГРА Прима, НТ-МДТ) (рис. 1в).

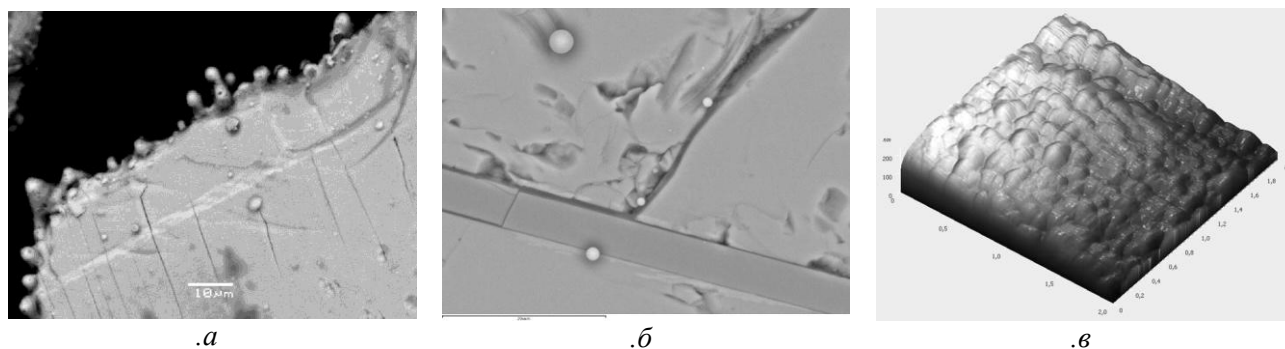


Рис. 1 – Новообразования на поверхности пирротина в результате воздействия МЭМИ. РЭМ (а), (б): масштабные линейки – 10 мкм(а), 20 мкм(б); АСМ (в): поле сканирования 2х2 мкм, высота z ~ 200нм

Электрохимические свойства минеральной поверхности оказывают существенное влияние на процесс взаимодействия частиц минералов с флотационными реагентами [10]. Электродный потенциал является одним из наиболее важных параметров, применяемых для оценки электрохимических свойств поверхности минералов. В работе получены новые экспериментальные данные о влиянии МЭМИ на электродный потенциал пирротина и пентландита (рис. 2).

Электроды для измерения потенциала изготавливались из кристаллов минералов, выделенных из пробы медно-никелевой руды Норильского промышленного района. Электродный потенциал пирротина и пентландита определяли методом потенциометрического титрования с одновременным измерением потенциала минералов и контролем рН среды. Зависимость электродного потенциала от рН среды предварительно исследовалась для образцов в исходном состоянии, затем минералы подвергали электроимпульсному воздействию, и измерения проводились заново.

Электродный потенциал *пирротина* при обработке в течение 10 сек (10^3 имп) сдвигается в сторону отрицательных значений (рис. 1а). Следовательно, повышается гидрофильность минеральной поверхности за счет процессов образования новых поверхностных фаз – оксидов и гидроксидов железа [9]. В результате импульсного воздействия в течение 100 сек (10^4 имп) электродный потенциал пирротина повышается относительно своих значений, полученных при обработке 10^3 имп, что может свидетельствовать об образовании новых поверхностных фаз (элементарной серы), которые «экранируют» поверхность минерала и замедляют её дальнейшее окисление.

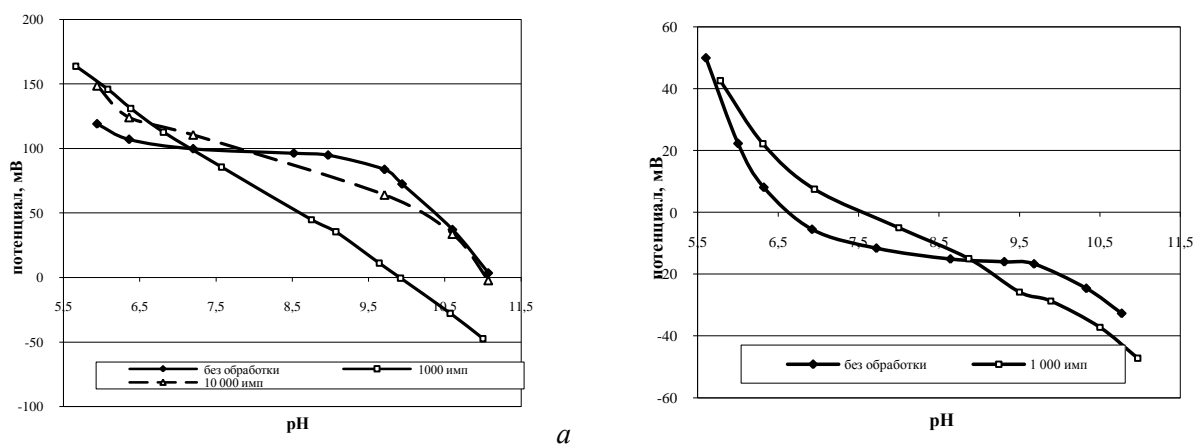


Рис. 2 – Влияние МЭМИ на электродный потенциал пирротина (а) и пентландита (б); белые точки – обработка МЭМИ; черные – б/о

В результате импульсного воздействия 10^3 имп электродный потенциал *пентландита* сдвигается в сторону положительных значений при $\text{pH } 5,5 \div 8,7$ (рис. 1б). В диапазоне значений pH от 8,7 до 11 потенциал поверхности пентландита (после обработки МЭМИ), незначительно снижается (на 10 мВ). Это свидетельствует о повышении гидрофобности поверхности минерала вследствие образования элементарной серы на поверхности пентландита.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику РАН В.А. Чантурия за постоянную поддержку и консультации на протяжении всей работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Научная школа академика В.А.Чантурия» НШ-3184.2010.5 и гранта РФФИ № 08-05-00244-а.

Список литературы

- [1]. В.А.Чантурия В.А., Ю.В.Гуляев и др. // Докл. РАН. 1999. Т.366. № 5. С. 680.
- [2]. И.Ж.Бунин, Н.С.Бунина, В.А.Вдовин и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т.65. №12. С. 1788.
- [3]. В.А.Чантурия, К.Н.Трубецкой, С.Д.Викторов, И.Ж.Бунин Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. – М.: ИПКОН РАН, 2006.
- [4]. И.А.Хабарова // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. (ноябрь). С. 613.
- [5]. В.А.Чантурия, И.Ж.Бунин, А.Т.Ковалев // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т.68. № 5. С. 629.
- [6]. В.А.Чантурия, И.Ж.Бунин, А.Т.Ковалев // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т.69. № 7. С. 1057.
- [7]. В.А.Чантурия, И.Ж.Бунин, А.Т.Ковалев // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т.74. № 5. С. 697.
- [8]. Т.А.Иванова, И.Ж.Бунин, И.А.Хабарова // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т.72. № 10. С. 1403.
- [9]. И.А.Хабарова // Перспективные материалы. 2007. Спец. вып. (ноябрь). С. 290.
- [10]. В.А.Чантурия, Р.Ш.Шафеев Химия поверхностных явлений при флотации. – М.: Недра, 1977.

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ
ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

ПРОЦЕСС НАПЫЛЕНИЯ ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ИМПЛАНТАТЫ

Адаменко Б.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, photoru@mail.ru

Автоматизация процесса плазменного напыления титана на имплантаты на основе использования промышленных роботов носит название роботизации. Основными этапами роботизации являются: выбор объекта роботизации (отдельных операций или технологического процесса в целом)

Роботизация в ряде случаев является единственно доступной и быстро осуществимой формой автоматизации процессов механической обработки деталей.

Технология плазменного или, как его иногда называют, газоплазменного напыления в основном применяется для создания износостойких, теплоизоляционных, термобарьерных, электроизоляционных, пористых, изнашиваемых покрытий.

Структура ТКП покрытий состоит из гребней и впадин. Структура ТПК покрытий принципиально отличается от структуры традиционных покрытий, которые состоят из слабдеформированных частиц и имеют низкую когезионную прочность частиц в покрытии. Адгезия и когезия ТКП покрытий имеют более высокие значения, чем у традиционных покрытий.

Разработанные ТКП покрытий предназначены для использования в качестве металлических (титановых) и керамических (Al_2O_3 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и т.д.) покрытий для протезов костного скелета человека. Размер пор в ТКП покрытиях оптимален для врастания костной ткани в покрытие.

Траектория движения робота Kuka KR3 в процессе плазменного напыления титана на тазобедренный имплантат технологически состоящий из ножки и чашки.

Траектория движения имплантата ножки :

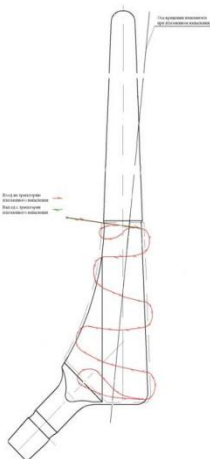


Рис 1. Траектория движения имплантата ножки в процессе ПН титанового покрытия
Траектория движения имплантата чашки:

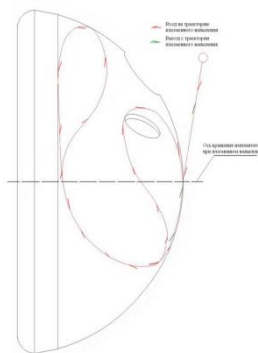


Рис. 2. Траектория движения имплантата чашки в процессе ПН титанового покрытия

Особое ведение процесса напыления позволило повысить сдвиговую прочность соединения ТКП титанового покрытия (пористость 44%) с титановой подложкой до 30 кг/мм², что в 7 раз выше опубликованных данных для традиционных пористых покрытий. Технология формирования титановых ТКП покрытий реализована для изготовления тазобедренных имплантатов.



Рис. 3. Тазобедренный имплантат: чашка и ножка после нанесения титанового покрытия

По результатам исследования установили параметры рельефа и удельный объем пористой поверхности ТСП покрытий, традиционных покрытий и рельефа после гидроабразивной обработки.

Геометрические характеристики поверхности внутрикостных титановых имплантатов в зависимости от способов формирования этой поверхности

Способ формирования Поверхности	R_a , Мкм	R_z , Мкм	V , удельный объем Пор на поверхности мкм ³ /мкм ²	R_a/R_z
Гидроабразивная обработка, США	14,2	76,7	43,8	0,185
Традиционные Плазменные Титановые покрытия, США	28,9	144,9	71,0	0,155
Трехмерные капиллярно - пористые титановые покрытия, ИМЕТ, Россия	350	824	414	0,42

Глубина объема, на которую может врасти костная ткань из покрытий ИМЕТ 824 мкм в 6 раз выше, чем у традиционного американского покрытия, 145 мкм, и почти в 9 раз выше, чем у гидроабразивной обработки США, 77 мкм. Увеличение глубины проникновения костной ткани в поверхность имплантата позволяет сделать соединение "кость - имплантат" более надежным.

Автор выражает благодарность руководителю темы д.т.н. Калите В.И.

БИОПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Антонова О.С.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, osantonova@yandex.ru

Титан и сплавы на его основе часто используются в медицине в качестве материалов для костных и зубных имплантатов. Имплантаты из различных металлов и сплавов обыкновенно требуются в случаях, когда замещаемая кость испытывает механические нагрузки. Преимущественный выбор титана, как материала для таких имплантатов, объясняется такими свойствами как легкость, высокая трещиностойкость, прочность, биологическая инертность.

При этом несмотря на все свои достоинства, он обладает существенным недостатком – не образует связей с костной тканью. Из-за чего, в ряде случаев происходят реакции отторжения титановых имплантатов. Способность таких протезов к интеграции с костной тканью может быть достигнута нанесением биоактивных покрытий.

Целью работы является разработка технологии нанесения биоактивных покрытий на титан. Сложность поставленной задачи заключается в высокой химической инертности титана, низкой температуре окисления – 400-450 °С. Кроме того титан претерпевает полиморфное превращение при температуре 885 °С с изменением объема около 8%, что приводит к отслоению или растрескиванию поверхностного наносимого слоя. В качестве материала для нанесения покрытий выбрали керамику на основе гидроксиапатита. При попытке нанесения керамики в качестве покрытия непосредственно на титановую подложку происходило отслаивание покрытия вследствие плохого взаимодействия

между металлом и керамикой. По этой причине в дальнейшем в работе применяли промежуточные слои. Для решения этой задачи в качестве материала покрытия выбрали биоактивные фосфатные и боратные стекла [1, 2]. Использование фосфатных стекол привело к отслаиванию покрытия от подложки при повторном термоциклировании. Выбранные по литературным источникам боратные стекла имели высокую температуру плавления более 800 °С, поэтому исходный состав модифицировали с целью снижения плавления путем увеличения содержания легкоплавких компонентов. Полученные стекла имели следующий состав 35.0 – 40.0% CaO × 7.5 - 12.5% Na₂O × 39.0 - 41.5% В₂O₃ × 6.5 – 7.5% SiO₂ × 1.5 - 3.5% Al₂O₃ × 1.0 – 2.5% P₂O₅ × 0 - 2.25% K₂O, с температурой

Для стекол были произведены расчеты некоторых параметров, определяющие возможность их использования в качестве покрытий на титане. Теоретический расчет коэффициентов линейного термического расширения у выбранных стекол показал, что значения этого параметра у стекол (КТР = 13.5 – 14.5 * 10⁻⁶ К⁻¹) близки к его значению у титана (КТР = 9 – 11 * 10⁻⁶ К⁻¹ в интервале от 20 до 900 °С[3]). При расчете угла смачивания стеклом титановой подложки было выяснено, что значения угла меняются в диапазоне $\theta = 12.5 - 15.0^{\circ}$, что позволяет предположить высокую адгезию стекла к титану. Проведенные расчеты доказывают перспективность использования биоактивных боратных стекол для создания биоактивных покрытий на титановой подложке.

Стекланные покрытия получали методом окунания в суспензию, приготовленную из измельченного стекла, с последующим их вжиганием при 700-750 °С.

Полученные покрытия представляют сплошной плотный слой на титане, что подтверждается исследованиями методом сканирующей электронной микроскопии (рис.1). Исследования прочности сцепления стекла с титаном на разрыв показали высокие напряжения (до 22 МПа) необходимые для отрыва покрытия от подложки. При повторном термоциклировании прочность сцепления не изменялась.

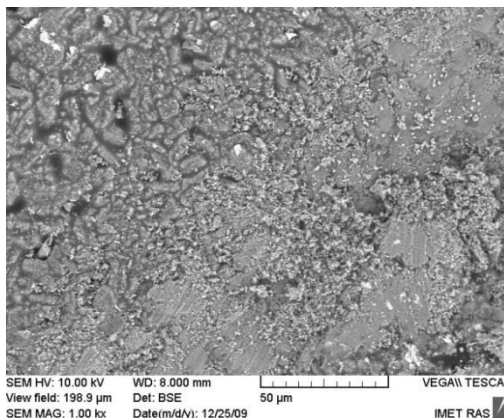


Рис 1. Поверхность стеклнного покрытия на титановой подложке

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 20Х и гранта РФФИ № 08-08-00224а.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН, проф. С.М. Баринову, и всему коллективу лаборатории №.20 ИМЕТ РАН.

Список литературы

1. Huang J., Di Silvio L., Wang M., Rehman I., Ohtsuki C., Bonfield W. // J Mater Sci: Mater Med 8 (1997) 809 - 813
2. Peddi L., Brow R. K., Brown R. F. // J Mater Sci: Mater Med (2008) 19:3145–3152
3. Тарасов А.В. Металлургия титана. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003, с. 11.

НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ НА ДЕТАЛИ И ИНСТРУМЕНТ

Бажин П.М.

Россия, г. Черноголовка, Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, olimp@ism.ac.ru

Как у нас в стране, так и за рубежом, одной из важнейших народнохозяйственных проблем является - проблема защитных покрытий на деталях и инструменте, подвергающихся интенсивному износу. Успешное решение проблемы быстрого износа позволит повысить качество и долговечность работы машин и механизмов, сэкономить дефицитные материалы и огромные материальные, энергетические и трудовые ресурсы.

На сегодняшний день существует достаточно большое количество технологий направленных на решение данной проблемы. Каждая технология имеет свои преимущества, недостатки и области применимости. К одним из наиболее экономически выгодных и технологически перспективных методов для локальной обработки относится электроискровое легирование (ЭИЛ). Однако, для успешной реализации ЭИЛ, необходимо решить проблему с расходуемыми электродами. Известные способы получения электродных материалов используют традиционные приемы порошковой металлургии: прессование и вакуумное спекание или горячее прессование. Эти технологии включают в себя большое число операций, многие из которых сложны, энергоемки и длительны по времени. Пластифицирующие вещества после использования своих технологических функций полностью не удаляются при спекании и влияют на физико-механические свойства электродных материалов и как следствие на работу и долговечность инструмента и деталей машин. Промышленный выпуск в настоящее время имеют твердые сплавы на основе карбида вольфрама с кобальтовой связкой, которые дороги и дефицитны.

Принципиально новый подход в организации технологического процесса получения электродов для ЭИЛ открывается в связи с применением метода СВС-экструзии. Данный метод сочетает процесс горения экзотермической смеси исходных компонент и сдвиговое деформирование горячих продуктов синтеза. Этот способ обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет в себе достоинства как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малое время процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, отсутствие энергозатрат на внешний нагрев заготовки). Изготовление изделий СВС-экструзией существенно упрощается, т.к. синтез материала и формирование заготовок происходит за несколько секунд (вместо часов) в одном технологическом цикле. Этот метод, позволяет изготавливать электроды без пластифицирующих добавок, необходимых для мундштучного прессования, и не требует высокотемпературного спекания.

В таблице 1 представлены характеристики СВС-электродов, которые являются объектами коммерциализации на сегодняшний день:

Таблица 1 - Характеристики СВС-электродов.

Марка сплава	Твердая основа	Плотность, г/см ³	Ср. размер зерна, мкм	Твердость, HRA
СТИМ-2/20Н	TiC	5,56	5-6	80,5
СТИМ-2/30Н	TiC	5,8	3-3,5	79
СТИМ-3/10Н	TiC-Cr ₃ C ₂	5,37	3-4	92
СТИМ-3/20Ст	TiC-Cr ₃ C ₂	5,6	2-4	90
СТИМ-4	TiB	4,2	1-2	86

Нанесение покрытий методом ЭИЛ проводили на установке SE-5.01 (г. Томск), при помощи которой по сравнению с аналогичными установками (СИРИУС-32, КОРОНА-1103, Элитрон 22-А) достигается возможность широкого варьирования режимов обработки. Установка обеспечивает в зависимости от режимов обработки, материала электрода и обрабатываемого изделия нанесение покрытий толщиной до 0,2 мм.

Проведенные лабораторные испытания показали, что использование СВС-электродов в процессе нанесения упрочняющих покрытий, позволяет получать покрытия толщиной от 10 до 200 мкм. Сплошность покрытий достигает 100%, а чистота поверхности от Rz 80...40 до Ra 0,63...0,32. Покрытия отличаются высокой микротвердостью (10-30 ГПа), хорошей адгезией с подложкой и

значительно повышают стойкость деталей, на рабочие поверхности которых их наносят. Ресурс упрочненных деталей увеличивается от 2 до 10 раз.

Продолжением работ последовало испытание режущего инструмента непосредственно в реальных технологических условиях. Такие испытания проводились на режущих пластинах, обрабатываемый материал ЭИ 698 (ХН73МБТЮ). Результаты испытаний показывают преимущества применения в качестве электродных материалов СВС-электроды перед промышленными аналогами (табл.2).

Таблица 2 – Результаты производственных испытаний.

Материал режущих пластин	Материал электрода	Скорость резания, м/мин	Длина прохода, мм	Износ по задней поверхности, мм	Повышение стойкости
ЭП 682 (P12Ф3К10М 3)	неупрочненный	11,4	5	1,0	-
	ВК6М		15	1,0	3,0
	СТИМ-3/20Ст		40	0,6	13,6
	СТИМ-4		18	1,05	3,6
	СТИМ-2/20Н		9	0,8	2,2

Хочется отметить, что универсальных СВС-электродов не существует. Под определенную технологическую задачу необходимо подбирать определенный состав электродного материала и технологические режимы ЭИЛ. Однако, при использовании метода СВС-экструзии существенно сокращается путь от идеи нового электродного материала до ее реализации и получения готового СВС-электрода.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Александру Моисеевичу Столину за ценные и полезные замечания, и обсуждение результатов работы.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИТНО-МЯГКИХ ПЛЕНОК Fe-Zr-N МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

Бобылев Е.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

E-mail: evgeny-bob@yandex.ru

Пленки сплавов системы Fe-Zr-N со структурой нанокompозита Fe-ZrN могут обладать уникальным сочетанием высокой индукции насыщения и низкой коэрцитивной силы, что делает их перспективными для применения, в частности, для изготовления магнитных сердечников головок, работающих в устройствах высокоплотной магнитной записи и хранения информации [1]. В связи с миниатюризацией таких устройств растут требования к износостойкости материала сердечника головки.

В данной работе методом наноиндентирования (в соответствии с международными стандартами ISO 14577 и ASTM E2546-07) [2] были исследованы нанотвердость, модуль Юнга, величина упругого восстановления и твердость по Виккерсу пленок FeZrN. Отношение нанотвердости к модулю Юнга позволяет судить об износостойкости материала и его поведении при пластической деформации, величина упругого восстановления характеризует пластичность, а значения твердости по Виккерсу позволяют сравнивать исследованный материал с объемными материалами различных составов.

Исследования проводились на пленках различных составов: Fe₇₉Zr₁₀N₁₁, Fe₉₄Zr₃N₃ и Fe₉₀Zr₃N₇. Исследовали две серии плёнок состава Fe₇₉Zr₁₀N₁₁, различающиеся толщиной (0,7мкм и 1,5мкм). Пленки составов Fe₉₄Zr₃N₃ и Fe₉₀Zr₃N₇ имели толщины 1,0 мкм и 0,5 мкм соответственно. Все исследованные плёнки были получены методом высокочастотного магнетронного реактивного напыления на стеклянные подложки. С целью создания нанокompозитной структуры, обеспечивающей требуемый уровень магнитных свойств, плёнки отжигали в течение одного часа в температурном интервале 300...750⁰С.

Показано, что в состоянии после напыления, а также после отжига пленки характеризуются высокой твердостью (от 9 до 14 ГПа). При этом значения модуля Юнга изменяются в интервале 130 до 160 ГПа, а величина упругого восстановления составляет ~ 50%. Установлено, что плёнка состава $Fe_{90}Zr_3N_7$, отожжённая при $400^{\circ}C$ характеризуется наибольшим значением нанотвердости ~20 ГПа и твердости по Виккерсу ~ 1800 МПа. Оцененное для исследованных плёнок значение твёрдости по Виккерсу сопоставлено с таковыми для износостойкой стали и магнитомягкого сплава сендаст (система Fe-Si-Al). Полученные значения нанотвёрдости исследованных плёнок сопоставлены с известными данными для различных твердых и износостойких пленок [3]. Результаты оценки механических свойств проанализированы с учётом результатов исследования фазового состава, тонкой структуры и уровня макронапряжений исследованных плёнок.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Е.Н.Шефтель и старшему научному сотруднику Учебно-Научного Центра «СВС» (МИСиС-ИСМАН РАН) к.т.н. Петржик М.И. за постановку задачи исследования, помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов.

1. Е.Н. Шефтель //Материаловедение – 2009 - №4 – стр.10-17.
2. М.И. Петржик, Е.А Левашов //Кристаллография – 2007 – т.52 - №6 – стр. 1002-1010.
3. Д.В. Штанский, Е.А. Левашов // ФТТ – 2003 – т.45 - №6 – стр.1122 - 1129

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ «УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ Ni-MO МАТРИЦА»

Болотов С.Н.

Россия. Москва. ИМЕТ РАН, IMET-lab25@yandex.ru

Последние годы характеризуются повышенным вниманием к керметным материалам с наноразмерными упрочняющими фазами. Керметные материалы отличаются высокой твердостью и достаточными пластическими свойствами, необходимыми для получения из них компактов и покрытий.

При синтезе керметных порошков для напыления использовали углеродный материал в виде нанотрубок с объемной долей 30% и Ni-Mo матрицу (Рис. 1,а). Углеродный материал, образец № 1, имел удельную поверхность $130,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Размер частиц порошков никеля и молибдена был 20-40 мкм. Для изготовления порошка для напыления приготовили смесь следующего состава: 30об% углеродного материала - 52,5об%Ni-17,5об%Mo, образец № 2. Исходные порошки перемешивали в эксцентриковом шаровом смесителе в течение 8 часов, а затем подвергали механическому легированию (МЛ) в планетарной мельнице № 5 фирмы Фритч в течение 32 часов при 170 об/минуту. Порошок после МЛ спекали в атмосфере аргона при температуре $1100^{\circ}C$ в течение 3 часов и затем дробили в порошок в планетарной мельнице на частицы размером 45 – 71 мкм для плазменного напыления. Микротвердость покрытий определяли на шлифах поперечных сечений при нагрузке 0,2 Н. Плазменное напыление вели с местной защитой от атмосферы воздуха на универсальной плазменной установке УПУ – 3д. Для местную защиты напыляемых частиц от атмосферы воздуха использовали специальную насадку, разработанную ва ИМЕТ РАН. Был проведен рентгеновский фазовый анализ порошка для напыления, покрытий из него и дополнительно порошка для напыления после его глубокого травления в растворе HCl-HNO₃ при соотношении 3 к 1, предполагая, что после такой обработки в твердом остатке останется фаза более стойкая к травлению.

Рентгеноструктурным анализом идентифицировали углеродный материал: 69,93об%С(карточка 26-1076) - 21,68об%С (Сажа, карточка № 0-348) - 8,39об%С (Chadite, карточка № 22-1069) (Табл.1). Покрытия напыляли при мощности дуги плазматрона 21,8 кВт: Ток 375А, напряжение 58 В. Коэффициент использования порошка (КИП) при напылении покрытия равен 58%. Оптической микроскопией вторые фазы наблюдали в порошке №2,t после механического легирования и термообработки $1100^{\circ}C$, 3 часа (Рис. 1, б). Покрытие № 2,с, имеет в своей микроструктуре вторую фазу темного цвета (Рис. 1, в). Размер частиц второй фазы при анализе растровой микроскопией 100 – 250 нм (Рис. 1, г). Макроструктура этого покрытия имеет малое количество пор и традиционно состоит из напыленных частиц в виде дисков (Рис. 1, в).

Исходный фазовый состав смеси порошков 30 об% углеродный материал – 52,5% Ni-17,5%Mo трансформируются при механическом легировании, последующей термообработке и плазменном напылении в керметный материал (Табл. 1). Новые фазы активно формируются в кермете уже на стадии МЛ, в результате взаимодействия исходных металлических фаз с углеродным

материалом: 27,5% Ni₃C - 9,8% Mo₂C, №2,р. На стадии МЛ остается около 50% металлических фаз. После термообработки МЛ материала в нем фиксируется максимальное содержание карбидных фаз и небольшое свободного углерода: 1,6об%С- 4,9об%NiC-23,6об%Mo₂C,№2,t. При плазменном напылении происходит изменение фазового состава напыляемого порошка и в покрытии фиксируется следующий фазовый состав: 1,4об%С-32,1об% Ni₃C - 47,2 об%NiC - 11,8 об%Mo₂C - 7,5 об%MoC, №2,с. Содержание в покрытии 10,2об%С может быть и большим, чем зафиксировано, с учетом большой разницы коэффициентов отражения при рентгеновских исследованиях: углерода, карбидов и металлов. После травления порошка для напыления, образцы №2,t-z в нем фиксируется 97,3-92,2 об% углеродных фаз, причем (84,8 - 88,5)об% это углеродная фаза, карточка № 26-1076 по международной классификации, которая была в исходном углеродном материале. Более того, содержание этой углеродной фазы в вытравленном порошке выше, чем в исходных исходном углеродном материале, 69,9об%.

Покрытие, сформированное из материала, содержащего в исходном составе 30 об% углеродного материала, имеет высокую микротвердость, 9,83±1,71 ГПа.

Выражаю благодарность руководителю работы д.т.н. Калите В.И.

Выводы: В результате взаимодействия фаз в исходной смеси 30об% углеродного материала - 52,5об%Ni-17,5об%Мо при механическом легировании, термической обработке и плазменной обработке получены покрытия с микротвердостью 9,83±1,71 ГПа с равномерно распределенными упрочняющими фазами.

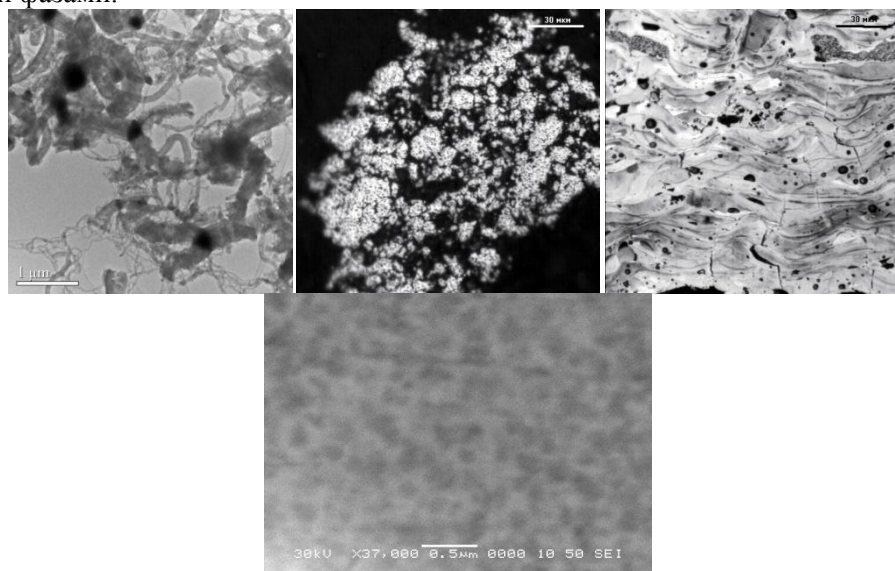


Рис. 1. Микро- и субструктура: углеродных нано трубок (а), порошка для напыления № 2,t (б), покрытия № 2,c (в и г) исходного состава 30об% углеродного материала - 52,5% Ni-17,5% Мо; (б, в) - оптическая микроскопия увеличение 1000; (а, г) - растровая микроскопия - увеличение 17000 и 37000, соответственно.

Фазовый состав исследуемых порошков и плазменного покрытия. Дополнительно приведен фазовый состав исходного углеродного материала, № 1, n, и порошка для напыления (после термообработки при 1100°C) после травления, 2,t-z.

Табл. 1.

Образцы	С 26-1076 %	С Сажа 0-348 %	С Chadite 22-1069 %	С 26-1082 %	Ni %	Ni ₃ C 6-697 %	NiC 0-594 %	Mo %	Mo ₂ C 31-871 %	MoC 8-384 %
2, m ¹	21	6,5	2,5		52,5	-		17,5	-	
2,р ²				8,4	28,1	27,5		26,1	9,8	
2,t ³	0,8	-	0,8	-		-	74,9	-	23,6	
2, с ⁴	1,4	-	-	-	-	32,1	47,2	-	11,8	7,6
2,t-z ⁵	84,8	5,9	5,9	1,7	-	0,9	-	-	0,9	-
1, n ⁶	69,93	21,68	8,39	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. m¹ – механическая смесь, р² – обработка в планетарной мельнице, t³ – термическая обработка порошка после планетарной мельницы, с⁴ – плазменное покрытие, t-z⁵ – порошок после травления в царской водке (порошок после термической обработки и обработки в планетарной мельнице), n⁶ – исходный углеродный материал.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННОГО СЛОЯ МАССИВНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРЕФОРМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА МОНОЛИТНОГО РУТИЛА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ КОНСТРУИРОВАНИЕМ

Виноградов Д.Н.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии Наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), d_n_vinogradov@mail.ru

В процессе окисления массивных титановых преформ для получения монолитного рутила не были изучены процессы происходящие в поверхностном газонасыщенном слое металла. Для выяснения этого вопроса был проведён эксперимент, по окислению серии массивных образцов титана в одинаковых условиях, имеющих форму диска диаметром 61.2 мм и толщиной 10 мм. В целях изучения структурных и фазовых изменений, происходящих в поверхностном слое, были отобраны образцы с различных этапов окисления кинетической кривой (время нахождения в печи 13, 20, 55 суток). В качестве материала для исходных образцов был выбран титан марки VT1-0. Окисление проводилось при температуре 875 ° в печи со свободным доступом лабораторного неосушенного воздуха. [1]

Количественный спектральный анализ на примесные элементы поверхности окисленных титановых преформ проводили на установке LECO GDS 850A. Для проведения анализа на спектрометре необходимы образцы токопроводящего непористого (для образования вакуума) материала с ровной площадкой, диаметром не менее 15 мм. Для данного исследования требовалось выравнивание поверхности вследствие процесса образования текстуры, связанного с диффузионными процессами на границе металл-оксид. Толщина снятого шлифованием слоя поверхности составляла порядка 200-400 мкм в зависимости образца. Атомизация пробы осуществлялась с помощью устойчивой плазмы тлеющего разряда в аргоне; образец выполнял роль катода. Катодное распыление обеспечивало постоянный количественный и качественный профили от поверхности (~10 нм) к подложке (несколько десятков нм). Глубина исследуемого слоя составляла 20 мкм. Данные измерения для образцов, синтезированных в течение 13, 20 и 55 суток представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты спектрального анализа на примесные элементы с наружной поверхности газонасыщенных слоёв у образцов, окисленных при 875 °С.

Температура испытания, °С	Продолжительность испытаний, суток	Химический состав газонасыщенного слоя, %		
		C	O	N
875	13	0.151	0.262	1.537
875	20	0.279	0.322	2.143
875	55	0.394	0.435	4.147

Согласно таблице 1 поверхностный слой окисленной при 875 °С в течении 13 суток титановой преформы представляет собой твёрдый раствор внедрения азота, углерода и кислорода. Причём содержание азота в поверхности образца является преимущественным по сравнению с другими присутствующими примесями. Количество азота достигает 1.5%, углерода – 0.151 %, максимальное же содержание кислорода составляет десятые доли процента.

Схожая тенденция к насыщению поверхностных слоёв металла указанными элементами наблюдается и на образцах, синтезированных в течение 20 и 55 суток. Количество азота увеличивается со временем выдержки образца в печи, что иллюстрируется приведёнными данными.

Выявленное высокое содержание азота и углерода в поверхностном газонасыщенном слое металла может быть удовлетворительно объяснено эффектом Френкеля: вследствие разности коэффициентов диффузии на границе двух твёрдых тел в слоях, близких к зоне контакта, могут образовываться поры, трещины и другие дефекты. Вполне вероятно, что внутреннее пространство данных пор может быть заполнено атомами окислителя, в нашем случае азота или углерода.

Согласно результатам анализа, поверхностный газонасыщенный слой преформ, окисленных при 875 °С, имеет повышенное содержание азота (до 4.147 %), углерода (до 0.394 %) и кислорода (до 0.435%). При этом глубина проникновения азота в объём образцов превосходит глубину проникновения кислорода. Наибольшее количество азота наблюдается в массиве преформы в конечный период окисления. Данный факт удовлетворительно согласуется с рассчитанными на основании литературных данных зависимостями изобарного потенциала (ΔZ°) образования оксидов титана и примесных элементов, а также нитрида и карбида титана от температуры (рисунок 2). [2,3]

Значения рассматриваемой термодинамической характеристики позволяют ожидать накопление азота и углерода в поверхностном слое вследствие того, что изменение ΔZ° для оксидов титана имеет намного более отрицательное значение, чем для нитрида и карбида титана. Следует заметить, что чем толще оксидный слой, тем больше этих элементов должно быть в наружном слое измененной в процессе ОКТК металлической преформы, так как они не должны переходить в керамику. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с приведенными данными теоретических расчётов.

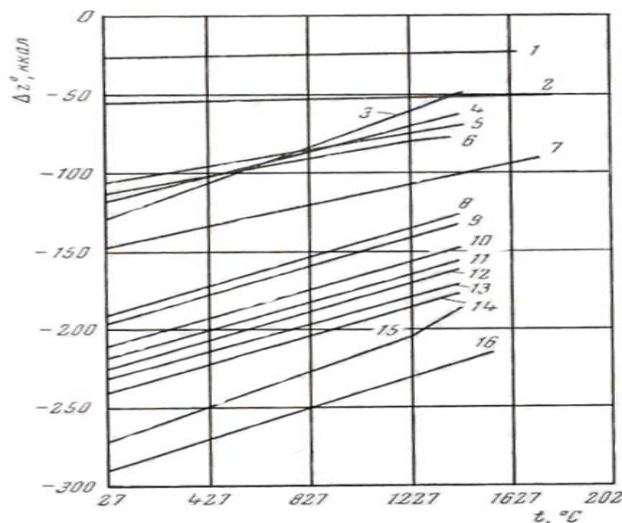


Рисунок 2-Зависимость изобарного потенциала образования некоторых соединений титана и примесных элементов от температуры (в расчёте на 1 г/моль O_2)

1 - SiC; 2-TiC; 3- $\frac{1}{2}Fe_3O_4$; 4 - Fe_2O_3 ; 5 - 2FeO; 6 - 2SnO; 7 - TiN; 8 - 2SiO; 9 - SiO_2 ; 10 - TiO_2 ; 11 - Ti_2O_5 ; 12 - Ti_2O_3 ; 13 - 2TiO; 14 - Al_2O_3 ; 15 - 2MgO; 16 - 2CaO

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что основной причиной обогащения преформы азотом является взаимодействие титана с азотом воздуха. Повышенное содержание углерода в поверхностном слое металла может быть связано с взаимодействием титана с находящейся в воздухе двуокисью углерода.

Таким образом, поверхностный слой образцов, окисленных при 875 °С, представляет собой твёрдый раствор внедрения кислорода, азота и углерода.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Список литературы

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Доклады АН., 2001, Т.378, №4, С.492-499.
2. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. М.: Metallurgizdat, 1962.
3. Кубашевский О.Г., Эванс Ю.Р. Термохимия в металлургии. М.: Иностранная литература, 1955.

Выражаю благодарность своему руководителю академику К.А.Солнцеву, к.х.н. Л.И.Шворневой, с.н.с. А.С.Чернявскому за помощь в проведении данной работы и обсуждение результатов, а также всему коллективу лаборатории №27.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИТРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ARC-PVD

Волхонский А.О.

РФ, Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
abwest@yandex.ru

К современному металлорежущему инструменту в настоящее время предъявляется ряд требований - точность обработки деталей, срок службы, возможность работать при высоких скоростях резания без СОЖ (смазочно-охлаждающая жидкость). Одним из путей повышения стойкости и расширения области практического применения режущего инструмента является нанесение многокомпонентных покрытий, способствующих повышению прочностных (в том числе адгезионно-прочностных) свойств. Так, в настоящее время покрытия на основе широкоиспользуемого (Ti,Al)N [1] совершенствуются введением в их состав дополнительных элементов, таких как хром, тантал, кремний и др. Полученные многокомпонентные покрытия обладают повышенными свойствами твердости, жаростойкости, износостойкости и др.

Нами были получены многокомпонентные покрытия в системе Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N методом Arc-PVD на установке вакуумного ионо-плазменного дугового осаждения «Булат» - «ННВ 6.6 – И1» в среде реакционного газа азота, снабженной тремя дуговыми испарителями (Ti-Al, Zr-Nb, Cr), расположенными горизонтально в одной плоскости. Титан-алюминиевый и цирконий-ниобиевый катоды были подключены через сепаратор капельной фазы, а хромовый – прямоточно. Титан-алюминиевый катод был изготовлен из сплава состава: 5,5 % атомных Al и 94,5 % атомных Ti. Цирконий-ниобиевый – как составной из циркониевой основы со вставкой из ниобия с отношением площадей Zr:Nb=3:1. Процесс нанесения покрытий был осуществлен при различных условиях: токе дуги на цирконий-ниобиевом катоде (135 А, 170 А) и потенциале смещения на субстрате (-80 В, -120 В и -160 В). Ток дуги на титан-алюминиевом и хромовом катоде не изменялся и составлял 120 А и 90 А соответственно. Давление реакционного газа азота составляло $3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Для исследования механических и эксплуатационных свойств подобных покрытий на микро- и наноуровне применяются высокоточные современные приборы. Нами проведено исследование адгезионной/когезионной прочности, твердости, модуля упругости и эксплуатационных свойств. Получены данные о параметре Н/Е, используемом для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения, а также H^3/E^2 , используемом для оценки сопротивления материала пластической деформации [2].

Твердость (Н) и модуль упругости (Е) покрытий измерялась методом измерительного индентирования при малых нагрузках, которое осуществляли на микроиндентометре Micro-Hardness Tester (CSM Instruments) при фиксированной нагрузке 300 мН [3]. Глубина проникновения индентора контролировалась таким образом, чтобы она не превышала 10-20% от толщины покрытия для ограничения влияния субстрата.

Таблица №1 – Результаты эксплуатационных и механических испытаний, полученных покрытий

Номер серии	Параметры нанесения	Н, ГПа	Е, ГПа	Н/Е	H^3/E^2 , ГПа	L_c , Н	$K_{ст}$
1	$I_{ZrNb}=135$ А $U_{mix}=-80$ В	26,1	499	0,052	0,071	49,7	5,45
2	$I_{ZrNb}=120$ А $U_{mix}=-100$ В	28,5	546	0,052	0,078	-	3,20
3	$I_{ZrNb}=135$ А $U_{mix}=-120$ В	36,6	849	0,043	0,068	47,8	2,13
4	$I_{ZrNb}=170$ А $U_{mix}=-120$ В	29,9	487	0,061	0,113	-	4,54
5	$I_{ZrNb}=135$ А $U_{mix}=-160$ В	24,9	489	0,051	0,065	28,4	1,40

Покрyтия показывают высокие значения твердости и модуля упругости, которые представлены в таблице 1. При повышении потенциала смещения, подаваемого на субстрат, твердость покрyтий увеличивается с 26,1 ГПа при $U_{\text{mix}}=-80$ В до 36,6 ГПа при $U_{\text{mix}}=-120$ В. Это, по-видимому, является следствием эффекта ионного наклепа, вероятность которого возрастает с увеличением U_{mix} , что приводит к повышению уровня сжимающих напряжений. При дальнейшем повышении потенциала смещения твердость падает до 24,9 ГПа при $U_{\text{mix}}=-160$ В, что можно объяснить релаксацией возникающих напряжений, в следствие повышения температуры, реализуемой на поверхности образца при увеличении энергии напыляемых ионов.

Оценку адгезионной/когезионной прочности в системе «покрытие-субстрат» проводили по результатам разрушения при определенной нагрузке покрyтия при царапании алмазным индентором. Исследования проводили на приборе Revetest (CSM Instruments). О разрушении покрyтия свидетельствовало резкое увеличение акустической эмиссии. Экспериментальные кривые акустической эмиссии сглаживали с использованием сигмоидальной аппроксимации по 30 точкам экспериментальной кривой, усредненной по нескольким измерениям.

Покрyтия при царапании истираются, но не отслаиваются, то есть разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрyтия.

О разрушении покрyтия свидетельствует резкое увеличение акустической эмиссии. При сглаживании сигнала акустической эмиссии удалось определить приложенную нагрузку, соответствующую началу разрушения покрyтия. Критические нагрузки (L_c), приведшие к разрушению покрyтий приведены в таблице 1. Адгезионная/когезионная прочность снижается при увеличении потенциала смещения на субстрате. По-видимому, это связано с уменьшением размера диффузионной зоны на границе «покрытие-субстрат», наличие которой обнаружено при исследовании элементного состава покрyтий. Ее уменьшение – результат снижения количества алюминия в покрyтии из-за эффекта его распыления тяжелыми ионами при увеличении их энергии по мере возрастания потенциала смещения [1].

Одним из важнейших критериев для оценки работоспособности режущего инструмента является достигаемая им на практике стойкость (или наработка до отказа). Это время, в течение которого инструмент участвует в процессе резания до достижения им заранее определенного критерия износа. Аттестационные испытания на стойкость режущего инструмента при непрерывном резании (продольном точении) проводили на токарном станке. Обрабатываемый материал - серый чугун СЧ-30.

Полученные покрyтия характеризуются высоким коэффициентом стойкости ($K_{\text{ст}}$ достигал 5,45). Результаты проведенных механических и аттестационных испытаний на стойкость исследуемых твердосплавных пластин с покрyтиями представлены в таблице 5, видно, что характеристики стойкости инструмента с покрyтием хорошо коррелируют с величиной H/E , используемой для оценки износостойкости и параметром H^3/E^2 по величине которой можно судить о сопротивлении материала пластической деформации, кроме образца серии 1. Повышение износостойкости для образца серии 1 до 5,45 вероятно связано с повышением значения адгезионной/когезионной прочности между покрyтием и субстратом.

Литература

1 В.Н. Аникин, И.В. Блинков, А.О. Волхонский и др./ Ионно-плазменные покрyтия Ti-Al-N на режущем твердосплавном инструменте, работающем в условиях постоянных и знакопеременных нагрузок// Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрyтия.-2009.-№ 1.-С.44-52.

2 A. Leyland, A. Matthews/ On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour// Wear.–2000.–V.246.–P.1–11.

3 М.И. Петржик, Е.А. Левашов. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта. Кристаллография, 2007, том 52, №6, с.1002-1010.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Блинкову И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТОВ

Герасимова Т.В

Россия, г. Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет,
t_v_gerasimova@mail.ru

Материалы на основе диоксида титана привлекают пристальное внимание благодаря набору уникальных физико-химических характеристик, таких как высокая фотокаталитическая активность и химическая стабильность. В последние годы тонкие покрытия на основе диоксида титана нашли широкое применение в области экологии, очистки воздуха, водной дезинфекции, преобразования солнечной энергии и разложения опасных отходов. Наиболее перспективными для проведения фотокаталитических реакций являются те материалы, которые обладают макроупорядоченностью, из-за значительно превосходящих показателей по сравнению с работой традиционных, грубоупорядоченных. Высокоупорядоченные поры неорганических материалов, могут быть получены с использованием различных самоорганизующихся ПАВ, полимеров, жидких кристаллов, микросфер и т.д.

В представленной работе исследуется влияния различных органических веществ, используемых в качестве модифицирующей добавки в процессе золь-гель синтеза пленок из диоксида титана на фазовый состав, структуру и морфологию получаемых образцов. В качестве структурообразующих материалов использовались моноолеат полиэтиленгликоль, октиламин, полиэтиленмин, додециламин, полиэтилоксазолин и диэтиламин. Были исследованы процессы формирования гибридных связей между неорганическим прекурсором и органической молекулой, выступающей в качестве шаблона. Показаны изменения структуры пленки, связанные с изменениями природы стабилизирующих веществ исследованы основные физико-химические характеристики. Полученные пленки исследовались методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, атомно-силовой микроскопии, ИК-спектроскопии и при помощи спектрального анализа. По данным фотополяризационных измерений оценивалась фотоактивность формируемых композитов. Оказалось, что структурные характеристики пористых пленок диоксида титана в значительной степени зависят от концентрации и молекулярной массы ПАВ, типа стабилизатора и растворителя. Также было установлено, что допирование диоксида титана анионами неметаллов приводит к смещению спектра поглощения от ультрафиолетового до видимого светового диапазона.

Выражаю благодарность д.х.н., проф. Агафонову А.В., асп. Виноградову А.В.

ВЕЛИЧИНА СКИН-СЛОЯ АЛЮМИНЕВОГО СПЛАВА АК12 ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Демидов А.А.

Россия, Тула, Тульский артиллерийский инженерный институт, 19anti88@mail.ru

Введение. Использование во многих литейных цехах при производстве отливок из алюминиевых сплавов повышенного количества низкосортной шихты – отходов, лома, возврата разной природы приводит к увеличению содержания в сплавах нежелательных примесей, грубокристаллическому строению структуры, пористости и другим негативным явлениям.

Наследственность шихты или расплава можно изменять многочисленными способами: термической обработкой, обработкой давлением, центрифугированием и т.д. Однако эти методы в большинстве своем достаточно трудоемки и требуют существенных материальных вложений в основные производственные фонды. В последние годы проводят работы по управлению структурообразованием сплавов путем воздействия различными переменными физическими полями: механическими (ультразвуком, вибрацией), магнитными.

Одним из перспективных направлений является обработка переменными электромагнитными полями алюминиевых сплавов в процессе кристаллизации отливки.

Экспериментальное оборудование. Эксперименты проводили с использованием нестандартного генератора.

Силумин плавил в муфельной печи в тигле, футерованном огнеупорной обмазкой из шамотной крошки. Тигель позволял плавить до 2,5 кг силумина.

Для проведения металлографических исследований и механических испытаний отливали образцы с диаметром рабочей части 9 мм и длиной 45 мм. Общая длина образца составляла 140 мм, а диаметр захватной части 14 мм. Образцы заливали в песчано-глинистые сухие формы. При работе с генератором подвод электромагнитного поля к образцам осуществляли путем установки проводов в выпор и литниковый стояк.

Ход проведения эксперимента. Определяли воздействие переменного электромагнитного поля частотой от 12 КГц до 2650 КГц при мощностях высокочастотного сигнала от 0,2 Вт до 10 Вт и напряжении тока в пределах 2 - 10 вольт.

При изучении воздействия электромагнитного поля на образец в процессе кристаллизации продолжительность обработки составляла 3 – 4 минуты, начиная от момента заливки модели жидким металлом. Этого времени достаточно для полной кристаллизации образца.

Отлитые образцы маркировали с двух сторон и проводили механические испытания и металлографические исследования.

Определение толщины скин-слоя. Как известно, переменный электрический ток в проводнике проходит в приповерхностном слое, именуемом скин-слоем. Толщина скин-слоя зависит от частоты проходящего электрического тока и физических свойств материала. Однако в литературе приводятся удельная проводимость чистых металлов и отдельных сплавов. Данных по исследуемому сплаву найдено не было.

Для определения удельного сопротивления сплава АК12 из отлитого разрывного образца, закристаллизовавшегося без воздействия электромагнитного поля, выточили цилиндр диаметром 8,1мм и длиной 70мм. Определение сопротивления осуществляли с использованием измерительного моста Р4833 при температуре 20°С. Среднее значение из 10 измерений сопротивления этого образца определено равным 0,0009 Ом. По сопротивлению образца и его геометрическим размерам определили удельное сопротивление $\rho=0,663 \cdot 10^{-6}$ Ом*м и проводимость $\sigma=15 \cdot 10^5$ См/м. Проводимость при 5770С $\sigma_{577}=42 \cdot 10^5$ См/м.

Используя эти значения, рассчитали толщину скин-слоя в зависимости от частоты воздействующего электрического тока. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Толщина скин-слоя в зависимости от частоты электрического тока при температурах 200С и 5770С

Температура, °С	Величина скин - слоя, мм						
	Частота воздействия, КГц						
	12	120	150	180	1200	1500	2440
20	2,65	0,84	0,75	0,68	0,26	0,24	0,19
577	4,99	1,58	1,41	1,29	0,5	0,45	0,35

В результате проделанной работы получены данные по влиянию переменных электромагнитных полей малой мощности в интервале частот от 12 КГц до 2440 КГц на структурообразование сплава алюминий – кремний. Установлено:

1. Воздействие переменными электромагнитными полями на расплав силумина путем пропускания электрического тока через образец в процессе кристаллизации оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации уже при малой мощности поля.

2. Степень изменения структуры силумина под воздействием переменных электромагнитных полей на расплав путем пропускания электрического тока через образец в процессе кристаллизации зависит от частоты электрического тока.

3. При обработке сплава в процессе кристаллизации электромагнитным полем высокой частоты металлографическим путем в поперечном сечении образца выявлено наличие скин-слоя и мелкозернистого переходного слоя.

4. Структурообразованием силумина в процессе кристаллизации можно управлять воздействием электромагнитными колебаниями, имеющими частоту, по отношению к которой собственная частота колебаний атомов хотя бы одного из химических элементов, входящих в состав сплава, является кратной.

Хочу выразить благодарность: И.М. Кавицкому [канд. техн. наук, заместитель директора ООО «Литейные технологии», г. Тула], А.Е. Гвоздеву [док. технич. наук, профессор, Тульский государственный университет], Н.Е. Старикову [док. технич. Наук, профессор, зам начальника Тульского артиллерийского инженерного института по учебной и научной работе].

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ CU-TI-ZR ПРИ МИКРОПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Дорофеева Т.И.

Россия, г. Томск, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
dorofeevatomsk@rambler.ru

Создание термостойких покрытий на деталях аэрокосмической промышленности, работающих при температурах, близких к экстремальным, является актуальной задачей. Одним из таких покрытий может быть оксид циркония, характеризующийся низким коэффициентом теплопроводности и высокой термоциклической стойкостью, которая возрастает при наличии пор в оксидном покрытии (увеличение пористости на 15-20 % приводит к уменьшению теплопроводности в 2 раза) [1].

Создание пористого оксида на поверхности металлического циркония, можно реализовать при воздействии на эту поверхность потоков высокой энергии, при условии помещения детали в раствор электролита. При микроплазменном оксидировании возникающие поверхностные микрозаряды оказывают весьма существенное и специфическое воздействие на формирующееся покрытие, в результате которого состав и структура получаемых оксидных слоев отличаются, а свойства качественно превосходят обычные анодные пленки. Высокие плотности тока и высокие напряжения приводят к образованию микроплазмы, протеканию высокотемпературных химических превращений. В результате на поверхности формируются оксидные пористые покрытия, характеризующиеся высокой адгезией и твердостью [2].

Микроплазменный метод обработки характеризуется высокой производительностью, экономичностью, возможностью обрабатывать детали любой конфигурации и размеров, а также экологической безопасностью.

Целью данной работы было сформировать оксидное пористое покрытие, состоящее преимущественно из оксида циркония, на сложной слоистой подложке Cu-Ti-Zr, исследовать морфологию полученных покрытий и изучить его свойства.

Образцами служили пластины меди с напыленным титаном (80 мкм) и цирконием (20 мкм). Пластины помещали в раствор электролита и подвергали высокоэнергетическому импульсному воздействию при задающем напряжении 250-350 В, длительности импульса 150-200 мкс, времени обработки от 2 до 10 минут в зависимости от значений напряжения и длительности импульса. В качестве раствора электролита использовали силикат натрия и гидроксид калия, растворенные в воде [3].

В результате работы получены образцы с оксидным покрытием, состоящим преимущественно из оксидов подложки (диоксид циркония) и компонентов электролита (оксид кремния). Данные элементного анализа представлены в таблице 1, где точки А, В и С соответствуют различным участкам поверхности.

Таблица 1.

Элемент	Точка А		Точка В		Точка С	
	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %
О	46.82	74.48	39.35	70.12	35.42	69.48
Si	17.04	15.44	15.55	15.79	10.73	11.99
Zr	36.13	10.08	45.09	14.09	53.85	18.53

Оксид кремния, находящийся в покрытии в незначительных количествах, положительно влияет на термостойкость материала вследствие внесения ангарманичности в структуру материала. Поскольку введение второго компонента в основной кристалл вызывает усложнение строения кристаллической решетки и образование дополнительных центров рассеяния и, как следствие, уменьшение средней длины свободного пробега частиц. В результате совместного влияния этих факторов теплопроводность нового соединения оказывается значительно ниже теплопроводностей его составляющих [4]. Количество введенного в состав оксида кремния зависит непосредственно от концентрации силиката натрия в растворе электролита. Нами выявлена требуемая концентрация

электролита, которая бы положительно влияла на встраивание кремния в покрытие, но не способствовала бы зарастиванию поверхности силикатными образованиями.

Морфология полученных оксидных покрытий представлена на рисунках 1 и 2.

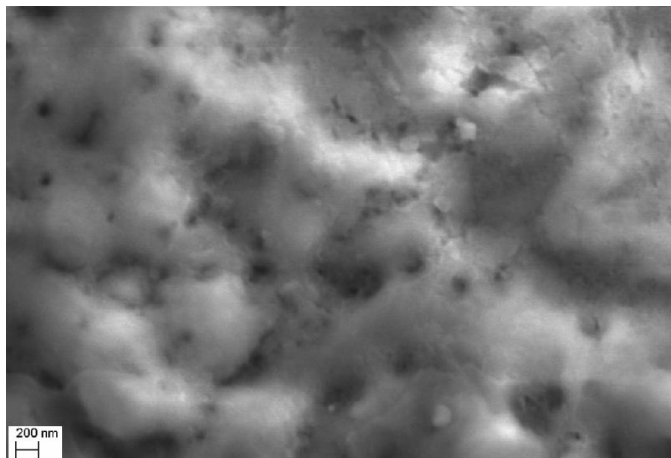


Рис. 1. Морфология поверхности образца с наноструктурным оксидно-керамическим покрытием, полученным при микроплазменной обработке в течение 10 минут при напряжении 450 В в электролите состава: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л и NaOH – 4 г/л.

Из фотографии поверхности отчетливо видно наличие мелких пор в покрытии. Размер пор изменяется от 10 нм до 200 нм.

Известно, что наличие крупных пор приводит к повышению общей теплопроводности системы, особенно при высокой температуре, в то время как мелкие поры являются хорошим препятствием для переноса теплоты. Материалы с порами менее 100 нм имеют теплопроводность, близкую к теплопроводности воздуха и даже ниже [5]. Предложенный нами метод позволяет формировать покрытия с наноразмерами пор. Величина пор зависит от длительности импульса напряжения, изменяя ее, мы можем моделировать структуру покрытия.

При анализе на термоциклическую стойкость (испытания проводили при нагреве до 1000°C в течение 1 минуты с последующим охлаждением) у образца появление медных участков начинается только после 13-го цикла, сетка трещин появляется только после 15-го цикла, до этого времени покрытие остается гладким. В итоге образец выдержал 30 циклов до 50%-го разрушения покрытия.

Полученное покрытие обладает повышенной термостойкостью за счет наличия пористости и оксида кремния в покрытии, по сравнению с плотными монокристаллическими материалами.

Таким образом, изменяя параметры микроплазменного воздействия, такие как задающее напряжение, длительность импульса, время обработки и состав раствора электролита, можно формировать пористые оксидно-керамические покрытия с заданными физико-химическими свойствами, характеризующиеся высокой адгезией к поверхности.

Литература

1. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония // Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. и др. М.: Металлургия. 1985. С.136.
2. А.И. Мамаев, Т.И. Дорофеева, В.А. Мамаева, Борицов В.Н. Адгезия и пластичность покрытий, полученных микроплазменным оксидированием титана //Технология металлов. – 2008. – №3. – С. 33– 37.
3. Дорофеева Т.И., Борицов В.Н., Мамаева В.А., Мамаев А.И. Взаимосвязь микроплазменного процесса формирования оксидных керамических покрытий на цирконии с вольтамперными характеристиками // Технология металлов. – 2009. – №5. – С. 35– 39.
4. Теплотехника: /А.М.Архаров, С.И.Исаев, И.А.Кожин и др. Под общей редакцией В.И.Крутова. - М.: Машиностроение, 1986.-432 с.
5. Получение и применение защитных покрытий: труды совещ. / Акад. наук СССР, - Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1987. - 247 с.

Работа выполнена в рамках проекта 3.6.1.1. СО РАН.

ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ШОВНОЙ СВАРКЕ

Ковалев В.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, booriing@rambler.ru

В плазменных покрытиях напыляемые частицы затвердевают отдельно в виде дисков толщиной 2-10 мкм при скоростях охлаждения до 10^8 К/с. В напыленных частицах фиксируется микрокристаллическое и аморфное состояние напыляемого материала с высокими механическими свойствами, которые не реализуются в покрытии из-за наличия микропористости между напыленными частицами. Когезии и адгезии покрытия в этом случае не превышает 10 кГ/мм^2 . Для практического применения покрытий в качестве износостойких и коррозионностойких в тяжело нагруженных узлах необходимо устранить микропористость и увеличить когезионную прочность. Термопластическая обработка плазменных покрытий (например, электромеханическая) позволяет устранить пористость и повышает адгезию и когезию. В настоящем исследовании покрытия компактировали с использованием шовной сварки. Был проведен анализ структуры полученных сварочных зон оптической и растровой микроскопией и замерили микротвердость покрытий. В качестве материала покрытия использовали сплав нихром 20 % Cr – 80 % Ni, керметы 70 % TiC – Ni Mo и 88 % WC-12 % Co, быстрорежущую сталь марки P6M5, легированный чугун для наплавки марки ФБХ6-2 (Табл. 1). Эти материалы отличаются друг от друга твердостью и пластичностью и поэтому по-разному ведут себя при термопластической обработке.

Исходные порошки для напыления покрытий. Табл. 1

Марка	Химический состав, масс. %*									
	C	Cr	Mn	Ni	Si	B	Fe	Mo	W	Другое
ПР-ФБХ6-2	4,2	32	1,9	-	2,2	2,0	ос	-	-	-
ПР-P6M5	1,0	4,1	0,2	0,4	0,2	-	ос	5,5	7,0	2,1 V

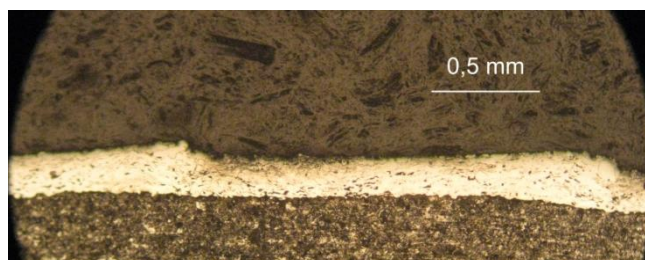


Рис. 1. Вид покрытия стали P6M5 в шлифе вдоль сварочного шва после шовной сварки.

Установили уплотнение покрытия и сварку напыленных частиц между собой и дополнительную термообработку напыленного материала в процессе шовной сварки. Процесс шовной сварки предполагает соединение двух поверхностей с формированием общего расплавленного объема от двух соединяемых поверхностей. В настоящем исследовании покрытия были напылены на стальные обечайки диаметром 60 мм толщиной 1,5 мм из стали ст3. Структура покрытия на подложке после шовной сварки приведена на рис. 1. Использование импульсного тока со временем сварки 0,04 с и паузы 0,02 с определяет геометрию покрытия: последовательные углубления на покрытии от наружного ролика диаметром 150 мм. В результате электромеханической обработки материала покрытия устраняется микропористость и не выявляются границы между напыленными частицами, Рис. 2. При выбранных режимах сварки не происходило плавления материала покрытия. При шовной сварке реализуются высокие скорости нагрева и охлаждения, которые в зоне сварочного шва приводят к формированию быстро закаленных структур (фаз) высокой дисперсности, в том числе и с наноразмером. Аморфная структура покрытия из чугуна распадается с формированием наноразмерных карбидных и боридных упрочняющих фаз, Рис. 3.

Значения микротвердости керметного покрытия 70 % TiC – Ni Mo после шовной сварки составляют при нагрузке 20 г - 1436 кГ/мм^2 , а при нагрузке 200 г большие значения - 1537 кГ/мм^2 . Покрытие из чугуна ФБХ6-2 при нагрузке 20 г имеет микротвердость 1368 кГ/мм^2 , а при нагрузке 200 г значения микротвердости составили 1046 кГ/мм^2 . После шовной сварки при замерах твердости с нагрузкой 200 г наблюдали формирование трещины только около одного отпечатка.

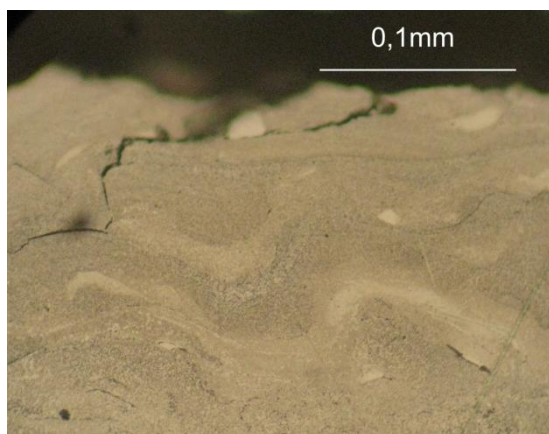


Рис. 2. Структура покрытия 88 % WC-12 % Co после шовной сварки.

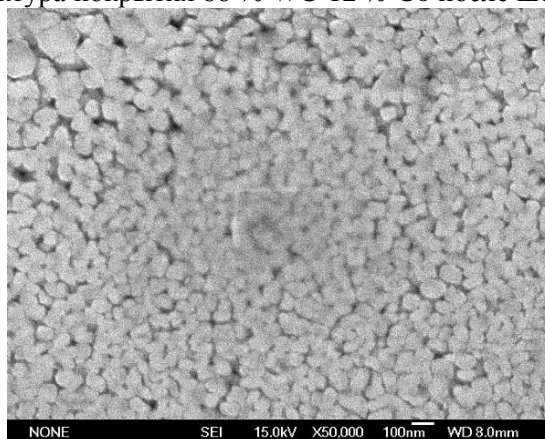


Рис. 3. Покрытие ФБХ6-2 после шовной сварки, увеличение 50000.

Можно констатировать, что термопластическая электростимулированная обработка при высоких скоростях нагрева и охлаждения будет перспективна для компактирования наноструктурных покрытий, так как традиционные способы компактирования приводят к увеличению размера упрочняющих фаз до микронных размеров.

Автор благодарит своих руководителей и консультантов, профессора д.т.н. Меньшикова Г.А., аспиранта Власенко А.А., к.т.н. Комлева Д.И., д.т.н. Калиту В.И., за содействие в работе.

УНИКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Коростелёв Д. А.

РФ, Орловский государственный технический университет, Орел, dimedrol85@list.ru

Обнаружен обратимый электрический пробой наночастиц диэлектриков, не сопровождающийся изменением их структуры. Установлено, что в зависимости от величины приложенного электрического напряжения наночастицы диэлектрика могут находиться в проводящем и непроводящем электрический ток состояниях, а также обладают свойством стабилизатора электрического напряжения. Обнаружено: слой наночастиц диэлектрика, находящийся между металлическими электродами, состояние поверхности которых различно, имеет вольтамперную характеристику диода.

Нами исследована электропроводность структуры «металл- диэлектрик -металл» (МДМ), в которой диэлектриком служил слой частиц Al_2O_3 или ZrO_2 . В качестве металлических электродов использованы плёнки алюминия, напылённые на поверхность полированных кристаллов кремния. Диаметр d наносимых на поверхность наиболее крупных частиц диэлектрика варьировали в пределах $d = 70 \div 270$ нм. Поверхность образцов исследована с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 и оптического микроскопа Axioscop 2MAT. Высота микровыступов на поверхности Al не превышала 80 нм. Нанесённые на подложку частицы диэлектрика образовывали двумерные кластеры диаметром до 12 мкм, при этом степень θ покрытия поверхности частицами составляла от 0.3 до 0.9.

Если $70 \leq d \leq 130$ нм, то в результате увеличения приложенного напряжения при $U = U^*$, где $U^* = 5 \div 40$ В, электропроводность структуры МДМ скачком возрастает в $2 \div 100$ раз и увеличивается при увеличении силы тока через МДМ. Напряжение пробоя U^* возрастает при увеличении θ и d . После уменьшения силы тока ниже критического значения J^* «низкая» электропроводность структуры скачком восстанавливается. Если $180 \leq d \leq 270$ нм, $\theta \approx 0.3$, то при $U \approx 5 \div 200$ В вольтамперная характеристика в структуре МДМ подчиняется уравнению Фаулера-Нордгейма, образуя при $U \approx 5$ В излом. Это соответствует тому, что электропроводность зазора между подложками, примерно равного 200 нм, обусловлена автоэлектронной эмиссией. При напряжении выше 200 В наблюдается электрический пробой, сопровождающийся резким необратимым увеличением электропроводности структуры. Обнаруженный эффект влияния размера наночастиц на их электрическую прочность объяснён, используя условие теплового баланса. Из равенства электрической мощности потерям тепла на излучение найдено, что пороговая плотность джоулевого тепла, выделяющегося в объёме частицы, обратно пропорциональна диаметру частицы.

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. Харламов В. Ф.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГИДРОКСИАПАТИТА НА ТИТАНЕ

Костюченко А.В.

Россия, г. Воронеж, Воронежский государственный университет,

E-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является основной минеральной составляющей костных тканей и служит базовым компонентом синтетических материалов для ортопедии и стоматологии. Пленочные покрытия на основе ГА в ортопедическом и зубном протезировании наносят на биологически инертные материалы, например Ti, Ti6Al4V, обеспечивающие необходимую механическую прочность имплантата.

В работе методами электронографии (ЭГ-100М), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (ЭМВ-100 БР, Philips EM-430 ST), оже-электронной спектроскопии (РНИ-660), резерфордовского обратного рассеяния исследованы субструктура и элементный состав, а методами наноиндентирования (Nano Hardness Tester) – твердость пленок толщиной до 2,0 мкм, полученных на фольгах Ti и кристаллах NaCl методом высокочастотного магнетронного распыления мишени гидроксиапатита в среде Ar ($1 \cdot 10^{-1}$ Па).

Установлено, что структура пленок на непогреваемых подложках существенно не зависит от типа последних. Решающим фактором является эффект плазмы [1]: в зависимости от пространственного расположения подложек относительно зоны эрозии мишени, на непогреваемых подложках формируются нанокристаллические, аморфно-кристаллические или аморфные пленки. Структура кристаллической фазы соответствует ГА. Элементный состав пленок близок к составу стехиометрического ГА.

По данным ПЭМ высокого разрешения тонкой нанокристаллической пленки ГА, выращенной на NaCl (рис. 1), в пределах нанозерен (рис. 1а) разрешаются плоскости $(10\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}01)$ кристаллической решетки ГА, угол между которыми (71°) соответствует расчетному в пределах одного кристалла для оси зоны $\langle 1\bar{2}1\bar{3} \rangle$. Регулярность двух систем полос, т. е. для двух действующих отражений, свидетельствует об отсутствии дислокаций в пределах нанозерен. На рис. 3б и 3в приведены изображения, включающие большеугловые границы, отвечающие, соответственно, разориентации плоскостей $(10\bar{1}0)$ на 54° и плоскостей $(1\bar{1}01)$ на 83° . Из них можно сделать вывод об отсутствии на границе аморфной прослойки. Регулярность изображения плоскостей, отсутствие их искажений в приграничной зоне свидетельствуют об отсутствии дислокаций и в межзеренных границах.

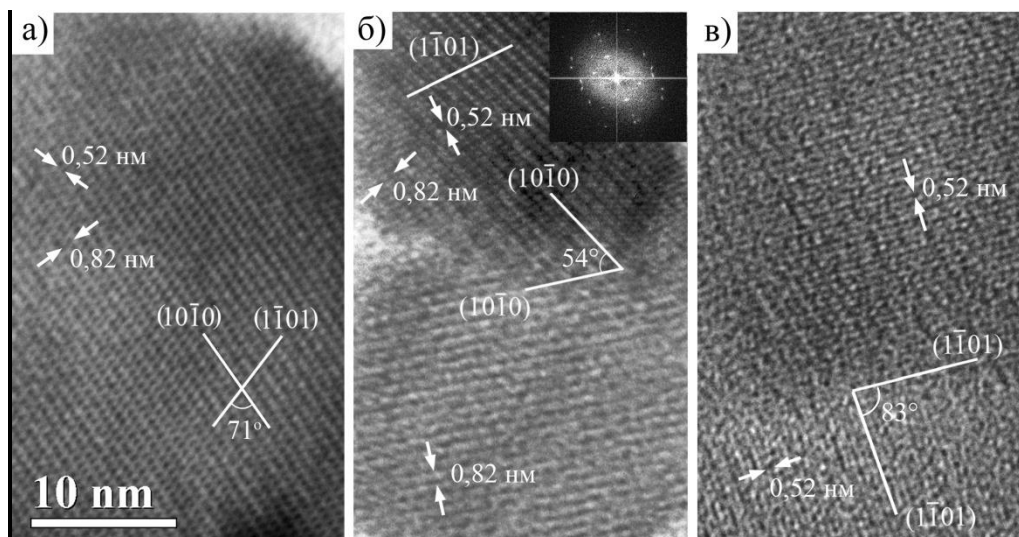


Рис. 1 ПЭМ изображения высокого разрешения участков пленки ГА толщиной 0,1 мкм: в пределах нанозерна (а), и содержащих большеугловые межзеренные границы (б, в)

На рис. 2 приведено изображение cross-section образца (а), картина микродифракции (б) гетероструктуры Ti - пленка ГА толщиной 2,0 мкм и изображение высокого разрешения выделенного участка с высоким разрешением структуры (в). Кристаллические продукты взаимодействия на межфазной границе Ti - ГА не обнаружены. Формируемые изображения кристаллографических плоскостей (0002) ($d = 0,344$ нм), $(12\bar{3}0)$ ($d = 0,308$ нм) и $(21\bar{3}1)$ ($d = 0,281$ нм) в пределах нанокристаллитов ГА, а также полосы муара от наложенных зерен (М) свидетельствуют о том, что их размер начинается от 3-5 нанометров.

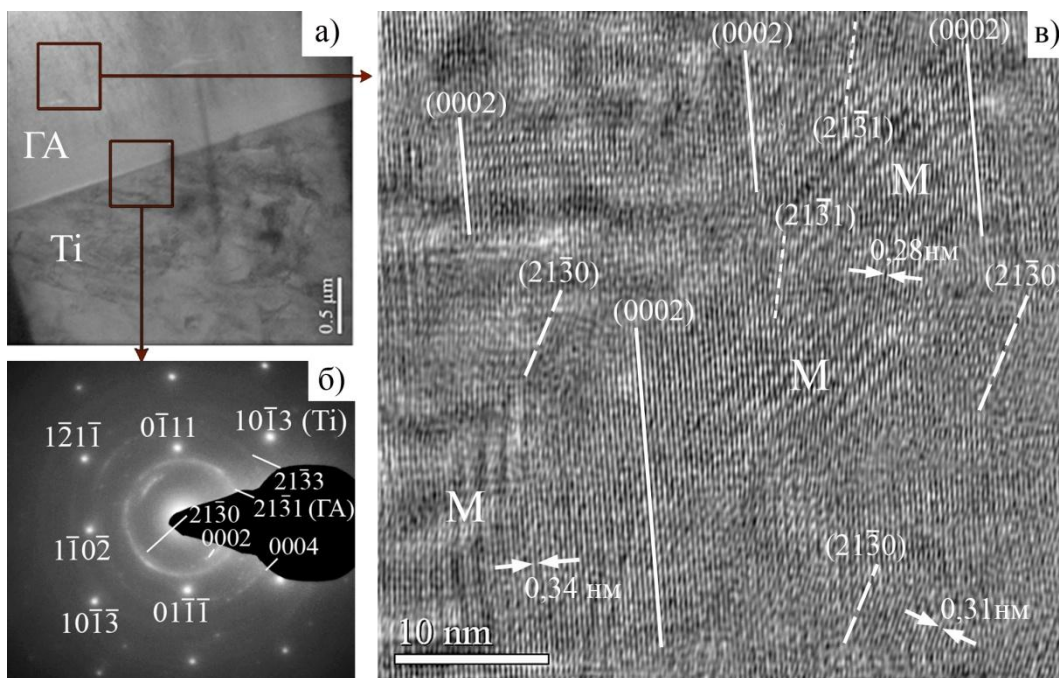


Рис. 2 Cross-section изображение (а), картина микродифракции (б) гетероструктуры Ti - пленка ГА толщиной 2,0 мкм; в – cross-section изображение высокого разрешения структуры пленки ГА

По результатам наноиндентирования серии образцов с нанокристаллической пленкой ГА разброс величины твердости H находится в пределах от 10 до 12 ГПа, что более чем в 3 раза превышает твердость пленок, полученных методом лазерной абляции ГА (3,0-3,5 ГПа [2]) и соответствует известной твердости микрокристаллов ГА [3]. Твердость пленок с аморфно-кристаллической структурой не превышала 6,5 ГПа, аморфных – 5,5 ГПа. Во всех случаях деформация имела упруго-пластический характер. Высокая твердость нанокристаллических пленок связывается с невозможностью реализации дислокационного механизма пластической деформации.

Пластическая деформация пленок в данном случае реализуется только по механизму межзеренного проскальзывания.

За помощь в проведении исследований и обсуждении результатов автор выражает признательность В.М. Иевлеву (Воронежский государственный университет), Е.К. Белоногову (Воронежский государственный технический университет), С.М. Баринову (ИМЕТ РАН)

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-08-12097-офи-м) и грантом Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ».

Литература

1. Иевлев В.М., Домашевская Э.П., Терехов В.А., Третьяков Ю.Д., Пуляев В.И., Баринов С.М., Белоногов Е.К., Костюченко А.В., Петржик М.И., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура, элементный состав и механические свойства пленок, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления гидроксипатита // Физика и химия стекла. 2008.- Т.34.-№5.-С.798-807.

2. Nelea V., Pelletier H., Piescu M., Werckmann J., Craciun V., Mihailescu I.N., Ristoscu C., Ghica C. Calcium phosphate thin film processing by pulsed laser deposition and in situ assisted ultraviolet pulsed laser deposition // Journal of materials science. Materials in medicine.- 2002.- V.13 (12).- P.1167-1173.

3. Viswanath B., Raghavan R., Ramamurthy U., Ravishankar N. Mechanical properties and anisotropy in hydroxyapatite single crystals // Scripta Materialia. 2007. V. 57. P. 361-364.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ И ТВЕРДОСПЛАВНОГО КОНТРЕЛА

Лебедев Д.И.

Россия, г. Якутск, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
Uranhai@rambler.ru

Введение. В настоящее время для упрочнения поверхности деталей машин и механизмов широко применяются различные технологии порошковой металлургии. Наиболее перспективны из них высокэнергетические способы нанесения износостойких покрытий (плазменное и газопламенное напыление, электродуговая металлизация проволоками и др.). Несомненно, при трении скольжения износостойких порошковых покрытий профиль контактной поверхности тесно связан со свойствами контртела. Для исследования взаимосвязи процессов изнашивания порошкового покрытия и контртела требуется установить количественные соотношения для характеристик микрогеометрии контактных поверхностей.

Целью данной работы является установление взаимосвязи между характеристиками контактных поверхностей при трении скольжения износостойкого модифицированного порошкового покрытия и твердосплавного контртела.

Материалы и методика экспериментальных исследований. В работе в качестве модифицирующих добавок при получении износостойких газотермических покрытий использовались ультрадисперсные шпинели CoAl_2O_4 , CuAl_2O_4 (рис.1), получаемые в процессе плазмохимического синтеза (порошки производства СКТБ ИОНХ АН Латвии, средний размер частиц порядка 100 нм). Выбор этих добавок основан, во-первых, на соответствии его требованиям, предъявляемым к модификаторам I рода, а во-вторых, соединения шпинелей труднее активируются на контакте при трении и в случае их формирования в покрытии как упрочняющей фазы (учитывая скорости протекания процессов расплавления и охлаждения) повышение износостойкости будет возможно как за счет модифицирования структуры, так и за счет введения упрочняющей фазы. Для исследования состава, структуры и свойств модифицированных покрытий использован комплекс методик, включающий в себя: химический анализ на спектрометре «WAS Foundry-Master»; металлографический анализ на микроскопах «Neophot-21», «Neophot-32» и «Axio Observer D1m»; микрорентгеноспектральный анализ на установке MS-46 «Cameca»; измерение микротвердости на приборе ПМТ-3; испытания на износ на машине трения СМЦ-2; поверхность трения исследовалась профилометром SJ-201P и на стереоскопическом микроскопе «Stemi 2000C». Шероховатость поверхности трения покрытий также определялась с помощью профилометра SJ-201P фирмы «Mitutoyo» (Япония) в режиме установившегося износа через каждые 4500 циклов трения. Измерения шероховатости проводились на четырех маркированных диаметрально противоположных участках покрытия образца, затем данные усреднялись по всей поверхности трения. Обработка

экспериментальных результатов проведена в программной среде MathCad и в электронных таблицах Excel.

Обсуждение результатов. На рис. 1 приведены сравнительные данные массового износа G твердосплавного контртела и износостойкого покрытия с ультрадисперсными добавками CuAl_2O_4 от количества циклов. Как установлено экспериментальными исследованиями, в кривых массового износа твердосплавного контртела присутствуют характерные участки приработки и установившегося износа (рис. 1). В стадии приработки интенсивность износа отличается нестабильностью, имеет различные значения в зависимости от условий трения и начальной шероховатости. Далее, начиная с $\approx 15\ 000$ - $25\ 000$ циклов, начинается режим установившегося износа твердосплавного контртела, интенсивность изнашивания стабилизируется, наблюдается медленное неравномерное повышение вплоть до $40\ 000$ циклов. Незначительное снижение массового износа, приводящее к неравномерности в поведении графика в участке от $15\ 000$ до $25\ 000$ циклов трения, обусловлено переходом удаленных пластических частиц износа покрытия к твердосплавному материалу с последующим закреплением в углублениях рельефа поверхности трения (лунки, борозды). Кривые массового износа износостойкого покрытия с ультрадисперсными добавками характеризуются небольшим участком приработки, практически с 5000 циклов трения начинается установившийся износ.

Данная закономерность существенной разницы участков приработки определяется большим отличием твердости материалов в контактной паре «твердосплавный материал-покрытие». Контакт износостойкого упруго-пластичного покрытия с твердосплавным материалом приводит к быстрому установлению равновесной микрогеометрии поверхности трения покрытия. Более высокая интенсивность изнашивания твердосплавного материала в стадии приработки объясняется малой фактической площадью контакта, которая к началу режима установившегося износа увеличивается и стабилизируется, снижая массовый износ. В целом наблюдается существенная разница массовых износов твердосплавного материала и износостойкого покрытия, для приведенных данных износ покрытия практически вдвое превышает износ твердосплавного материала.

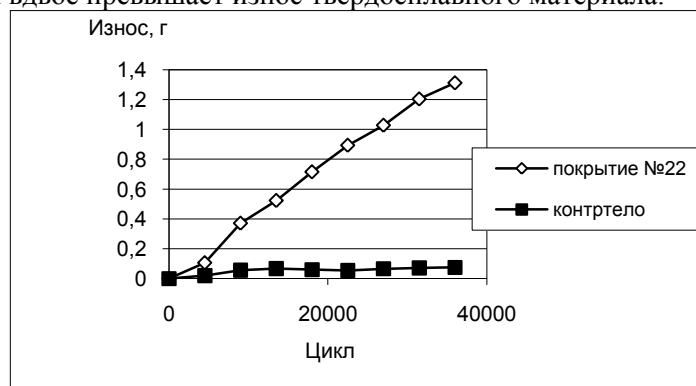


Рис. 1. Данные массового износа твердосплавного контртела и износостойкого покрытия с ультрадисперсными добавками CuAl_2O_4 ; нагрузка $75\ \text{кГ}$, частота вращения вала $5\ \text{об/сек}$, трение сухое.

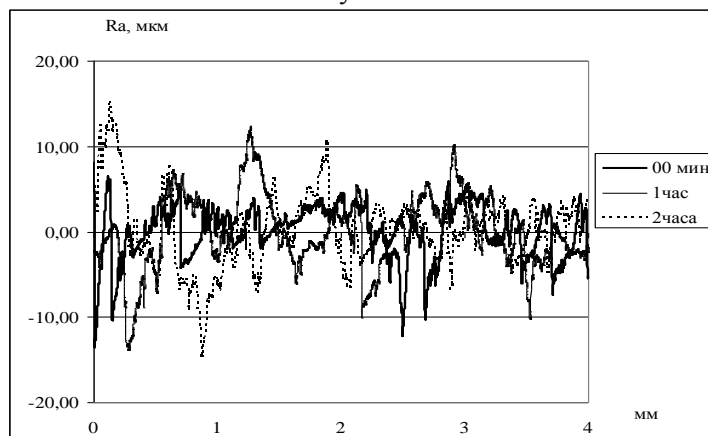


Рис. 2. Изменение профиля поверхности трения твердосплавного материала по времени испытаний; нагрузка $75\ \text{кГ}$, частота вращения вала $5\ \text{об/сек}$, трение сухое.

На рис. 2 приведены профили поверхности трения твердосплавного материала в зависимости от времени испытаний. Как видно из графиков, профиль поверхности трения твердосплавного материала

изначально и по пути трения является существенно развитым, неоднородным, имеет множество выступов, неровностей, изломов; такой исходный вид профиля практически сохраняется, многократно восстанавливаясь по пути трения. Как отмечено выше, это обусловлено тем, что твердосплавный материал из-за большей хрупкости способен к разрушению выкрашиванием при трении скольжения, происходит формирование нового профиля. Далее, по пути трения выступы снова сглаживаются, разрушаясь под воздействием контактного трения с покрытием. Фрикционное изнашивание твердосплавного материала состоит из чередования таких механизмов постепенного усталостного разрушения поверхностного слоя.

Выводы

1. Как показывает обзор, методы исследования взаимодействия покрытий с контртелами разработаны значительно меньше, чем способы оценки свойств собственно покрытий. Необходимо комплексное, всестороннее изучение системы «контртело - покрытие» с исследованием характеристик обеих поверхностей трения.
2. Экспериментальными исследованиями установлено, что в кривых массового износа твердосплавного контртела присутствуют незначительные, но характерные участки приработки и установившегося износа. В целом наблюдается существенная разница массовых износов твердосплавного контртела и износостойкого покрытия с ультрадисперсными добавками, износ покрытия практически на порядок превышает износ твердосплавного контртела.
3. В случае трения пары «твердосплавное контртело - покрытие» характерные размеры неровностей и выступов значительно отличаются, характеристики поверхности трения покрытия с ультрадисперсными добавками CoAl_2O_4 монотонно возрастают, с ультрадисперсными добавками CuAl_2O_4 - более стабильны.

Выражение благодарности

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.т.н., профессору Лебедеву Михаилу Петровичу и заведующему сектором отдела материаловедения в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: ОСАЖДЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Лебедев М.С.

Россия, Новосибирск, ИНХ СО РАН, lebedmikh@ngs.ru

Бинарные растворы на основе диоксида гафния являются наиболее перспективными материалами для создания тонких пленок подзатворного диэлектрика МДП-транзисторов и элементов флэш-памяти. Разработка методов синтеза пленок бинарных растворов на основе оксида гафния, а также определение гомогенности получаемых твердых растворов являются весьма актуальными задачами.

В работе предложена новая методика осаждения тонких слоев $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием летучих координационных соединений $\text{Hf}(\text{thd})_4$ и $\text{Al}(\text{acac})_3$ в качестве предшественников. Определен диапазон параметров процесса, при котором реализуется контролируемое вхождение Hf и Al в состав пленки. Полученные пленки охарактеризованы с использованием комплекса методик – рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), лазерной нулевой эллипсометрии, измерения электрофизических характеристик.

Разработанная методика позволяет осаждавать пленки в широком диапазоне соотношения Al/Hf. Метод ЭДС позволил экспрессно контролировать относительное атомное соотношение Al/Hf в пленке при оптимизации процесса. Метод эллипсометрии применен для оценки характера распределения Al и Hf по толщине пленки на основании рассчитанных значений показателей преломления слоев с использованием многослойных моделей оптического строения образца. Осаждение из разных источников позволило получать пленки, хорошо описываемые однослойной моделью, что свидетельствует о равномерном распределении компонентов по толщине. Пленки, осажденные с применением источника, представляющего собой смесь исходных веществ, обладают возрастающим по толщине от подложки к поверхности пленки показателем преломления. Эллипсометрические данные коррелируют с результатами, полученными РФЭС. Послойный анализ химического строения пленок, проведенный с использованием метода РФЭС, показал, что в пленках, осажденных с применением источника со смесью $\text{Hf}(\text{thd})_4$ и $\text{Al}(\text{acac})_3$, концентрация алюминия убывает в направлении к поверхности пленки. Установлено, что в ходе синтеза пленок происходит

образование твердого раствора $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с однородным распределением катионов, а не смеси фаз HfO_2 и Al_2O_3 .

Измерения спектров КР образцов, в диапазоне $(1000-1700) \text{ см}^{-1}$, позволили обнаружить характерные для углеродных кластеров - пики G $(1580 - 1600) \text{ см}^{-1}$ и D $(1330 - 1350) \text{ см}^{-1}$, исчезающие при использовании источника с низким содержанием $\text{Al}(\text{асас})_3$ (≤ 10 масс.%) или при отжиге пленок при $T = 850^\circ\text{C}$. Размер кластеров оценен из соотношения интегральных интенсивностей I_D/I_G и лежит в диапазоне $14-20 \text{ \AA}$. Содержание водорода в углеродных кластерах рассчитано по высоте фотолюминесцентного пьедестала и составляет от 14 до 30% ат. в зависимости от режимов получения пленок. Наличие C-H фрагментов подтверждается также данными ИК-спектроскопии В ИК-спектре наблюдаются моды колебаний при 2850 и 2920 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям sp^3 -конфигурации C-H фрагментов.

Структура зависит от содержания Al в пленках. Аморфная структура наблюдается при концентрации $\text{Al} > 30\%$.

Значение диэлектрической проницаемости пленок зависит от условий осаждения и находится в диапазоне $k = 11 \div 16$. Измеренные вольт-амперные характеристики показали существенное снижение токов утечки через диэлектрик до величины $10^{-6} \div 10^{-8} \text{ А/см}^2$ (на 2-3 порядка по сравнению с токами через пленки HfO_2). Такое снижение может быть обусловлено отсутствием проводимости по дефектам на границах зерен кристаллов, характерной для «high-k» диэлектриков, имеющих кристаллическую структуру.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., гл.н.с. Смирновой Т.П. за помощь в планировании эксперимента и обсуждение результатов, а также Каичеву В.В. (ИК СО РАН), Володину В.А. (ИФП СО РАН), Даниловичу В.С., Жериковой К.В., Морозовой Н.Б., Аюпову Б.М., Волчок Н.Д., Кичаю В.Н. за помощь в проведении данного этапа исследований.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА, КАУЧУКА И БИТУМА

Мусафiroва Г.Я.

Республика Беларусь, г. Пинск, Полесский государственный университет, Musafirov@bk.ru

Разработку материалов на основе полимеров (пенополистирольный пенопласт (ППС) ГОСТ 15588-86 в том числе отходы пенополистирола, вторичный ударопрочный полистирол (ВУПС) ТУ 6-19-153-80, каучук синтетический натрийбутадиеновый ТУ 38.103284-85, нефтяной битум БН 70/30 ГОСТ 6617-76) производили путем термодинамической совместимости в единой композиции, что является сложной задачей, так как особенности строения и свойств полимеров различных по природе и физико-химическим характеристикам практически исключают их полную термодинамическую совместимость. Выход из этого положения был найден за счет использования низкомолекулярных жидкостей ацетона и гексана, обладающих удовлетворительной совместимостью с основными

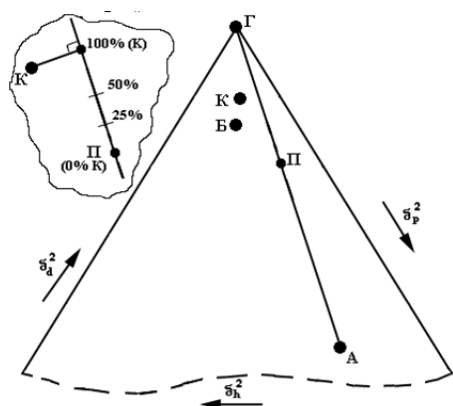


Рисунок 1. — Фрагмент треугольной диаграммы в координатах трехмерного параметра растворимости полистирола (П), каучука (К), битума (Б), ацетона (А) и гексана (Г).

компонентами разрабатываемых полимерных композиций т.к. состав и свойства смеси таких растворителей легко изменять, “приспосабливая” параметры их растворимости к аналогичным критериям совмещаемых полимеров. Составы смеси растворителей рассчитывали с помощью концентрационного треугольника (рисунок 1), на который наносили точки в координатах трехмерных параметров растворимости полимеров и растворителей [1, с. 71, табл. 2.1].

Анализируя термодинамическую совместимость полимеров и оценивая степень их растворения и набухания, были получены следующие составы комплексного растворителя: ацетон – $30 \div 40\%$ и гексан $60 \div 70\%$ (по объему).

Анализ результатов исследований адгезионной прочности при сдвиге и нормальном отрыве разрабатываемых материалов к металлической, деревянной и бетонной подложкам показал, что введение во вторичный полистирол (пенополистирол) каучука в количестве $25 \div 32\%$ и битума в количествах $10 \div 15\%$ способствует увеличению адгезии [2]. Это объясняется сшивкой каучука

количествах $10 \div 15\%$ способствует увеличению адгезии [2]. Это объясняется сшивкой каучука

соединениями серы, содержащимися в битуме. Степень сшивания (g) каучука в композициях на основе пено-, полистирола, каучука и битума в соотношении (6,5÷7):(2÷2,5):1 (по массе) определяли методом равновесного набухания: экстрагированием в аппарате Сокслета ацетоном и выдержкой в бензоле и рассчитывали по экспериментально полученному количеству (S) бензольного экстракта:

$$g = \frac{1}{S + S^{1/2}} \times 100\% .$$

Результаты исследований сведены в таблицу 1.

Таблица 1. – Степень сшивания каучука в композициях на основе пено-, полистирола, каучука и битума.

Вид исследуемого образца	Масса образца, экстрагированного ацетоном, г	Масса образца, экстрагированного бензолом, г	Количество бензольного экстракта, %	Степень сшивания, %
ППС+К+Б	0,294	0,127	56,8	75,7
ВУПС+К+Б	0,269	0,121	55	77,4

Разработанные материалы обладают высоковязкой консистенцией, поэтому определяли их условную вязкость, используя разработанную методику на основе площади отпечатка [3].

Результаты исследований технологических, физико-механических и гидроизоляционных свойств полистирол-битумно-каучукового покрытия (ВУПС+К+Б) и пенополистирол-битумно-каучукового покрытия (ППС+К+Б) сведены в таблицу 2.

Анализ таблицы 2 показал, что с увеличением условной вязкости (которая обратно пропорциональна вязкости) разработанных материалов на основе ППС+К+Б увеличивается их адгезионная способность за счёт увеличения площади контакта пленкообразующего с подложками, но ухудшаются гидроизоляционные характеристики и укрывистость.

Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что разработанные покрытия на основе ВУПС+К+Б имеют минимальное водопоглощение и максимальную водонепроницаемость, а покрытия на основе ППС+К+Б характеризуются повышенным водопоглощением и минимальной водонепроницаемостью, что вызвано наличием технологических газообразующих добавок в исходном пенополистироле, инициирующих возникновение повышенной пористости покрытий.

Таблица 2. – Технологические, физико-механические и гидроизоляционные свойства пено- и полистирол-битумно-каучукового покрытий

Показатель	Свойства	
	ВУПС+К+Б	ППС+К+Б
Цвет	черный	
Внешний вид (ГОСТ 901-78)	однородный, пастообразный по консистенции, не содержит посторонних включений	
Жизнеспособность, мин (ГОСТ 14231-78)	25÷30	
Плотность, кг/м ³ (ГОСТ 15139-69)	700÷800	500÷600
Концентрация по сухому остатку, %	70÷73	58÷60
Условная вязкость, см ²	105÷110	145÷150
Твердость, ед. (ГОСТ 5233-89)	88÷90	
Разрушающее напряжение при нормальном отрыве, МПа (ГОСТ 14760-69)		
металлические грибки (нанесение при t=20°C)	0,2	
металлические грибки (нанесение при t=80°C)	0,38	
Предел прочности при сдвиге, МПа (ГОСТ 14759-69)		
деревянных образцов (при сушке без давления)	0,7	1,25
деревянных образцов (при сушке под давлением 0,1÷0,2 МПа)	0,9	1,5
бетонных образцов (при сушке без давления)	0,5	1,0
бетонных образцов (при сушке под давлением 0,1÷0,2 МПа)	0,8	1,2
Адгезия покрытия, баллы ГОСТ 15140-78 (метод решетчатых надрезов)		

Сталь 08 кп	1÷2	
Дерево (ольха)	1	
Устойчивость покрытия к воздействию		
25% раствора H ₂ SO ₄	50 суток без изменений	
3% раствора NaCl		
3% раствора NaOH		
воды	90 суток без изменений	
Водопоглощение, % ГОСТ 4650-80 (метод А).	1,7	2,0
Марка по водонепроницаемости бетона защищенного разработанными покрытиями		
в один слой толщиной 0,1см	4	2
в два слоя толщиной 0,2см	6	4

Проведенные исследования показали, что разработанные композиции соответствуют требованиям межгосударственного стандарта ГОСТ 30693-2000 «Мастики гидроизоляционные». Общие технические условия.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору А.С. Неверову.

Список использованных источников

1. Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Низкомодульные композиционные материалы на основе термопластов. – Мн.: Наука и техника, 1984. – 231с.
2. Патент РБ № 10284 от 28.09.2007 г. по заявке № а20050163. Полимерная композиция для защитно-герметизирующих покрытий / Мусафиров Г.Я., Неверов А.С. (ВУ)
3. Мусафиров Г.Я., Таврогинская М.Г. Герметик на основе растворов вторичного пенополистирола и каучука // Материалы, технологии, инструменты. – 2004. – Т. 9, №1. – С. 78-80.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЧУГУНА ФБХ6-2

Радюк А.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, ИМЕТ-lab25@yandex.ru

В плазменных покрытия напыляемые частицы затвердевают отдельно в виде дисков толщиной 2-10 мкм при скоростях охлаждения до 10⁸К/с. В напыленных частицах фиксируется микрокристаллическое и аморфное состояние напыляемого материала с высокими механическими свойствами, которые не реализуются в покрытии из-за наличия микропористости между напыленными частицами. Коэзии и адгезии покрытия в этом случае не превышает 10 кг/мм². С целью увеличения микротвердости и снижения пористости покрытия были проведены следующие виды термопластической обработки плазменных покрытий (Табл.):

- электромеханическая обработка (ЭМО) [1];
- обработка на газостате.

Микротвердость чугуна ФБХ6-2.

Табл.

Образец, №	Условия получения	Микротвердость, кг/мм ²	
		Нагрузка, г	
		10	200
1	Исходный порошок для напыления покрытия, распыление расплава, скорость охлаждения до 10 ⁴ С/с. Упрочняющая фаза микронных размеров	1207,32±211,48	-
2	ЭМО покрытия, I = 400 А, V = 1,63 м/мин.	13680 МПа	-
3	ЭМО покрытия, I = 600 А, V = 1,63 м/мин.	12952 МПа	-
4	ЭМО покрытия, I = 400 А, V = 6,79 м/мин.	9840 МПа	-
5	ЭМО покрытия, I = 400 А, V = 4,37 м/мин.	14910,7 МПа	-
6	Покрытие уплотненное в газостате, P=130 МПа, T=922°C, t=45 мин.	735,68±112,72 D*=5,02мкм	592,96±59,34 D=25,01 мкм
7	Покрытие уплотненное в газостате, P=130 МПа, T=1007°C, t=45 мин.	825,44±83,79 D=4,74 мкм	644,14±82,44 D=23,99 мкм

Примечание D*-диагональ отпечатка, мкм

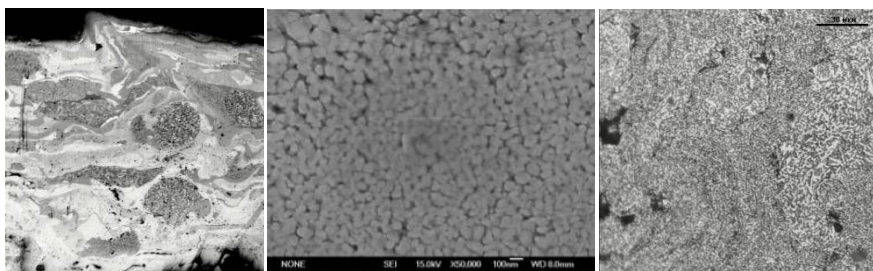


Рис. 1. Микроструктура покрытия из чугуна ФБХ6-2 после: ЭМО ток $I=400$ А, скорость вращения образца $V=1,63$ м/мин (а) и (б); после газостата, $P=130$ МПа, $T=1007^{\circ}\text{C}$ 45 минут (в). Увеличение: (а) 400, (б) 50000, (в) 1000.

Покрытия напыляли низкотемпературной плазмой порошком из чугуна марки ФБХ6-2 на цилиндрические подложки из стали 45 диаметром 38 и длиной 150 мм. Толщина покрытий составляла 250-400 мкм. Образцы с покрытиями подвергались ЭМО при плотности электрического тока 200-800 А/мм² и напряжении 2-4 В. Скорость обработки составляла 1,63-6,79 м/мин, подача 0,75 мм/об, удельное давление в зоне контакта детали и деформирующего электрода-инструмента (ролика диаметром 38 мм с шириной рабочей части 0,5 мм) – до 1000 МПа. Аморфная структура покрытия из чугуна ФБХ6-2 при ЭМО распадается в наноструктуру (Рис. 1, а, б). В структуре покрытия наблюдали трещины перпендикулярные подложке предположительно от действия остаточных напряжений в условиях малой пластичности покрытия из чугуна.

В газостате образцы с покрытием обработаны при давлении $P=130$ МПа при температуре до $T=1007^{\circ}\text{C}$ в течение 45 минут. В покрытии после газостатирования трещин не обнаружили. Очевидно, что отсутствие трещин есть результат совместного нагрева и охлаждения покрытия и подложки: в этом случае не возникают большие величины остаточных напряжений растяжения в покрытии. Для получения высокой микротвердости и низкой пористости покрытия без образования трещин необходимо ЭМО покрытия проводить одновременно с нагревом подложки, как это делается при наплавке данной марки чугуна. В отличие от покрытий после ЭМО микротвердость покрытия ниже вследствие большего времени пребывания материала покрытия при высокой температуре, 45 минут: размер упрочняющей фазы увеличивается с 50 нм при ЭМО до 1-2 мкм (Рис. 1, в). При обоих способах уплотнения покрытий пористость покрытия значительно снижается и границы между напыленными частицами практически не видны. Следует продолжить исследования в области получения наноструктурных покрытий с высокими механическими свойствами, в том числе и методами электростимулированного компактирования.

Автор благодарит своих руководителей и консультантов, профессора д.т.н. Падалко А.Г., профессора д.т.н. Багмутова В.П., к.т.н. Захарова И.Н., к.т.н. Комлева Д.И., д.т.н. Калиту В.И., за содействие в работе.

Литература

1. Калита В.И., Багмутов В.П., Захаров И.Н., Комлев Д.И., Иванников А.Ю. Упрочнение плазменных покрытий электромеханической обработкой. Физхот. 2008. № 1, с. 38-42.

ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-НИКЕЛЬ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ СПОСОБОМ

Романов Д.А.

Россия, Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
romanov_da@physics.sibsiu.ru

Равновесная диаграмма состояния алюминий – никель содержит различные интерметаллиды Al_3Ni_2 , AlNi , AlNi_3 [1]. Синтезирование этих соединений представляет практический интерес. Они обладают высокой жаро- и коррозионной стойкостью и широко используются в промышленности. Целью настоящей работы явилось формирование интерметаллидных поверхностных слоев при электровзрывном никелировании алюминия и изучение особенностей их структурно-фазовых состояний.

Для формирования покрытия в качестве материала взрываемого проводника использовали полоску никелевой фольги 50×20 мм толщиной 70 мкм. Взрываема фольга имела массу 250 мг. Обработке подвергали поверхность алюминиевых образцов (содержание алюминия 99,69 %) размером 20×20 мм. Поверхность образца ориентировали перпендикулярно к оси плазменной струи.

При этом расстояние облучаемой поверхности от среза сопла электровзрывного укорителя и значение зарядного напряжения емкостного накопителя энергии обеспечивало достижение плотности мощности $5,5 \text{ ГВт/м}^2$.

Электровзрывную обработку проводили с использованием лабораторной установки ЭВУ60/10 [2]. Она включает емкостный накопитель энергии и импульсный плазменный ускоритель, состоящий из коаксиально-торцевой системы токоподводящих электродов с размещенным на них проводником, разрядной камеры, локализирующей продукты взрыва и переходящей в сопло, по которому они истекают в вакуумируемую технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в результате пропускания через проводник (фольгу) тока большой плотности при разряде конденсаторной батареи. Продукты взрыва с помощью плазменного ускорителя направляли на контактную поверхность

Методом сканирующей электронной микроскопии поперечных шлифов установлено, что на облучаемой поверхности формируется покрытие толщиной 190 мкм (рис. 1 а). Вместе с тем, оценка глубины проплавления алюминиевой подложки при времени импульса 100 мкс составляет не более 60 мкм. Возможное приращение толщины формируемого слоя за счет конденсации капельной фракции продуктов взрыва составляет 20 мкм. Это указывает на то, что формирование слоев продолжается после окончания импульса за счет тепла химических реакций взаимодействия алюминия с никелем и конвективных процессов перемешивания расплава.

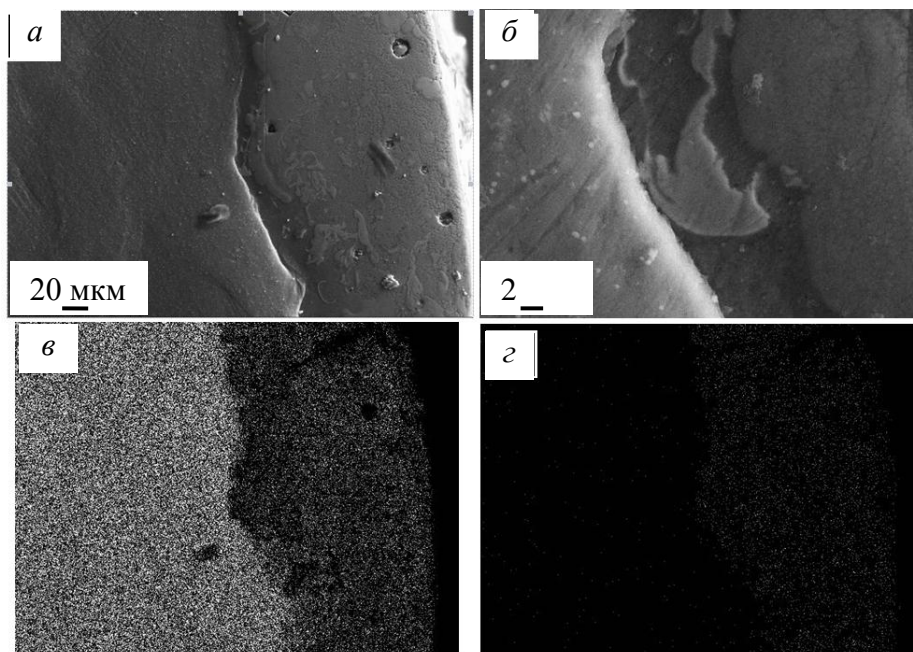


Рис.1. Структура покрытия, сформированного при электровзрывном никелировании алюминия (а), особенности конвективных структур в переходном слое на границе основа-покрытие (б), карты распределения для фото (а) алюминия (в) и никеля (г)

Это подтверждается образованием характерных конвективных структур на границе покрытия с алюминиевой основой (рис. 1 б). Согласно результатам рентгеноспектральных исследований среднее содержание алюминия и никеля здесь составляет 62 и 38 ат. % соответственно (рис. 2).

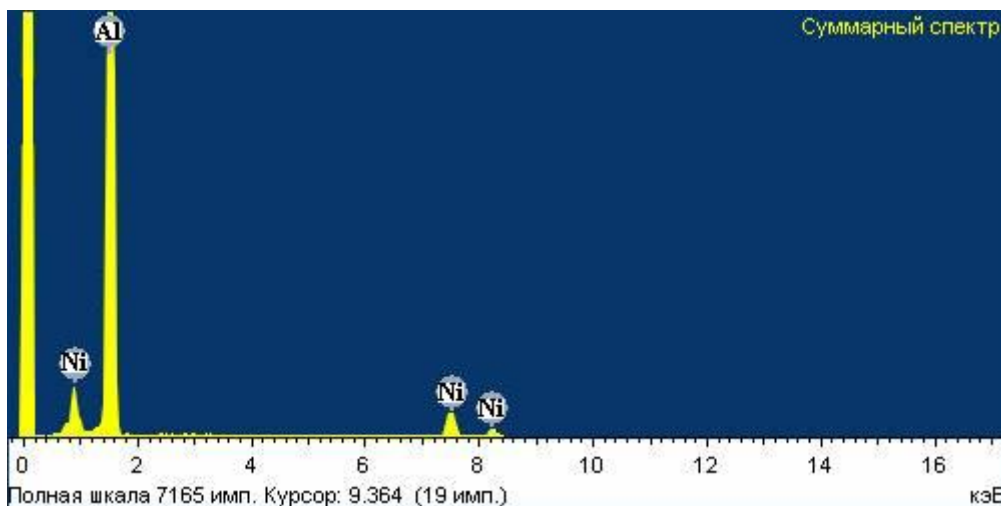


Рис.2. Микрорентгенограмма для участка б на рисунке 1

Согласно рентгеноструктурным исследованиям покрытие образовано интерметаллидами Al_3Ni_2 , AlNi , AlNi_3 (рис. 3). Основной фазой в слое является Al_3Ni_2 . Также присутствует алюминий в структурно свободном состоянии.

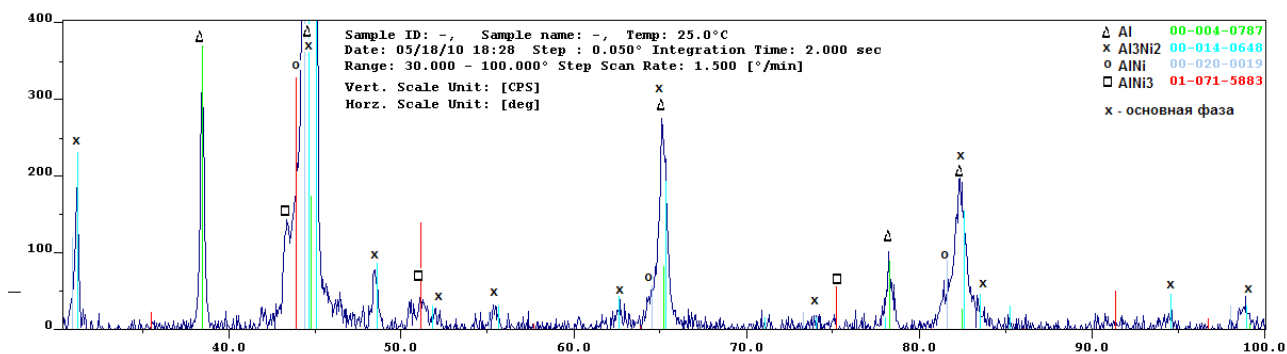


Рис.3. Рентгенограмма поверхности алюминия после электровзрывной обработке никелем

Таким образом, впервые способом электровзрывного никелирования алюминия получены поверхностные слои, образованные интерметаллидами Al_3Ni_2 , AlNi , AlNi_3 . Сравнительно большая толщина слоев (190 мкм), равномерное распределение алюминия и никеля (а, следовательно, фазового состава) по глубине, свидетельствуют о влиянии на результаты выделения тепла при взаимодействии компонентов и конвективных процессах перемешивания.

Автор благодарит Будовских Евгения Александровича и Громова Виктора Евгеньевича за обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантом РФФИ (проект №№ 08-02-00024) и ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (гос. контракт № П332).

Литература

1. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
2. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов: моногр. / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк, СибГИУ. – 2007. – 301 с.

НОВЫЕ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Сагомонова В.А.

Россия, Москва, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, valerysgm@gmail.com

Одним из способов повышения конкурентоспособности самолетов и вертолетов является снижение уровня шума и вибрации в салоне и кабине, т.е. повышение акустической комфортности.

Шум в кабине и салоне самолетов вызывается внешними и внутренними источниками (вибрация двигателя, вентилятор, винт, пограничный слой, агрегаты системы кондиционирования воздуха, элементы воздухопроводов, регулирующие клапаны и заслонки).

Одним из эффективных способов снижения шума является применение вибропоглощающих материалов.

Вибропоглощающие материалы применяются, в основном, в виде покрытий, которые наклеиваются на внутреннюю поверхность панелей фюзеляжа, перегородки и другие конструкции самолета, испытывающие повышенный уровень виброакустических нагрузок.

Основной характеристикой материала, характеризующей способность к поглощению энергии колебаний, является коэффициент механических потерь ($tg\delta$). Кроме высокого коэффициента механических потерь вибропоглощающие материалы для авиации должны иметь оптимальный удельный вес, стойкость к воздействию повышенной влажности и температуры, низкое водопоглощение, отвечать требованиям пожарной безопасности, а также быть экологичными и технологичными.

В основном в авиации для демпфирования применяют каучуки, резины и слоистые материалы на их основе. Их недостатком являются относительно низкий коэффициент механических потерь, минимальная температура эффективного вибропоглощения около $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в то время как пассажирские самолеты эксплуатируются, особенно в условиях Крайнего Севера, при температурах до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также снижение вибропоглощающих свойств в процессе эксплуатации вследствие старения липких слоев каучука. В последние десятилетия ведется поиск новых вибропоглощающих полимерных материалов, способных заменить каучуки и резины. При исследованиях наибольшее внимание уделяется разработке вибропоглощающих материалов на основе термоэластопластов.

ФГУП «ВИАМ» разработаны листовые вибропоглощающие материалы марок ВТП-1В и ВТП-2В на основе термоэластопластов и термопластов.

Вибропоглощающий листовый материал ВТП-1В получают методом экструзии расплава композиции на основе термопластичного полиуретана со специальными добавками, повышающими атмосферостойкость и пожаробезопасность. Он рекомендуется для применения в качестве покрытий и вибродемпфирующих прокладок, работающих в диапазоне температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Также ФГУП «ВИАМ» разработан слоистый вибропоглощающий листовый материал ВТП-2В, представляющий собой ВТП-1В, армированный алюминиевой фольгой, усиленной стеклосеткой, с адгезионным слоем на основе поливинилацетата ВПС-2,5.

Вибропоглощающий материал ВТП-2В предназначен для работы в интервале температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и рекомендуется для применения в качестве покрытий панелей фюзеляжа в местах повышенной виброакустической нагрузки.

Основными преимуществами разработанных вибропоглощающих материалов ВТП-1В и ВТП-2В по сравнению с материалами аналогичного назначения являются:

- высокий коэффициент механических потерь;
- широкий диапазон рабочих температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- повышенный ресурс работы – не менее 10 лет.

Сравнительные свойства отечественных листовых вибропоглощающих материалов авиационного назначения приведены в таблице 1.

Акустические испытания натурной панели фюзеляжа пассажирского самолета ИЛ-96 в камере АИ-3 ФГУП «ЦАГИ» показали, что применение вибропоглощающего покрытия ВТП-1В толщиной 1,5 мм позволяет повысить звукоизоляцию панелей на (2-9) дБ в диапазоне частот от 100 Гц до 6300 Гц.

Вибропоглощающий материал ВТП-1В применяется на нескольких самолетах ЯК-42 и АН-32, а также для изделий ОАО «Красноярский машиностроительный завод».

Таблица 1. Сравнительные свойства отечественных листовых вибропоглощающих материалов авиационного назначения.

Марка материала	Состав материала	Коэффициент механических потерь при 20°C и частоте 100 Гц	Температура эксплуатации, °С
ВТП-1В	термопластичный полиуретан со специальными добавками	0,2-0,25	-60 ÷ +80
ВТП-2В	слой ВТП-1В, адгезионный слой на основе поливинилацетатной пленки, армирующий слой из алюминиевой фольги, усиленной стеклосеткой	0,4	-60 ÷ +80
ВМЛ-25	пластифицированная смесь ПВХ и ПВА с целевыми добавками	не менее 0,35	0 ÷ +50
В-14	резина на основе нитрильных каучуков	0,14	-20 ÷ +80

Выражение благодарности: научный руководитель – начальник сектора лаб.№9 ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, к.т.н. Сытый Ю.В.

ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ

Силина Ю.Е.

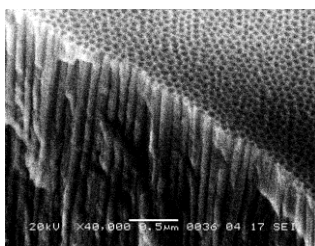
Россия, Воронежский Государственный Технический Университет, mssila@yandex.ru

В настоящее время актуальной эколого-аналитической задачей является создание малогабаритных и недорогих устройств сенсорного типа для экспрессного определения легколетучих соединений (ЛС) в воздухе. Минимум пробоподготовки или ее полное отсутствие, быстрота получения аналитической информации, нетребовательность к квалификации работника делает разработку сенсорных устройств одним из перспективных направлений аналитической химии [1].

Известны селективные тест-системы на основе полупроводниковых, оптических, термokatалитических элементов, а также устройств, реализующих принципы супрамолекулярной химии, золь-гель метода и тд., однако, их недостатками является сложность формирования чувствительных слоев, их ограниченное «время жизни», невозможность работы в агрессивных средах. Альтернативный подход в разработке тест-устройств анализа воздуха связан не с формированием гиперчувствительных пленок-рецепторов, а основан на использовании ультрадисперсных подложек, обеспечивающих высокую емкость систем и прочное адсорбционное закрепление реагентов.

Цель работы – разработка визуальных твердофазных систем на основе модифицированного нанопористого оксида алюминия (ПОА) и силикагеля для индивидуального определения ЛС в воздухе, а также создание ультрадисперсных (УДС) гальванических покрытий в качестве эффективных подложек пьезокварцевых микровесов. Объекты детектирования – приоритетные токсиканты атмосферы мегаполисов и воздуха помещений: аммиак, диоксиды серы, азота, сероводород, карбоновые кислоты, фенол, толуол, формальдегид.

Для колориметрического определения токсикантов в воздухе использовали тест-полоски на основе ПОА, синтезированных по методике двухстадийного окисления со средним размером пор 60 нм, рисунок [2].



Микрофотография скола немодифицированной матрицы Al_2O_3 , полученной в оптимальных условиях синтеза.

Для модификации матрицы ПОА использовали смеси кислотно-основных индикаторов: метилоранжа (А) с бромтимоловым синим (Б), (А) с бромфеноловым синим (В), (А) с индигокармином (Г), тимолфталеина (Д) и фенолфталеина (Е), а также смесь Г, А с Д, Е.

Выбор модификаторов связан с их доступностью, присутствием в растворах большинства смешанных индикаторов (смесь Вант-Урка, Чута, Лангера), а также традиционным применением для качественного определения газов, влияющих на содержание кислотно-основных веществ в воздухе.

Установлено, что только импрегнирование матрицы смесью (А) с (Б) вызывает обратимый переход окраски с золотистой в голубую (при сорбции аммиака и др. основных газов) и в кирпично-красную (при сорбции кислотных) практически мгновенно. Такой эффект объясняется образованием комплексов, реагирующих с аналитами по типу жидкого ионита, при этом ПОА выполняет роль носителя. На спектрах поглощения растворов исходных и смешанных индикаторов зафиксировано смещение максимума светопоглощения смешанного раствора в коротковолновую область и отклонение от закона аддитивности: λ_{\max} (А) = 465 нм, λ_{\max} (Б) = 430 нм, λ_{\max} (А с Б) = 450 нм. Разработанные тест-полоски на основе ПОА позволяют проводить до 100 циклов сорбция-десорбция без потери в чувствительности покрытий.

Для повышения избирательности детектирования кислотно-основных газов проводили импрегнирование ПОА растворами окислительно-восстановительных индикаторов, которые предварительно выбирали по результатам определения на модифицированной целлюлозе: смесь фенилантраниловой кислоты с железом (III) – чувствительность к диоксиду азота, гексацианоферрат калия – к диоксиду серы, ацетат свинца – к сероводороду и др. Однако при импрегнировании этих растворов в матрицу ПОА не было зафиксировано наблюдаемых на бумаге обратимых изменений окраски поверхности в парах аналитов, что связано с высокими восстановительными свойствами свободного алюминия в матрице ПОА (поры занимают 65 % от общей площади пленки), и, как следствие – резким изменением потенциала модификаторов после их нанесения.

Для решения проблемы проводили модификацию среднепористого силикагеля КСК № 1, 4 с размером пор 8 – 10 нм и 10 – 40 нм и удельной поверхностью от 300 – 430 м²/г и мелкопористого КСМ № 5 (размер пор 1,5 – 2,0 нм, удельная поверхность 580 – 680 м²/г) выбранными растворами. Установлено, что размер пор и плотность их упаковки значительно влияют на аналитический сигнал при детектировании сероводорода, диоксидов серы и азота. Так, применение силикагеля КСМ № 5 не сопровождалось прокрашиванием поверхности носителя при нанесении реагентов, что связано с несоответствующим размером образующихся комплексов и диаметром пор (стерический фактор). Сочетание таких свойств, как гидрофобность (при замене гидроксильных радикалов на атомы водорода с образованием гидридполисилоксанов), негорючесть и достаточно высокая адсорбционная емкость по органическим и неорганическим парам, позволяет рассматривать среднепористый силикагель как перспективный адсорбент для целей рекуперации и обезвреживания газовых выбросов. Перспективными тест-системами для анализа многокомпонентных смесей продолжают оставаться пьезокварцевые датчики, на основе которых разработан отечественный многоканальный анализатор газов, реализующий принцип работы «E-Nose». Приоритетным направлением в этой области является создание УДС подложек для пьезодатчиков. Предложено повышать дисперсность подложек пьезовесов посредством формирования гальванопленок (на примере серебра и палладия). В качестве катода служит металл, наносимый на датчик, анодом – пластина из серебра (частота 99,9 %). Катодную плотность тока варьировали в диапазоне от 0,15 – 0,2 А/дм² для получения серебряных пленок и от 0,15 – 0,4 А/дм² – для палладиевых; продолжительность электролиза от 5 – 10 минут. Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме на потенциостате 5827 М. Показано формирование самоорганизующихся кластерных УДС структур при электроосаждении серебра (80 – 100 нм) и палладия (200 – 400 нм) на поверхность пьезодатчиков. Образующиеся поры характеризуются однородной корпускулярной структурой, а датчики на основе таких покрытий проявляют чувствительность по отношению к органическим ЛС в 4 – 6 раз большую, чем до модификации. Сравнительная характеристика разработанных тест-систем определения ЛС в воздухе приведена в таблице.

Таблица – Сравнительная характеристика тест-систем

Наименование тест-системы	Морфология пор	Регенерация поверхности пленки	Дополнительное оборудование	Метод пробоотбора	Автоматизация процесса	Уровень концентраций аналитов
ПОА	игольчатые каналы	+	-	отсутствует	-	ПДК – 20 ПДК
Гальванопленки (для пьезовесов)	корпускулярная структура	+	+	дискретная газовая экстракция	+	0,2 – 3 ПДК
Силикагели	корпускулярная структура	+	-	Отсутствует	-	ПДК – 20 ПДК

Каждая из предлагаемых тест-систем предназначена для решения аналитических задач разного профиля (модифицированный ПОА – экспресс-анализ общего содержания кислотных газов; модифицированные силикагели – для рекуперации технологических газов, пьезовесы на основе гальванопористых пленок – для селективного и чувствительного определения ЛС).

Список литературы:

1. Shtykov S.N., Rusanova T.Yu., Pankin K.E. Application of Langmuir–Blodgett films as modifiers of piezoresonance sensors // Sensors and Actuators B. 2006. Vol. 114. № 1. P. 497–499.
2. Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Косилов А.Т. Исследование процесса анодирования при формировании наноструктуры оксида алюминия // Сб. трудов V Международного симпозиума «Прикладная синергетика в нанотехнологиях». Москва, 2008. С. 298 – 300.

Автор выражает благодарность и глубокую признательность заведующей кафедрой аналитической химии Воронежской государственной технологической академии д.х.н., профессору Кучменко Т.А., доценту кафедры «Технология и обеспечение гражданской обороны в чрезвычайных ситуациях» к.т.х. Спиридонову Б.А. за ценные замечания и консультации на всех этапах выполнения работы.

РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ АМАЛЬГАМНОЙ ЛАМПЫ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ОЗОНА

Собур Д.А.

Россия, ЗАО «ЛИТ», soburda@gmail.com

Сегодня источники ультрафиолетового (УФ) излучения получают все более и более широкое распространение. Они применяются в задачах обеззараживания различных сред, обработке поверхностей, фотохимии, микроэлектроники, полимеризации лаков и красок, медицине и множестве других областей. Наибольший интерес представляют ртутные газоразрядные лампы низкого давления, имеющие высокий КПД преобразования электрической энергии в УФ излучение (35-45%). В таких лампах давление паров ртути 5 – 10 м Торр, а давление газовой смеси (как правило, неон-аргон) порядка нескольких Торр. Удельная мощность УФ излучения для ртутных ламп составляет 0,2 – 0,5 Вт/см. Для получения ламп с мощностью УФ излучения более 0,5 Вт/см вместо металлической ртути все чаще используют амальгаму, позволяющую снизить давление паров ртути при высоких температурах, характерных для мощных ламп. [1] Кроме того, в амальгамных УФ лампах низкого давления большая часть ртути находится в связанном состоянии. В свободном состоянии присутствуют только сотые доли мг на лампу [2] и то в тот момент, когда ее поверхность нагрета до рабочей температуры 100-130°C. Концентрация паров ртути внутри выключенной лампы при комнатной температуре сравнима с ПДК (предельно-допустимой концентрацией), следовательно, такие лампы представляют значительно меньшую экологическую опасность, чем ртутные. Кроме того, использование амальгамы значительно облегчает проблему утилизации ламп, отработавших свой ресурс.

Как известно спектр ртутного разряда содержит две интенсивные резонансные линии 253,65 и 184,95 нм. УФ излучение с длиной волны меньше 200 нм обычно называется вакуумным УФ излучением (ВУФ). ВУФ излучение поглощается в воздухе молекулярным кислородом с образованием озона. Сегодня растет интерес к использованию ВУФ излучения ртутного разряда, особенно в сочетании с излучением резонансной линии 254 нм. В частности, сочетание излучения с длинами волн 254 и 185 нм можно эффективно использовать в задачах фотохимической очистки

воздуха от загрязнений [3]. Таким образом, является актуальной задача создания мощной ртутной газоразрядной лампы с высоким КПД генерации ВУФ излучения.

Одним из недостатков амальгамных кварцевых ламп является спад интенсивности УФ излучения во время их работы. Основную роль в падении мощности УФ излучения по мере работы кварцевой лампы играют процессы взаимодействия газоразрядной плазмы с внутренней поверхностью колбы [4]. При горении разряда может происходить модификация внутренней поверхности кварцевой колбы. При этом формируется ртуть-содержащая пленка, поглощающая УФ излучение. Данный процесс приводит к тому, что через 3000–5000 часов работы кварцевой лампы происходит снижение интенсивности УФ излучения в 2 раза. С ростом диаметра трубки уменьшается амбиполярная диффузия ионов ртути на стенку колбы, что замедляет скорость формирования пленки. Уменьшение давления буферного газа, напротив, приводит к росту скорости диффузии.

Применив защитное покрытие на внутренней стороне колбы можно добиться снижения мощности УФ излучения всего на 15 % за 8 – 12 тыс. часов работы. [4]. В настоящее время разработан ряд нанокристаллических пленок и порошков, которые эффективно защищают поверхность колбы лампы. Однако, защитные покрытия, обладающие хорошим коэффициентом пропускания на длине волны 254 нм, могут поглощать более жесткие ВУФ кванты 185 нм [5]. Таким образом, для создания озоновой амальгамной лампы низкого давления необходимо исследовать спектры пропускания различных защитных покрытий в области ВУФ.

Спектры поглощения защитных покрытий исследовались с помощью спектрофотометра Varian Cary 50. Данный прибор позволяет исследовать спектр пропускания образцов в области длин волн от 190 нм. В работе мы помещали в спектрофотометр кварцевую трубку с нанесенным защитным покрытием. Результат измерений возводился в степень 0,5 для пересчета на одну стенку трубки. Значение коэффициента поглощения на длине волны 185 нм получалось путем экстраполяции данных в области 190–205 нм. Такая экстраполяция оправдана, поскольку из эксперимента видно, что в данной области спектр поглощения изменяется медленно. Для исследований было изготовлено несколько кварцевых колб, на которые были нанесены различные защитные покрытия. Были нанесены нанокристаллические пленочные защитные покрытия оксидов иттрия, иттербия, алюминия, а также защитные покрытия из нанокристаллического порошка оксида алюминия.

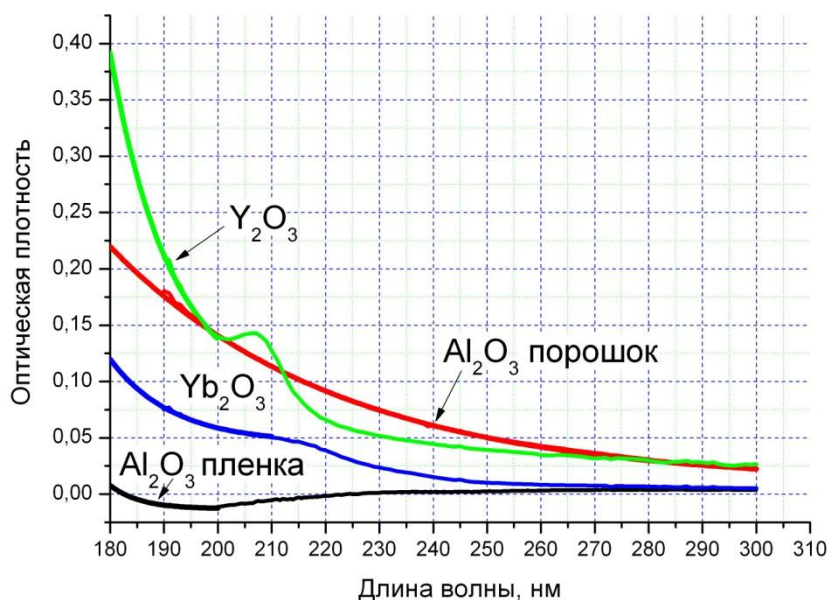


Рис. 1 Спектры пропускания различных оксидных защитных покрытий

На рис. 1 представлены результаты исследования спектров поглощения ВУФ излучения различными защитными покрытиями. Исследования нанесенных нами покрытий показали, что часто используемый в лампах производства ЗАО ЛИТ оксид иттрия [5] эффективно поглощает ВУФ излучение. Пропускание оксида иттербия выше, но все равно при этом в защитном покрытии теряется порядка 30% интенсивности ВУФ излучения. Исследование покрытия на основе нанокристаллического порошка оксида алюминия выявило сильное рассеяние излучения. В то же время, вполне вероятно, что рассеяние излучения лампы не приведет к падению эффективности, благодаря малому времени жизни возбужденного уровня 6^1P^1 атома ртути. Оптимальным с точки зрения пропускания является покрытие колбы лампы пленкой оксида алюминия, поглощение

излучения которой составляет несколько процентов. В дальнейшем планируется проведение ресурсных испытаний ламп с различными защитными покрытиями.

Благодарности

Я хочу выразить благодарность моему научному руководителю д.ф.-м.н. Сасорову П.В. Также я хочу поблагодарить коллектив ЗАО «Лаборатория импульсной техники», в тесном сотрудничестве с которыми была выполнена эта работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Василяк Л. М., Васильев А.И., Дроздов Л. А, Костюченко С. В., Кудрявцев Н. Н., Соколов Д. В., Старцев А. Ю. Защитное покрытие лампы низкого давления с парами ртути как решающий фактор срока ее службы// Прикладная физика. 2009. №1 с 120-124.
2. Л.М. Василяк. Применение импульсных электроразрядных ламп для бактерицидной обработки. // Электронная обработка материалов. 2009. №1. С. 30-40.
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
4. Васильев А.И., Василяк Л.М., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Кузьменко М.Е., Печеркин В.Я. Влияние защитного слоя на длительность горения и излучение кварцевых газоразрядных ламп низкого давления // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 1. С. 83-88.
5. Voronov A. New generation of low pressure mercury lamps for producing ozone// Proceedings of World congress on ozone and UV technologies. – 2007. – P. 2166 –2172.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК

Стручков Н.Ф.

Россия, г. Якутск, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
struchkov_n@rambler.ru

Введение

Для упрочнения поверхности деталей техники машин и механизмов широко применяются различные методы нанесения износостойких покрытий высокоэнергетическими технологиями (плазменное и газопламенное напыление, электродуговая металлизация порошковыми проволоками и др.). По технико-экономическим показателям для восстановления изношенных деталей техники в промышленном масштабе наиболее эффективна технология электродуговой металлизации порошковыми проволоками. Основное преимущество данного метода – значительный ресурс напыляющего устройства обусловлен схемой нагрева (до температуры плавления), когда электрическая дуга возникает в распылителе между сходящимися проволоками – расходными материалами для напыления. Далее, капли расплавленного металла переносятся высокотемпературным газовым потоком к напыляемой поверхности и формируют износостойкое покрытие.

Целью данной работы является установление особенностей изнашивания поверхности трения покрытий, полученных электродуговой металлизацией порошковыми проволоками.

Материалы и методика экспериментальных исследований

В работе были исследованы поверхности трения покрытий из порошковой проволоки с тугоплавкими добавками Al_2O_3 разработки Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (ИФТПС, г. Якутск) и из проволок промышленного изготовления НПП «Вега-1» серии САВ (г. Комсомольск-на-Амуре) [1, 2]. Покрытия нанесены на промышленной установке электродуговой металлизации ЭДУ-500С, технологические режимы: ток $I=220-280A$, напряжение $U=38B$, дистанция напыления $L=130mm$. Металлографические исследования проводились на микроскопе «Neophot-32» и «Axio Observer» (увеличение от $100\times$ до $1000\times$); испытания на износ - на машине трения СМЦ-2, износ определялся весовым методом по схеме трения «диск-колодка», режимы испытаний: нагрузка 75 кГ, частота вращения вала 5 об/сек, контртело - колодка из закаленной стали ШХ15, сухое трение. Поверхность трения исследовалась с помощью профилометра SurfTest SJ-201P фирмы «Mitutoyo» и на растровом микроскопе ОРИМ-1.

Обсуждение результатов

Износ покрытия при трении скольжения происходит под комплексным влиянием различных механизмов разрушения поверхности трения: адгезия и перенос металла, процесс схватывания, износ со снятием стружки и т.д.

На рисунках 1 и 2 показаны поверхности трения покрытий из проволок САВ51 и ИФТПС. В исходном состоянии (рис.1,а; 2,а), т.е. после обработки покрытий шлифовальным материалом, поверхности покрытий характеризуются гребнями различной высоты, наблюдаются некоторые поры и пустоты в виде темных пятен.

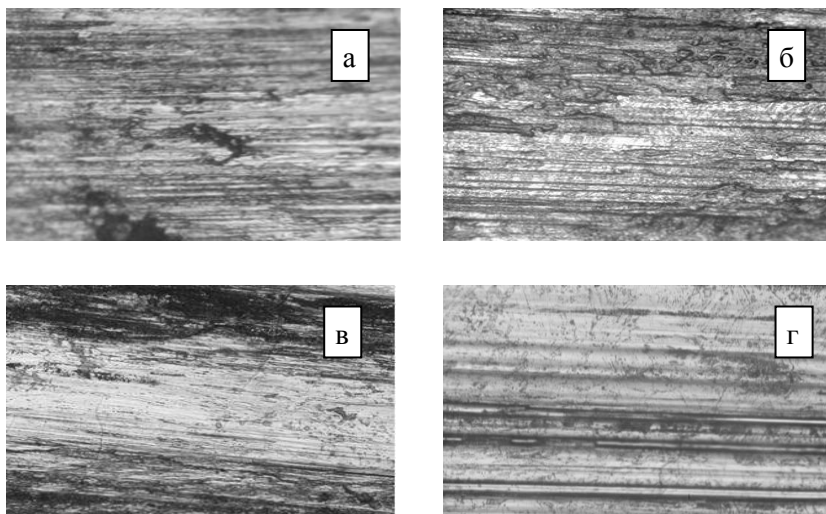


Рис.1. Поверхность трения покрытия из порошковой проволоки разработки ИФТПС (увеличение $250\times$): а) исходное состояние; б) 18000 циклов; в) 54000 циклов; г) 180000 циклов.

В стадии приработки, до 18000 циклов, шлифовочные гребни претерпевают плоское сжатие; формируются и увеличиваются площадки контакта в виде дорожек (рис. 1,б; 2,б). Оторвавшиеся частицы покрытия и контртела попадают в зону контакта, вдавливаются и действуют как режущий и абразивный материал, также заполняют поры и пустоты поверхности трения.

После ≈ 20000 циклов начинается режим установившегося износа, наблюдается более стабильный износ и увеличивается фактическая площадь контактных поверхностей трения покрытия и контртела. При ≈ 54000 циклах (рис. 1,в; 2,в) у обоих покрытий фактическая площадь контакта заметно увеличивается, дорожки расширяются за счет деформирования. Как видно из рисунков, формируются характерные борозды на поверхности трения, которые сохраняются вплоть до 180000 циклов; поры и пустоты значительно сокращаются.

При ≈ 180000 циклах наблюдается стабильный износ, поры и пустоты практически отсутствуют (рис. 1,г; 2,г). Поверхности трения покрытий чистые, видны мелкие дорожки с четко выраженным направлением скольжения.

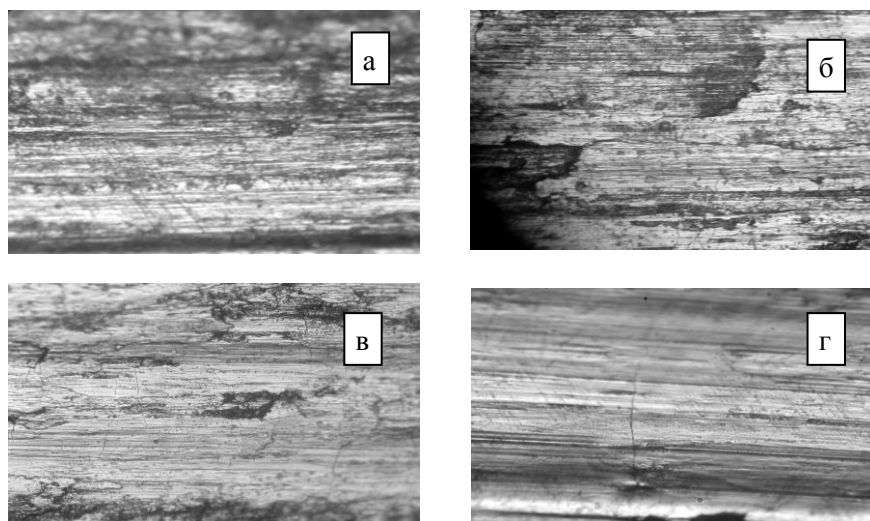


Рис.2. Поверхность трения покрытия из порошковой проволоки САВ51 (увеличение $250\times$): а) исходное состояние; б) 18000 циклов; в) 54000 циклов; г) 180000 циклов.

Таким образом, на этапе установившегося износа увеличивается фактическая площадь контакта и сокращается количество пор и пустот поверхности трения. Оторвавшиеся частицы порошкового покрытия и контртела на этапе установившегося износа способствуют образованию мелких дорожек по направлению трения.

Заключение

Износ покрытия из порошковой проволоки при трении скольжения происходит под комплексным влиянием различных механизмов разрушения поверхности трения. Показано, что с увеличением циклов трения у поверхности покрытия наблюдается сокращение количества пор и пустот, а также увеличение фактической площади контакта с контртелом. С началом этапа установившегося износа на поверхности трения формируются характерные борозды, которые сохраняются вплоть до ≈ 180000 циклов трения.

Литература

1. Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф., Федоров М.В., Яковлева С.П. Состав, структура и свойства газотермических покрытий из порошковых проволок и их влияние на процессы изнашивания при трении скольжения // Физическая мезомеханика. – 2007. – №4. – С. 97-105
2. Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф. Влияния термообработки на износостойкость напыленных покрытий из порошковых проволок с тугоплавкими добавками // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2009. – №11. – С. 21-24.

Выражение благодарности

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю, заведующему сектором 4.1. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН, в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-AL-CR-N РАСШИРЕННОЙ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ НА РЕЖУЩЕМ ТВЕРДОСПЛАВНОМ ИНСТРУМЕНТЕ

Царева С.Г.

РФ, Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
cherrimisska@mail.ru

Перспективным направлением улучшения свойств инструментальных материалов является создание защитных покрытий, приводящее к модифицированию поверхности. Среди износостойких покрытий, широкое распространение получили покрытия на основе сложного нитрида (Ti,Al)N благодаря своим высоким эксплуатационным свойствам. Дальнейшее направление исследований в данной области связано с изучением четырехкомпонентных нитридных покрытий.

В ходе представленной работы изучалась возможность расширения области применения режущего инструмента как при операциях непрерывного, так и прерывистого резания, за счет введения хрома в состав сложного нитрида (Ti,Al)N при получении покрытий в системе Ti-Al-Cr-N.

Нанесение покрытий осуществлялось на установке ионно-плазменного нанесения Булат ННВ 6.6 – И1. Покрытия наносились на твердосплавные пластины ВК-6. В качестве источника материала покрытий выступала 3-х катодная система планетарного типа, включающая Ti, TiAl и Cr катоды. Распыление осуществлялось генерированием катодной дуги в атмосфере реакционного газа - азота, при остаточном давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Анализ закономерностей процессов структурного и фазового образования осуществлялся на образцах, полученных при различных параметрах нанесения: токе дуги на хромовом катоде, влияющем на содержания Cr в покрытии (90, 100, 130 А), и потенциале смещения, подаваемом на подложку твердосплавной пластины, изменяющем энергию напыляемых частиц (100, 130, 160 В).

Элементный состав покрытий был проведен с применением полевого растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии. По элементному составу рассматриваемые покрытия относятся к сложному нитриду титана с содержанием титана до 32 ат. %, хрома до 23 ат. % и алюминия до 1,5 ат. % для различных составов.

Параметры нанесения оказывают влияние на содержание хрома в покрытиях:

- содержание хрома в покрытии, при фиксированном опорном напряжении, возрастает с увеличением тока дуги на хромовом катоде, так как ток дуги на Cr катоде влияет на содержание ионов хрома в газовой фазе и, соответственно, в напыляемом покрытии;

- при неизменном значении тока дуги увеличение опорного напряжения ведет к уменьшению содержания хрома в покрытии, так как с ростом энергии напыляемых ионов, увеличивается доля частиц, которые за счет больших скоростей (энергий) не внедряются в подложку, а упруго отражаются от нее, причем, чем выше масса иона, тем меньше ионов внедряется в покрытие.

Фазовый анализ образцов проводился на основе данных, полученных на дифрактометре ДРОН-4. При фиксированном напряжении на подложке отмечено увеличение искажения кристаллической решетки при повышении тока дуги на хромовом катоде, связанное с увеличением содержания примесных атомов в структуре твердого раствора, что проявляется в уширении линий рентгеновской дифракции. Эффект уширения возможен как от уменьшения размера субзерен (ОКР), так и от влияния микродеформаций, реализующихся в них.

Изменение потенциала смещения, подаваемого на подложку твердосплавной платины, оказывает влияние на фазовый состав образующихся покрытий:

- для покрытий, полученных при токе дуги хромового катода $J_{CR} = 90$ А с увеличении напряжения выше 100 В в покрытии наряду с фазой твердого раствора на основе нитрида титана с растворенным хромом (фаза TiN и $TiCrN_2$ с кубической структурой) происходит выделение фазы CrN . Концентрация фазы CrN по мере роста потенциала смещения увеличивается;

- для покрытий, полученных при токе дуги хромового катода $J_{CR} = 130$ А, с увеличении напряжения выше 100 В наблюдается разделение пика рентгеновской дифракции, связанное с выделением фазы нитрида хрома – CrN . Кроме того, для покрытий нанесенных при максимальных технологических параметрах ($J_{CR} = 130$ А, $U_{оп} = 160$ В) наряду с ростом количества фазы нитрида хрома, наблюдается упорядочивание структуры с выделением гексагональной фазы Cr_2N , проявляющееся на дифрактограммах в снижении полуширины дифракционных максимумов и появлении пика новой фазы нитрида хрома Cr_2N .

Процесс фазообразования в рассматриваемых покрытиях, проанализированный на основании данных изменения энергии Гиббса реакций образования нитридов TiN , AlN , Cr_2N , CrN от температуры, показал, что лимитирующими факторами процессов фазообразования выступают кинетические параметры, такие как скорость химической реакции, зависящая от концентрации элемента в покрытии (тока дуги на катоде), а также скорость диффузии атомов в покрытии, зависящая от температуры на подложке и энергии напыляемых частиц (потенциала смещения).

Анализ возможности расширения области применения рассматриваемых покрытий проводился на основании данных измерения твердости и модуля упругости покрытий методом измерительного индентирования при малых нагрузках на микроиндентометре Micro-Hardness Tester (CSM Instruments). Данные анализа представлены на рисунке 1. Графики зависимости модуля упругости (рисунок 1-а), твердости (рисунок 1-б) были сопоставлены с зависимостью коэффициента стойкости (рисунок 1-в), полученного при аттестационных испытаниях режущих свойств пластин с покрытиями при непрерывном резании (продольном точении) серого чугуна СЧ-30.

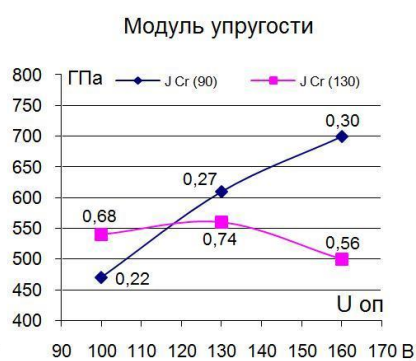


Рисунок 1-а

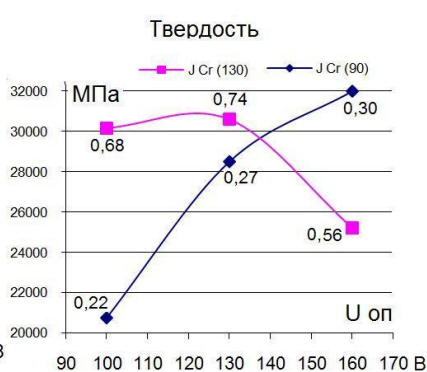


Рисунок 1-б

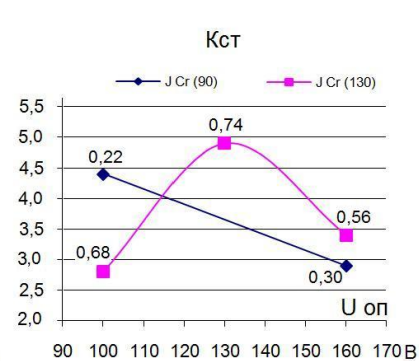


Рисунок 1-в

На представленных графиках каждой точке, характеризующей значение эксплуатационной характеристики от параметров нанесения, поставлено в соответствие значение величины искажения кристаллической решетки (в %), полученное методом рентгеновской дифракции.

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение параметров нанесения (тока дуги и потенциала смещения) приводит к повышению искажений кристаллической решетки, а также увеличению модуля упругости и твердости. Разупрочняющими факторами выступают процессы упорядочивания структуры (уменьшения искажений в решетке), связанные с рекристаллизационным

ростом (рисунок 1-в: $J_{CR} = 90$ А, $U_{OP} = 160$ В) и формированием самостоятельных фаз CrN и Cr₂N (рисунки 1-а, 1-б, 1-в: $J_{CR} = 130$ А, $U_{OP} = 160$ В).

Представленные закономерности изменения механических свойств показывают, что напряженное состояние, реализующееся в покрытиях на различных этапах формирования наноструктуры, оказывает положительное влияние на прочностные и упругие характеристики полученных покрытий. Сочетание высокой твердости и модуля упругости приводит к увеличению коэффициента стойкости режущего инструмента с покрытием и позволяют расширить его область применения для операций непрерывного и прерывистого резания.

Литература

1 И.В. Блинков, В.Н. Аникин, С.Г. Царева и др. - Разработка наноструктурных многокомпонентных покрытий для режущего инструмента, расширенной области применения, получаемых ионно-плазменным дуговым напылением.- Rusnanotech 2008, Международный форум по нанотехнологиям 3-5.12, Сборник тезисов научно-технологических секций, том 1.

2 В.Н. Аникин, И.В. Блинков, С.Г. Царева и др. Ионно-плазменные покрытия Ti-Al-N на режущем твердосплавном инструменте, работающем в условиях постоянных и знакопеременных нагрузок// Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.-2009.-№ 1.-С.44-52.

3 М.И. Петржик, Е.А. Левашов. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта. Кристаллография, 2007, том 52, №6, с.1002-1010.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Блинкову И.В.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОМЕДНЕНИЯ

Ващук Е.С.

Россия, г. Новокузнецк, «Сибирский государственный индустриальный университет», vaschuk@bk.ru

Электровзрывное легирование (ЭВЛ) – способ модификации структурно-фазовых состояний поверхностных слоев металлов и сплавов, суть которого заключается в электрическом взрыве проводника, формировании из продуктов взрыва многофазной плазменной струи, оплавлении ею поверхности и насыщении расплава продуктами взрыва с последующей самозакалкой. Использование плазменной струи как для нагрева поверхности, так и для ее легирования отличает ЭВЛ от других аналогичных способов импульсной плазменной обработки. С одной стороны, это является достоинством ЭВЛ, поскольку путем выбора в качестве взрывающего проводника любого электропроводного материала позволяет осуществлять различные виды легирования. А с другой – эта особенность может ограничивать возможную область использования ЭВЛ. Это связано с тем, что продукты взрыва содержат конденсированные частицы, располагающиеся в тылу струи и, взаимодействуя с облучаемой поверхностью, формируют на ней высокоразвитый рельеф. Влияние конденсированных частиц на качество поверхности усиливается при осуществлении двухкомпонентного легирования, которое проводится с использованием частиц порошка того или иного вещества, специально вводимых в область взрыва. Целью настоящей работы явился анализ состояния обрабатываемой поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения.

Обработку проводили, взрывая медные фольги толщиной 20 мкм и массой 100 мг с использованием коаксиального плазменного ускорителя. В области взрыва размещали порошковую навеску аморфного бора массой 30 мг. Соотношение атомной концентрации бора и меди в струе составляет 2:1. Режим обработки задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки: $U = 2,2; 2,4; 2,6$ кВ. Особенности формируемой струи является ее многофазный состав, включающий конденсированные частицы порошка и продуктов взрыва фольги, а также ее неоднородное строение, обусловленное тем, что конденсированные частицы отстают от плазменного компонента и располагаются преимущественно в тылу струи. Рельеф поверхности стали после ЭВЛ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50, измерения микротвердости поверхности проводили на микротвердомере ПМТ-3, а рентгеноструктурный анализ на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Самыми крупными элементами рельефа являются отдельно отстоящие друг от друга сравнительно гладкие области, образованные каплями, которые сталкивались с поверхностью уже после ее кристаллизации, деформировались и растекались вдоль нее (рис. 1). В таких условиях взаимодействия с поверхностью капли увеличивают свой диаметр до четырех раз. Учитывая, что диаметр этих областей достигает 100 мкм, можно заключить, что размер капель в струе составлял величину порядка 10 мкм, что сопоставимо с толщиной взрывающейся фольги. В некоторых местах поверхности капли перекрывались друг с другом, образуя пористую структуру. На поверхности областей, образованных каплями, различаются отдельные частицы шарообразной формы. Видно, что они сплавлены с каплями и, по-видимому, представляют собой частицы бора, провзаимодействовавшие с медью еще в процессе формирования струи. Их размеры составляют 5–10 мкм. На участках поверхности, свободных от несплошного медного покрытия с частицами бора, различимы отдельные микротрещины. Их происхождение можно объяснить действием термических напряжений, возникающих в условиях градиентов температуры как по глубине зоны легирования, так и вдоль поверхности вследствие конденсации на ней частиц из тыла струи.

Измерения микротвердости поверхности после боромеднения показали ее рост от 950 до 1150 кгс/мм² с увеличением напряжения от 2,2 до 2,6 кВ, соответственно (рис. 2). Эти значения показывают увеличение микротвердости примерно в 5 – 6 раз по сравнению с основой (200 HV). Это можно связывать, прежде всего, с увеличением концентрации бора в твердых растворах Fe(B) и Cu(B) вследствие увеличения степени легирования плазменным компонентом струи.

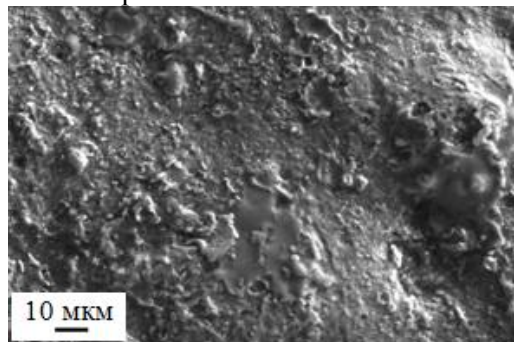


Рис. 1. Рельеф поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения. Сканирующая электронная микроскопия

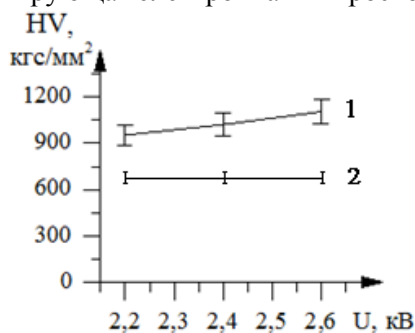


Рис. 2. Зависимость микротвердость поверхности стали 45 от интенсивности обработки, задаваемой зарядным напряжением: 1 – после электровзрывного боромеднения; 2 – после электровзрывного меднения

При борировании литых сталей традиционными способами химико-термической обработки образуются фазы Fe_α , Fe_2B , FeB , $Fe_3(C, B)$, $Fe_{23}(C, B)_6$. В настоящей работе выполненные рентгеноструктурные исследования поверхности после ЭВЛ показали наличие на дифрактограмме пиков Cu , $Fe_{23}(C, B)_6$, FeB , Fe_2B (рис. 3). Ранее при электровзрывном карбоборировании технически чистого железа образования фазы $Fe_{23}(C, B)_6$ не наблюдалось. Известно, что при затвердевании из расплава выделение $Fe_{23}(C, B)_6$ в равновесных условиях не происходит. В данной работе эта фаза образуется в условиях закалки расплавленного слоя. Таким образом, повышение микротвердости является следствием образования упрочняющих борсодержащих фаз.

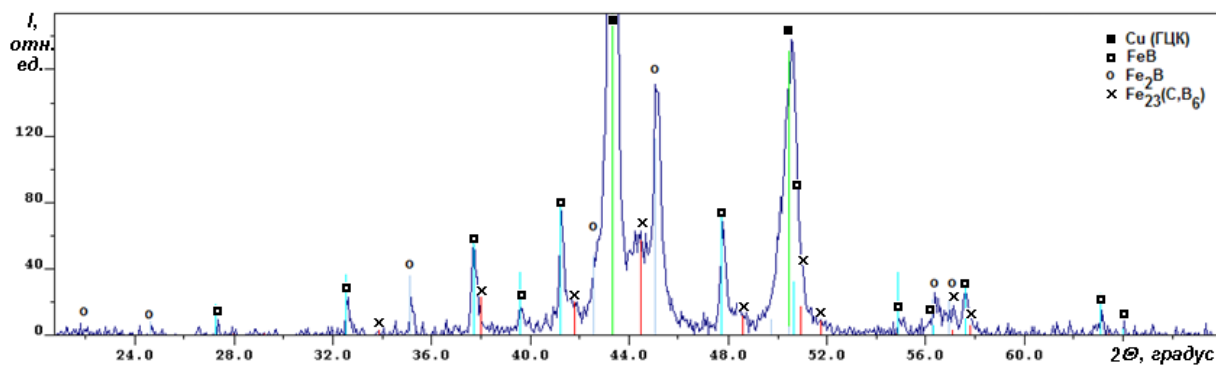


Рис. 3. Дифрактограмма поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения

Автор благодарит Будовских Евгения Александровича и Громова Виктора Евгеньевича за обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ (проекты №№ 08-02-00024-а, 10-07-00172-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (гос. контракт № П332).

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ, УПРОЧНЕННОГО ДИБОРИДОМ ТИТАНА

Артемьев А.А.

Россия, г. Волгоград, ВолгГТУ, Artspace5@yandex.ru

Равномерно распределенные в структуре наплавленного металла твердые упрочняющие фазы, прочно закрепленные в матрице, способствуют повышению износостойкости сплавов в условиях абразивного изнашивания. Получить упрочняющую фазу в наплавленном металле можно либо путем его легирования углеродом, бором, карбидо- и боридообразующими элементами, либо введением в сварочную ванну порошков тугоплавких соединений. Наличие в металлическом расплаве макро- и микрогранул боридов, карбидов и других тугоплавких соединений обеспечивает в процессе его кристаллизации формирование структуры "искусственного" композита. Подобные сплавы получают различными способами, в том числе газопламенной, индукционной, дуговой и электрошлаковой наплавкой (ЭШН). В процессе ЭШН при металлургической обработке низкотемпературным (1600...1800 °С) шлаком порошки тугоплавких соединений, активируясь с поверхности и незначительно растворяясь, переходят в наплавленный металл, в котором благодаря плоскому фронту кристаллизации обеспечивается направленный рост дендритов, что также повышает износостойкость наплавленного слоя.

Целью данной работы является исследование особенностей формирования в процессе электрошлаковой наплавки композиционной структуры износостойкого покрытия, упрочненного гранулами диборида титана, введенными в наплавленный металл через шихту порошковой проволоки.

Разработана новая технология ЭШН, в которой предусмотрено использование токоподводящего кристаллизатора (пат. РФ № 82615), который позволяет формировать тонкие (от 3 мм) плакирующие слои, минимизировать глубину проплавления основного металла, обеспечивая возможность управлять характером тепловыделения и циркуляционными течениями в шлаковой ванне. Способ наплавки предусматривает возможность применения полых графитовых электродов, через которые осуществляется подача присадочных порошковых проволок, что позволяет дозировать тепловложение в них и избежать перегрева металлических капель, содержащих гранулы тугоплавких соединений. ЭШН экспериментальных образцов производили на установке А-1401 в токоподводящем кристаллизаторе с использованием флюса АНФ-6 и двухконтурной схемы электропитания шлаковой ванны постоянным током.

Экспериментальные порошковые проволоки диаметром 3,8 мм и коэффициентом заполнения 0,65 изготавливали на волочильном стане ОБ-575 из ленты Св-08кп (17,4×0,25 мм). Шихта порошковых проволок состояла из феррохрома, технически чистых металлических порошков марганца и никеля, а также порошка диборида титана с размером гранул 5-50 мкм. Количество TiB₂ в шихте проволок, исходя из задачи получения качественного износостойкого наплавленного металла, варьировали в

диапазоне 8...28 масс. %. Расчетный состав проволоки без учета порошка диборида титана обеспечивал при ЭШН матрицу сплава типа 20X7Г12Н2 с аустенитно-мартенситной структурой.

Испытания наплавленного металла на изнашивание закрепленным абразивом проводили на экспериментальной установке – аналоге машины Х4-Б. Относительную износостойкость оценивали по потере массы эталона (сталь 45 в отожженном состоянии) и испытуемого образца.

Результаты металлографического анализа нетравленных микрошлифов показали (рис. 1), что наплавленный металл характеризуется отсутствием трещин, пор и шлаковых включений. В структуре металла содержатся равномерно распределенные включения округлой формы с микротвердостью 35 ГПа, что соответствует микротвердости диборида титана. Размер включений варьируется от 2 до 25 мкм, причем с увеличением содержания диборида титана в шихте порошковой проволоки с 8 до 28 масс. % средний размер включений в наплавленном металле возрастает с 3 до 14 мкм. Эти включения, размер и форма которых соответствуют с параметрами частиц исходного порошка TiB_2 , являются оплавленными гранулами порошка диборида титана, перешедшими в наплавленный металл из шихты порошковой проволоки.

Установлено, что объемная доля гранул исходного порошка TiB_2 в наплавленном металле не превышает 6 %, вследствие того, что значительная часть гранул диссоциирует и титан с бором переходят в металл капель, подвергающийся активной металлургической обработке шлаковым расплавом. Оставшиеся гранулы TiB_2 , частично оплаваясь, переходят в наплавленный металл, армируя его. Можно предположить, что определяющую роль в процессе диссоциации гранул TiB_2 играет электрохимическое растворение при их взаимодействии со шлаковым и металлическим расплавами. Наличие в составе шихты хрома, являющегося поверхностно-активным элементом, значительно снижает контактный угол смачивания частиц TiB_2 сталью и активизирует их взаимодействие, которое интенсифицируется с повышением степени перегрева металлических капель и увеличением удельной поверхности порошка борида, обратно пропорциональной среднему размеру его частиц. Поэтому с целью снижения степени растворения тугоплавких гранул TiB_2 для производства порошковых проволок необходимо использовать порошок размерами частиц порядка 50-100 мкм.

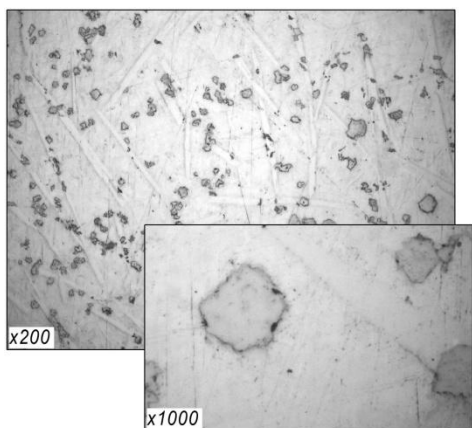


Рис. 1. Фотография микрошлифа наплавленного металла (28 масс. % TiB_2).

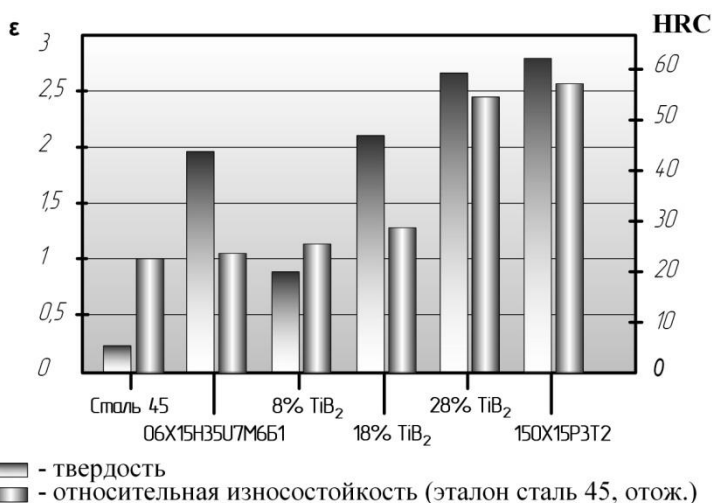


Рис. 2. Диаграмма твердости HRC и относительной износостойкости ϵ образцов наплавленного металла.

Металлографический анализ шлифов, подвергнутых травлению в растворе 30% HNO_3 + 70% HCl , показал, что структурный состав наплавленного металла с разным количеством введенного порошка TiB_2 существенно различается. Так, при содержании 28 масс. % наблюдается заэвтектическая структура, в которой, наряду с включениями диборида титана, присутствуют избыточные выделения боридов и карбоборидов в виде крупных и мелких светлых игл с микротвердостью 14,6-19,7 ГПа. Эвтектика характеризуется высокой микротвердостью, варьирующейся в пределах 12-15,5 ГПа. Достаточно большая объемная доля упрочняющей твердой фазы (около 24 %) и высокая микротвердость матрицы предопределили повышенную твердость наплавленного металла, которая составила 58-61 HRC. Снижение массовой доли порошка TiB_2 в проволоке до 18 масс. % приводит к формированию эвтектической микроструктуры, характеризующейся значительной дисперсностью и пониженной микротвердостью (6,4-7,7 ГПа).

Крупных избыточных выделений твердой фазы не наблюдается. Твердость наплавленного металла составляет 45-48 HRC. Структура металла наплавленного порошковой проволокой с 8 масс. % TiB₂ представляет собой зерна аустенита с микротвердостью 4-5 ГПа, окруженные сеткой раздробленной карбоборидной эвтектики. Небольшая объемная доля карбоборидной эвтектики в совокупности с достаточно мягкой и пластичной аустенитной матрицей определили невысокую (17-20 HRC) твердость образцов наплавленного металла.

Испытания на абразивное изнашивание показали (рис. 2), что наибольшей износостойкостью обладает металл, наплавленный порошковой проволокой содержащей 28 масс. % TiB₂. Повышенная микротвердость и значительное количество упрочняющей твердой фазы, обуславливают в сочетании с матричным сплавом высокие показатели твердости и износостойкости наплавленного металла, сопоставимые со свойствами износостойкого сплава, получаемого наплавкой проволокой ПП-АН170М (150X15P3T2) и значительно превышающие показатели износостойкости металла наплавленного проволокой ЭП582 (06X15H35Г7М6Б1).

Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н., проф. Соколову Г. Н. и д.т.н., проф. Лысаку В. И. за участие в методологической подготовке и анализе результатов исследований.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННОЙ ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ НА СТРОЕНИЕ ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ FE-CR-V-MO-C

Дегтерев А.С.

Россия, Томск, Томский политехнический университет

E-mail: Degterev@tpu.ru

Плазменная наплавка высокопроизводительна, позволяет в широких пределах изменять параметры технологического процесса, обеспечивать минимальную долю участия основного металла в упрочненном слое, получать покрытия толщиной от 0,3 до 6 мм [1]. Поэтому, она получила широкое распространение в промышленности и используется для восстановления и упрочнения деталей механизмов и машин. Однако, в случае создания покрытий значительной толщины, условия охлаждения вблизи границы сплавления с упрочняемой деталью и на поверхности наплаваемых валиков различны. А это, в свою очередь, часто выражается химической и структурной неоднородностью, для уменьшения которой различными авторами предлагается введение в технологический процесс ультразвуковых колебаний или электромагнитных полей, смешивание различных фракций порошка и изменение режимов наплавки [1, 2]. Современные технологии анализа микроструктуры с высокой точностью позволяют количественно охарактеризовать степень ее неоднородности, а значит, делают возможным эффективное и целенаправленное изменение технологических параметров плазменной наплавки.

Целью работы является определение степени влияния силы тока и скорости плазменной порошковой наплавки на формирующуюся макро- и микроструктуру покрытий, выполненных с применением порошка ПР-Х18ФНМ.

Покрытия наносили с помощью установки плазменной порошковой наплавки УПН-303. Наплавку вели за один проход на массивную заготовку из стали Ст3сп. Режимы наплавки приведены в таблице, химический состав присадочного порошка фракции 50-200 мкм следующий: 2,1-2,4 % С, 17-19% Cr, 2-3 % Ni, Fe-основа, 7-8% V и 2-2,6 % Мо (по массе).

Микроструктуру наплавки исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus GX51, снабженного анализатором SIAMS 700. Карбиды ванадия выявляли рельефным полированием. Для выявления эвтектических карбидов образцы на 30 секунд погружали в водный раствор красной кровяной соли и гидроксида калия. Оценивали объемные доли упрочняющих фаз, средние площади и количество карбидных частиц.

№	I, А	V _{напл} , м/ч	№	I, А	V _{напл} , м/ч	U= 35-45 В, Расход порошка=1,9 кг/ч
1	160	4,8	7	160	8	
2	190	4,8	8	190	8	
3	220	4,8	9	220	8	
4	160	6	10	160	10	
5	190	6	11	190	10	
6	220	6	12	220	10	

При наплавке со скоростью 6 м/ч создаются условия для значительного прогрева основного металла, что обеспечивает формирование валиков шириной до 21 мм, характеризующихся малыми углами смачивания. Увеличение скорости приводит к увеличению потерь порошка, снижению отношения ширины к высоте формируемых покрытий и повышению углов смачивания. Режим №10 не обеспечивает равномерного сплавления покрытия с основным металлом.

На основании анализа микроструктуры полученных упрочняющих слоев их можно характеризовать, как композиционные. В карбидной подсистеме присутствуют первичные равноосные карбиды ванадия и эвтектические карбиды типа Me_6C и Cr_7C_3 . При наплавке на режимах №4, 5, 7-12 в структуре упрочняющих слоев в большей или меньшей степени наблюдается неоднородность распределения равноосных карбидов (Рисунок 1, а). В темных зонах концентрация мелкодисперсной составляющей первичных карбидов ниже, чем в светлых. Режимы № 7, 8, 10, 11 обеспечивают появление областей, содержащих повышенное число мелкодисперсных включений. Данные области наблюдаются вблизи границы сплавления и под поверхностью покрытия. При наплавке на минимальной скорости уровень неоднородности снижается, скоплений мелкодисперсных частиц нет. Объемная доля равноосных карбидов в зависимости от режима наплавки не изменяется и составляет 12-15%. Увеличение скорости наплавки приводит к уменьшению среднего размера и повышению числа равноосных включений. Повышение же силы тока способствует росту и коагуляции частиц.

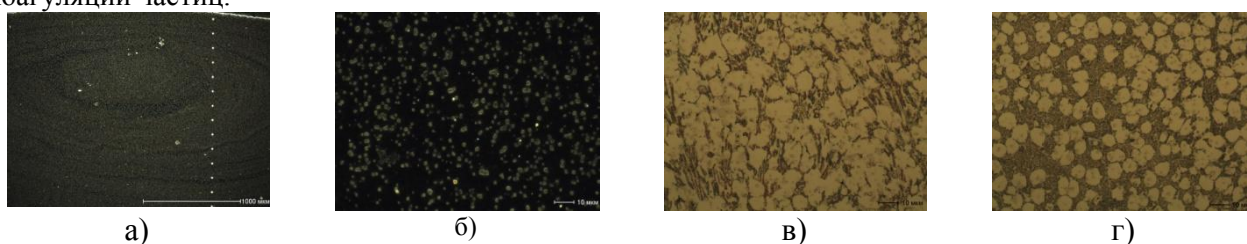


Рисунок: а) и б) – микроструктура покрытия №5 снятая в темном поле; в) эвтектика вблизи границы сплавления в покрытии №8; г) эвтектика в верхней части покрытия №8

Значительное влияние режим наплавки оказывает и на систему эвтектических выделений. В образцах, наплавленных на токе 220 А доля эвтектических колоний карбидов от линии сплавления к поверхности покрытий слабо изменяется. В зависимости от скорости наплавки она составляет 22 - 26%. Однако, при наплавке на режимах №6 и 9 дисперсность эвтектики значительно меньше, чем в случае режимов №3 и №12. В рассматриваемой карбидной подсистеме остальных упрочняющих слоев наблюдается разнодисперсность и изменение строения эвтектики по сечению наплавленного слоя. По мере удаления от границы сплавления отдельные, вытянутые в направлении теплоотвода эвтектические колонии (рисунок 1, в) начинают разориентироваться друг относительно друга, и уменьшаться в размерах (расстояние между пластинками эвтектики уменьшается с 1 мкм до 0.6 мкм (предел разрешения оптической системы) и меньше), появляется все больше осей кристаллизации второго порядка, что приводит к образованию сплошной сетки по границам зерен (рисунок 1, г). Зона с обширными сетчатыми выделениями в покрытии наблюдается на расстоянии не менее 2 мм от границы сплавления с упрочняемой деталью. Доля эвтектики тут может достигать 45%. При наплавке на скорости 4,8 м/ч расстояние между пластинами эвтектики достигает максимальных значений до 2 мкм у подложки и уменьшается до 0,6 мкм в верхней части покрытия. Размеры отдельных эвтектических колоний увеличиваются до величин, в два раза превышающих колонии, образующиеся при наплавке на более высоких скоростях. Согласно рентгеноструктурного анализа матрица сплава представляет собой γ - и α -твердые растворы. Наплавка на токе 220А способствует значительному разогреву порошка и повышению температуры сварочной ванны. Это приводит к растворению части эвтектических карбидов и стабилизации аустенита. В результате чего, в формируемом покрытии устанавливается соотношение между γ - и α -Fe твердыми растворами 80 и 20 % соответственно. И оно сохраняется по всему сечению. При наплавке на меньших токах, когда скорость наплавки значительна (режимы 7,8, 10, 11), вблизи подложки соотношение остается идентичным, а под поверхностью упрочненного слоя изменяется до 60 % γ - и 40% α -Fe. Это происходит вследствие снижения температуры сварочной ванны по мере попадания в нее все большего числа относительно холодных частиц и как следствие уменьшения степени их расплавления. Верхние объемы покрытия формируются в результате когезии разогретого порошка, а нижние вследствие кристаллизации из расплава сварочной ванны. Исходя из этого обширная сетка по границам зерен не что иное, как выросшие структурные составляющие не полностью

расплавленных частиц порошка, а зоны высокой концентрации мелкодисперсных равноосных карбидов формируются там, где время нахождения порошка при высокой температуре минимально.

Выводы:

1 Увеличение скорости наплавки приводит к увеличению числа частиц равноосных карбидов и уменьшению их размеров, увеличение же тока способствует росту и коагуляции первичных упрочняющих выделений.

2 Распределение эвтектических карбидов по сечению наплавленного слоя в ряде случаев может значительно изменяться от 24% вблизи границы сплавления до 45% в верхней части покрытия.

3 Обнаружены зоны высокой концентрации мелкодисперсных выделений карбидов ванадия вблизи границы сплавления и у поверхности покрытий, наплавленных на малых токах и высоких скоростях (наплавка на малых погонных энергиях).

4 Равномерной по сечению структурой обладают покрытия, нанесенные на токе 220А со скоростью до 8 м/ч включительно.

Выражаю благодарность научному руководителю: Гнюсову С.Ф., д.т.н., профессору.

Список использованных источников:

Гладкий П.В. и др. Плазменная наплавка- К.: Екотехнология, 2007. - 292 с.

Шевченко О.И. Управление структурой, составом и свойствами покрытий при плазменной наплавке за счет технологических воздействия. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. 2006.- 348 с

ОРИЕНТАЦИЯ И СУБСТРУКТУРА ПЛЕНОК ZrO_2 ПОЛУЧЕННЫХ ОКСИДИРОВАНИЕМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК Zr

Синельников А.А.

Россия, Воронеж, Воронежский государственный университет, e-mail: aa_sinelnikov@mail.ru

Актуальность. Для материалов на основе диоксида циркония (ZrO_2) характерны высокие показатели практически важных свойств: прочность, износостойкость, термостойкость, химическая устойчивость, стабильность при воздействии излучений, ионная проводимость. Вследствие высокой диэлектрической проницаемости пленки ZrO_2 перспективны для создания сверхтонких диэлектрических затворных слоев МОП структур. Наряду с термическим оксидированием Zr основным методом получения пленок диоксида является реактивное магнетронное распыление металла. Несмотря на то, что термическое оксидирование пленок Zr является наиболее прогнозируемым способом синтеза оксидов заданной структуры, к настоящему времени нет системных данных об ориентационных соотношениях между кристаллическими решетками Zr и оксида, о субструктуре пленок предельной (моноклинной) фазы ZrO_2 .

Цель работы - установление ориентационных соотношений между кристаллическими решетками Zr и его оксидов, их влияния на субструктуру пленок.

Методика эксперимента. Тонкие ориентированные плёнки Zr (50-60 нм) получали методом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-4}$ Па в установке с безмасляными средствами откачки на базе диодных магниторазрядных систем НМДО-025-1 с двухступенчатой криосорбционной системой. Конденсацию Zr проводили со скоростью $0,7 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ на поверхность (001) монокристаллов KCl при температуре около 400°C . Плёнки Zr отделяли растворением кристаллов в воде и помещали на медно-никелевую предметную сетку. Отжиг образцов проводили в кварцевом реакторе муфельной печи в атмосфере воздуха в течение 5 или 30 мин при температуре 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800°C . Исследование структуры и ориентации пленок проводили методами дифракции электронов и ПЭМ на микроскопах ЭМВ-100БР.

Результаты и обсуждение.

Исходная плёнка циркония. Из электронограммы (рис. 1) и ПЭМ-изображения (рис.2) исходной плёнки циркония следует, что плёнка содержит незначительное количество ZrO и имеет блочную (мозаичную) субструктуру, образованную нанозернами более чем одной эпитаксиальной ориентации. Размер зёрен не превышает 30 нм при среднем размере около 15 нм. Из электронограммы следует, что основная ориентация (двухосная текстура) представлена двумя азимутальными позициями, разориентированными на 90° :

$$(1 \bar{1} 02), [11 \bar{2} 0] Zr || (001), [110] \text{ и } [1 \bar{1} 0] KCl, \quad (1)$$

И в меньшей доле представлены двухосные текстуры с соответствующими им двойниковыми позициями:

$$\langle 4 \bar{5} 13 \rangle, (1 \bar{1} 03) \text{Zr} \parallel \langle 001 \rangle, (110) \text{ и } (1 \bar{1} 0) \text{KCl}, \quad (2)$$

$$\langle \bar{4} 5 \bar{1} \bar{3} \rangle, (1 \bar{1} 03) \text{Zr} \parallel \langle 001 \rangle, (110) \text{ и } (1 \bar{1} 0) \text{KCl}. \quad (3)$$

Отжиг при 200°C. Первые оксидные фазы образуются при 200°C. Из анализа электронограммы (рис.3) и ПЭМ-изображения от пленки следует, что наряду с Zr и в незначительном количестве ZrO пленка содержит ZrO₂(C) (кубическая решетка Fm3m, a = 0.509 нм [1]). Фаза ZrO₂ связана с фазой Zr в ориентационном соотношении:

$$\langle 001 \rangle, \{110\} \text{ZrO}_2(\text{C}) \parallel \langle \bar{1} 101 \rangle, \{11 \bar{2} 0\} \text{Zr}. \quad (4)$$

Дисперсность субструктуры пленки существенно не изменилась.

Отжиг при 500°C. Из электронограммы (рис.4) и ПЭМ-изображения пленки следует, что присутствуют оксидные фазы: ZrO₂(M) (моноклинная решетка, a = 0.51424 нм, b = 0.52111 нм, c = 0.53111 нм и β = 99.206° [1]) и ZrO₂(O) (орторомбическая решетка, a = 0.51424 нм, b = 0.52111 нм, c = 0.53111 нм [1]). Вследствие радиального размытия рефлексов 100 и 110 не исключается наличие зерен оксида ZrO₂(C).

Анализ электронограммы показал, что кристаллы ZrO₂ образуют двенадцать двухосных текстур (с учетом 90 - градусных и двойниковых позиций), наследуемых от текстуры (1) пленки Zr по ОС:

$$\langle 001 \rangle, (\bar{1} 10) \text{ZrO}_2(\text{M}) \parallel \langle \bar{1} 101 \rangle, (11 \bar{2} 0) \text{Zr}, \quad (5)$$

$$\langle 1 \bar{1} 2 \rangle, (\bar{1} 10) \text{ZrO}_2(\text{M}) \parallel \langle \bar{1} 101 \rangle, (11 \bar{2} 0) \text{Zr}, \quad (6)$$

$$\langle 11 \bar{2} \rangle, (\bar{1} 10) \text{ZrO}_2(\text{M}) \parallel \langle \bar{1} 101 \rangle, (11 \bar{2} 0) \text{Zr}. \quad (7)$$

Закономерные ориентационные соотношения между кристаллическими решетками оксида и Zr свидетельствуют хемозпитаксиальном росте ZrO₂.

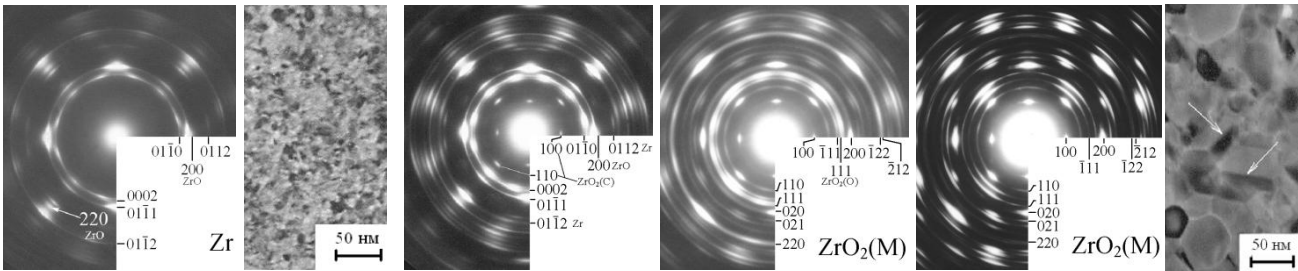


Рис.1

Рис.2

Рис.3

Рис.4

Рис.5

Рис.6

Для оксидных пленок, полученных в интервале температур 300-700°C, характерна высокая дисперсность субзерен оксида обусловленная реализацией в пределах одного зерна Zr нескольких эквивалентных ориентаций (многоориентационная хемозпитаксия) при температуре 0.2 – 0.3 T_{пл} недостаточной для активации процесса рекристаллизации оксида.

Отжиг при 800°C. Отжиг в течение 5 мин приводит к формированию поликристаллической пленки оксида ZrO₂(M). Из электронограммы (рис.5) и ПЭМ-изображения (рис.6) следует, что зеренная субструктура оксида организована чередованием блоков четырех азимутальных ориентаций для каждой из аксиальных текстур (5), (6) и (7). Существенное увеличение размера зерен и субзерен до 20 и 100 нм - результат собирательной рекристаллизации оксида при 0.35T_{пл}. Анализ сопряжения кристаллических решеток ZrO₂(M) и циркония показал, что для текстур задаваемых параллельностью плоскостей сопряжения (001) ZrO₂ || (110) Zr (5), (112) ZrO₂ || (110) Zr (6) и (112) ZrO₂ || (110) Zr (7), выполняется кристаллогеометрический критерий параллельности плотноупакованных направлений. Азимутальные ориентации соотношений отвечают соотношениям: <110> ZrO₂ || <112 0> Zr для (5); <110> ZrO₂ || <112 0> Zr для (6); <110> ZrO₂ || <112 0> Zr для (7). Тот факт, что с увеличением температуры отжига доля текстур практически не изменяется, подтверждает энергетическую эквивалентность ориентаций.

Выводы.

1. Показана возможность получения свободных от подложки ориентированных пленок диоксида циркония.

2. Установлен набор ориентационных соотношений между кристаллическими решетками металла и структурными вариантами оксида; двухосные текстуры оксида задаются текстурами исходной пленки циркония.

3. Для пленок ZrO_2 характерна блочная нанокристаллическая субструктура; высокая дисперсность оксида обусловлена множественностью двухосных текстур пленки Zr, а также реализацией в пределах одного зерна Zr нескольких эквивалентных ориентаций (многоориентационная хемозпитаксия).

За помощь в проведении исследований и обсуждении результатов автор выражает признательность научному руководителю академику РАН, профессору, д.ф.-м.н, В.М. Иевлеву (ВГУ) и к.ф.-м.н. С.А. Солдатенко (ВГТУ).

Работа выполнена в рамках проекта НЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 (ГК № 02.740.11.0126).

Список литературы.

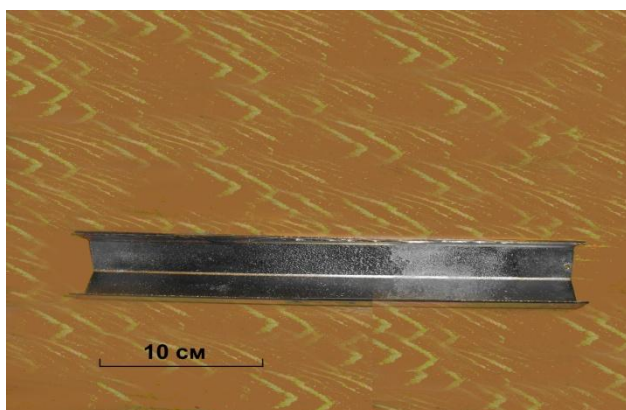
1.) Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pensilvania: ICPDS, 1997.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ И ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ С ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРУБ В КАМЕРЕ УСТАНОВКИ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

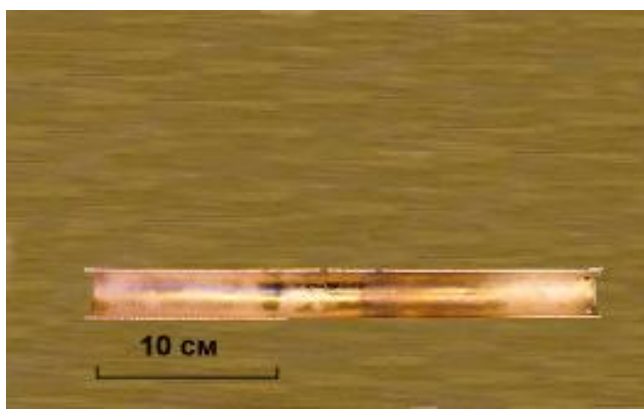
Демин А.С.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, casha@bk.ru

Исследовалась повреждаемость поверхности материала шестигранных труб из стали 25Cr12Mn20W и цилиндрических медных труб импульсными потоками ионов дейтерия с энергией $E_i \geq 100$ кэВ и дейтериевой плазмы с энергией $E_p \approx 0,3 \dots 1,0$ кэВ. При облучении в установке ПФ-1000 образцы труб располагались вдоль оси камеры, так что расстояние от поверхности анода до ближнего среза трубы составляло 14 см. Анализ внутренней поверхности образцов труб после облучения, показал, что на значительном расстоянии от ближайшего к аноду среза трубы наблюдается зона шириной $\sim 4 - 6$ см с аномально высокой повреждаемостью по сравнению с остальными участками трубы (рис. 1).



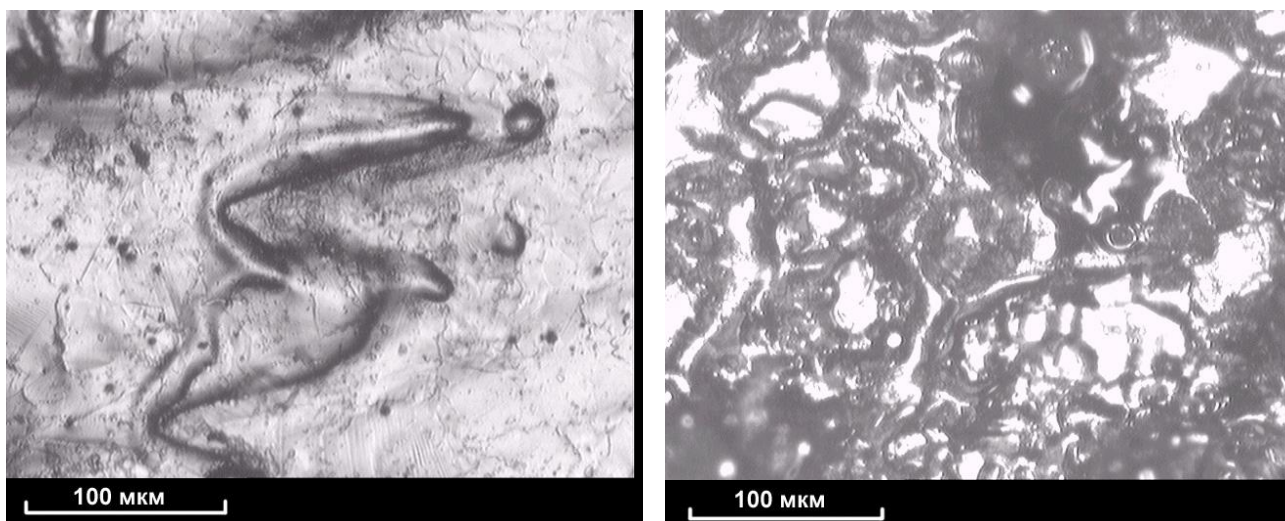
а)



б)

Рис. 1 Фотографии внутренней поверхности стальной трубы (а) и медной трубы (б). «горячий» торец труб – слева.

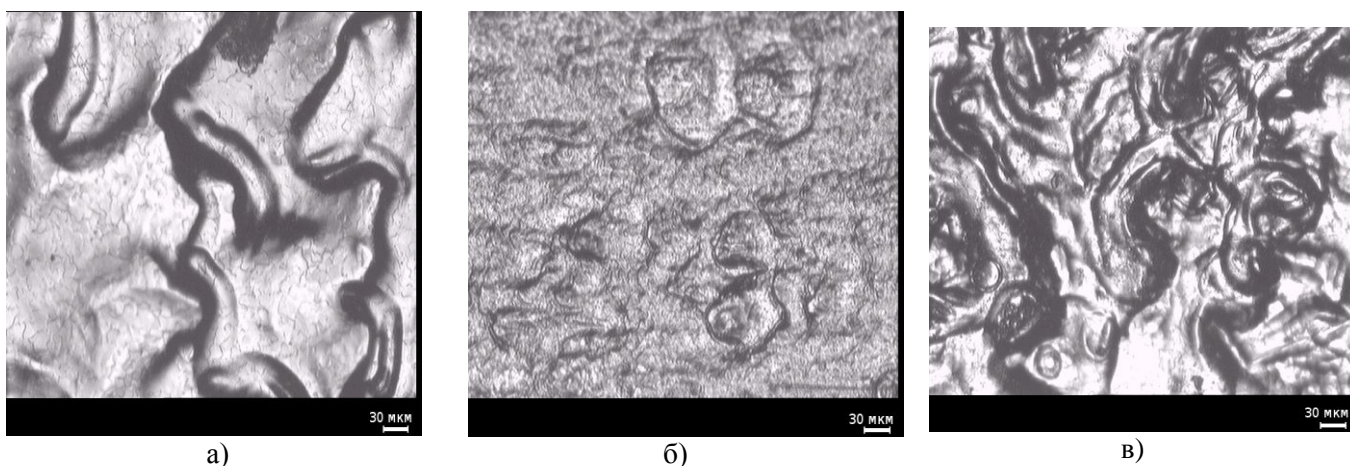
Топология поверхности в этой зоне характеризуется большими размерами неровностей в виде гребней, капель и кратеров произвольной геометрии. Эта особенность наблюдалась как для стальных (рис.2), так и для медных труб (рис. 3), однако зона аномальной повреждаемости располагалась на разных расстояниях от «горячего» торца: 21 – 25 см в стальной и 27-29 см в медной трубе.



а)

б)

Рис. 2. Микрофотографии внутренней поверхности стальной трубы вблизи от «горячего» торца трубы (а) и в зоне аномально высокой повреждаемости



а)

б)

в)

Рис. 3. Микрофотографии внутренней поверхности медной трубы на разных расстояниях от «горячего» торца трубы: а – 2 см, б – 15 см (середина трубы), в – 28 см (зона аномально высокой повреждаемости)

На внутренней поверхности медной трубы можно проследить изменение характера повреждаемости поверхностного слоя материала в зависимости от расстояния от источника излучения. Вблизи торца трубы, обращённого к аноду, (см. рис. 3 а) поверхность сильно оплавлена, покрыта дугообразными гребнями, форма и ориентация которых указывает на сильное аэродинамическое воздействие потока плотной плазмы на расплавленный поверхностный слой. Ширина гребней составляет в среднем 30-70 мкм, длина 200-300 мкм. В отдельных местах наблюдаются застывшие капли расплавленного материала диаметром порядка десятка микрометров, которые увлекались и переносились потоком плазмы вдоль поверхности трубы.

По мере удаления от «горячего» торца трубы рельеф поверхности становится более гладким, характерные размеры гребней уменьшаются, их ориентация менее выражена (см. рис. 3 б). Видны кратеры, которые образовались от падения перенесенных капель расплавленного материала. Нагрев внутренней поверхности трубы на большей её части (примерно 22 см) осуществлялся, в основном, горячей плазмой, т. к. поток быстрых ионов распространялся главным образом вблизи оси трубы. По мере движения вдоль трубы температура и плотность плазмы уменьшались, с этим связано постепенное уменьшение потока энергии, поглощаемой поверхностью металла, и изменение характерного рельефа поверхности трубы.

На участке трубы длиной примерно 4 см прилегающем к удалённому от анода торцу наблюдается резкое и, на первый взгляд, неожиданное увеличение интенсивности воздействия на

поверхностный слой материала (Рис. 3 в). Рельеф здесь составляют кратеры и гребни, соизмеримые по размерам с гребнями вблизи «горячего» торца трубы, однако здесь гребни имеют произвольную форму и ориентацию.

Показано, что данный эффект связан с разделением воздействий потоков высокоэнергетических быстрых ионов и плазмы на материал трубы. В некоторый момент времени быстрые ионы, распространяясь внутри трубы с большей относительно плазмы скоростью, начинают обгонять передний фронт плазменного потока. Когда диссипация обратного тока, наведённого в трубе нарастанием ионного тока, оказывается велика, ионы устремляются по направлению к поверхности трубы. Ионная бомбардировка внутренней поверхности трубы в этом месте приводит к повышенной повреждаемости материала. Различие в расстоянии, на котором локализуется зона высокой повреждаемости, в трубах из различных металлов (стали и меди) связана с тем, что электрическая проводимость меди существенно выше, чем проводимость стали 25Cr12Mn20W.

Вывод: Установлено, что при импульсном воздействии потоков ионов и плотной плазмы на мишень в форме трубы, расположенную в установке Плазменный фокус вдоль оси падающего потока излучения, повреждаемость материала вдоль внутренней стенки трубы носит немонотонный характер. Немонотонность объясняется более высокой скоростью движения высокоэнергетических ионов по сравнению со скоростью движения потока плазмы. На стадии опережения ионами фронта плазмы происходит интенсивная ионная бомбардировка при рассыпании ионного пучка высокой энергии. Показано, что количественные параметры данного эффекта существенно зависят от электрических свойств материала трубы.

Автор благодарит руководителя работы: проф., д.ф.-м.н. В.А. Грибкова

**ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
НОВЫХ ПРОЦЕССОВ
ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ
ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СОУДАРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПАКЕТОВ

Арестов Е.С.

Россия, Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, eyedol@inbox.ru

При сварке взрывом многослойных металлических композиционных материалов целесообразным является использование одновременной схемы. Условия соударения и энергозатраты на образование соединения на каждой границе свариваемого пакета определяются, в первую очередь, значениями послонных скоростей соударения V_{ci} .

В связи с этим, расчет режимов сварки взрывом многослойных композиций сводится к определению оптимальных послонных скоростей соударения V_{ci} , значения которых, с одной стороны, не превышают некоторого предельного, обусловленного возможностью появления локальных оплавов или связанных с ними характерных дефектов (интерметаллидных включений, трещин и др.), а с другой стороны, находятся не ниже некоторого минимально допустимого уровня с точки зрения обеспечения прочности соединения.

Расчетное определение послонных скоростей соударения в многослойном пакете основывалось на кинематической модели соударения, согласно которой послонное изменение скоростей полета является кусочно-непрерывным и представляется семейством самостоятельных кривых разгона.

При этом разгон пакета пластин после каждого акта соударения происходит в две стадии:

1) начальная, в течение которой происходит передача импульса от метаемой пластины к неподвижной. В ее пределах скорость полета за сравнительно малый промежуток времени возрастает от нуля до некоторого значения, которое рассчитывается из закона сохранения импульса;

2) конечная, в пределах которой ускорение пакета сваренных пластин обусловлено только действием остаточного давления продуктов детонации.

Определение скорости полета пакета пластин в пределах начальной стадии разгона (V_{i+1}) и ее продолжительности (τ_n) основывается на математической модели не мгновенного вовлечения в процесс соударения массы ударяемой пластины в течение переходного процесса, когда ударяющая пластина замедляется, а ударяемая – ускоряется.

Данная модель включает ряд настроечных коэффициентов (k, n, χ, v), непосредственно зависящих от технологических параметров сварки и свойств свариваемых материалов. Правильный выбор указанных параметров является основной проблемой для точного расчета кривой разгона по представленной методике.

Для достижения поставленной цели, на базе реостатного метода была проведена серия опытов, позволяющая экспериментально определять кривые разгона металлических элементов на первой и последующих межслойных границах, посредством установки на i -той пластине, соответствующей исследуемой i -той границе, реостатного датчика. В опытах варьировали толщины свариваемых элементов и фазу разгона (h_1/H), которая характеризует величину остаточного давления продуктов детонации на поверхность метаемой пластины.

Методика определения подстроечных коэффициентов k, n, χ, v (или в общем виде $\{a_q\}$, $q=1, 2, 3, 4$) основана на итерационной процедуре

$$a_q^{(s)} = a_q^{(s-1)} + \alpha_q, \quad s=1, 2, \dots, N$$

поиска поправок α_q к параметрам a_q , найденным на предыдущем шаге итерации s и минимизирующих степень уклонений $\{\varepsilon_i\}$ расчетных от экспериментальных данных по текущей скорости V_{i+1} и времени разгона τ_n ударяемой $i+1$ пластины.

На основе имеющегося массива опытных данных по V_{i+1} и τ_n были изучены закономерности изменения параметров a_q для металлических пластин от суммарной толщины пакета провзаимодействовавших в полете пластин δ_Σ и фазы разгона h_1/H , а также степень влияния a_q на выходные параметры аналитической модели соударения V_{i+1}, τ_n . По итогам работы, были выявлены доминирующие параметры, проведена аппроксимация зависимостей $a_q = a_q(\delta_\Sigma, h_1/H)$ и сформирован ряд функций a_q . При этом, отклонения расчетных значений по V_{i+1} и τ_n от экспериментальных не превышало 15%.

Установленные количественные взаимосвязи между параметрами сварки взрывом и коэффициентами позволяют использовать значения последних при расчете и оптимизации режимов сварки взрывом трехслойных композитов и построении достоверной компьютерной модели исследуемого процесса.

Выражаю глубокую благодарность за помощь в проделанной работе своим научным консультантам д.т.н., профессору Кузьмину Сергею Викторовичу, д.т.н., профессору Багмутову Вячеславу Петровичу и своему научному руководителю д.т.н., профессору Лысаку Владимиру Ильичу.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ

Бывальцев С. В.

Россия, Екатеринбург, Институт машиноведения УрО РАН, s_ikar@mail.ru

В лаборатории системного моделирования Института машиноведения УрО РАН разрабатывается новый способ гидромеханического полунепрерывного выдавливания металлических материалов. В связи с этим потребовалось осуществить математическое моделирование данного ресурсосберегающего процесса и разработать программный комплекс для его осуществления.

Представлены результаты моделирования процесса гидромеханического выдавливания круглого прутка волокнистого строения, позволяющего получить точные профили без нагрева заготовок и без трения поверхности заготовки о стенки контейнера. При гидромеханическом выдавливании производится установка заготовки в контейнер и ее деформация на заданную длину, сброс давления жидкости, установка следующей заготовки, ее деформация на заданную длину с приложением к задним торцам заготовок усилия.

Технологической особенностью этого процесса является охват всей заготовки рабочим телом и замена сухого трения прессуемого металла о стенки контейнера и канал матрицы трением жидкостным с соответствующим, часто очень большим снижением давления прессования [1].

Разработана математическая модель процесса гидромеханического выдавливания при условии деформирования в последовательно установленные рабочую и калибрующую матрицы. Модель учитывает, что процесс идет с активным действием сил трения, т.е. приконтактные по отношению к заготовке слои рабочего тела опережают заготовку, в результате чего силы внешнего трения получают направление, совпадающее с направлением перемещения заготовки (рис. 1).

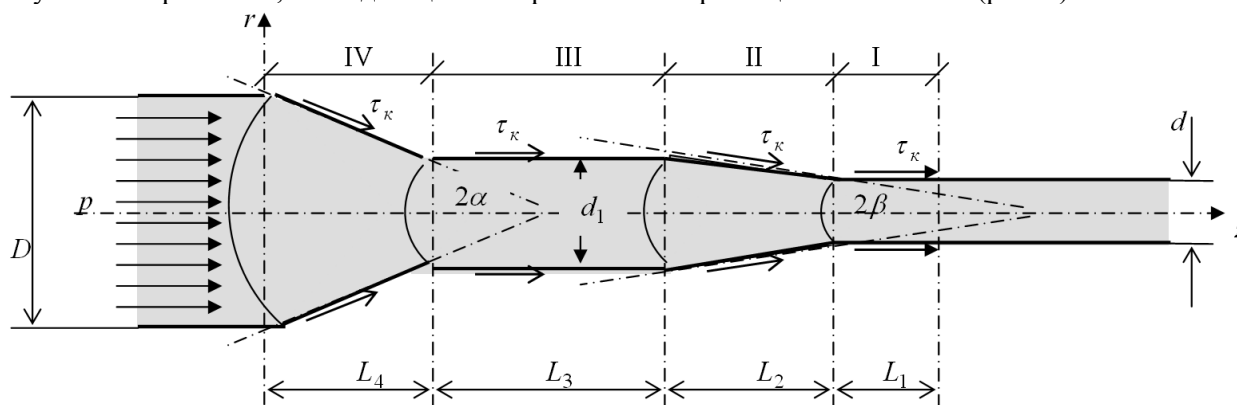


Рис. 1. Схема деформации заготовки при гидромеханическом выдавливании

Для математического моделирования процесса выдавливания применяли подход Лагранжа, в соответствии с которым определяли изменение состояния индивидуальных частиц композита по мере движения их вдоль линий тока.

Предполагали, что композитная заготовка отделена от контейнера и инструмента тонким слоем вязкопластической смазки. Описание течения смазки производили с использованием следующего определяющего уравнения [2]:

$$\frac{T}{\tau_{sc}} = 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{\tau_{sc}} N\right), \quad (1)$$

где T – интенсивность касательных напряжений; N – интенсивность скоростей деформации сдвига; η – параметр, совпадающий по смыслу с динамической вязкостью; τ_{sc} – предел текучести тонкого слоя смазки при сдвиге.

При этом полуугол рабочего конуса матрицы выбран таким образом, чтобы компоненты композита испытывали однородную деформацию. Компоненты композита обладают жёсткопластическими свойствами. Деформируемая среда идеально пластическая (материал несжимаемый подчиняется условию текучести Мизеса). Силы трения на поверхности заготовки рассчитываются с использованием уравнения (1). Предполагается, что вытяжки волокон и основы одинаковые. В соответствии с работой [3] вносится поправка на неосесимметричность деформации. Показано, что при принятых условиях напряжённое состояние существенно неоднородное, это связано с тем, что сопротивление деформации компонентов композита различное. Степень

поврежденности компонентов композита определяется с использованием диаграмм пластичности, которые строятся на основании экспериментальных исследований [2, 4].

С учётом действия технологических факторов для рассматриваемого процесса обработки материала с использованием экстремальных теорем теории идеальной пластичности решается соответствующая вариационная задача, в результате чего конкретизируется деформированное состояние материала и, в соответствии с многоуровневым подходом, определяется напряжённое состояние в макро- и микрообъёмах.

Минимизировали усилие выдавливания с учетом ограничений на вытяжку и энергосиловые параметры оборудования.

Принимая в расчёт направление сил внешнего трения, для определения давления p , действующего на заготовку со стороны прессштемпеля, имеем следующую формулу:

$$\frac{p}{\sigma_s^*} = 2 \ln \frac{D}{d} + 0,4(\sin \alpha + \sin \beta) - 1,15f \left(\operatorname{ctg} \alpha \cdot \ln \frac{D}{d_1} + \operatorname{ctg} \beta \cdot \ln \frac{d_1}{d} + 2 \frac{L_1 + L_3}{D} \right),$$

где p - давление на заготовку со стороны прессштемпеля; σ_s^* - усреднённое по объёму очага деформации значение предела текучести деформируемого материала при растяжении; d_1, d - диаметр калибрующего пояска рабочей и калибрующей матриц соответственно; α, β - полуугол конуса рабочей и калибрующей матриц соответственно; f - коэффициент пропорциональности в законе трения Э.Зибеля; L_3, L_1 - длина заготовки, находящаяся в калибрующем пояске рабочей и калибрующей матриц соответственно.

С использованием феноменологической теории разрушения осуществляли мониторинг поврежденности компонентов композита. Для определения поврежденности материала в волокнах и основе определили коэффициенты напряженного состояния в составляющих композита [4].

Для реализации разработанной модели гидромеханического выдавливания волокнистого композита усовершенствован программный комплекс [5].

В результате расчетов строятся диаграммы пластичности волокна и основы, коэффициента напряженного состояния, относительного усилия прессования и др.

Изучено влияние коэффициента трения и углов матриц на усилие выдавливания и степень поврежденности компонентов волокнистого композита.

По анализу кривых упрочнения материала волокон и основы сделан вывод, что с увеличением вытяжки происходит упрочнение, как материала основы, так и материала волокон. По анализу диаграмм пластичности можно заметить, что с изменением напряженного состояния материала происходит уменьшение его пластичности. Напряженное состояние материала волокон изменяется при изменении величины вытяжки. При изменении напряженного состояния изменяется и степень использования ресурса пластичности.

Разработанная математическая модель и программный комплекс для ее реализации позволяют совершенствовать технологию ресурсосберегающего процесса гидромеханического выдавливания композитов волокнистого строения.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору А. Г. Залазинскому, под чьим непосредственным руководством и была выполнена эта работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Береснев Б. И., Гайворонский А. Т., Замараев В. К. и др. Гидропрессование. – Екатеринбург: Изд-во Рос. акад. наук. Урал. отд-ние. Ин-т приклад. механики, 1998. – 241 с.
2. Залазинский А. Г. Пластическое деформирование структурно-неоднородных материалов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 492 с.
3. Бывальцев С. В., Залазинский А. Г., Поляков А. П. Экспериментально-аналитический метод определения поврежденности композита в процессе вытяжки // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2008. – № 4. – С. 26-32.
4. Механические свойства материалов под высоким давлением. Под ред. Х. Л. Пью. Т. 2. – М.: Мир, 1973, с. 115-119.
5. Залазинский А. Г., Бывальцев С. В. Программный комплекс для реализации экспериментально-аналитического метода моделирования процессов деформации металлических заготовок // Вестник компьютерных и информационных технологий. – 2006. – № 11. – С. 46-51.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОКАТКИ В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ВАЛКАХ

Губанова Н.В.

Россия, ИМЕТ РАН, nataliagubanova@yandex.ru

Совершенствование процесса прокатки в винтовых валках требует всестороннего изучения этого способа деформации. Большой интерес представляют силовые условия процесса прокатки, которые во многом зависят от геометрических параметров такого сложного по форме очага деформации.

Было исследовано влияние шага винтовой поверхности на интенсивность деформации, запас пластичности при прокатке в геликоидальных валках. Важными факторами формоизменения проката, являются высота выступа винтовой линии, радиус скругления вершины выступа, глубина внедрения клина в тело прокатываемой полосы (обжатие), угол наклона геликоидальной линии по отношению к линии прокатки и особенно их соотношение между собой.

В работе проведено математическое моделирование реализуемое по средствам современных программных пакетов SolidWorks и Deform-3D.

Проведя математическое моделирование были получены данные, представленные на рис.1.

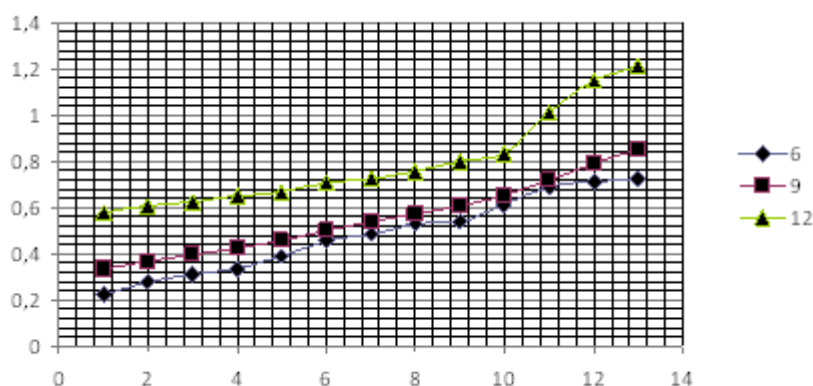


Рис.1. Изменение величины интенсивности деформаций по длине заготовки с различным числом заходов спирали:6,9 и 12

Анализируя полученные данные (рис.1) можно сделать вывод, что интенсивность деформаций при прокатке в геликоидальных валках с 12-ти заходной спиралью превышает интенсивность деформации по сравнению с 6-ти заходной винтовой линией на 35% при одинаковых скоростях и обжатиях. Это объясняется тем, что с увеличением числа заходов спирали на одной и той же ширине исходного цилиндрического валка, уменьшается шаг винтовой линии и тем самым, увеличивается площадь контакта, что в конечном итоге влечет за собой повышение энергосиловых параметров процесса.

При прокатке в таких валках помимо напряженно-деформированного состояния и энергосиловых параметров, особый интерес представляет оценка пластичности материала в целом.

Для оценки пластичности материала в данной задаче применялся показатель разрушения Кокрофта-Латама D_f . Величина ресурса пластичности R_p определялась путем сравнения текущего показателя Кокрофта-Латама с критическим D_k . Для определения D_k была произведена прокатка в гладких валках плоского образца по следующему режиму с 10 - 6 - 3,8 - 2,6 - 1,8мм. За критический показатель можно принять показатель Кокрофта-Латама $D_k=1,47$. Следует отметить, что показатель разрушения Кокрофта-Латама, по которому определялся запас пластичности, является усредненным по всем элементам модели, и, следовательно, R_p - пластичность материала в целом.

Проведено экспериментальное исследование зависимости шага винтовой поверхности на интенсивность деформации и напряжения, усилие и крутящие моменты, запас пластичности при прокатке в геликоидальных валках от геометрических факторов процесса при прокатке в 4-х валковом стане с записью усилий благодаря применению тензометрии. Получена хорошая сходимость результатов при теоретическом и экспериментальном исследовании энергосиловых параметров процесса прокатки в геликоидальных валках.

Выявлено, что высота выступа не должна превышать 25% диаметра исходной цилиндрической бочки валка, так как это приведет к снижению прочности выступа и эксплуатационной стойкости геликоидального прокатного валка в целом.

Как установлено радиус R скругления вершины выступа (клина) оказывает большое влияние на энергосиловые условия процесса и стойкость самого выступа. Следует отметить, что наибольшая устойчивость процесса обеспечивается, когда радиусы скругления вершины выступа спирали и основания впадины одинаковы. При этом немаловажную роль играет шаг спирали t , особенно, когда рифленый прокат подвергают дальнейшей раскатке на гладких валках. Поэтому эти параметры взаимосвязаны между собой и их соотношение должно быть конкретным.

Поскольку энергосиловые условия и стойкость выступа находятся в противоречии по отношению к радиусу, т.е. чем меньше радиус скругления, тем ниже энергосиловые параметры, в то же время устойчивость выступа падает, для которого радиус необходимо наоборот увеличивать.

На основании экспериментов установлено, что оптимальным по этим критериям является отношение $\frac{R}{t}$ равным 1,5-2,0.

Для получения качественного листового материала с упрочненными зонами в его объеме большое влияние оказывает геометрический параметр—отношение высоты выступа спирали h к её шагу t , т.е.

$\frac{h}{t}$. Установлено, что при сглаживании рифленой поверхности путем прокатки на гладких валках отношение высоты выступа к шагу спирали должно быть более 3.

Выводы:

1. Выявлено, что большое влияние на напряженно-деформированное состояние оказывает угол наклона геликоида.
2. Установлено, что при этом ни в одном из исследуемых случаев прокатки в гладких валках показатель разрушения не превысил критического значения, что говорит об отсутствии разрушений в объеме заготовки.
3. Выявлено, что высота выступа не должна превышать 25% диаметра исходной цилиндрической бочки валка, так как это приведет к снижению прочности выступа и эксплуатационной стойкости геликоидального прокатного валка в целом.
4. Установлено, что оптимальным является отношение радиуса скругления вершины выступа (клина) к шагу спирали равным 1,5-2,0.
5. Установлено, что при сглаживании рифленой поверхности путем прокатки на гладких валках отношение высоты выступа к шагу спирали должно быть более 3.

Литература

1. Долженков Ф.Е., Коновалов Ю.В., Носов Г.Н. и др. Повышение качества толстых листов. М., Металлургия, 1984г, 247с.
2. Моделирование обработки металлов давлением с помощью комплекса DEFORM-3D // А.А. Харламов, А.П. Латаев, П.В. Уланов, «САПР и графика», №5, 2005, с.54-57.

Выражаю благодарность научному руководителю Юсупову В.С., а также сотрудникам лаборатории №15 Карелину Ф. Р. И Чопорову В. Ф.

ТИКСОШТАМПОВКА СУСПЕНЗИРОВАННЫХ СПЛАВОВ В РЕЖИМЕ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

Джиндо Н.А.

Россия, Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, djin-nik@mail.ru

В настоящее время в мире литьем и штамповкой в твердожидком состоянии в коммерциализованном производстве производят многие миллионы сложных фасонных заготовок массой от нескольких граммов до 30 кг из сплава АК7 средней прочности. Основным потребителем этих изделий стало зарубежное автомобилестроение, где качество новых изделий позволило резко увеличить долю использования алюминиевых сплавов в основных узлах автомобиля. Для новых изделий ракетно-космической техники интерес представляют как эти новые технологические процессы, так и возможность формообразования фасонных заготовок из высокопрочных алюминиевых сплавов.

Гипотеза об определяющем влиянии гидростатической компоненты давления на сверхпластичность твердой α -фазы нами была проверена и доказана специальными экспериментами по прямому прессованию специально изготовленных тиксозаготовок как из литейных (АК7, АК5М2), так и из деформируемых (АД33, Д1, В95) алюминиевых сплавов с коэффициентом вытяжки $\square \square 36$. Схема процесса прессования и пример формируемой структуры материала (сплав АК7) на начальном участке прутка, полученного прямым прессованием, показаны на рис. 1. Скорость прессования на гидропрессе составляла 8,5 мм/с, скорость истечения металла - 306 мм/с.

По структуре металла прутка легко установить, что переходной процесс формирования однонаправленной волокнистой структуры материала составил около 0,05 секунды, и этот процесс сопровождался одновременным снижением доли жидкой фазы суспензии от значения $f_L \approx 0,4$ до значения $f_L \approx 0,15$. Уменьшение доли эвтектики происходит в направлении, обратном направлению движения прутка.

По нашему мнению это может происходить только за счет направленного потока фильтрующейся жидкости, инициирующего проявление сверхпластичности твердой фазы. Причину возникновения направленного течения следует искать в напряженно-деформированном состоянии локального объема суспензии.

Переход α -фазы в состояние сверхпластического течения происходит при некотором пороговом давлении фильтрации, которое может быть установлено по сохраняющейся доле жидкой фазы (эвтектики) и вычисленной скорости деформации.

Если допустить, что убывание доли жидкой фазы в установившемся истечении суспензии при температуре $T_{пр} \approx 570$ °С приближается к 25%, то внутри контейнера у внутренней поверхности матрицы должен накапливаться и искать сток избыток жидкой фазы. Одновременно гидростатическая компонента давления в зоне отверстия должна расти, легко достигая величины 20 МПа и более. Как хорошо известно, при $T = T_S$ предел текучести сплава АК7 составляет $\square_0 \approx 20$ МПа. Таким образом, в этой зоне контейнера легко достигаются условия пластического течения твердой фазы суспензии.

Направление стока избытка жидкой фазы легко устанавливается при изучении микроструктуры прессостатков (рис. 2). Гидродинамика течения двухфазной жидкости и области двухфазного течения оказались полностью идентичными вне зависимости от степени легированности сплава и количества эвтектики в тиксозаготовке. Во всех исследованных случаях, т.е. и при прессовании литейных, и при прессовании деформируемых сплавов предпочтительным направлением фильтрации жидкой фазы является конический объем твердожидкой среды, примыкающий к внутренней поверхности матрицы (рис. 2). Направление ее течения не совпадает с направлениями, указанными стрелками на рис. 1. Напротив, максимальная скорость истечения и максимальная вытяжка кристаллов α -фазы достигается у стенки контейнера, формируемой матрицей, но одновременно у цилиндрической стенки контейнера формируется жидкая прослойка. Мертвые зоны отсутствуют. В большей части прессостатка сохраняется без изменения

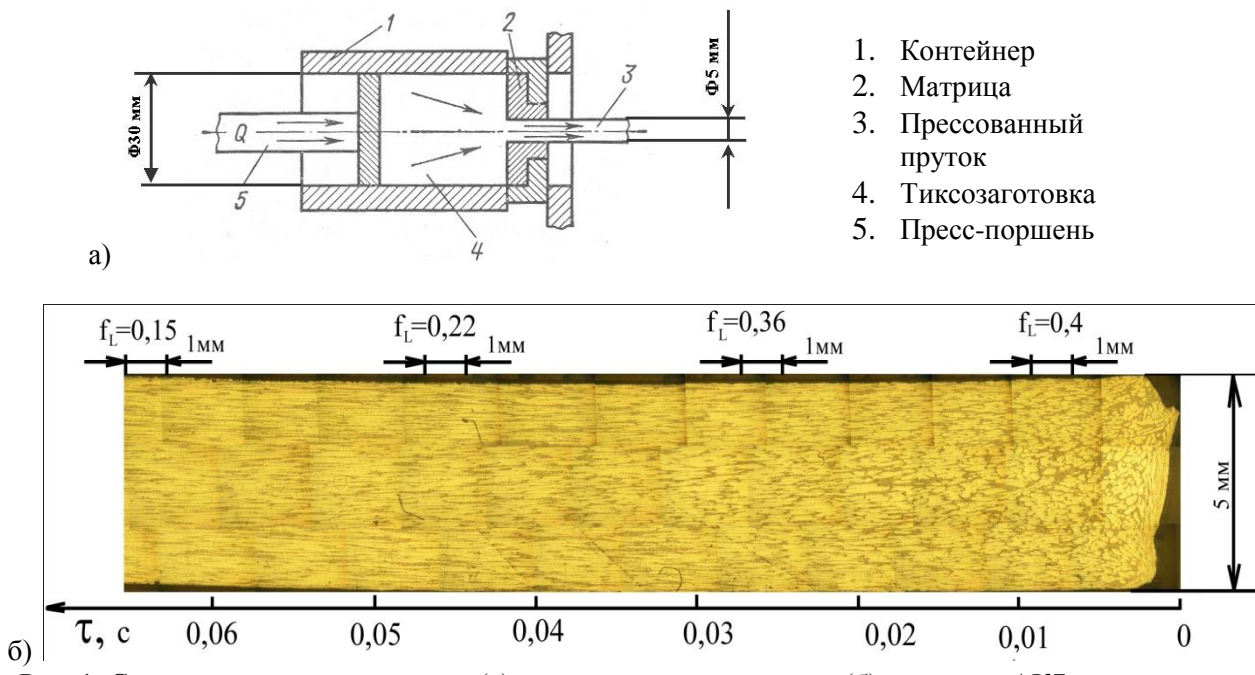


Рис. 1. Схема процесса прессования (а) и микроструктура прутка (б) из сплава АК7 на начальном участке истечения.

исходная структура тиксозаготовки. По внешним признакам очаг деформации напоминает очаг деформации, возникающий при обратном выдавливании очень пластичного, однородно нагретого твердого металла при низком коэффициенте трения. Однако причиной его формирования является не внешнее встречное движение подвижной матрицы, а внутреннее встречное течение – фильтрация избыточной доли жидкой фазы, находящей сток в перемещении к стенке контейнера. Во всех случаях давление пресс-поршня в установившемся процессе остается постоянным и не превышает 4 МПа.

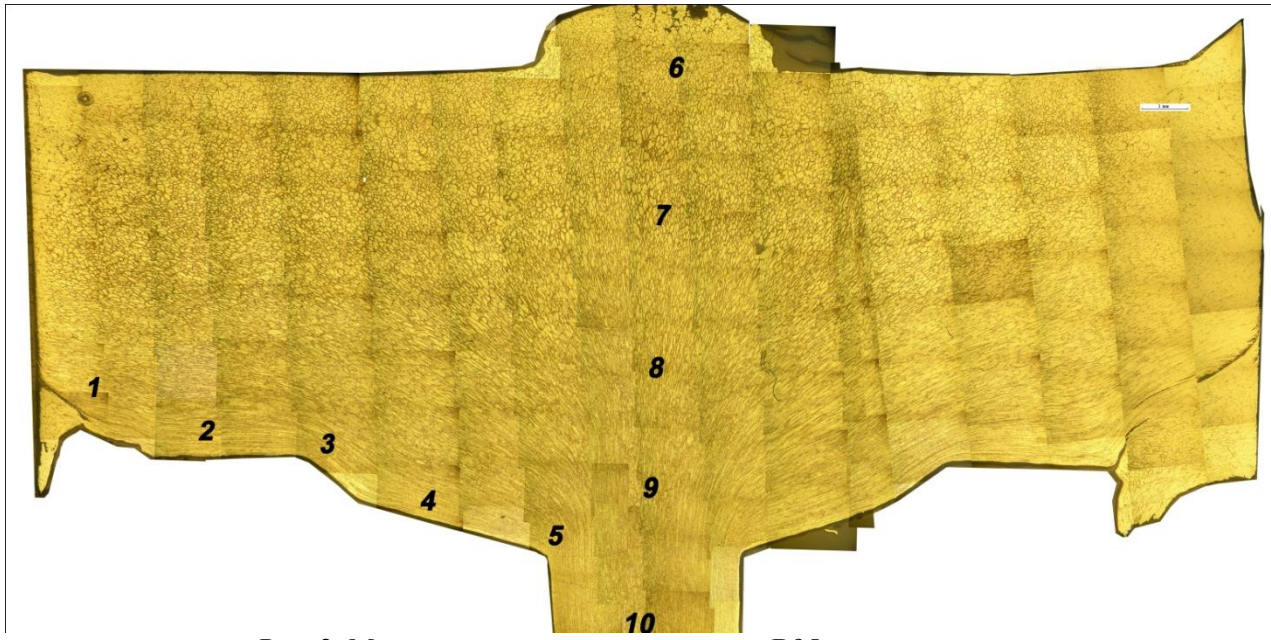


Рис. 2. Макро- и микроструктура сплава B95 в прессостатке.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н. профессору Семенову Борису Ивановичу.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЖАНБАС ИМПУЛЬСНЫМ ДАВЛЕНИЕМ СОЗДАВАЕМЫЙ ПОДВОДНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ РАЗРЯДАМИ

Дюсембаева А.Н.

Казахстан, Караганда, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова,
aikabesoba88@mail.ru

Непрерывный рост потребления нефти и нефтепродуктов в связи с прогрессивным развитием нефтепотребляющих отраслей, а также ожидаемым истощением запасов классических нефтей основных месторождений ставит перед многими государствами, которые базируются на ее использовании, задачу радикального изменения технологии ее переработки или замещения на менее дорогую, более доступную высоковязкую нефть, запасы которой в настоящее время значительные. Высоковязкая нефть является источником производства не только моторных масел, нефтебитумов и котельного топлива, но и ценных нефтехимических веществ, таких как гетероорганические и сульфокислотные соединения, нафтеновые кислоты, простые и сложные эфиры, а также тяжелых металлов – никеля и ванадия. Следует особо отметить, что содержание ванадия в высоковязкой нефти равноценно содержанию его в руде. Вязкость является важнейшей физико-химической характеристикой нефти, определяющей ее сорт, возможность транспортировки, переработки и использования. Весьма широкий диапазон изменения химического состава и физических свойств нефти затрудняет исследования, как в области ее переработки, так и в области использования. Использование электрогидравлического эффекта в нефтепереработке, в химической промышленности – одно из самых перспективных, но пока и наименее освоенных направлений в развитии электрогидравлики [1].

Электрогидроимпульсный эффект одновременно сочетает в себе сильное механическое сжатие, ультразвуковое и рентгеновское воздействие, а также кавитацию. Исследования по улучшению физико-химических свойств высоковязкостной нефти с использованием электрогидроимпульса имеют особое теоретическое и прикладное значение для физической химии, а также для процессов нефтепереработки, катализа и теплоэнергетики.

На рис.1 показано влияние продолжительности времени обработки и межэлектродного расстояния ячейки на изменение величины кинематической вязкости фракции исследуемой нефти с помощью электрогидроимпульсного разряда.

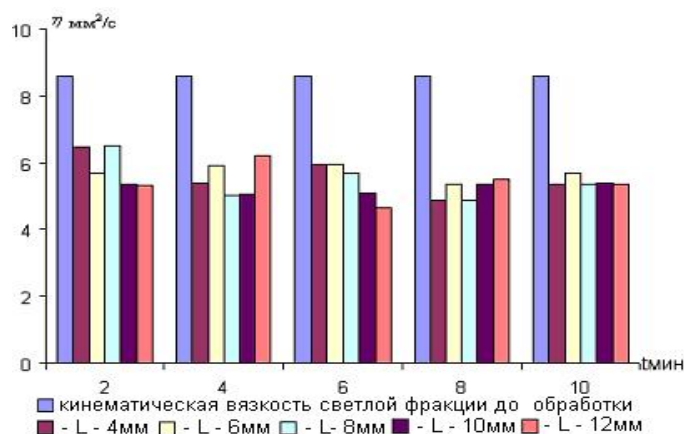


Рис.1. Влияние продолжительности времени обработки и межэлектродного расстояния в ячейке стеновой электрогидроимпульсной установки на величину кинематической вязкости фракции

Приведенные данные показали, что после обработки электрогидроимпульсным разрядом кинематическая вязкость фракций уменьшается с 8,6 до 4,6 мм²/с (межэлектродное пространство в ячейке обработки составило L= 6мм).

Характер гистограммы зависимости изменения вязкости от межэлектродного расстояния в ячейке имеет экстремальный вид, так как увеличение времени обработки продукта высоковязкостной нефти с электрогидроимпульсом до 4 минут приводит к уменьшению вязкости. По - видимому увеличение времени обработки влияет на изменение органической массы тяжелой нефти, однако экстремальный характер кривой позволяет сделать вывод, что процесс электрогидроимпульсного воздействия при разном межэлектродном расстоянии идет по двум конкурирующим направлениям. Первое

направление от 2 до 4 минутной обработки электрогидроимпульсом, межэлектродное расстояние от 4 до 6 мм, при этом наблюдается процесс укрупнения молекулярных структур, что приводит к увеличению вязкости высоковязкостной нефти в процессе дальнейшей обработки наблюдается снижение вязкости, что объясняется разрывом межмолекулярной связи в органической массе тяжелой нефти, и, тем самым, кинематическая вязкость тяжелой нефти уменьшается до $4,6 \text{ мм}^2/\text{с}$. Второе направление при увеличении межэлектродного расстояния от 6 до 12 мм, сопровождается ускорением процесса крекинга тяжелой части нефти.

Характер гистограммы позволяет также полагать, что обработка тяжелой нефти от 2 до 4 минут значительно снижает ее кинематическую вязкость от 6 до $5,4 \text{ мм}^2/\text{с}$. При дальнейшем увеличении межэлектродного расстояния ячейки обработки ВВН от 4 до 6 мм и времени обработки от 4 до 6 минут наблюдается резкий подъем вязкости от $4,6$ до $6 \text{ мм}^2/\text{с}$. С дальнейшим увеличением времени обработки от 6 до 10 минут кинематическая вязкость высоковязкостной нефти незначительно уменьшается - от 6 до $5,7 \text{ мм}^2/\text{с}$ [2].

По - видимому, это объясняется тем, что при увеличении межэлектродного расстояния ячейки обработки нефти от 6 до 8 мм происходит резкое возрастание импульсного напряжения и мощности ударной волны на ячейке обработки.

На рис.2 показано влияние продолжительности обработки и межэлектродного расстояния на выход легкой и средней фракций.

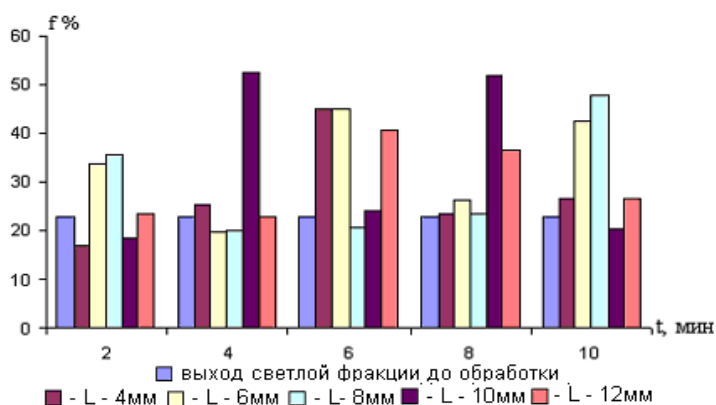


Рис.2. Влияние продолжительности времени и межэлектродного пространства электрогидроимпульсной обработки на увеличение выхода легкой и средней фракций

Из полученных данных видно, что электрогидроимпульсное воздействие влияет на выход легкой и средней фракции. При увеличении продолжительности времени обработки высоковязкостной нефти от 4 до 10 минут наблюдается рост выхода легкой и средней фракций с 23 до 53% (межэлектродное пространство ячейки обработки составляет $L = 6 - 12 \text{ мм}$).

Таким образом, полученные результаты исследования показали, что уменьшение величины кинематической вязкости высоковязкой нефти месторождения Каражанбас происходит при электродном расстоянии в ячейке обработки электрогидроимпульсными разрядами от 4 до 8 мм, а продолжительность времени обработки электрогидроимпульсным воздействием увеличивает выход легкой и средней фракции высоковязкостной нефти при времени выдержки в интервале от 4 до 8 минут.

Список литературы

1. Кусаиынов К., Нусупбеков Б.Р., Сатыбалдин А.Ж. Мұнай өнімдерінің құрамына электрогидравликалық эффектінің әсері. «Шоқан тағылымы-13». Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның материалы. Кокчетав, 2008.- Б. 254-258.
2. Байкенов М.И., Кусаиынов К., Сатыбалдин А.Ж., Хасенов А.К. Влияние электрогидроимпульсного воздействия на выход легкой и средней фракции до 300°C высоковязкой нефти месторождения Каражанбас. Химический журнал Казахстан. 2009, №3(26).-С.52-60.

Выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов научному руководителю профессору Кусаиынову Каппасу Кусаиыновичу, к.х.н. Сатыбалдину Амангельды Жарылгасыновичу.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЭКСТРУЗИИ НА ПРОЦЕСС ДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСЛОКАЦИЙ С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Калугин А.С.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

E-mail: malashenko@kinetic.ac.donetsk.ua

Гидроэкструзия является одним из перспективных методов получения материалов с заданными свойствами, в частности, материалов, сочетающих высокую прочность с высокой пластичностью [1, 2].

Известно, что дислокационные диполи способны оказывать существенное влияние на неупругие свойства кристаллов [3]. Такие диполи в большом количестве образуются на стадии легкого скольжения при деформации металлов и щелочно-галоидных кристаллов. При деформировании мягких металлов даже приложение сравнительно невысоких напряжений приводит к тому, что дислокации начинают двигаться с высокими скоростями, совершая надбарьерное движение и преодолевая потенциальные барьеры без помощи термических флуктуаций. Динамическое взаимодействие дислокаций с точечными дефектами исследовалось в работах [4-6]. В работе [7] теоретически исследовалось движение одиночной винтовой дислокации через систему параллельных ей винтовых дислокаций с высокой скоростью. При таких скоростях движение дислокации лимитируется динамическими механизмами торможения. В настоящей работе предлагается новый механизм диссипации энергии движущейся краевой дислокации, взаимодействующей с дислокационными диполями. Дислокационный диполь рассматривается как линейный гармонический осциллятор, колебания которого возбуждаются благодаря взаимодействию с движущейся дислокацией. Частота этих колебаний в кристалле, не подверженному гидростатическому сжатию, $\omega_0 \approx c/a$, где c - скорость поперечных звуковых волн, a - расстояние между дислокациями, образующими диполь. В гидростатически сжатом кристалле, согласно [8], сила взаимодействия дислокаций возрастает. Это приводит к увеличению собственной частоты колебаний диполя $\omega(p) = \omega_0(1 + Kp)$, где p - гидростатическое давление, K - коэффициент, зависящий от упругих модулей кристалла. В случае больших деформаций, вызываемых сверхвысоким давлением, методы линейной теории упругости, основанные на законе Гука, неприменимы: необходимо использовать теорию конечных деформаций (нелинейную теорию упругости). Сила торможения дислокации, возникающая в результате возбуждения колебаний дислокационного диполя, в гидростатически сжатых кристаллах значительно возрастает (при давлениях 10^9 Па это возрастание может составлять в металлах от нескольких процентов до нескольких десятков процентов, в щелочно-галоидных кристаллах эта сила увеличивается в полтора-два раза). При этом возрастает добавка к деформирующему напряжению, обусловленная данным механизмом диссипации кинетической энергии движущейся дислокации

$$\Delta\sigma(p) = \Delta\sigma(0)\sqrt{(1 + Kp)^3}; \quad \Delta\sigma(0) \approx n_0\mu \frac{a c}{b v}. \quad (1)$$

Здесь μ - модуль сдвига, n - плотность диполей, m - масса дислокации, b - модуль вектора Бюргерса, γ - коэффициент Пуассона, v - средняя скорость движения дислокаций. Поскольку эта сила обратно пропорциональна скорости скольжения дислокаций, при высокой концентрации диполей может реализоваться ситуация, когда повышение скорости деформации приведет к понижению предела текучести кристалла.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Малашенко Т.И.

Список литературы

1. Варюхин В.Н., Пашинская Е.Г., Самойленко З.А. // Металлы. 2001. № 4. С. 79.
2. Малашенко В.В., Малашенко Т.И. // ФТВД. 2000. Т.10, №1. С.45.
3. Фридель Ж. Дислокации. М: Мир. 1967. 644 с.
4. Малашенко В.В.// ЖТФ. 2006. Т. 76. С. 127.
5. Малашенко В.В.// ФТТ. 2006. Т. 48. С. 433.
6. Малашенко В.В.// ФТТ. 2007. Т. 49. С. 78.
7. Нацик В.Д., Миненко Е.В.// ФТТ. 1970. Т. 12. С. 2099.
8. Токий В.В., Зайцев В.И. // ФТТ. 1973. Т.15. № 8. С.2460.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Камалетдинов И.Ш.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, metorg@list.ru

Равноканальное угловое прессование (РКУП) относится к процессам интенсивной пластической деформации, которые используются для получения ультрамелкозернистых и наноструктурных металлических материалов. РКУП позволяет реализовать большие значения накопленной деформации сдвига без изменений формы и размеров поперечного сечения заготовки [1], которые способствуют значительному измельчению зерна [1, 2].

В данной работе было проведено исследование процесса РКУП с помощью математического моделирования. Математическое моделирование осуществляли методом конечных элементов, с использованием программы Deform 3D. В результате расчета модели получают изображения заготовки с полями температур, напряжений, деформаций и другие параметры процесса.

В качестве материала образца был выбран алюминий, температура прессования 20 C^0 , угол пересечения каналов 90^0 . Остальные параметры, в зависимости от варианта расчета, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры моделирования процесса РКУП

№ варианта	Высота заготовки, мм	r/R, мм/мм	Коэф. трения	Скорость, мм/с
1	30	1/1	0	1
2	60	1/1	0	1
3	90	1/1	0	1
4	90	1/1	0,15	1
5	90	1/1	0,2	1
6	90	1/1	0,3	1
7	90	1/3	0,15	1
8	90	1/5	0,15	1
9	90	1/1	0,15	2
10	90	1/1	0,15	5
11	90	1/1	0,15	7
12	90	1/1	0,15	15
13	30	1/1	0,15	1
14	60	1/1	0,15	1

Деформация в процессе РКУП неравномерна как по длине, так и по высоте образца. На рис.1 представлено распределение деформации для различных вариантов моделирования (таблица.1)

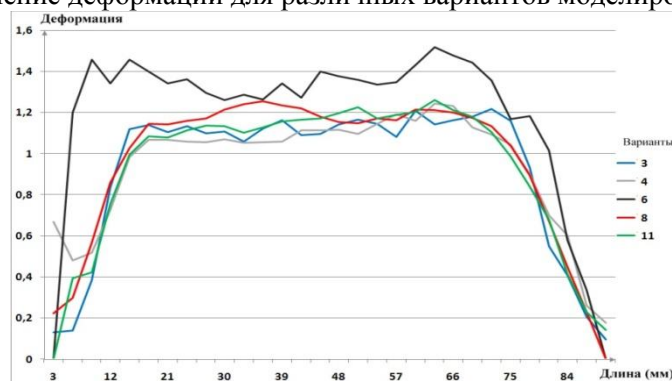


Рис.1. Распределение деформации по длине образцов

Из рис.1 видно, что при всех рассмотренных вариантах недеформированными остаются 15 мм с каждого конца заготовки, т.е. примерно на ширину канала. В остальной части распределение достаточно равномерно, за исключением варианта 6 с повышенным коэффициентом трения. Распределение деформации по высоте образцов в продольном сечении показано на примере варианта 7 и 9 (рис. 2).

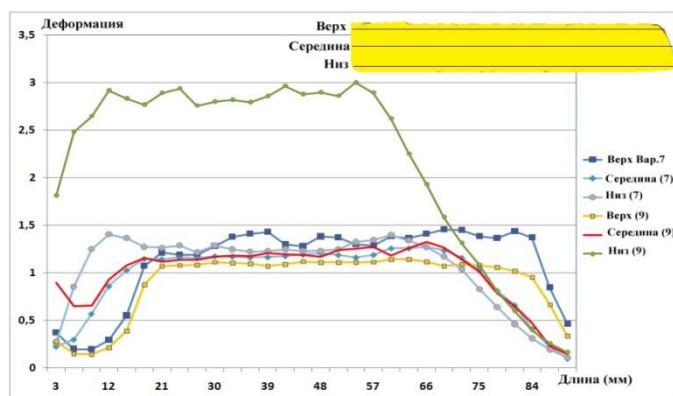


Рис.2. Распределение деформации по высоте образцов

Из рис. 2 видно, что уменьшение внешнего радиуса сопряжения вертикального и горизонтального каналов ведет к более равномерному распределению деформации. Деформация в нижнем слое продеформированного образца для варианта 9 более интенсивна, чем в середине и в верхнем слое образца. Такое распределения деформации является характерным для вариантов с малыми радиусами сопряжения каналов.

Напряженное состояние в образце при РКУП характеризуется так же крайней неравномерностью. На рис. 3 приведено поле среднего напряжения в образце продеформированному по варианту 4. Для наглядности анализа напряженного состояния на образце были зафиксированы 3 материальные точки: на внутреннем крае (P1), в середине (P2) и на внешнем крае (P3) (Рис.3). В данных точках проанализировано изменение напряженного состояния в процессе РКУП, представленное в виде графиков зависимости среднего напряжения от времени процесса РКУП на рис.3.

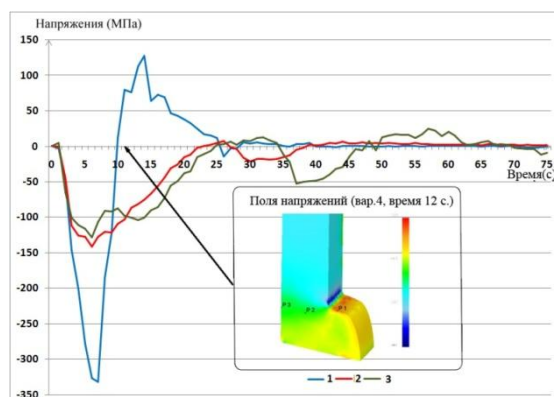


Рис.3. График распределения напряжений по сечению образца для варианта 4

Из графиков видно, что в части заготовки, находящейся в вертикальном канале возникают сжимающие напряжения. На внутренней стороне, что соответствует точке 1, перед перегибом находится область с более интенсивными сжимающими напряжениями (250 - 350 МПа), чем в остальной части вертикального канала, а после перегиба канала находится поле растягивающих напряжений (100-150 МПа). Возникновение растягивающих напряжений в этой части заготовки связано с неравномерностью течения металла по высоте заготовки, что может приводить к возникновению характерных трещин и разрывов, проникающих на глубину действия растягивающих напряжений.

Выводы:

1. Исследовано распределение деформации по длине и сечению образца после РКУП
2. Показано, что напряженное состояние характеризуется неравномерностью на примере исследования среднего напряжения. Слои металла находящиеся в области внутреннего сопряжения каналов в вертикальной части испытывают сжимающие напряжения, а в горизонтальной части растягивающие напряжения.

Выражаю благодарность научному руководителю Юсупову В.С.

Список литературы:

- 1.Сегал В.М. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск. Наука и техника. 1994, 232 с.
- 2.Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Москва. Логос. 2000, 272 с.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ

Кондрашина А.В.

Россия, Тула, Тульский государственный университет, solnishko-moe83@mail.ru

Изучены особенности структурообразования и разрушения высоколегированной стали Р6М5 как типичного труднодеформируемого гетерофазного материала в условиях сверхпластического деформирования.

В стали присутствуют карбиды трех видов: входящие в состав перлита – эвтектоидные карбиды, выделившиеся из аустенита при охлаждении до температуры A_1 (эвтектоидного превращения); вторичные карбиды и первичные карбиды, выделившиеся из жидкого расплава в основном в результате эвтектического превращения. Средний условный диаметр зерна аустенита в стали Р6М5, определенный методом Снейдер-Графа по ГОСТ 5639-82, в состоянии поставки составил около 9 мкм.

Проведены исследования параметров структуры стали Р6М5 после осадки в условиях сверхпластичности. Структурные исследования проводили на образцах, деформированных растяжением на 100% [1] по ГОСТ 9651-84 и осадкой на 50% [2] (при температуре $T=820^\circ\text{C}$ и скорости деформации $\dot{\epsilon}=0,003\text{ c}^{-1}$) по ГОСТ 8817-82.

В результате сверхпластической деформации диаметр карбидов и зерен феррита уменьшается, возрастает средняя площадь межзеренной поверхности, уменьшается показатель формы карбидных частиц. Таким образом, результаты исследований свидетельствуют об увеличении дисперсности структуры стали Р6М5 после сверхпластической деформации. С увеличением дисперсности карбидных выделений в стали Р6М5 возрастает скорость их растворения при термической обработке, и карбиды переходят в твердый раствор феррита при более низкой температуре. Поэтому следствием увеличения дисперсности структуры стали Р6М5 после сверхпластической деформации растяжением может быть уменьшение времени выдержки и снижение температуры окончательного нагрева стали под закалку. Это может позволить снизить трудоемкость и стоимость термической обработки инструмента из стали Р6М5.

Осадка в условиях сверхпластичности способствует получению мелкодисперсной структуры стали Р6М5 по сравнению с исходным ее состоянием, однако, уровень ее дисперсности ниже, чем при растяжении в условиях сверхпластичности. деформирование стали Р6М5 при растяжении в условиях сверхпластичности способствует повышению и химической однородности материала. Характерными особенностями разрушения стали Р6М5 в условиях, отличных от сверхпластических, являются строчечность и направленность трещин, а также отрыв карбидных частиц от матрицы, что не позволяет обеспечить материалу высокую пластичность.

Результаты исследований, полученные методами количественной металлографии, электронной микроскопии и фрактографии, показывают, что сверхпластичность способствуют реализации при растяжении больших ресурсов пластичности ($\delta>90\%$) в стали Р6М5 при деформировании. Это является весьма важным результатом для практики при создании малоотходных, ресурсосберегающих процессов [3, 4, 5].

Список литературы

1. Влияние сверхпластической деформации при различных схемах напряжённого состояния на структуру быстрорежущих сталей / Чернышова Т.А., Гвоздев А.Е., Базык А.С. // Металловедение и термическая обработка металлов, 1989. – №5, с. 30-35.

2. Ресурсосберегающая технология термомеханической обработки быстрорежущей вольфрамомолибденовой стали Р6М5 / А.Е. Гвоздев // Металловедение и термическая обработка металлов, 2005. – № 12, с. 27-30.

3. Гвоздев А.Е. Производство заготовок быстрорежущего инструмента в условиях сверхпластичности. – М.: машиностроение, 1992. – 176 с.: ил.

4. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов / О.А. Кайбышев. – М.: Металлургия, 1984. – 264с.

5. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. – М.: Металлургия, 1981. – 168с.

Выражение благодарности: науч. руководитель – д.т.н., профессор Гвоздев А.Е.; д.т.н., профессор Стариков Н.Е.

ОБРАБОТКА ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Корневич А.П.

Россия, Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, artem-krnevich@yandex.ru

Создание разнообразных нанокомпозитов с новыми или улучшенными эксплуатационными характеристиками, включая значительно более высокую прочность, - одна из целей развития науки и технологии наноструктурированных материалов. Композиты металл-металл, получаемые методом интенсивного деформирования, (далее ДММК) в последние годы привлекают к себе все больше внимания. Комбинируя метод равноканальной угловой деформации (РКУ-прессование) с другими методами деформирующей обработки уже сегодня получают выдающиеся конструкционные материалы для аэрокосмических применений. Одно из таких применений - использование Cu- и Al-ДММК проволок в токопроводящих тросовых поводках для работы в генераторном режиме на орбитальных космических аппаратах. Это ДММК систем Cu-Nb, Al-Nb, Al-Ti и другие.

Задачей технологических методов получения требуемых структур в массивных металлических образцах и заготовках становится измельчение их зерен от микро до наноуровня при преимущественном образовании большеугловых границ зерен. Это удастся осуществить, когда химическая природа обрабатываемого материала или его фаз позволяет использовать три или четыре плоскости сдвига (рис. 1).

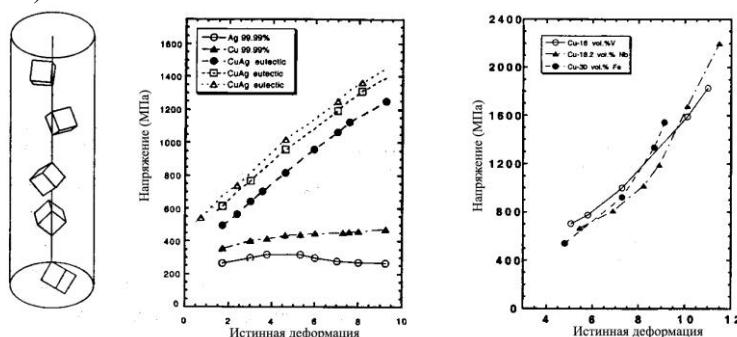


Рис. 1. Зависимость прочности некоторых материалов от деформации.

Инженерное решение технологической парадигмы, построенной на организации простых управляемых сдвигов в большом объеме, привело к положительному результату, так как позволило достичь больших деформаций металлов при относительно низких температурах. Определяющие факторы – это стоимость и комплекс характеристик материала.

По данным, приведенным в публикациях, для того, чтобы из литой заготовки Cu-Nb сплава с начальным дендритным параметром 10 мкм получить наноструктурированный материал со средним размером фаз 10 нм, потребуется 500 проходов с поворотом образца. Понятно, что это очень дорогая технология. Удешевить процесс позволяет измененная технологическая схема. Аналогичное 1000-кратное измельчение зерен можно получить, используя всего 50 проходов через угловую матрицу, а затем прокатав заготовку в лист с 10-кратным утонением. Таким методом сегодня в США получают листы достаточных для разнообразных применений размеров толщиной 0,5 – 5,0 мм.

В последние годы возник и получил широкое промышленное признание новый перспективный твердофазный процесс перемешивающей обработки, который сопровождается интенсивными локальными микроструктурными изменениями в обрабатываемых сплавах. В этом методе результат достигается путем локального введения тепла трения, разогрева материала до состояния интенсивного изнашивания и организации пластического течения с помощью вращения и перемещения специального внедренного инструмента, что в результате сопровождается локальными микроструктурными изменениями. $T_{обр}=(0,8-0,9)T_{пл}$. Установлено, что большое количество материала, попадающего в зону, примыкающую к инструменту, закручивается в различных направлениях в X, Y и Z плоскостях вокруг вращающегося инструмента, вызывая «хаотическое перемешивание» попадающих в зону обработки компонентов и их многократное измельчение всего за один проход инструмента.

Комбинирование такой перемешивающей обработки с быстрым охлаждением позволило разработать новый метод измельчения зерен до наноразмерного уровня. В последнем случае перемешивающая обработка производилась на пластинах толщиной 2 мм из алюминиевого сплава 7075 инструментом, перемещаемым со скоростью 100 мм/мин при частоте вращения 800 об/мин. Был успешно получен нанокристаллический материал со средним размером зерен 100 нм.

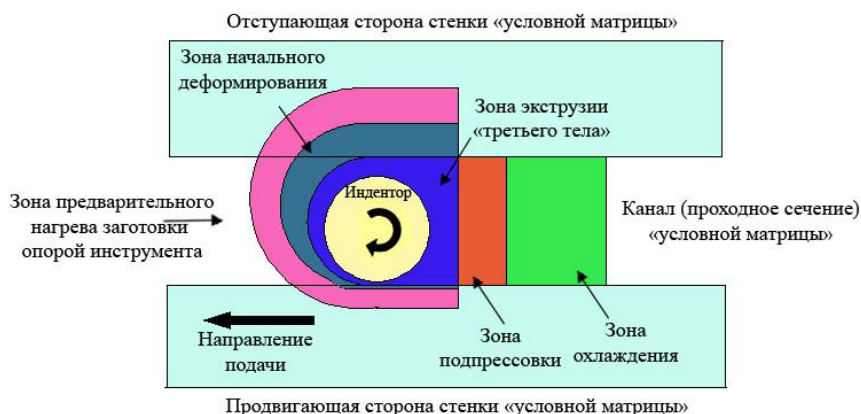


Рис. 2. Принципиальная схема распределения деформационных зон вокруг инструмента в процессе перемешивающей обработки.

В принципе, используя многократные перекрывающиеся проходы, можно получить этим методом тонкие листы любого требуемого размера. В МГТУ им. Н.Э.Баумана работа в этом направлении проводится специалистами кафедры СМ 13.

В результате проведенных исследований было установлено, что перемешивающая обработка оказывает одинаковое влияние как на деформируемые, так и на литейные алюминиевые сплавы (рис. 3), что позволяет подвергать обработке большую часть конструкций и полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, используемых в авиа- и ракетостроении.

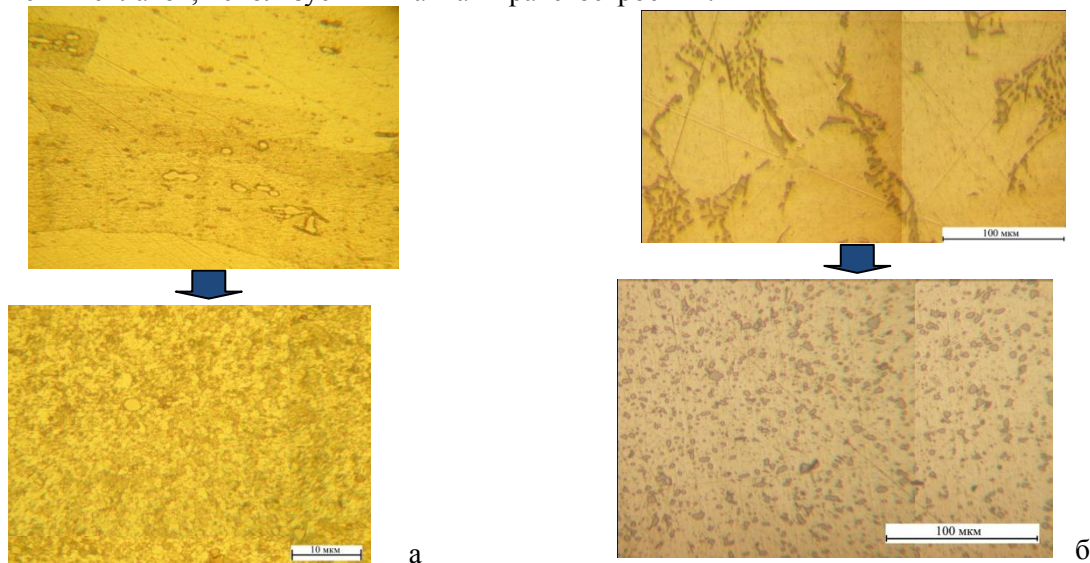


Рис. 3. Влияние перемешивающей обработки на микроструктуру деформируемых (а) и литейных (б) сплавов.

Таким образом, можно говорить о рождении новой эффективной стратегии крупномасштабного производства современных наноструктурированных конструкционных композитных материалов, построенной на принципе «хаотического перемешивания» и самосборки гетероструктур.

Однако, возможности перемешивающей обработки на сегодняшний день не ограничиваются доведением материалов до нанокристаллического состояния. Существует еще ряд перспективных направлений использования этого метода во многих отраслях промышленности. Это, например, увеличение ресурса сварных соединений полученных методами сварки плавлением путем их повторной «переварки» методом перемешивающей обработки, «залечивание» раковин, приповерхностных усадочных пор и других дефектов и т.д.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н. профессору Семенову Борису Ивановичу.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСПАД ЦЕМЕНТИТА В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ

Маляров А.В.

Российская Федерация, г. Тула, Тульский артиллерийский инженерный институт,
fmm@tsu.tula.ru

Для современного потребителя главное - комплекс свойств, какими обладает материал в различных условиях. А свойства зависят от структуры материала (при постоянном его составе). Структура же материала формируется во время фазовых и структурных превращений [1].

Современная физическая теория всё ещё далека от полного понимания механизма фазовых превращений, хотя в этом направлении сделано немало. Особый интерес представляет так называемая стадия (состояние) «предпревращения», когда наблюдается аномальное изменение некоторых свойств (например, теплоёмкости, электросопротивления, модулей сдвига и упругости) и другие экстремальные явления. Причём материал начинает «готовиться» к фазовому превращению (даже при медленном нагреве и охлаждении) за 50...200 °С до температуры фазового равновесия [2].

Большая часть имеющихся в литературе публикаций посвящена исследованию аномального поведения систем вблизи температур фазовых переходов первого рода (прежде всего, вблизи температур полиморфных превращений, когда происходит перестройка кристаллической решётки). Поведение системы перед фазовым переходом второго рода изучено недостаточно полно, однако, даже разрозненные сведения указывают на возможность существенно изменить свойства и структуру сплава при воздействии ТЦО или деформации на ферромагнетик вблизи температуры Кюри. В углеродистых сталях имеется несколько фаз, обладающих ферромагнитными свойствами: феррит и цементит.

Отсутствие информации о стабильности цементита при ТЦО в районе температуры его магнитного превращения определило направление исследований, выполненных в работах [3, 4]. Проведенные исследования указывают на то, что в процессе ТЦО вблизи точки Кюри цементита стабильность последнего крайне мала, что в свою очередь приводит к образованию графита.

Целью данной работы явилось исследование развития процесса графитизации в зависимости от содержания углерода и количества циклов в низкоуглеродистых сталях при термоциклической обработке вблизи точки Кюри цементита.

Исследования проводили на сталях марок 08, 15, 20, 25, 60 (ГОСТ 1050-88). Стали перечисленных марок, имели исходную структуру третичного цементита, пластинчатого перлита и феррита (Рисунок 1, а). Образцы были защищены от обезуглероживания специальной пастой.

Далее образцы подвергли термоциклической обработке (ТЦО). Каждый цикл обработки включал помещение образцов на 20 мин. в печь с температурой 210 ± 5 °С и затем быстрый перенос их в печь с температурой 170 °С, где их выдерживали в течение 20 мин. Образцы стали каждой марки подвергли 35 циклам обработки.

После проведенной обработки проводили измерение плотности. Затем образцы подвергали металлографическому (на микроскопе «Karl Zeiss Jena» с цифровым выводом изображения) и рентгеноструктурному анализам. Последний проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 в K_{α} -излучении в ИМЕТ РАН.

Во всех исследуемых сталях многократные переходы через точку Кюри цементита привели к образованию графитных включений, имеющих преимущественно округлую форму (Рисунок 1, б).

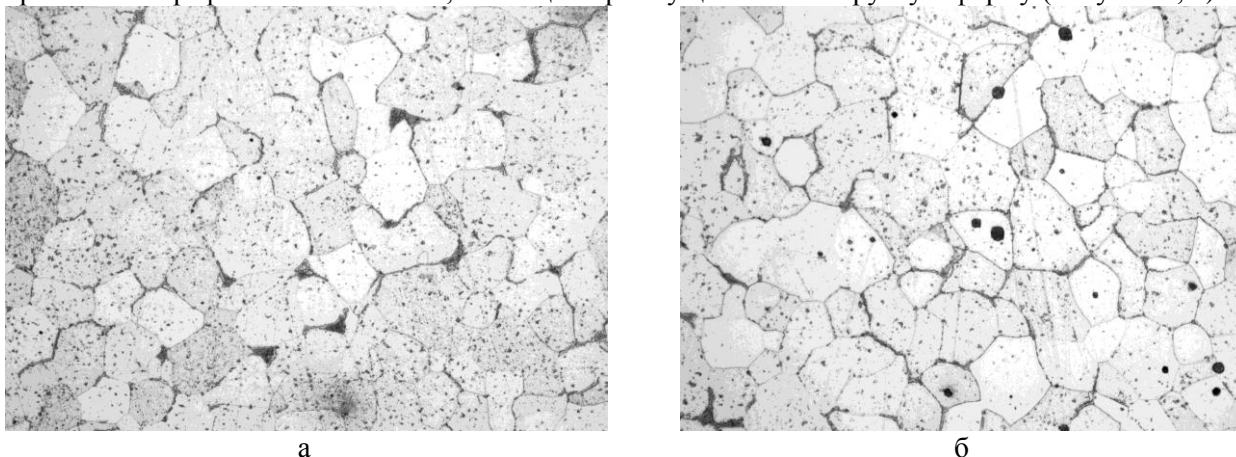


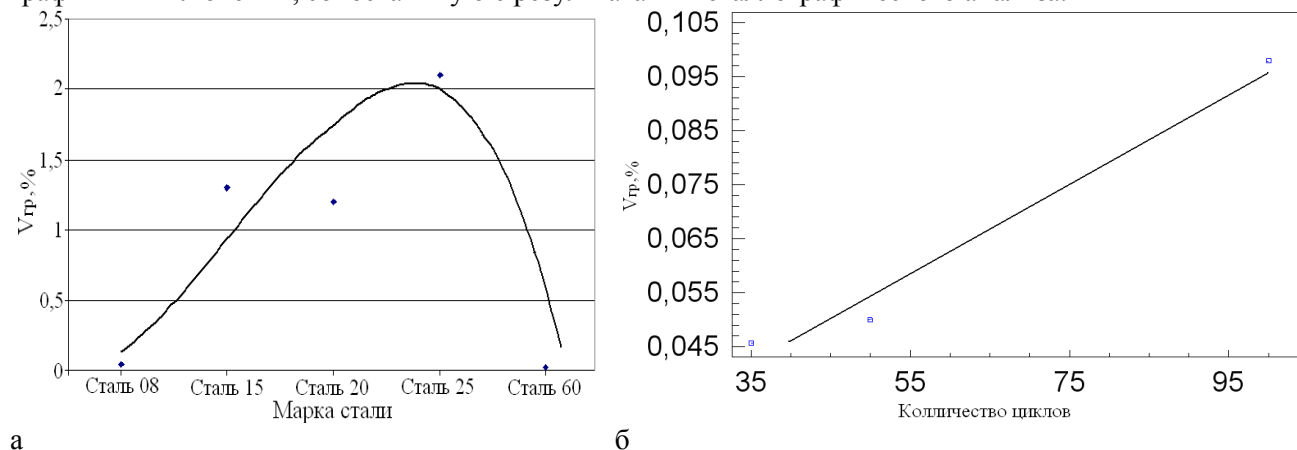
Рисунок 1 – Микроструктура стали марки 08: а - в исходном состоянии, х500; б - после ТЦО (100

циклов), $\times 500$

Для сталей 08, 15, 20 основным следствием подобного воздействия является распад цементита третичного, расположенного по границам ферритного зерна. Образовавшиеся графитные включения имеют преимущественно округлую форму со следующими средними размерами: в сталях 08, 25, 60 - около 5 мкм; в сталях 15, 20 - около 10,30 мкм. Вблизи частиц новой фазы цементит третичный отсутствует.

С помощью специального модуля автоматизированной обработки микроструктур, прилагаемого к микроскопу «Karl Zeiss», были определены объемные доли графитных включений (Рисунок 2, а).

Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил факт появления графита в образцах исследуемых сталей после ТЦО вблизи точки Кюри цементита и определил величину объемной доли графитных включений, сопоставимую с результатами металлографического анализа.



а б
Рисунок 2 – Средние объемные доли графитных включений: а - для разных марок сталей после 35 циклов ТЦО; б – для марки стали 08 с ростом числа циклов

Для установления влияния количества циклов на процесс графитизации сталь марки 08 подвергли дальнейшей термоциклической обработке. Общее количество составило 100 циклов. Металлографический анализ показал, что процесс графитизации продолжает развиваться с ростом числа циклов (Рисунок 2, б). О постепенном изменении микроструктуры в процессе ТЦО можно судить по данным об уменьшении плотности образцов исследуемых сталей с увеличением числа циклов обработки.

По результатам проведенных исследований можно говорить о том, что с ростом содержания углерода в стали объемная доля графита, получаемая в результате термоциклической обработки, значительно возрастает. Для сталей 08, 15, 20, 25 основным следствием подобного воздействия является распад цементита третичного, расположенного по границам ферритного зерна. Снижение объемной доли графита в стали марки 60 свидетельствует о том, что распаду поддается только структурно свободный цементит.

Литература

1. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железо-углеродистых сплавах. - М.:Изд-во «Металлургия», 1982.
2. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Клиггер Л. М., Разумовский И. М. Исследование нестабильной решётки металлических сплавов в предмартенситном состоянии. // *Металлургия*. - 1974. - №2. - С. 50-59.
3. Тихонова И.В., Маляров А.В., Кузовлева О.В., Гвоздев А.Е., Стариков Н.Е. Влияние содержания углерода на распад цементита в углеродистых сталях при термоциклической обработке // *Производство проката*. – 2009. – № 5. – С. 29–31.
4. Маляров А.В. Графитизация углеродистых сталей при термоциклической обработке вблизи точки Кюри цементита // *X Международная научно – техническая Уральская школа – семинар металлургов – молодых ученых*. Екатеринбург. 2009. С. 79 – 81.

Особая благодарность

Выражается научному руководителю д.т.н., профессору Гвоздеву А.Е., консультанту к.т.н., доценту Тихоновой И.В. и адъюнкту ТАИИ Краснобокову И.В.

ПОВЕДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ АЛЮМИНИЯ А 85 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Невский С.А.

Россия, г. Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
nevskiy_sa@physics.sibsiu.ru

Роль влияния внешних электрических воздействий на процесс пластической деформации материалов давно привлекает внимание исследователей. Однако, несмотря на большие успехи физики конденсированного состояния и материаловедения [1], остаются вопросы, связанные с влиянием слабых электрических воздействий, к числу которых относятся воздействие электрическими потенциалами. К настоящему времени получены результаты, свидетельствующие о том, что электрические потенциалы существенно изменяют скорость ползучести и микротвердость алюминия и меди [2, 3]. Релаксация напряжений в условиях слабых электрических потенциалов практически не изучалась.

Целью исследования является изучение поведения параметров релаксации напряжений технически чистого алюминия А 85 в условиях слабых электрических потенциалов.

Перед проведением испытаний, для снятия внутренних напряжений, образцы подвергались отжигу при $T = 773$ К в течении 7200 с. Испытания на релаксацию напряжений проводились на деформационной машине с программным обеспечением, позволяющим записывать релаксационные кривые. Из полученных релаксационных кривых вычислялись параметры процесса релаксации: глубина релаксации $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, где σ_0 – начальное напряжение ($\sigma_0 = 57$ МПа), σ – текущее напряжение, средняя скорость релаксации $\nu = \Delta\sigma/\Delta t$, Δt – время и активационный объем $\gamma = kT(\ln(-\dot{\sigma})/d\sigma)$. Эффект влияния электрического потенциала характеризовался величиной относительного изменений скорости $\delta = (\nu_\varphi/\nu_0) - 1$. Рисунок 1 показывает, зависимость глубины релаксации от времени при потенциалах 0 и ± 1 В.

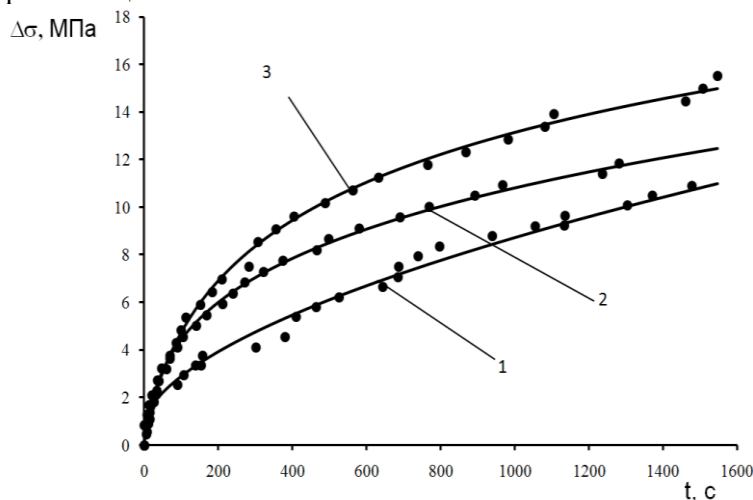


Рисунок 1 – Зависимость глубины релаксации от времени в обычных условиях (кривая 1), при потенциалах: $\varphi = -1$ В (кривая 2), $\varphi = 1$ В (кривая 3)

Видно, что глубина релаксации при воздействии потенциалов увеличивается вне зависимости от его знака, соответственно идет увеличение скорости релаксации. Рисунок 2 демонстрирует зависимость относительного изменения средней скорости релаксации от потенциала, спустя 500 с после ее начала. Величина δ увеличивается вне зависимости от его знака. Различие между левой и правой ветвями графика обусловлено, по-видимому, статистическим разбросом. Изменения данных параметров релаксации напряжений связано с изменениями активационного объема γ и плотности дислокаций $\rho \approx b^4/\gamma^2$. Ниже в таблице приведены зависимости активационного объема и плотности дислокаций. Наблюдается снижение активационного объема и увеличение плотности дислокаций. Порядок величины плотности дислокаций 10^{11} см⁻² свидетельствует о наличии развитой сетчатой структуры [4]. Однако для подтверждения данного факта необходимо проведения дополнительных исследований.

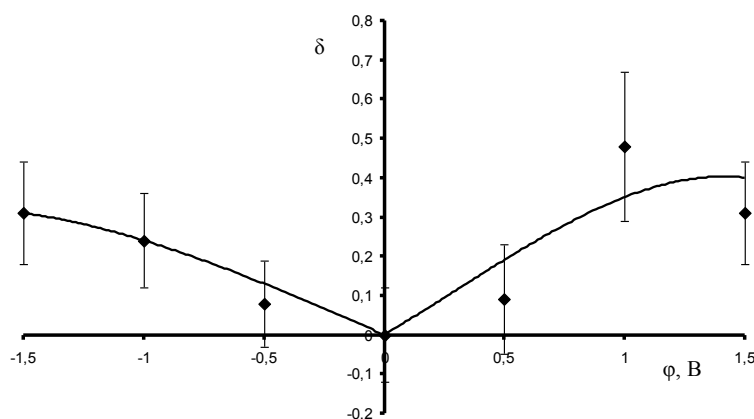


Рисунок 2 – Зависимость относительного изменения скорости релаксации от величины электрического потенциала $\Delta t = 500\text{с}$

Таблица. Зависимость активационного объема и плотности дислокаций от электрического потенциала.

φ, В	-1,5	-1	-0,5	0	0,5	1	1,5
$\gamma, 10^{-27}\text{м}^3$	1,19	1,35	1,29	1,70	1,41	1,27	1,39
$\rho, 10^{11}\text{см}^{-2}$	4,72	3,65	4,03	2,30	3,38	4,12	3,45

Таким образом, в работе установлено влияние слабых электрических потенциалов на параметры релаксации напряжений. Показано, что при изменении электрического потенциала поверхности средняя скорость релаксации увеличивается вне зависимости от его знака. Выдвинуто предположение о связи полученных изменений с увеличением плотности дислокаций.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м. н., профессору Громову В.Е. и к.т.н., доценту Коновалову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (гос. контракт № П411).

Литература

1. «Fundamental and Applied Aspects of External Fields Action on Materials», Russia – China III International Conference «Fundamental and Applied Aspects of External Fields Action on Materials», 26 – 28 May. 2010. [Text] / Ed. By V. Gromov. – Novokuznetsk : «Novokuznetsk Polygraphic Center», 2010. – 690 p.
2. Коновалов, С. В. О влиянии электрического потенциала на скорость ползучести алюминия [Текст]/ С. В. Коновалов [и др.]. // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 1389–1391.
3. Коновалов, С. В. Влияние слабых энергетических воздействий на ползучесть металлов [Текст]/ С. В. Коновалов [и др.]. // Известия вузов. Черная металлургия.–2008.– № 12.– С. 38–40.
4. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов [Текст] / В. В. Рыбин. – М.: Металлургия, 1986. –224 с.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА

Пивоварчик С.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук институт металлургии и материаловедения
им.А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), PivovarchikSV@yandex.ru

Рынок медицинских имплантатов и протезов, как ниша для коммерциализации титана, огромен, поэтому повышение механических и усталостных свойств, сплавов на основе титана, подвергнутого ИПД, имеет большое значение.

В работах [1, 2] исследовали усталостную прочность титана технической чистоты VT1-0 и сплава VT6 в состояниях заводской поставки и после РКУП. Предел выносливости титана VT1-0 на базе 10^6 в состоянии поставки составлял 350МПа, а после РКУП – 520 МПа. В сплаве VT6 соответственно 570 и 670МПа [1, 2]. В работе [3] также показано, что у ультрамелкозернистого чистого титана после РКУП предел усталости возрастает в 1,67 раз, однако чувствительность к надрезу повышается.

В работе [4] исследовалась статическая и усталостная прочность двух серий цилиндрических образцов из технического чистого титана Grade 4 (США) следующего химического состава: С - 0,052; N – 0,015; O – 0,34; H – 0,015; Fe – 0,3; ост. Ti в вес.%.
Были получены очень хорошие результаты по улучшению статической прочности (рис. 1)

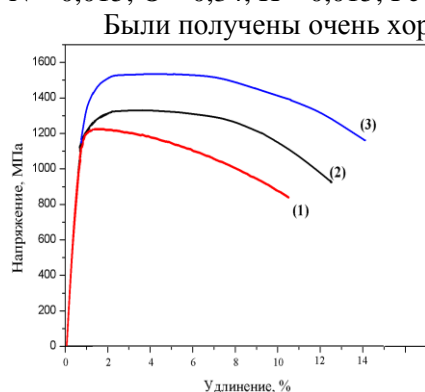


Рисунок 6 - Кривые растяжения образцов: 1 – НС Ti Grade 4 прутки диаметром 7 мм; 2 – НС Ti Grade 4, 40 %, T = 450 °C, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; 3 - НС Ti Grade 4, 20 %, T = 450 °C, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

Как видно из рисунка 1 наибольшего увеличения свойств удалось достичь под действием теплой деформации плющением до 20 % при температуре 450°C со скоростью деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Предположительно, именно такой деформационный режим, при помощи которого была достигнута комбинация улучшенных структурных параметров, таких как однородность и равноосность наноструктуры технического чистого титана, а так же повышенных механических характеристик, позволит увеличить долговечность материала под воздействием циклических нагрузок [4]. И действительно, из после РКУП + ТП + плющения предел выносливости возрос на 80% по сравнению с исходным состоянием.

Таким образом, формирование под действием деформации плющением равноосной, и однородной в поперечном и продольном сечении наноструктуры со средним размером зерен около 150 нм, и преимущественно большеугловыми границами, объемная доля которых в структуре

не менее 80 %, приводит к одновременному повышению прочности и пластичности НС титана. В настоящей работе было проведено исследование усталостной прочности титана Grade 4 после ТМО, включающей РКУП+ТП на плоских образцах в состоянии после электроэрозионной резки и в полированном состоянии.

Исходными заготовками для образцов 2-х серий являлись прутки диаметром 25 мм с размером зерна ≈ 30 мкм.

При изготовлении образцов 1-ой серии исходные заготовки разрезались вдоль оси электроэрозионной резкой, далее этой же резкой образцам предавали нужную форму. Для получения образцов 2-ой серии исходные заготовки были подвергнуты комбинированной обработке, включающей РКУП (T = 450°C, угол 90°, маршрут Вс, 8 проходов), последующую термомеханическую обработку теплой прокаткой в интервале температур 350 ... 400°C и отжиг при 300°C в течение 1 часа. В результате такой обработки были получены прутки диаметром 7 мм и длиной 3 м1. Испытаниям были подвергнуты плоские образцы, вырезанные из прутка электроэрозионной резкой в продольном направлении с рабочей зоной 3,5x2x8мм.

При статическом растяжении были получены следующие результаты:

14. исходное состояние Ti Grade 4: $\sigma_B = 689$ МПа, $\sigma_{0,2} = 523$ МПа, $\delta = 35\%$,
15. после обработки РКУП+ТП Ti Grade 4, 40 %, T = 450 °C, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$: $\sigma_B = 1268$ МПа, $\sigma_{0,2} = 580$ МПа, $\delta = 10,7\%$.

1 Образцы были получены из ИФПМ УГАТУ (г.Уфа) (Научный руководитель проф. Р.З. Валиев)

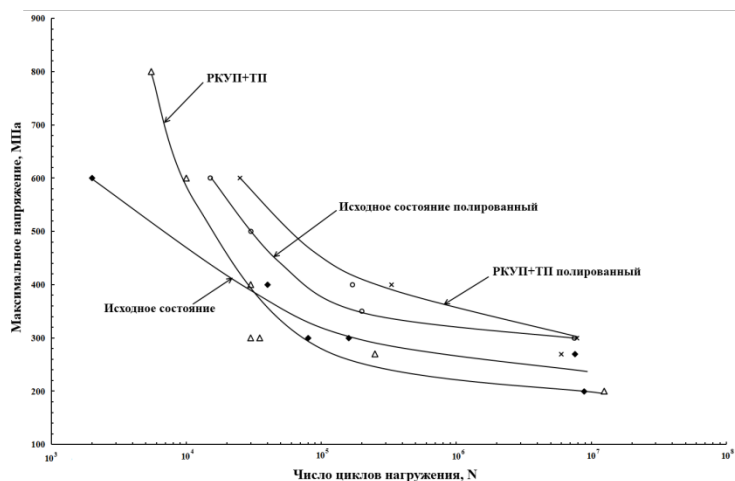


Рисунок 2 -Кривые усталости исходного титана Grade 4 и после РКУП + ТП

Усталостная прочность у образцов после РКУП+ТП возрастает только в области малоциклового усталости, в многоциклового – близка к усталостной прочности образцов с исходной структурой. В полированном состоянии предел ограниченной долговечности в области напряжений от 300МПа до 600МПа на порядок больше неполированных образцов. Предел усталости у полированных образцов на 50-70 МПа выше образцов в неполированном состоянии.

Статические прочностные характеристики титана существенно повышаются в субмикроструктурном состоянии по сравнению с крупнозернистым материалом. Однако, усталостная долговечность (рис.2) возрастает только в области малоциклового усталости.

Фрактографические исследования. С использованием растровой электронной микроскопии рассмотрены механизмы усталостного разрушения:

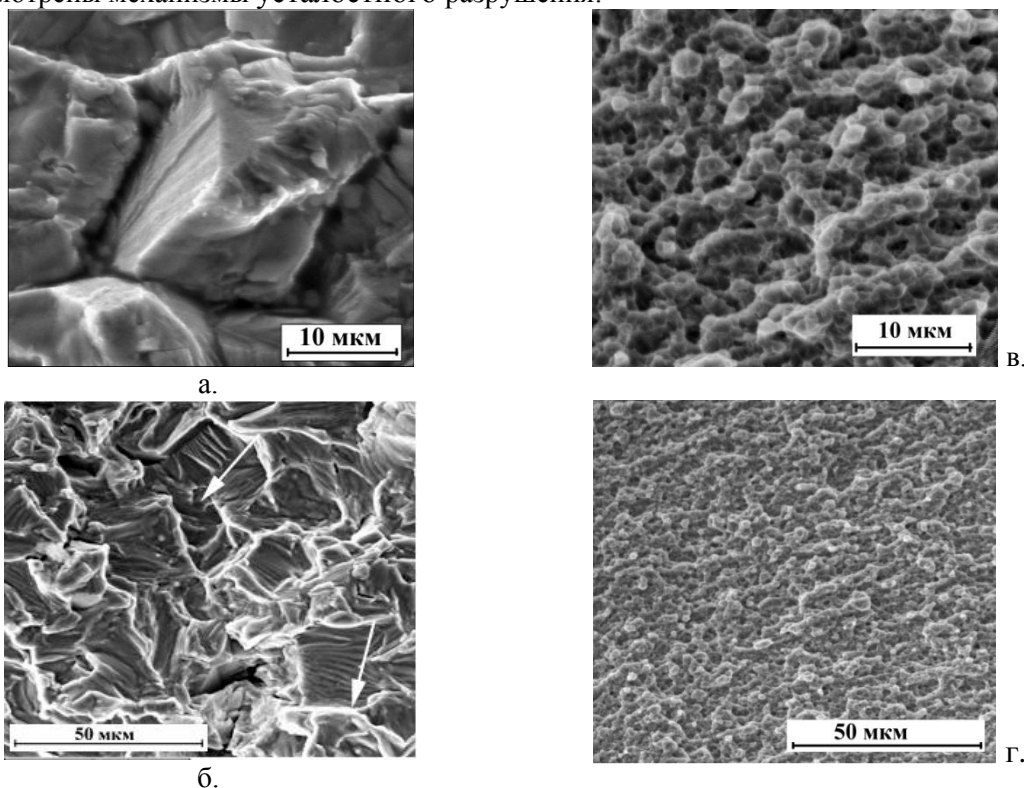


Рисунок 3 - Фрактография усталостного разрушения титана в исходном состоянии – а.), б.); состоянии после РКУП +ТП – в.), г.)

На рисунке 3 а.), б.) представлены фраттографические картины усталостного разрушения исходных образцов. Видно, что распространение усталостной трещины в основном происходит по границам зерен, однако на границах отдельных зерен наблюдается вязкий бороздчатый рельеф. Из рисунка 3 в.), г.) видно, что распространение усталостной трещины в образцах титана после РКУП +ТП происходит по границам зерен, размер которых составляет ~ 2 мкм. Эти зерна вытянуты перпендикулярно направлению распространения усталостной трещины. В СМК–титане крупномасштабные полосы сдвига в процессе циклического деформирования не наблюдаются, а зарождение поверхностных усталостных микротрещин происходит по границам зерен.

Выводы.

Анализируя совместные данные по ходу кривых усталости и фраттографических картин статического и усталостного разрушения можно сделать следующие выводы.

1. Исходное состояния образцов из титана не было в оптимальном пластическом состоянии, о чем свидетельствует наличие микротрещин на поверхности статического разрушения.
2. Равноканальное угловое прессование с последующей термомеханической обработкой привело к повышению предела прочности почти в два раза по сравнению с исходным состоянием, однако пластичность уменьшилась практически в три раза. В результате чего на поверхности статического растяжения образцов титана после РКУП и ТП наблюдается множество микротрещин.
3. Наличие в исходном материале и образцах титана после РКУП и ТП зародышевых микротрещин привело к тому, что предел выносливости обеих серий образцов практически одинаков и составляет ~ 250 МПа.
4. Полировка поверхности образцов приводит к значительному повышению предела ограниченной долговечности, а также пределу выносливости на 50-70 МПа.
5. В то же время ограниченная долговечность в области малоциклового усталости (до 2×10^4 циклов) выше у образцов, прошедших РКУП и ТП за счет более высокого уровня прочностных характеристик.
6. Снижение пластичности после РКУП приводит к повышению чувствительности к концентраторам напряжений и снижению характеристик циклической трещиностойкости.

Литература

1. Zharebtsov S., Salishchev G., Galejev R. et.al. Mechanical Properties of Ti – 6Al – 4V Titanium Alloy with Submicrocrystalline Structure Produced by Severe Plastic Deformation // Materials Transactions, vol. 46, №9, 2005, p. 2020 – 2025.
2. Жеребцов С.В., Салищев Г.А., Галлеев Р.М. Механические свойства субмикроструктурного титанового сплава ВТ6 / Структура и свойства нанокристаллических материалов. (Сб. науч. тр.). Екатеринбург: УрО РАН, 1999, с.195 – 203.
3. Kim W. - J., Hyun C. – Y., Kim H. – K. Fatigue strength of ultrafine – grained pure Ti after severe plastic deformation // Scr. Mater. – 2006. – 54, №10, с. 1745 – 1750.
4. Valiev R.Z., Semanova I.P., Jakushina E. et. al. Nanjstructured SPD Processed Titanium for Medical Implants / Nanomaterials by Severe Plastic Defomation IV. Part 1 (Selected, peer reviewed papers from the 4th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Defomation, Goslar, Germany, August 18 – 22, 2008. Edited Yuri Estrin and Hans Jurgen Maier). TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, Switzerland – UK – USA, 2008, p. 49 - 54.
5. Семашко Н.А., Рошупкин В.В., Чернов А.И. и др. Влияние способа вырезки на кинетику деформации и разрушения образцов из титанового сплава ОТ – 4 / Сборник трудов IX Российско – Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии”. 19 – 22 сентября 2007г., Астрахань, РФ. Под общей редакцией академика РАН В.М. Бузника. Перспективные материалы. Специальный выпуск, сентябрь 2007, т.2, с.515 – 516. ,

Автор выражает благодарность за помощь при выполнении работы, а также обсуждении материалов: проф., д.т.н. В.Ф. Терентьеву, проф., д.т.н. С.В. Добаткину и к.т.н. И.П. Семеновой.

УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr-2,5%Nb ПОСЛЕ РКУП

Просвирнин Д.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, (ИМЕТ РАН), ProsvirninDV@yandex.ru

В настоящее время в медицинской технике преимущественно используются титановые сплавы, обладающие высокой биосовместимостью с тканями организма. Применение циркониевых сплавов в медицине ограничено из-за низких прочностных характеристик по сравнению с титановыми сплавами, несмотря на то, что они обладают лучшей биосовместимостью с организмом человека [1-4]. Упрочнение циркониевых сплавов существенно расширит их применение в медицинской технике, поскольку их инертное поведение в тканях организма не влияет на здоровье человека. В настоящей работе, упрочнение циркониевых сплавов будет достигнуто путем получения в них ультрамелкозернистого состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД).

Кроме высокой прочности и биосовместимости, для применения металла в медицинской технике необходимо чтобы он обладал высокой усталостной прочностью.

Целью настоящей работы является изучение влияния РКУП на статическую и циклическую прочность сплава циркония Zr – 2,5Nb. В качестве материала для исследования выбран сплав Э125 (Zr-2,5 %Nb), среди существующих промышленных циркониевых сплавов для изготовления медицинских имплантатов наиболее приемлем.

Материал и методика исследования

Исходное состояние сплава Zr-2,5%Nb (Zr-97,25; Nb-2,7; Fe-0,05, масс. %) соответствовало холодной прокатке и отжигу 530°C (1 час). Твердость после такой обработки составляла HV = 1650 МПа, а средний размер зерна 5 мкм. РКУ прессование сплава Zr-2,5%Nb осуществлялось в изотермических условиях при температуре 420°C с углом пересечения рабочего и выходного каналов 90° с числом проходов 4, что соответствует истинной деформации $\epsilon=2,5$.

Статические механические свойства определяли на универсальной 10-тонной машине Instron 3380, а испытания на усталость в условиях повторного растяжения с постоянным минимальным напряжением 30МПа на усталостной машине Instron ElectroPuls E3000 с частотой 30Гц.

Структура сплава Zr - 2,5%Nb после РКУП представляет собой зеренно-субзеренную, но преимущественно субмикрокристаллическую структуру (Рис.1). Структура имеет несколько ориентированный характер, что является следствием формирования вытянутых субзерен на стадии неустановившейся полигонизации [5], и/или полос сдвига на ранних стадиях РКУП.

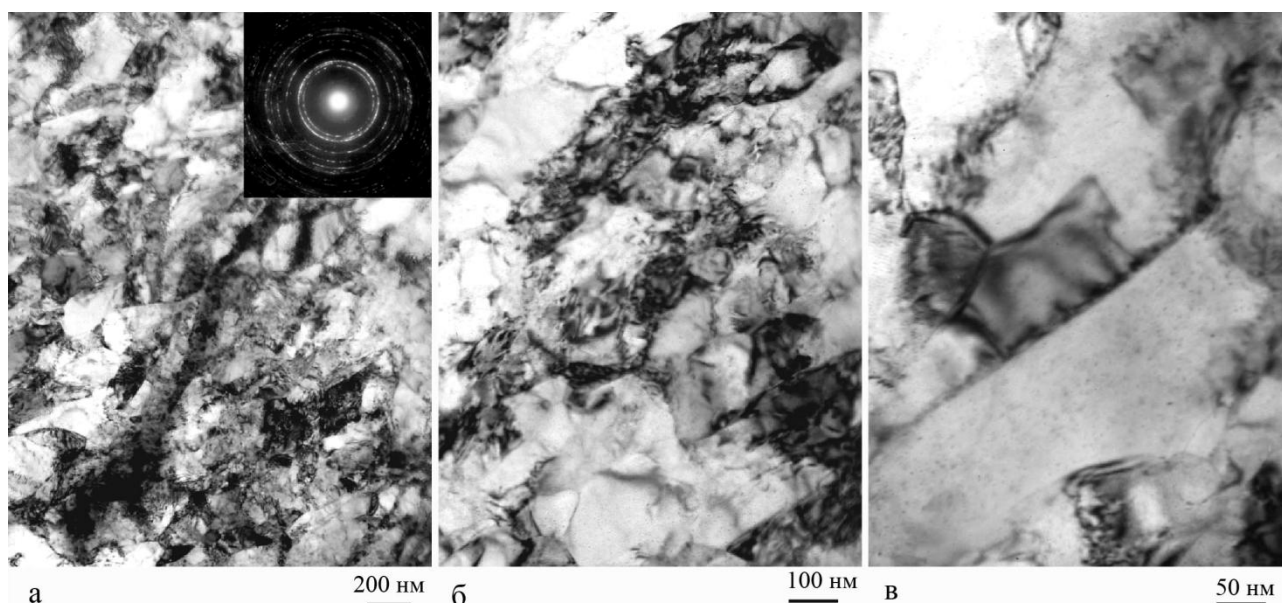


Рис. 1. Структура сплава Zr - 2,5%Nb (а, б, в) после РКУП

Механические свойства при статическом растяжении и испытании на усталость

Материал		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_R , МПа	σ_R/σ_B
Сплав Zr-2,5Nb	Исходное состояние	569	377	26,1	360	0,63
	После РКУП	771	622	9,65	400	0,52

Примечание: σ_R – предел выносливости на базе 10^7 циклов

Таблица 1 - Механические свойства титана ВТ1-00 и циркониевого сплава Zr-2,5Nb

Из таблицы 1 видно, что после РКУП значительно возрастает предел текучести и предел прочности, однако пластичность уменьшается более чем в два раза

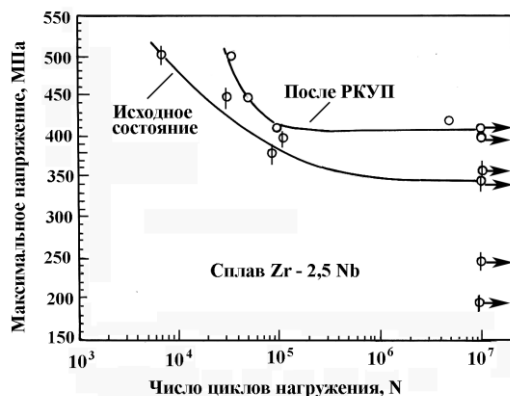


Рис. 2. Кривые усталости сплава Zr-2,5%Nb в различном структурном состоянии.

Долговечность образцов сплава Zr - 2,5%Nb после РКУП примерно на порядок выше, чем в исходных образцах, а предел выносливости составляет 420МПа (рис.2). Отношение предела выносливости к пределу прочности σ_R/σ_B у сплава циркония после РКУП составляет 0, 55, а для исходного состояния это отношение – 0,63.

Выводы

1. Равноканальное угловое прессование сплава циркония Z- 2,5 Nb приводит к значительному повышению предела прочности и предела текучести, однако пластичность уменьшается более чем в два раза. Предел выносливости после РКУП достигает $\cong 400$ МПа, Таким образом, как возможный материал для биоимплантатов циркониевый сплав после РКУП по уровню механических характеристик является перспективным материалом для медицинской промышленности.
2. Исследования особенностей механизма распространения усталостной трещины показали, что в отличие от крупнозернистых металлических материалов, в которых стабильное распространение усталостной трещины связано с пластичным бороздчатым рельефом поверхности разрушения, в случае СМК состояния наблюдается межзеренное разрушение, а также разрушение по механизму хрупкого бороздчатого рельефа и вторичного растрескивание вдоль бороздок.

Литература

1. Steinemann S.G. Corrosion of surgical implants – in vivo and in vitro tests, evaluation of biomaterials. New York: Wiley, 1980, p. 1-34.
2. Fujita M. In vitro study on biocompatibility of zirconium and titanium. J. Jpn. Stomatol. Soc, 1993; 60:54-65 (In Japanese).
3. A.S. Zaimovsky, A.V Nikulina, N.G Reshetnikov. Zirconium alloys in the Nuclear Industry. Energoatomizdat, 1994, 253 p. (In Russian).
4. A.Yu. Fadeev. Zirconium in orthopedic stomatology. Medtehnika i medizdeliya, №4 (10), 2002, p.26-30 (In Russian).
5. Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Карты структурных состояний для оптимизации режимов горячей деформации сталей. Физика металлов и металловедение, 2001, Том 91, № 1, с. 79 – 89.

Автор выражает благодарность за помощь при выполнении работы, а также обсуждении материалов: проф., д.т.н. В.Ф. Терентьеву, проф., д.т.н. С.В. Добаткину.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Тютин М.Р.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, marattut@mail.ru

Исследования теплофизических свойств материалов важны для многих практических применений; интересны они и с позиций фундаментального материаловедения, поскольку теплофизические свойства, и, в частности, теплоемкость и теплопроводность, являются структурно чувствительными и проявляют аномалии в температурной области изменения структуры, т.е. в области фазового перехода. Тем не менее, результаты оценки теплоемкости и теплопроводности, полученные различными авторами даже для хорошо изученных тугоплавких материалов, отличаются на десятки процентов [1]. Это может свидетельствовать о том, что некоторые структурные особенности исследуемого материала не принимаются во внимание. Одной из таких особенностей может быть поврежденность, т.е. дефектная структура, развившаяся в процессе деформации или эксплуатации материала. Для подтверждения и развития этой точки зрения важно установить взаимосвязь между теплофизическими и механическими характеристиками деформированных материалов. Этой задаче и было посвящено настоящее исследование, целью которого являлась оценка теплоемкости стальных образцов после их деформирования.

Для исследования были использованы стандартные цилиндрические образцы из сталей 20 и 09Г2С, испытанные на растяжение до различных степеней деформации на машине Instron 3382 (максимальная нагрузка 10 т) со скоростью деформации 1 мм/мин при комнатной температуре. Измерение теплоемкости проводили на адиабатическом сканирующем калориметре SH-3000 фирмы «Sinku-Rico» (Япония) с постоянной скоростью нагрева в интервале температур 373-573 К. Предварительно шкалу измерения теплоемкости и температуры калибровали по эталонным образцам.

Механические свойства исследуемых сталей: Ст20: $\sigma_T = 303$, $\sigma_B = 466$, $\delta = 34$ %, $\psi = 40$ %; 09Г2С: $\sigma_T = 380$ МПа; $\sigma_B = 520$ МПа; $\delta = 27$ %; $\psi = 75$ %. Анализ температурных зависимостей теплоемкости (C_p) показал, увеличение деформации привело к повышению теплоемкости сталей, причем значительно большему для образцов из трубной стали (09Г2С). На начальных стадиях процесса растяжения теплоемкость оставалась почти независимой от температуры, и, только после достижения деформации, соответствующей пределу прочности материала, значения C_p начинали повышаться с увеличением температуры. Установлено, что повышение C_p в стали 20 начинается при достижении критической деформации, составляющей ~ 12 %. Для стали 09Г2С критическая деформация составляет ~ 8 %. В области больших деформаций, близких к деформации разрушения, на кривых наблюдается плато. Было предположено, что рост C_p связан с накоплением повреждений при деформировании образцов. Для подтверждения этого предположения с помощью сканирующего микроскопа LEO 430i оценена поврежденность испытанных образцов. Установлено, что в процессе деформирования в структуре образцов появлялись дефекты в виде пор и микротрещин длиной от 2 до 100 мкм, вероятно, вследствие расслоений по межфазным границам. Плотность, раскрытие и длина трещин увеличивались с ростом деформации.

По данным оценки плотности дефектов и теплоемкости построены зависимости этих параметров от степени деформации. Установлено, что с увеличением степени деформации теплоемкость и плотность дефектов (n) возрастает подобным образом, что свидетельствует о том, что увеличение C_p связано с ростом поврежденности материала в процессе его деформирования.

Благодарности

Автор благодарит проф., д.т.н. Л.Р. Ботвину за консультации и помощь при анализе полученных результатов. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-08-00821-а.

Литература

1. Царькова О.Г. Оптические и теплофизические свойства металлов, керамик и алмазных пленок при высокотемпературном лазерном нагреве // Труды Института общей физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т.60. С. 30 - 82.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОЧЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА «ТОЛСТОГО» АМОРФНОГО ПРОВОДА СО-СПЛАВА

Умнова Н.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, molokano@imet.ac.ru

Введение.

Недавно в лаборатории аморфных и нанокристаллических сплавов ИМЕТ РАН впервые получены «толстые» высокопрочные аморфные провода диаметром 60 - 120 мкм, обладающие высоким комплексом магнитных свойств [1]. Длина проводов составляет несколько сотен метров. Потенциальные области использования – силовые элементы ответственных конструкций с высокой чувствительностью к уровню приложенных напряжений, контроль состояния трубопроводов, маршрутизация транспортных средств и т.д. Для таких применений требуются протяженные провода длиной до нескольких километров. Полагали, что необходимое увеличение длины полученного провода может быть осуществлено за счет использования деформации волочением.

Цель данной работы – определить режимы волочения «толстого» аморфного провода Со-сплава и исследовать влияние волочения на его структуру и свойства.

Методы получения и исследования.

Для исследования был выбран модельный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, обладающий высокой стеклообразующей способностью [2]. С использованием варианта непрерывного процесса литья методом Улитовского-Тейлора получен аморфный провод диаметром 90 мкм длиной 300 м [1]. Холодное и теплое (температура фильеры 300С°) волочение проводили на лабораторном волочильном стане непрерывным протягиванием провода через алмазные фильеры с шагом 5 мкм. Анализ структуры полученных проводов проводили методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, термического анализа. Пластичность провода контролировали по технологической пробе на способность к формированию узла [3]. Магнитостатические свойства образцов измеряли на вибрационном магнитометре с чувствительностью до 10^{-6} Гс·см³ при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение.

Известно, что процессы пластической деформации волочением аморфных сплавов реализуются по механизму образования и распространения полос сдвига [4]. На рис.1.а показана гладкая блестящая поверхность исходного провода без дефектов. На рис.1.б показана поверхность аморфного провода после холодного волочения на 20%. На поверхности провода видны продольные полосы от инструмента, а также серия характерных поперечных полос сдвига. Увеличение степени деформации приводит к распространению полос сдвига вглубь провода и завершается разрушением провода. Максимальная степень обжатия аморфного провода, полученного методом Улитовского-Тейлора, при холодном волочении не превышает 40 %.

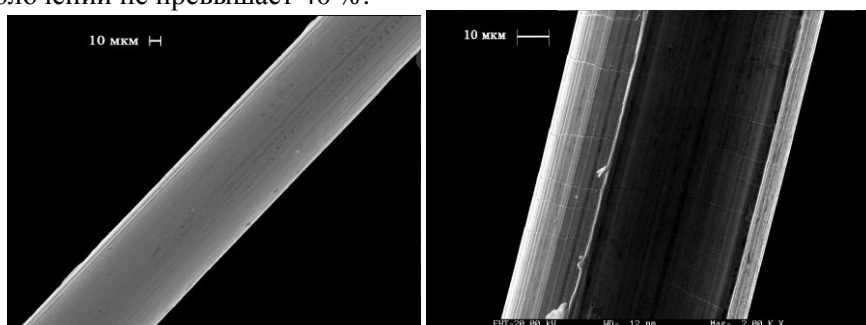


Рис.1 Вид боковой поверхности аморфного провода Со-сплава а) исходное состояние; б) после холодного волочения на 20%.

При использовании варианта теплового волочения способность к пластическому деформированию значительно повышается. При этом изменяется механизм пластического течения. При теплом волочении до 40% поверхность провода остается гладкой. В месте контакта провода и инструмента на поверхности провода появляется мелкий волнистый рельеф. Такой рельеф обычно связывают с эффектом проявления повышенной пластичности, обнаруженного в объемных аморфных сплавах [5]. Образуемая полоса сдвига не зафиксирована.

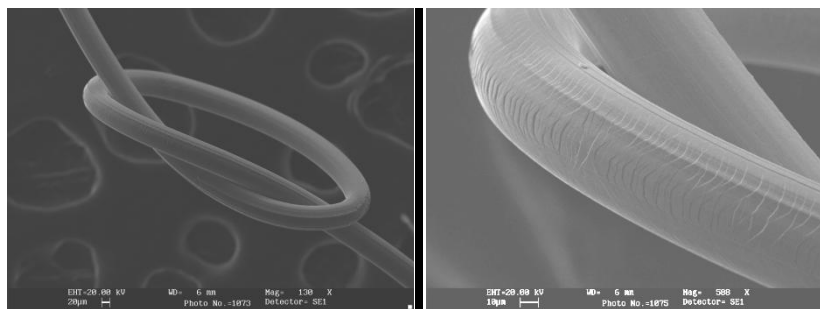


Рис.2. Провод Со-сплава после теплого волочения на 60%.
а) узел; б) боковая поверхность провода в месте изгиба;

Провод сохраняет высокие пластические свойства после теплого волочения вплоть до 60%. На рис.2а. показан узел провода деформированного на 60%. На поверхности провода завязанного в узел отмечено образование полос сдвига, рис.2б.

Методами ДСК и РСА установлено, что после теплого волочения на 60% провод сохраняет аморфную структуру.

Результаты исследования магнитных свойств приведены на рис.3. На рис.3 показан вид петли гистерезиса Со-сплава в исходном состоянии (а) и после холодного волочения (б). Как следует из приведенных данных деформация провода приводит к существенному изменению вида петли гистерезиса: возрастает наклон петли и увеличивается поле насыщения, рис.3.а. При этом коэрцитивная сила практически не меняется и петля остается безгистерезисной. Отжиг недеформированного провода в интервале от 200 до 450 °С не приводит к изменению вида петли гистерезиса по сравнению с исходным состоянием. Для деформированного провода увеличение температуры отжига приводит к постепенному восстановлению петли гистерезиса до исходного вида.

Такой характер изменения петли гистерезиса позволяет контролировать уровень напряжений в проводе и полноту снятия напряжений за счет отжига.

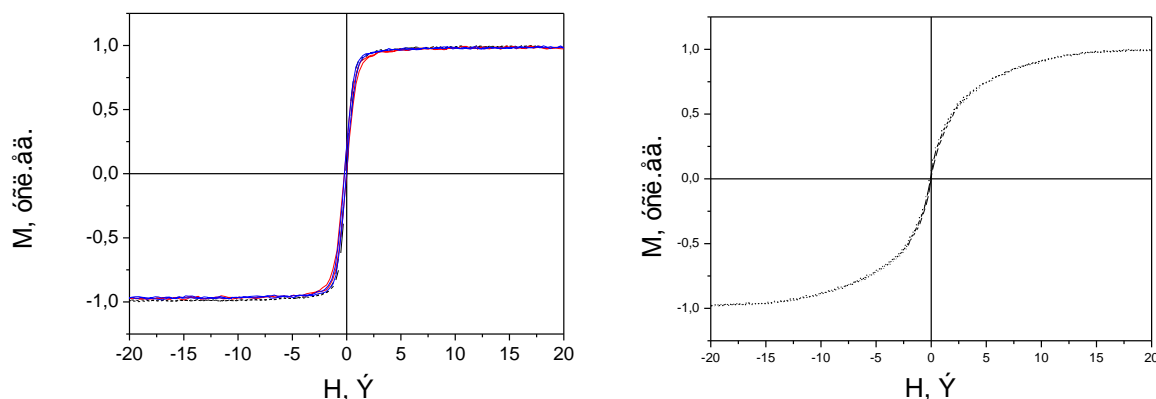


Рис.3. Вид петли гистерезиса Со-сплава
а) в исходном состоянии; б) после холодного волочения.

Выводы:

Установлено, что толстый аморфный провод Со-сплава может быть подвергнут теплomu волочению с высокой степенью деформации, приблизительно на 60%. Теплое волочение не приводит к развитию процесса кристаллизации исходной аморфной структуры провода. Волочение приводит к увеличению наклона петли без увеличения H_c , что позволяет контролировать уровень напряжений в проводе.

Список литературы:

1. Умнов П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010 г., №2, с.87-91.
2. Молоканов В.В., Умнов П.П., Куракова Н.В., Свиридова Т.А., Шалыгин А.Н., Ковнеристый Ю.К. Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава. Перспективные материалы, 2006 г., №2, с.5-14.
3. Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. Перспективные материалы, 2009 г., №1, с.79-85.
4. Глезер А.М., Молотилов Б.В. / Структура и механические свойства аморфных сплавов. // М.: «Металлургия», 1992 г., 208 с.
5. AIM Research, RESEARCH HIGHLIGHTS 2009 , Bulk metallic glass: Spiked with silicon, Tohoku University, p.9

Работа выполнена при поддержке программ РАН ОХНМ-02 и ПРАН П-7.

Автор выражает благодарность к.т.н. Молоканову В.В. за руководство и помощь в проведении работы.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКООБРАЗНОГО ОКТК-РУТИЛА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА ПРИ 875 °С.

Шевцов С.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, shevtsov_sv@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

В результате исследования процессов синтеза рутила, получаемого окислительным конструированием тонкостенной керамики (ОКТК) [1], было зафиксировано образование на границе раздела «металл/монокристаллический оксид» прослойки порошкообразного вещества толщиной порядка 100-500 мкм. Настоящая работа посвящена исследованию структуры образующегося в процессе окисления порошкообразного слоя (С-слоя).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью исследования формирования структуры С-слоя в процессах ОКТК проведены исследования методами РФА и РЭМ образцов материала С-слоев, полученных на различных стадиях окисления титановых преформ, в качестве которых использовались диски титана марки ВТ1-0 диаметром 60 и толщиной 20 мм. Заготовки окислялись в одной печи резистивного нагрева на воздухе при температуре 875 °С. При этом кинетика окисления одного образца (образец №4) в продолжение 55 суток контролировалась термогравиметрическим методом [2], а остальные три были извлечены из печи через 5, 14 и 20 суток, соответственно (образцы №1, 2, 3). После охлаждения с монокристаллического рутила и металлических поверхностей преформы отделялся порошкообразный слой.

На Рис. 1 представлена кинетика роста порошкообразного слоя, описываемая линейным законом. Образование С-слоя происходит не сразу, а по истечении нескольких суток после начала окислительного процесса.

Фазовый состав полученных образцов С-слоя исследовали с помощью дифрактометра фирмы Shimadzu (XRD-6000) в интервале углов 15-60° (2θ). На Рис. 2 приведена характерная для исследованного слоя дифрактограмма, полностью совпадающая с дифрактограммой порошкообразного рутила из банка стандартов картотеки JCPDS.

Исследования микроструктуры образцов оксида производили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420 фирмы Zeiss. С помощью РЭМ было обнаружено что, С-слой состоит из частиц (кристаллитов) размером 0,2-5 мкм (Рис. 3). Для образца №1 сформированный слой не проявляет отличий в размере зерен от характера расположения между фазами металла и монокристаллического оксида. Для образцов №2, №3 и №4 в зависимости от близости расположения к границам основных фаз, С-слой имеет различный размер составляющих его зерен: у границы с металлом кристаллиты имеют меньший размер (0,2-0,3 мкм), чем у границы с монокристаллическим рутилом (от 0,3 мкм до 3-5 мкм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование микроструктуры С-слоев, полученных с применением подхода ОКТК для серии образцов титана, позволило выявить ряд особенностей в ее формировании. Для температуры 875 °С и заданной геометрии преформ титана, образование С-слоя происходит с задержкой на несколько суток после начала окисления, а увеличение количества исследованного слоя от времени процесса подчиняется линейному закону. Размер зерна рутила, составляющего структуру порошкообразного слоя, в ходе окисления сохраняется постоянным на границе с металлом и растет вблизи монолитного рутила.

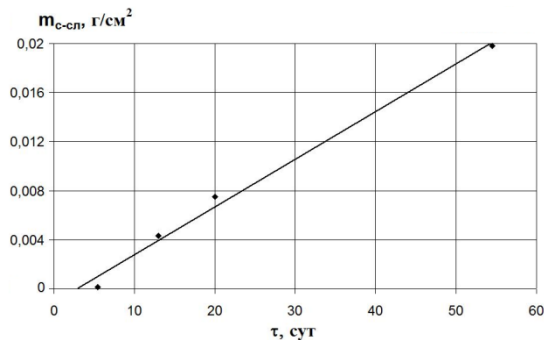


Рис. 1. Кинетика роста порошкообразного слоя ($m_{c-сл}$ – приведенная к единице поверхности масса).

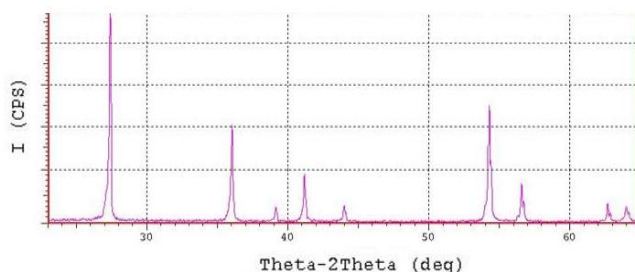


Рис. 2. Дифрактограмма С-слоя, образующегося в ходе ОКТК при температуре 875 °С.

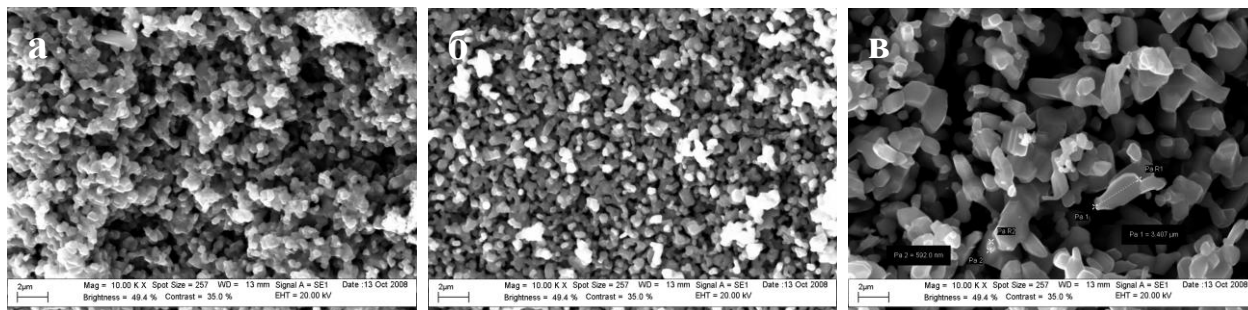


Рис. 4. Микрофотографии ($\times 10^4$) РЭМ С-слоев, полученных в ходе ОКТК при 875 °С (на примере образцов №1 и №2): (а) – образец №1; (б) – образец №2 на границе с титаном; (в) – образец №2 на границе с монолитным TiO_2

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Автор выражает благодарность академику К.А. Солнцеву. А так же сотрудникам лаборатории №27 ИМЕТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. «Окислительное конструирование тонкостенной керамики» // Докл. АН, 2001, том 378, №4, с.492-499.
2. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. «Кинетика получения рутила прямым окислением титана на воздухе при 850 °С» // Неорг. материалы, 2004, том 40, №8, с.1-5.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ Al-Mg-Sc-Zr СПЛАВА

Жемчужникова Д.А.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия, E-mail:mermaid8@ya.ru

Одним из важнейших требований, предъявляемым к сверхпластичным материалам является стабильность мелкозернистой (МЗ) структуры при последующем термическом и деформационном воздействии. Стабильность такой структуры определяется фазовым и химическим составом сплавов, а также особенностями ее строения, обусловленными способом получения. Зачастую МЗ материалы, полученные деформационными методами, показывают низкую термостабильность, что заведомо ограничивает их применимость. В том числе, по причине недостатка в их составе антирекристаллизаторов, формирующих нанодисперсные частицы, препятствующие миграции границ зерен. Анализ же факторов, повышающих стабильность МЗ структуры, содержащей высокую плотность таких частиц, является важной фундаментальной и практической задачей.

В работе исследовали термическую стабильность МЗ структуры алюминиевого сплава системы Al-Mg-Sc-Zr (Al-5%Mg-0,2%Sc-0,18%Mn-0,08%Zr) полученную интенсивной пластической деформацией. Исходный слиток сплава сначала гомогенизировали при температуре 350 °С в течение 6 ч. Для измельчения зеренной структуры слиток далее подвергали равноканальному угловому (РКУ) прессованию по маршруту Вс при температуре 325 °С до степени деформации $\epsilon \sim 10$. Термическую стабильность МЗ структуры сплава оценивали после отжига в интервале температур 350...520 °С длительностью до 12 часов. Микро- и тонкую структуру сплава анализировали оптической и электронной микроскопией, а также характеризовали по изменениям микротвердости сплава. Для лучшего выявления структуры образцы подстаривали при температуре 170 °С в течение 4 часов и подвергали травлению в растворе Келлера.

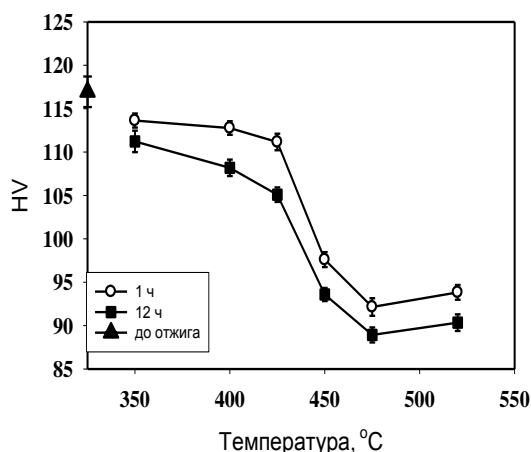


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости МЗ Al-Mg-Sc-Zr сплава от температуры жига с различной

Установлено, что сплав до деформации имел однородную структуру матрицы, состоящую из равноосных зерен размером ~ 24 мкм. В равновесии с алюминиевым α -твердым раствором при комнатной температуре находились фазы Al_6Mn и $A_3Sc(Zr)$. В результате РКУ прессования была сформирована мелкозернистая структура со средним размером рекристаллизованных зерен ~ 1 мкм, объемная доля которых варьировалась по сечению заготовки от 65 до 95%. Обнаружено, что такая МЗ структура сплава достаточно стабильна даже после 12 часового отжига в интервале температур 350...425 °С. При этом средний размер рекристаллизованных зерен увеличивается до $\sim 2,5$ мкм, а микротвердость сплава снижается со 115 до 105 HV (рис.1). Отжиг же сплава при температурах выше 425 °С приводит к резкому снижению микротвердости и ее стабилизации на уровне 95...90 HV. Несмотря на такое падение твердости сплава средний размер его мелких зерен увеличивается

незначительно и при температуре 475 °С составляет всего ~ 4 мкм. С дальнейшим повышением температуры отжига до 520 °С наблюдается более интенсивный рост зерен, но и в этом случае размер зерен не превышает 7 мкм даже после 12 часовой выдержки.

Сделан вывод о том, что термическая стабильность мелкозернистой структуры сплава обеспечивается присутствием высокой плотности когерентных дисперсных частиц алюминидов переходных металлов, активно сдерживающих процессы возврата и рекристаллизации деформированной структуры. Обсуждаются особенности РКУ прессованной МЗ структуры сплава и ее трансформации в зависимости от температуры отжига, доли мелких зерен, распределения дисперсоидов и частиц избыточных фаз.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Маркушеву М. В. и Автократовой Е.В за постановку эксперимента и обсуждение результатов.

ПОЛУЧЕНИЕ «ТОЛСТОГО» ПРОВОДА С АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА ИЗ МАГНИТОМЯГКОГО СО-СПЛАВА.

Стегнухин А.А.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, molokano@imet.ac.ru

Введение.

Известно, что ферромагнитные металлические стекла в аморфном состоянии проявляют уникальные магнитомягкие, а в кристаллическом - магнитотвердые свойства [1,2]. Поэтому получение проводов с аморфно-кристаллической структурой представляет большой научный интерес и значительно расширяет области использования таких материалов [3]. Потенциальные области использования таких проводов – сенсоры и силовые элементы конструкций, обладающие высокой чувствительностью к приложенным напряжениям [4]. На наш взгляд, наиболее перспективным методом получения таких материалов является метод Улитовского-Тейлора [5]. На основе указанного метода в лаборатории аморфных и нанокристаллических сплавов ИМЕТ РАН совместно с «НПП ВИЧЕЛ» разработан оригинальный вариант лабораторной установки для получения «толстого» провода с диаметром жилы 40-120 мкм [6,7]. Конструктивные особенности установки позволяют регулировать параметры процесса получения и закалки «толстого» провода в широком интервале.

Цель настоящей работы: с использованием новой установки исследовать возможность получения «толстых» проводов с аморфно-кристаллической структурой в процессе литья.

Методы получения и исследования.

Для исследования был выбран модельный сплав $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, обладающий высокой стеклообразующей способностью [8]. Вид установки для получения «толстого» провода показан на рис.1.



Рис.1 Установка для получения протяженного «толстого» быстрозакаленного провода методом Улитовского-Тейлора (совместная разработка НПП «ВИЧЕЛ» и ИМЕТ РАН)

Выбраны исходные параметры процесса, обеспечивающие получение 100% аморфного провода диаметром 90 мкм с повышенной пластичностью [6]. Температуру расплава контролировали с помощью термовизора «Тандем VS415U». Для получения различных типов структур провода - аморфной, аморфно-кристаллической и кристаллической, ступенчато снижали положение закалочной струи относительно исходного. Остальные параметры процесса поддерживали постоянными. Полученные образцы после удаления стеклянной оболочки исследовали методом термического анализа ДСК (Setaram Setsys Evolution 1750), растровой электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ поверхности образцов проводили в режиме скользящего пучка на установке ДРОН-4. Пластичность оценивали по технологической пробе на способность к формированию узла [9].

Результаты и их обсуждение.

Результаты ДСК-анализа показали, что снижение закалочной струи на 3 мм относительно исходного положения не приводит к началу кристаллизации. Величина экзоэффекта, отвечающая переходу из аморфного состояния в кристаллическое, не изменяется, рис.2а. Результаты РСА также свидетельствуют о том, что провод является полностью аморфным, рис.3а.

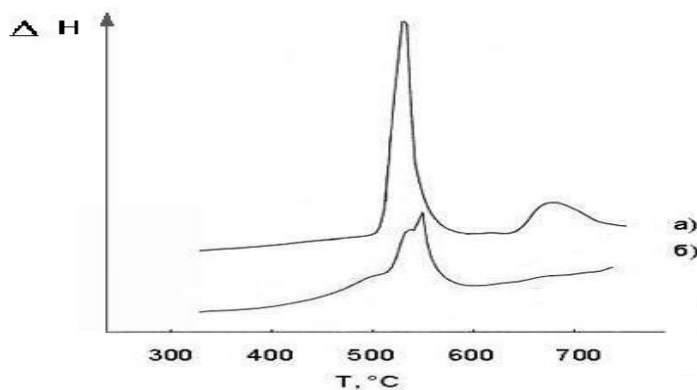


Рис 2. ДСК термограммы «толстого» аморфного и аморфно-кристаллического провода Со-сплава

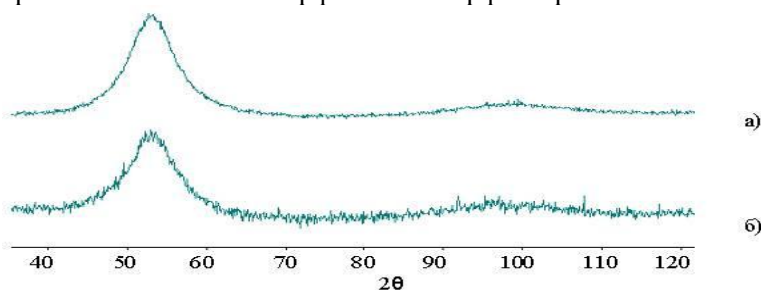


Рис 3. РСА «толстого» аморфного и аморфно-кристаллического провода Со-сплава

Исходный провод может быть стянут в полный узел, рис.4а. При снижении закалочной струи ниже 3 мм отмечается снижение пластичности провода, разрушение провода наступает при стягивании узла до диаметра 3-5 мм, рис.4б.



Рис.4. Вид узла толстого провода Со-сплава в аморфном и аморфно-кристаллическом состоянии

Снижение закалочной струи более, чем на 3 мм приводит к формированию кристаллической фазы по всей длине провода. Наличие кристаллической фазы фиксируется по уменьшению величины эффекта кристаллизации по отношению к исходному аморфному образцу, рис.2б. При этом, по данным РСА поверхность образца сохраняет аморфную структуру, рис.3б.

При дальнейшем понижении закалочной струи количество кристаллической фазы возрастает. Полностью кристаллическая структура по результатам ДСК образуется при опускании закалочной струи на расстоянии более 20 мм от исходного положения.

Выводы:

1. Показано, что за счет изменения условий закалки можно эффективно регулировать долю аморфной и кристаллической фаз в «толстом» быстрозакаленном проводе модельного Со-сплава.
2. Установлен интервал положений закалочной струи, в котором формируется аморфно-кристаллическая структура провода.
3. Установлено, что аморфная фаза располагается по поверхности, а кристаллическая в сердцевине провода.
4. Отмечено, что увеличение доли кристаллической фазы сопровождается снижением пластичности.

Список литературы.

1. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. / Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов // М.: Наука, 1983, 145с.
2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К., Аморфные металлы // М.: Metallurgia, 1987, 328 с.
3. Zhukov A. and Zhukova V., Magnetic properties and applications of ferromagnetic microwires with amorphous and nanocrystalline structure /Nova science publishers, inc., New York, 2009,162 p..
4. Zhukov, A.; González, J.; Vázquez, M.; Larin, V. and Torcunov, A. Nanocrystalline and Amorphous Magnetic Microwires, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / American Scientific Publishers, Valencia, USA, 2004; 6, pp 365-387.
5. Larin V.S., Torcunov A.V., Zhukov A., González J., Vazquez M. and Panina L., Preparation and properties of glass-coated microwires // J. Magn. Mater., 2002, Issue 1-2, v.249 , p. 39-45.
6. Умнов П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010 г., №2, с.87-91.
7. Мохирев И.И., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В.. Прочностные и пластические свойства протяжённых аморфных проводов из Со-сплава, полученных с использованием различных методов быстрой закалки расплава. Деформация и разрушение, 2010 г., №7, с.31-35.
8. Ю.К. Ковнеристый, Н.В. Куракова, П.П. Умнов, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.В. Молоканов. Высокопрочные магнитные композиционные нано-аморфные материалы. ж. «Деформация и разрушение», 2007 г. №1, с.2-5.
9. Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, «Перспективные материалы» 2009 №1, с.79-85.

Работа выполнена при поддержке программ РАН ОХНМ-02 и ПРАН П-7.

Автор выражает благодарность к.т.н. Умнову П.П. за руководство и помощь в проведении работы.

МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЕ УПРОЧНЕНИЕ РЕЗЦОВ

Рыбкин Е.А.

Россия, г.Саров, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», postmaster@zd.vniief.ru

Целью работы являлось увеличение износостойкости резцов под влиянием магнитно-импульсного поля.

Исследования проводились на проходных резцах, оснащенных напайными твердосплавными пластинами Т30К4. Углы заточки: $\alpha=8^\circ$, $\gamma=10^\circ$, $\varphi=60^\circ$, $\varphi_1=60^\circ$.

Упрочняемые резцы устанавливались в специальную оправку, после чего вместе с оправкой помещались в соленоид магнитной катушки. В связи с неоднородностью магнитного поля в полости соленоида применялось 4-е схемы намагничивания резцов. По каждой схеме выполнялось два цикла намагничивания, с перерывом между циклами 5 мин. Длительность импульса составляла 0,5 с. После намагничивания резцы устанавливались на 24 ч в деревянные подставки.

При обработке закаленных деталей 36,5...41,5 HRC упрочненными резцами, были подобраны оптимальные режимы резания, являющиеся постоянными.

Намагниченность образцов наблюдалась весь период при проведении экспериментов и являлась неизменной даже после обработки деталей. Намагниченность резцов изменилась только после их переточки, она уменьшилась в среднем на 6,56%, что свидетельствует о глубине упрочненного слоя.

В ходе эксперимента были получены зависимости износа резцов (наблюдаемого со стороны главной задней поверхности) от времени работы и схемы намагничивания.

У не упрочненных резцов износ вершины, главной режущей кромки, а так же главной задней поверхности происходит неравномерно и он гораздо больше, в отличие от упрочненных резцов (при равном времени работы). Вершина, главная режущая кромка и главная задняя поверхность у резцов, не обработанных импульсным магнитным полем (в отличие от обработанных по наиболее оптимальной схеме) имеют сколы и износ выкрашивания частиц.

Главной особенностью ферромагнитных сплавов является наличие доменной структуры. При намагничивании происходит смещение междоменных границ. Благодаря коэрцитивной силе после намагничивания доменная структура не возвращается в исходное состояние. Это обстоятельство объясняет упрочнение твердосплавных пластин и изменения их поверхностного слоя на наноуровне.

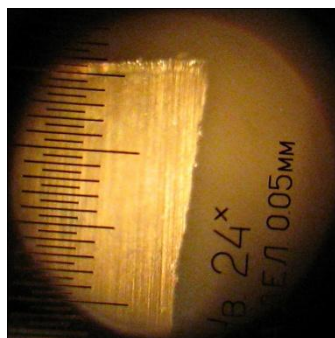


Рис.1 Резец №6-намагниченный со стороны северной полярности соленоида (4,05 мТл)
Износ=0,152 мм
Время работы=24,1 мин

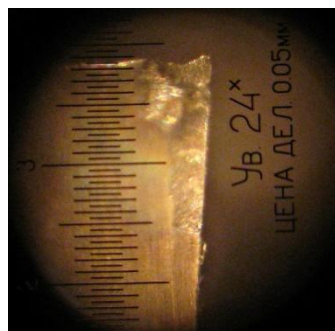


Рис.2 Резец №10- ненамагниченный
Износ=1,534 мм
Время работы=24,1 мин

Планируемая стойкость упрочненных резцов в 1,5-2 раза больше, чем у резцов, не обработанных импульсным магнитным полем. Ожидаемый экономический эффект с учетом всех затрат – экономия 35% денежных средств из расходов, связанных с производством и использованием инструмента.

Выражение благодарности. Хотелось выразить глубокую признательность за помощь в подготовке материалов доклада к конференции личному руководителю А.Л. Кузьмину.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУНЕПРЕРЫВНОГО ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ВОЛОКНИСТОГО СТРОЕНИЯ

Агапитова О.Ю.

Россия, Екатеринбург, Институт машиноведения УрО РАН, agapitova@e1.ru

Рассмотрены процессы изготовления металлических композитов волокнистого строения, а также изучены особенности применяемых процессов гидропрессования прутков и профилей из цветных и редких металлов, описанные в работах [1-3]. Существенный интерес, на наш взгляд, представляет технология гидропрессования [4], включающая в себя последовательную установку заготовок в контейнер и выдавливание их “заготовка за заготовкой” жидкостью высокого давления. Между заготовками предусматривается установка шайб из пластичного материала (например, парафина); деформацию осуществляют через две последовательно установленные матрицы, рабочую и калибрующую. Недостатком этого и других аналогичных способов является применение в качестве рабочего тела жидких сред, что существенно усложняет технологическое оборудование, снижает производительность процесса и, как следствие, сдерживает широкое применение этой прогрессивной технологии. Характерным для описанного процесса является неоднородность деформации по длине выдавленных заготовок.

Предлагается новый технологический процесс изготовления прутков и проволоки из композитных материалов волокнистого строения, который обеспечивает создание пластогидродинамического режима трения между образцом и матрицей, высокую пластичность компонентов композита и однородность их механических свойств по длине выдавленных заготовок. Для разработки технологического процесса и определения его оптимальных параметров выполнено математическое моделирование процесса полунепрерывного гидромеханического выдавливания. Результаты математического моделирования показали существенные преимущества процесса гидромеханического выдавливания по сравнению с традиционно применяемым прямым прессованием на обычном гидравлическом прессе.

Вместе с тем, проектирование нового технологического процесса не ограничивается только созданием математической модели, необходимо проведение экспериментальных исследований и разработка соответствующей технологической оснастки с учетом ограничений применяемого оборудования. С этой целью произведен расчет основных элементов оснастки.

Для реализации разработанной модели использовали программный комплекс SimulaTMP с внесением соответствующих изменений. Структура программного комплекса осталась прежней [5]. Для решения поставленной задачи, дополнительно было добавлено две новые возможности, а именно интеграция с пакетами SolidWorks и DEFORM. В программном комплексе DEFORM 3D произведены необходимые расчеты с применением метода конечных элементов. Была создана параметрическая геометрическая трехмерная модель технологической оснастки, которая была передана в формате *.XLS в пакет SolidWorks. После завершения редактирования модели технологической оснастки, данные о конфигурации деталей в формате *.STL переданы в пакет DEFORM 5 для выполнения технологических расчетов. Для анализа течения материала в инструменте и распределения температур во время процесса деформирования на первом этапе работы в пакете DEFORM проведено численное моделирование исследуемого процесса, определены напряжения и деформации узловых точек конечно-элементной сетки и усилия выдавливания на каждом шаге итерации (рисунок 1). На втором этапе произведен расчет оснастки на прочность. В программный комплекс SimulaTMP в формате *.DAT передано напряженно-деформированное состояние в узлах конечно-элементной сетки. При выполнении условий неразрушения, в SolidWorks разработаны чертежи на основные детали оснастки. Исследователь также имел возможность взаимодействия с пакетом DEFORM для оперативной коррекции хода расчетов.

Варьируя исходные данные методом вычислительного эксперимента с учетом ограничений на мощность пресса и вытяжку выполнена оптимизация геометрии инструмента и выбор основных параметров технологического процесса. В результате моделирования процесса гидромеханического выдавливания были показаны следующие преимущества: наличие в очаге деформации «благоприятной схемы напряженного состояния»; создание жидкостного режима трения между образцом и матрицей; повышение равномерности деформации по сечению изделия; процесс протекает спокойнее, отсутствует stick-sleep эффект; повышается равномерность истечения металла за счет неравномерного давления на торце слитка; боковое давление жидкости меньше торцового давления на 45—50%, вследствие чего напряжения в материале контейнера снижаются по сравнению

с гидростатическим прессованием также на 45—50%; заготовка жестко зафиксирована в контейнере и исключена возможность ее перекоса.

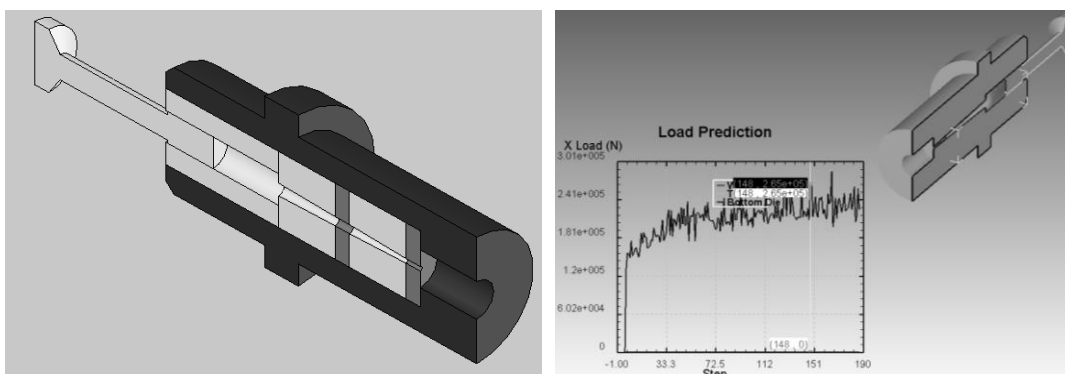


Рис.1

Для реализации процесса гидромеханического выдавливания, в SolidWorks разработаны чертежи для изготовления оснастки. Для опробования предлагаемого процесса на базе гидравлического прессы усилием 1000 Н спроектирована экспериментальная установка. В качестве иллюстрации на рис.2 показана 3D модель пресс оснастки экспериментальной установки.

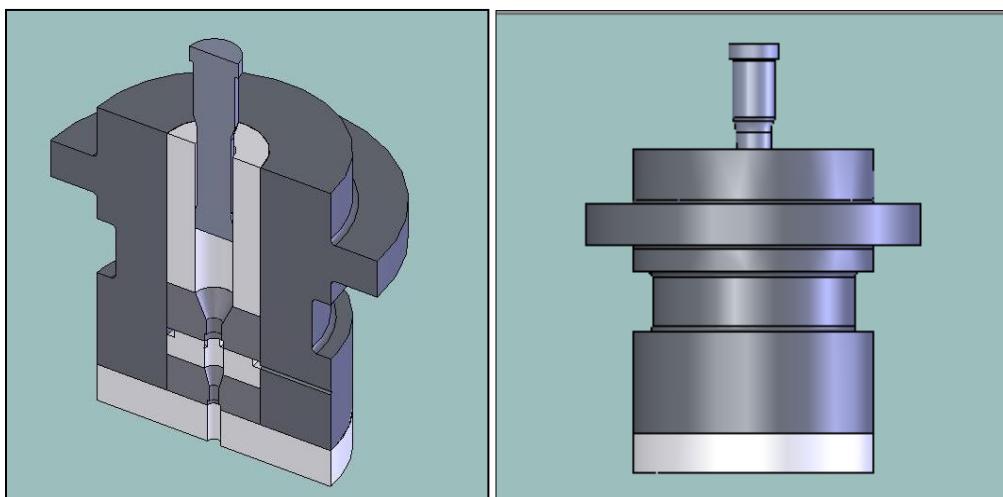


Рис. 2

Автор выражает признательность А. Г. Залазинскому - научному руководителю работы.

Литература

1. Прозоров Л.В., Костава А.А. Прессование металлов жидкостью высокого давления. – М.: Металлургия, 1972. - 236 с.
2. Уральский В. И., Плахотин В. С., Шефтель Н. И. Деформация металлов жидкостью высокого давления. – М.: Металлургия, 1976. - 424 с.
3. Залазинский А.Г. Пластическое деформирование структурно-неоднородных материалов. - Екатеринбург: УрО РАН. 2000. - 492 с.
4. Патент РФ на изобретение № 2084304 Способ гидропрессования точных профилей из сплавов цветных и благородных металлов //Авт: Каменецкий Б.И., Соколов А.Л.,
5. Залазинский А. Г., Бывальцев С. В. Программный комплекс для реализации экспериментально-аналитического метода моделирования процессов деформации металлических заготовок // Вестник компьютерных и информационных технологий. – 2006. – № 11. – С. 46-51.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИКЕЛЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Кузовлева О.В.

Россия, Тула, Тульский артиллерийский инженерный институт, kusovleva@yandex.ru

Представляет интерес обнаружение откликов системы на внешнее воздействие в окрестности точки фазового перехода II рода.

Исследования проводили на образцах технически чистого никеля, содержащего следующие примеси: 0,003% Mn, 0,008% Si, 0,01% Co, 0,01% Mg, 0,04% Fe, 0,02% Cu, 0,005% Al. Кованные прутки никеля подвергали длительному высокотемпературному (1000 °С) отжигу с целью получения крупнозернистой структуры со средним размером зерна ~6 мм.

Из отожжённого прутка изготавливали образцы размером 10×10×10 мм, которые подвергали термоциклической обработке по трём различным режимам. Первые два режима представляли собой обработку в окрестностях температуры Кюри, которая для никеля составляет 365 °С [1]. Температурный интервал третьего режима соответствовал температурному диапазону развития процесса рекристаллизации в никеле 500–550 °С [1].

При термоциклировании в течение 15 циклов по всем указанным режимам происходило измельчение исходного крупнозернистого никеля, однако параметры заданной структуры существенно различаются. В таблице 1 приведены средние размеры новых зёрен, а также параметры, характеризующие однородность распределения зёрен по размерам (дисперсия S^2 и коэффициент вариации V).

Таблица 1 – Параметры зёрновой структуры образцов, прошедших ТЦО по различным режимам

Режим ТЦО	\bar{d} , мкм	S^2 , мкм	V , %
Режим I	26,6	345	69
Режим II	28,3	930	108
Режим III	69,0	4207	100

Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что внешнее воздействие на никель в состоянии предпревращения способствует получению минимального размера субзерна. Эффект измельчения зерна и субзерна при одновременном обеспечении высокой однородности структуры характерен только при ТЦО в состоянии предпревращения металла [2, 3].

На рисунке 1 приведены температурные зависимости модуля Юнга E и температурного коэффициента линейного расширения ТКЛР α никеля [4]. На том же рисунке 1 отмечены температурные диапазоны циклов ТЦО по использованным режимам.

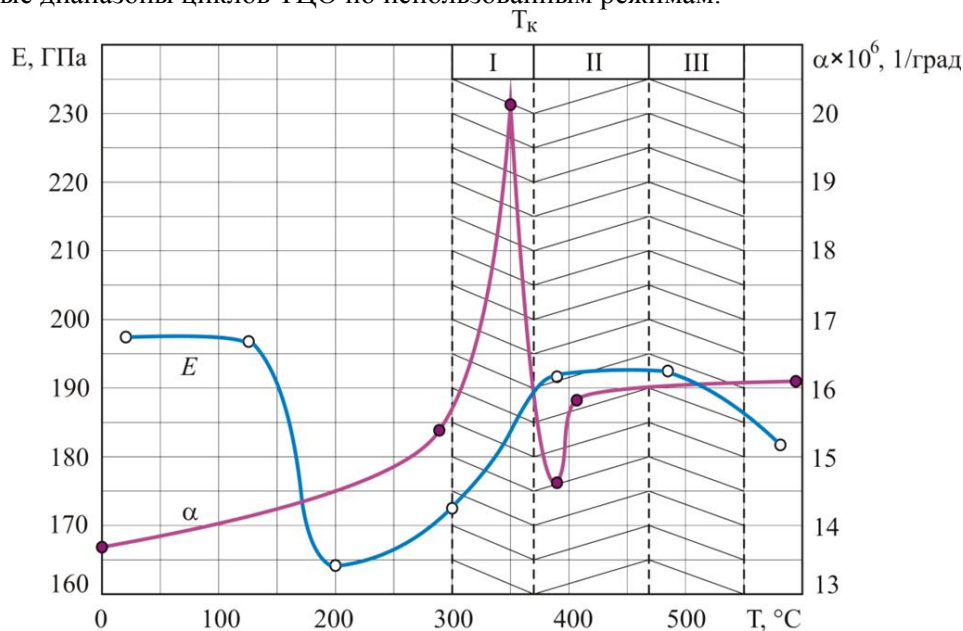


Рисунок 1 – Температурные зависимости модуля Юнга E и температурного коэффициента линейного расширения α никеля

На образцах никеля в исходном состоянии и после термоциклической обработки проводили рентгеновский текстурный анализ. Были сняты прямые неполные полюсные фигуры на рентгеновском дифрактометре URD-6 в медном Cu-K α – излучении от плоскостей (111), (200), (220) и (311) для исходного образца никеля и образцов никеля после термоциклирования [5, 6].

Прямые неполные полюсные фигуры представляют собой совокупность хаотически ориентированных очень крупных зёрен никеля, которые можно рассматривать как «псевдомонокристаллы».

Установлено, что полюсная плотность, т.е. преимущественное преобладание ориентировок кристаллографических плоскостей, на всех прямых неполных полюсных фигурах исходного образца никеля высокая. На полюсных фигурах можно отчётливо видеть выбросы интенсивностей рентгеновских отражений от отдельных зёрен.

Список литературы

1. Новиков И.И. Формирование мелкозернистой структуры металлов межфазным циклированием / И.И. Новиков, А.М. Мордухович, Е.Д. Глазман и др. // Известия АН СССР. Серия Металлы. – 1987. – № 4. – С. 88–91.
2. Физическое металловедение. В 3-х т. Т 2 Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. / Под ред. Р.У. Канна, П.Т. Хаазена. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.
3. Термоциклическая обработка сталей, сплавов и композиционных материалов / Под ред. М.Х. Шоршорова. – М.: Наука, 1984. – 188 с.
4. Дриц М.Е. Свойства элементов: справочник / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг и др. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
5. Тихонова И.В. Распад цементита углеродистых сталей при термоциклировании / И.В. Тихонова, Н.Е. Стариков, А.Е. Гвоздев, О.В. Кузовлева // Производство проката. – 2008. – № 8. С. 36–37.
6. Кузовлева О.В. О состоянии предпревращения металлов и сплавов: методика и результаты экспериментальных и теоретических исследований и практических разработок / О.В. Кузовлева, И.В. Тихонова, А.Е. Гвоздев. – Тула: Издательство ТАИИ, 2009. – 173 с.

Выражение благодарности

Науч. руководитель – д.т.н., профессор Гвоздев А.Е.; д.т.н., профессор Стариков Н.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЧУГУННЫХ ВАЛКОВ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ УПРОЧНЕНИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ КОНТАКТНОМ ИЗНАШИВАНИИ

Белов Е.Г.

Россия, г. Новокузнецк, ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», gromov@physics.sibsiu.ru

Разработка и внедрение новых ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих повышение производительности труда и качественных показателей продукции, во многом определяют эффективное развитие отраслей промышленности. Стабильная и эффективная работа металлургического производства невозможна без использования новых технических решений на базе ресурсосберегающих технологий. Получение требуемого комплекса прочностных и пластических свойств невозможно без понимания природы процессов, протекающих в материале.

В связи с вышесказанным целью работы являлись исследование методами сканирующей электронной микроскопии (прибор СЭМ 515 «Philips» с микроанализатором EDAX ECON IV) изменений структуры и элементного состава чугунных валков (из чугуна марки СПХН) при плазменном упрочнении и высокотемпературном контактном изнашивании.

Морфологический анализ структуры поперечного сечения травленого шлифа показал, что приповерхностный рабочий слой валка состоит из металлической основы и графита. Выявлены две морфологические разновидности графита. Во-первых, включения (зерна) графита неправильной формы. Данные образования располагаются преимущественно вдоль границ раздела металлической основы, формируя протяженные строчки-прослойки, либо отдельно расположенные островки.

Толщина подобных включений графита изменяется в пределах от 5 до 40 мкм. Во-вторых, включения округлой формы. Размеры таких включений изменяются в пределах от 2 до 5 мкм.

Металлическая основа приповерхностного слоя валка имеет явно выраженное столбчатое строение. Анализ характерных изображений структуры травленного шлифа указывает на то, что металлическая основа приповерхностного слоя валка содержит зерна перлита пластинчатой морфологии и включения монокристаллического цементита.

Элементный анализ валка в исходном состоянии осуществлялся с площади, равной 300x320 мкм² и по точкам, что позволило учесть структурное состояние металлической основы. Выполненный анализ не выявил существенных отличий в содержании основных легирующих элементов в структурных составляющих чугуна и близок к результатам элементного анализа, осуществленного методом фотоэлектрического спектрального анализа.

При анализе распределений хрома и никеля показано, что содержание хрома и никеля вдоль выделенной прямой сканирования изменяется преимущественно от 0,5 до 3 вес.% и от 0,5 до 2,5 вес.%, соответственно. Следовательно, можно отметить, что в приповерхностном слое валка наблюдается повышенное, по отношению к среднему по изделию, содержание хрома. При этом по мере удаления от поверхности валка распределение хрома и никеля изменяется хаотическим образом.

Эксплуатация не привела к кардинальным изменениям состояния приповерхностного слоя валка. Также как и в исходном состоянии, по морфологическому признаку выделяются металлическая основа и графит. Как и в исходном состоянии, графит наблюдается в виде прослоек, расположенных по границам раздела металлической основы, образуя в отдельных случаях протяженные прослойки. Второй морфологической составляющей графита являются образования округлой формы, расположенные по границам и в объеме металлической основы. Эксплуатация валка привела к существенному увеличению количества включений графита округлой формы. Размеры основной части таких образований изменяются в пределах от 0,5...до 1 мкм. Следовательно, эксплуатация валка привела к коагуляции включений графита, расположенных преимущественно по границам раздела металлической основы, и образованию частиц, доступных для анализа методами сканирующей электронной микроскопии.

Эксплуатация валка привела к существенному увеличению объемной доли перлита в структуре приповерхностного слоя валка. Следовательно, эксплуатация валка сопровождается фазовым превращением структуры ледебурита, приводящим к формированию перлита.

Эксплуатация валка сопровождается механическими повреждениями приповерхностного слоя валка. Анализ структуры поперечных косого и прямого шлифов выявило большое количество протяженных трещин. Трещины преимущественно располагаются в радиальном направлении и зарождаются на поверхности валка. Распространяются трещины в основном вдоль границ раздела металлической основы. На поперечных прямых шлифах выявляются микротрещины, расположенные параллельно поверхности валка.

Эксплуатация валка сопровождается механическими повреждениями его поверхностного слоя. Разрушение поверхности эксплуатации валка сопровождается ее фрагментацией и вырывом отдельных фрагментов. В отличие от исходного состояния, после эксплуатации выявляется квазипериодическое изменение легирующих элементов в приповерхностном слое валка. При этом содержание хрома и никеля вдоль выделенной прямой сканирования изменяется взаимно противоположным образом. Следовательно, можно предположить, что в условиях эксплуатации в приповерхностном слое валка наблюдается расслоение материала по хрому и никелю.

Плазменное упрочнение валков из чугуна марки СПХН приводит к плавлению поверхностного слоя толщиной ~150 мкм; толщина слоя термического влияния – 200...280 мкм. Релаксация термических напряжений, формирующихся в материале в результате скоростной кристаллизации и последующей закалки поверхностного слоя, сопровождается формированием микротрещин и микровыбоин.

Кристаллизация чугуна марки СПХН сопровождается формированием ледебуритной структуры. Ледебурит, образующийся в условиях высокой скорости охлаждения, реализуемой при плазменной обработке, представлен смесью трех фаз: γ -фазы, α -фазы и карбидной фазы (цементит). Высокая скорость охлаждения привела к формированию в поверхностном слое толщиной 50...60 мкм мелкодисперсного ледебурита – размеры областей травления структурных объемов в данном слое изменяются в пределах 2,0...3,5 мкм.

На расстоянии 70...150 мкм от поверхности обработки на фоне мелкодисперсного ледебурита выявляются объемы материала с аустенито-мартенситной структурой, имеющие преимущественно глобулярную форму. Размеры объемов аустенитно-мартенситной структуры изменяются в пределах 10...20 мкм; продольные размеры кристаллов мартенсита – от 2,5 до 20 мкм.

По мере удаления от поверхности плазменного упрочнения снижается объемная доля мелкодисперсного ледебурита (мелкодисперсный карбид замещается монолитным) и остаточного аустенита; в зернах аустенита увеличивается объемная доля и снижаются размеры кристаллов (максимальные продольные размеры не превышают 10 мкм) мартенсита, выявляются зерна перлита. На расстоянии ~5000 мкм структура чугуна представлена монолитным карбидом железа, графитом и зернами перлита.

Эксплуатация плазменно-упрочненного вала на прокатном стане сопровождается увеличением количества и глубины микротрещин и микровыбоин и разрушением поверхности упрочнения. Прокатка 10 тонн арматуры приводит к частичному разрушению поверхностного слоя; толщина слоя, сформировавшегося при кристаллизации расплава, уменьшается до 60 мкм. Полное разрушение упрочненного слоя наступает после того, как было прокатано 700 тонн арматуры. По всему сечению структура представлена монолитным карбидом железа, графитом и зернами перлита. По мере удаления от поверхности плазменного упрочнения снижается объемная доля мелкодисперсного ледебурита и остаточного аустенита; в зернах аустенита увеличивается объемная доля и снижаются размеры кристаллов мартенсита, выявляются зерна перлита. На расстоянии ~5000 мкм структура чугуна представлена монолитным карбидом железа, графитом и зернами перлита.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м. н., профессорам Громову В.Е., Иванову Ю.Ф. и к.т.н., доценту Коновалову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и Федерального агентства по образованию в рамках реализации Аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)" (проект 2.1.2/546).

СОДЕРЖАНИЕ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА FE-P-SI-MN-V-C В МОДЕЛИРОВАННОЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ 0,1 М Na ₂ SO ₄	
<i>Аносова М.О.</i>	4
ИССЛЕДОВАНИЕ УСТАЛОСТНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ TiNi	
<i>Асмолова Ю.О.</i>	6
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ ДИСПЕРСНОАРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	
<i>Байкалов К.О.</i>	8
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Быков П.А.</i>	10
ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ «ТОНКИХ» И «ТОЛСТЫХ» АМОРФНЫХ ПРОВОДОВ СО-СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА	
<i>Воркачев К.Г.</i>	12
ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ 10 ПРИ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	
<i>Воробьев Р.А.</i>	14
НОВЫЕ ГРАНУЛИРОВАННЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИСКОВ И ВАЛОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ГТД	
<i>Востриков А.В.</i>	16
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВТОРНОГО ПЕРЕДЕЛА ТОЧНЫХ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ	
<i>Георгиаду М. В.</i>	18
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ ВОЛОКНА НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНПЛАСТИКОВ, АРМИРОВАННЫХ ВВПЭ-ВОЛОКНОМ	
<i>Геров М.В.</i>	20
ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ МНОГОЦИКЛОВЫХ УСТАЛОСТНЫХ НАГРУЗКАХ	
<i>Горбунов С.В.</i>	22
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ НАНОСТРУКТУРНОЙ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА УГЛОВОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИИ	
<i>Давиденко А.А.</i>	24
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТАНТАЛОМ И ГАФНИЕМ НА МНОГОЦИКЛОВУЮ УСТАЛОСТЬ ПРИ 900°С ЛИТЕЙНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni ₂ Al	
<i>Дроздов А.А.</i>	26
ИЗМЕНЕНИЕ СКАЛЯРНОЙ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ	
<i>Загуляев Д.В.</i>	27
ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ФАЗ НА СТРУКТУРУ ЖАРОПРОЧНОГО НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ	
<i>Зорин И.В.</i>	29
ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕДИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО АЗОТА	
<i>Конькова Т. Н.</i>	31
ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В АУСТЕНИТНЫХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЯХ	
<i>Кораблева С. А.</i>	33
О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА И СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА РАЗМЕР ЗЕРНА АУСТЕНИТА В СТАЛИ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ	
<i>Коржова Т. С.</i>	34
ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	
<i>Лещинская К.В.</i>	36
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 05X22AG15N8M2Ф-III В ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ	
<i>Лукин Е.И.</i>	37
ВЛИЯНИЕ СТУПЕНЧАТОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПЕРВИЧНЫХ КАРБИДОВ В ЛИТОМ МЕТАЛЛЕ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5	
<i>Лукина Ю.А.</i>	39
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗНАШИВАНИЯ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ	
<i>Михеев Р.С.</i>	40
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В «ТОЛСТОМ» АМОРФНОМ ПРОВОДЕ Co – СПЛАВА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ИЗГИБОМ	
<i>Мохирев И.И.</i>	43
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО, ХИМИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНОГО СОСТАВА НОВОЙ ЛИТОЙ Cr-Mn-Ni-Mo-N СТАЛИ	
<i>Мурадян С.О.</i>	45
ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ СПЛАВА Pd-6м.%Ru И ЕГО ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОСЛЕ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ	
<i>Назмутдинов А.З.</i>	47
СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМ60В ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПРОКАТКИ	
<i>Нугманов Д.Р.</i>	48
АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ	
<i>Орлова Н.Н.</i>	50

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАСКИСЛЕНИЯ ТРУБНОЙ СТАЛИ НА СОСТАВ, КОЛИЧЕСТВО И МОРФОЛОГИЮ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ	
<i>Павлов И.А.</i>	52
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ Р6М5 И Р6М5К5	
<i>Пантелеев И.А.</i>	53
МАСШТАБНО-СТРУКТУРНЫЕ УРОВНИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ	
<i>Попкова Ю.Ф.</i>	54
ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЖС32-ВИ И ЖС36-ВИ	
<i>Попов Н.А.</i>	56
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СИГМА-ФАЗЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Fe -(22-25)Cr-15Co	
<i>Пруцков М.Е.</i>	58
СВЯЗЬ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ АМАГ-200 СО СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ	
<i>Ратушняк С.Л.</i>	59
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА БАЗЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ	
<i>Сазонов М.А.</i>	61
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ ЖАРОПРОЧНОЙ УСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ	
<i>Самсонова М.А.</i>	63
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ НИТИНОЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
<i>Севостьянов М.А.</i>	65
ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ СПЛАВА ВТ6 В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ	
<i>Семендеева О.В.</i>	66
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕННОСТИ ПРИ СМЕШАННЫХ ТИПАХ НАГРУЖЕНИЯ	
<i>Солодатов А.П.</i>	67
ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Fe-Ni-La ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 10 ГПа	
<i>Тодорова Е.В.</i>	68
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛА, НАПЛАВЛЕННОГО ЭЛЕКТРОДАМИ С НАНОПОРОШКОМ WC В ПОКРЫТИИ	
<i>Трошков А.С.</i>	70
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ПРОВОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ДИАМЕТРОВ СО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА	
<i>Умнов П.П.</i>	71
ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПЛАЗМЕННОЙ НАПЛАВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СТАЛИ Р6М5	
<i>Хайдарова А.А.</i>	74
ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТОКА ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ НАПЛАВКЕ НА СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ	
<i>Хайдарова А.А.</i>	76
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ Cu-Cr СПЛАВОВ ПОСЛЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ	
<i>Шаньгина Д.В.</i>	78
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ТЕКСТУРУ, МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1	
<i>Швычкова А.В.</i>	80
ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ И НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ	
<i>Сельцова И.А.</i>	82
ПРИРОДА ПОВЫШЕННОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	
<i>Боголюбова Д.Н.</i>	83
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ КЛЕЕВОГО ПРЕПРЕГА	
<i>Добрянская О.А.</i>	85
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКА СТАЛИ 12Х12М1БФР С ДОБАВКАМИ ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	
<i>Щетинин И.В.</i>	87
ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ Cu-Bi-Zr В ОБЛАСТИ МЕДНОГО УГЛА	
<i>Емелина Н.Б.</i>	89
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА Ti-Nb-Ta МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
<i>Жукова Ю.С.</i>	91
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ КЛЕЕВЫХ ПРЕПРЕГОВ	
<i>Куцевич К.Е.</i>	93
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Mg-Sm-Tb	
<i>Лукьянова Е.А.</i>	94
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Sc-Si	
<i>Суханов А.В.</i>	96
МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Cu-13,7%Al-4,0%Ni ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЕМ	
<i>Перейра Е.К.</i>	98
РОЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В ИЗМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СУБСТРУКТУР ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ	
<i>Столбоушкина О.А.</i>	100

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ	
<i>Абрамов Д.В.</i>	103
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
<i>Аверьянов Р.В.</i>	104
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КВАДРАТНЫХ ТРУБ ИЗ КРУГЛЫХ	
<i>Акопян К.Э.</i>	106
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЯ	
<i>Андреева Н.А.</i>	108
НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ β -ДИКЕТОНАТАМИ Eu^{3+}	
<i>Антошков А.А.</i>	109
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 С МИКРОЧАСТИЦАМИ Ni МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ	
<i>Анучкин С.Н.</i>	111
АСМ – ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ	
<i>Ашиккалиева К.Х.</i>	113
АТТЕСТАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХГЛАДКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ МНОГОСЛОЙНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ	
<i>Барышева М.М.</i>	115
ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ИЗ АМОРФНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	
<i>Волков П.А.</i>	117
РАЗВИТИЕ НОВОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ И МОДЕЛИРОВАНИЮ ГЕНЕРАЦИИ И РАЗЛЕТА ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ	
<i>Волошко А.С.</i>	119
К ВОПРОСУ О РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛОВ	
<i>Воронин М.А.</i>	120
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТАНДАРТНОГО ИСПЫТАНИЯ СТАЛИ НА ПРОКАЛИВАЕМОСТЬ МЕТОДОМ ТОРЦЕВОЙ ЗАКАЛКИ	
<i>Выборнов В.В.</i>	122
ВЛИЯНИЕ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРУЕМОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{75,6}\text{Si}_{11,4}\text{B}_{5,5}\text{Nb}_{2,9}\text{Cu}_{0,8}\text{P}_{3,8}$	
<i>Гаврилов Д.А.</i>	124
ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ОБРАТНОГО МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИГНАЛОВ ЭДС	
<i>Головкин В.П.</i>	126
ИЗУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ И СТРУКТУРЫ СПЛАВА ПТ5ВЛ, С КОЛЬЦЕВЫМИ КОНЦЕНТРАТОРАМИ НАПРЯЖЕНИЙ	
<i>Горюнов А.И.</i>	127
ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ СТАТИСТИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ С МЕХАНИЗМАМИ РАЗРУШЕНИЯ	
<i>Демина Ю.А.</i>	129
СПРАВОЧНАЯ СИСТЕМА ПО ИНФОРМАЦИОННЫМ РЕСУРСАМ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С ДОСТУПОМ ИЗ ИНТЕРНЕТ	
<i>Дударев В.А.</i>	131
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРЕКУРСОРАХ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	
<i>Евдокимов И.И.</i>	133
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ЭК-181 ПРИ РАСТЯЖЕНИИ	
<i>Емельянова О.С.</i>	134
ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ	
<i>Забавин Е.В.</i>	136
РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	
<i>Иванников А.Ю.</i>	138
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСПЛАВА	
<i>Каверинский В.В.</i>	139
ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ Fe-Sn С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОЛОВА	
<i>Каракулов О.Е.</i>	141
УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПРИ ИХ ВРАЩЕНИИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ	
<i>Касаткина Т.И.</i>	143
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК	
<i>Кольцов А.Г.</i>	144
КРАЕВЫЕ ОРИЕНТАЦИОННО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВЛИЗИ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В ЗАКРУЧЕННОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЕ	
<i>Кондратьев Д.В.</i>	145
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ СТАЛИ 65Г ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ	
<i>Коновалов С.В.</i>	147
ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ ГЦК МЕТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ ЭДУ ПОСЛЕ ИПД КРУЧЕНИЕМ	
<i>Корзникова Е.А.</i>	148
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПЕНТАОКСИДЕ ВАНАДИЯ	
<i>Кряжков И.И.</i>	150
КИСЛОТОРАСТВОРИМЫЕ СОРБЕНТЫ И ПРОЦЕССЫ ОТГОНА АЗЕОТРОПОВ В ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТРУДНОЛЕТАУЩИХ СПИРТОВ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ	
<i>Лисовенко Г.Б.</i>	151
НЕЙТРОННЫЙ РЕФЛЕКТОМЕТР-МАЛОУГЛОВОЙ СПЕКТРОМЕТР «ГОРИЗОНТ» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ	
<i>Литвин В.С.</i>	152

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНИИ <i>Мансурова Е.Р.</i>	153
ПРОЯВЛЕНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТВЁРДОСТИ МЕТАЛЛА НА РАЗНЫХ МАСШТАБНЫХ УРОВНЯХ ДЕФОРМИРУЕМОГО ОБЪЁМА <i>Марченков А.Ю.</i>	154
ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН <i>Меледин А.А.</i>	156
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НАГРУЗКИ <i>Михайловский К.В.</i>	158
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ОДНОДОМЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПО КРИВЫМ НАМАГНИЧИВАНИЯ <i>Момот Н.А.</i>	160
ВЫБОР РЕНТГЕНОВСКОГО РЕФЛЕКСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ФАЗ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ <i>Назаркин Р.М.</i>	162
ОСОБЕННОСТИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМИ ТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ <i>Овчинникова И. Н.</i>	164
СВОЙСТВА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Опра Д.П.</i>	166
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ <i>Ошемкова Н.А.</i>	168
ИЗМЕРЕНИЕ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТУГОПЛАВКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, ЛАЗЕРНЫМ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ <i>Павлин С.В.</i>	169
ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННЫХ РЯДОВ ФУРЬЕ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ <i>Паунов А.К.</i>	172
ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ОЛОВА И СВИНЦА <i>Подгорбунский А.Б.</i>	174
МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ И МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СКОМПЕНСИРОВАННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ <i>Политова Г.А.</i>	176
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЯ <i>Пономарева С. А.</i>	177
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ХРУПКИХ ТЕЛ ВЫСОКОВЯЗКИМИ ЖИДКИМИ ПОКРЫТИЯМИ <i>Попов Д.А.</i>	178
ФЛЮКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СОЛЕВОЙ ПАССИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ <i>Попова В. А.</i>	181
«ТРИКОТАЖНАЯ МОДЕЛЬ» ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ГРАФЕНА <i>Попова Н.А.</i>	181
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ СТАЛИ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ <i>Седов А.А.</i>	184
РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕМПФИРУЮЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ДЕТАЛЯХ МАШИН <i>Серебряков Н.Н.</i>	186
ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО АТОМЫ АЗОТА <i>Смирнова Т.А.</i>	188
РАЗВИТИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИТАХ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B <i>Спрыгин Г.С.</i>	190
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ РЕАГИРУЮЩЕЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Zr-B С УЧЕТОМ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕУПАКОВКИ ЧАСТИЦ <i>Товтинец А. О.</i>	191
РАСЧЕТ ПЛОЩАДИ КЛАСТЕРОВ В ЖИДКОСТИ <i>Турдукожаева А.М.</i>	193
РАЗВИТИЕ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИИ МАГНИТОМЯГКИХ ТОНКИХ ПЛЁНОК С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ <i>Харин Е.В.</i>	195
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТИПА Nd ₂ Fe ₁₄ B <i>Химюк Я.Я.</i>	197
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АСИММЕТРИЧНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ, МЕТОДОМ ТРАНСФЕР МАТРИЦ <i>Худобин Р.В.</i>	198
ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ СВС <i>Царев М.В.</i>	200
МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР Фуллерен-Углеродная нанотрубка-Графен <i>Шаймарданова Л. Х.</i>	202
О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КВАЗИРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ К ОПИСАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЦК РАСТВОРА СИСТЕМЫ Fe-Cr <i>Шнайдер А.А.</i>	203
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ Fe-Zr-B, СТИМУЛИРОВАННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКОЙ <i>Звягина С.С.</i>	205
ТЕРОМОАКТИВАЦИОННЫЙ АНЛИЗ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ Fe-Zr-B –Co ПО ДАННЫМ ДИЛОТОМЕТРИИ <i>Рощина М.В.</i>	207

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ZrO_2 МЕТОДОМ ПЭМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ <i>Возгорьков А.М.</i>	208
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <i>Фолманис Ю.Г.</i>	211
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ МИКРОПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВ <i>Александрова Е.В.</i>	212
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ 09Г2С ПРИ УСКОРЕННОМ ОХЛАЖДЕНИИ <i>Костерев В.Б.</i>	214
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $MoSi_2$ - WSi_2 - АЛЮМОСИЛИКАТ <i>Титов Д.Д.</i>	215

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

ОСОБЕННОСТИ ПРОНИКНОВЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ γ -ВТСП <i>Авдеев М.А.</i>	219
ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Адкина Ю.В.</i>	221
ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТАРЕНИЯ <i>Бакунова Н.В.</i>	223
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ <i>Баранов Е.Е.</i>	224
РОЛЬ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА В ФОРМИРОВАНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ <i>Вохминцев К.В.</i>	226
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИПАПАТИТ – КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ <i>Гольдберг М.А.</i>	228
НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ γ - Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 НА БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ <i>Дробаха Г.С.</i>	230
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА С ТИТАНОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ <i>Егоров А.А.</i>	231
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК <i>Егоров В. А.</i>	232
СИНТЕЗ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ И ТЕЛОМЕРА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА <i>Ёлкин П. К.</i>	234
ТЕМПЛАТНАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ВОДНОЙ И СПИРТОВОЙ СРЕДЕ <i>Есерепова И.А.</i>	236
ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЦЕТАТОТИТАНИЛОВ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ <i>Иванов К.В.</i>	236
ФОРСТЕРИТОВЫЕ В ПОРОШКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <i>Комендо И.Ю.</i>	238
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $MgO-Al_2O_3-H_2O$ <i>Комлев А.А.</i>	240
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОКСОКАБОНАТА ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКЕ В СИСТЕМЕ $80,4Y_2O_3 \cdot 19,6Yb_2O_3$ <i>Коновалов А.А.</i>	241
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $ZnO-Bi_2O_3$ С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ <i>Кульбакин И.В.</i>	243
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ $Au-Pt/Al_2O_3$ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО <i>Лисицын А.И.</i>	244
КЕРАМИКА ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $CaO - Al_2O_3$, ПОЛУЧЕННОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <i>Лысенков А.С.</i>	245
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $Bi-2223$ КЕРАМИКИ С ДОБАВКАМИ ZrN РАЗНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ <i>Михайлова А.Б.</i>	247
ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНА НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННУЮ СКАНДИЕМ, В ОКРЕСТНОСТИ ПОЛИМОРФНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА <i>Несова Е.В.</i>	249
СЛОИСТЫЕ $Pd-Fe$ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ: МЕТАЛЛО-ПАРОВОЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ <i>Подшибихин В. Л.</i>	252
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ <i>Польщиков С.В.</i>	254
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ БИОКОМПОЗИТОВ <i>Попова А.В.</i>	256
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{\gamma}Nb_{1-\gamma}O_3$ <i>Теплякова Н.А.</i>	258
МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА В ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАНАХ $BiVO_4$ - 10, 12 МАС.% V_2O_5 С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ <i>Федоров С.В.</i>	259
ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИНЕРАЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИКСЫ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ <i>Федотов А.Ю.</i>	260

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОЛИЛАКТИД/ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ <i>Фомин А.С.</i>	261
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ НА АЗОТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА <i>Шустов В.С.</i>	263
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ <i>Щелкунов В.А.</i>	265
ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА <i>Глейкин И.А.</i>	266
АНОМАЛИИ ВЕРХНЕГО КРИТИЧЕСКОГО ПОЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКА DyRh_4B_4 <i>Данкин Д.Г.</i>	266
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА И НАНОЧАСТИЦ МЕДИ <i>Озкан С.Ж.</i>	268
РАЗЛИЧИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗНЫХ ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ <i>Муленков А.Н.</i>	270
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА <i>Стручкова Т.С.</i>	272
К ФОРМУЛИРОВКЕ НОВЫХ ТРЕБОВАНИЙ К СВОЙСТВАМ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОСМИЧЕСКИХ СПУСКАЕМЫХ АППАРАТОВ <i>Усеинов А.Б.</i>	274
КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ <i>Мурзин В. Ю.</i>	276
ВЛИЯНИЕ УДАРНЫХ ВОЛН НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ <i>Горшков П.В.</i>	277
ОСОБЕННОСТИ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ МОНОЛИТНОГО РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ОКИСЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКТК <i>Ковалев И.А.</i>	280
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОКТК <i>Кузнецов К.Б.</i>	283
СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПРОВОДА НА ОСНОВЕ Nb_3Sn <i>Каратеев И.А.</i>	284
ОРИЕНТИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОДОМЕННЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ <i>Вишняков Д.А.</i>	286

РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИЙ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ <i>Алтысова Г.К.</i>	288
ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ СИНТЕЗЕ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ <i>Астахов А.Г.</i>	290
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОТВОРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Co}$ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ <i>Борзов Ф.Ю.</i>	293
ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАДЫРБАЙ <i>Булкаирова Г.А.</i>	295
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОН $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ <i>Гостева А.Н.</i>	297
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ИК-ПИРОЛИЗА ПРЕКУРСОРА НА ОСНОВЕ ПАН И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ <i>Ефимов М.Н.</i>	299
ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МАРГАНЕЦ-ЦЕРИЙ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <i>Загайнов И. В.</i>	299
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОДНОФАЗНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА <i>Исаева Н.В.</i>	302
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Курганова М.В.</i>	304
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ИЗ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Левшин Л.А.</i>	305
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ДОЛГОВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ <i>Лесничая М.В.</i>	307
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАЙКИ СВОБОДНО НАСЫПАННОГО СЛОЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФРИКЦИОННЫХ ДИСКОВ УЗЛОВ ТРЕНИЯ АВТОТРАКТОРНОЙ ТЕХНИКИ <i>Лешок А.В.</i>	307
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА <i>Пройдакова В. Ю.</i>	309
ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-C , ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ <i>Синайский М.А.</i>	311
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ <i>Тесакова М. В.</i>	313

ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ КОНТАКТНОЙ СВАРКЕ <i>Трошенков П.С.</i>	315
ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРАШКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ <i>Хасенов А.К.</i>	317
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ <i>Чичкань А.С.</i>	319
СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА <i>Попков О.В.</i>	321
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ В УСЛОВИЯХ НАЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ <i>Шиханова И.В.</i>	323
СИНТЕЗ НИТРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Климаев С.Н.</i>	325
ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРЕСС-ОСНАСТКИ ДЛЯ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА <i>Поляков Б.Б.</i>	327
ПОЛУЧЕНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ШПИНЕЛЕЙ СВС-МЕТОДОМ <i>Львов О.В.</i>	329
УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ V-С ПОЛУЧАЕМЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ <i>Корнев С.А.</i>	331
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНСОЛИДАЦИИ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ <i>Евстратов Е.В.</i>	333

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ <i>Айтпаева З.К.</i>	336
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ТИТАНАТА СВИНЦА <i>Андрюшин К.П.</i>	338
СПЕЦИФИКА СПЕКАНИЯ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ЦТС <i>Андрюшина И.Н.</i>	340
ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И ГАДОЛИНИЕМ <i>Афонин А.А.</i>	342
ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ВЯЗКОУПРУГИМИ И АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИВОВ: ДОПОЛНЕНИЕ КРИТЕРИЯ ЛИПКОСТИ ДАЛККУИСТА <i>Бермешева Е.В.</i>	343
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Вербенко И.А.</i>	344
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ Sr-90 <i>Гуркина Т.С.</i>	346
ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ Na,K CrO ₄ ,F,I <i>Игнатьева Е.О.</i>	348
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ FeO _x -SiO ₂ -TiO ₂ <i>Кириллова С.А.</i>	350
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ УСКОРЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ MOO ₃ И V ₂ O ₅ <i>Климашин А.А.</i>	352
ПОЛУЧЕНИЕ И ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК СОСТАВА Na _{1-y} NbO _{3-y/2} И Ag _{1-y} NbO _{3-y/2} <i>Кравченко О.Ю.</i>	354
ПОВЕДЕНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ РАСПЛАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-Se <i>Курганова А.Е.</i>	356
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ТЕРМОЧАСТОТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-РЕЛАКСОРОВ <i>Миллер А.И.</i>	358
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ (2-) АНИОНА [B ₁₂ H ₁₁ X] ²⁻ (ГДЕ X = SCN, OH, OS(O)CH ₃) С ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И ВЛАГИ ВОЗДУХА <i>Огарков А.И.</i>	360
ВЛИЯНИЕ НА СКВОЗНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ФЕРРИТА ВИСМУТА ЕГО МОДИФИКАЦИИ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>Павелко А.А.</i>	364
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА ФЕРРИТА ВИСМУТА <i>Павленко А.В.</i>	366
ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ PZT И PMN-PT <i>Петров К.Ю.</i>	368
ГИДРОКСИ- И АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА – СТАРТОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ <i>Ретивов В.М.</i>	370
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦИНКОНИОБАТА СВИНЦА. ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ <i>Таланов М.В.</i>	370

ОСОБЕННОСТИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ BiFeO_3 (МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ) <i>Титов В.В.</i>	372
ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРОВАННЫЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ <i>Чартаев Х.Ш.</i>	375
МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С ЗАДАННОЙ (В Т.Ч. НАНОРАЗМЕРНОЙ) СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПОЛУЧЕНИИ ТОВАРНОГО ВОДОРОДА <i>Шайтура Н.С.</i>	378
ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ НИОБИЯ, ПРЯМЫМ НАГРЕВОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕФОРМ В СРЕДЕ ГАЗООБРАЗНОГО АЗОТА <i>Шокодько А.В.</i>	380
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА И СТЕКЛА НА ЕГО ОСНОВЕ <i>Волков А.Н.</i>	382
РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ <i>Андреева А.В.</i>	384
НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ПРЕВРАЩЕНИИ МИКРОПОРИСТОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДРЕВЕСНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ <i>Чудакова М.В.</i>	386
СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ И ДВУХМОДОВЫЙ ХАРАКТЕР СПЕКТРОВ КРС МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЬЮ ИТТРИЯ <i>Чуфырев П.Г.</i>	387
ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЬЦЕВЫХ СТРУКТУР ПРИ ФОТОРЕФРАКТИВНОМ РАССЕЯНИИ СВЕТА В КОНГРУЭНТНОМ МОНОКРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ СОСТАВА LiNbO_3 <i>Евстратова Д.В.</i>	389
СВОЙСТВА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ВАЗЕЛИНОВОМ МАСЛЕ <i>Мурадова А.Г.</i>	391
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ КОМПЛЕКСОВ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3d ЭЛЕМЕНТЫ <i>Домонов Д.П.</i>	392
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ $\text{TA}_2\text{O}_5\text{-MG}$ ОТ СОСТАВА ШИХТЫ <i>Крыжанов М.В.</i>	394
КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА КОВДОРСКОГО ГОКА <i>Ракина Е.Ю.</i>	396
ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СФЕНА <i>Щукина Е.С.</i>	398
ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТИ <i>Шапкеев К.А.</i>	399

ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Ni-Cr, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ <i>Александров А.А.</i>	401
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПИРРОТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ <i>Андрушкевич В.А.</i>	403
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ВОДОРОДОМ <i>Анисонян К.Г.</i>	405
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРЫ НА ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ <i>Больших А.О.</i>	407
РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГИБСИТОВЫХ БОКСИТОВ <i>Бурцев А.В.</i>	409
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОБЖИГА ТИТАНОВАНАДИЕВЫХ ШЛАКОВ С ДОБАВКОЙ CaCO_3 НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ <i>Гончаров К.В.</i>	410
КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ВАНАДИЕВОГО ШЛАКА С УЧАСТИЕМ CaO <i>Кардаполов И.А.</i>	411
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ ЖИДКОФАЗНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА <i>Кирпичев Д.Е.</i>	414
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА <i>Копьев Д.Ю.</i>	416
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДОВ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА <i>Левчук О.М.</i>	418
ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧУГУНА И ТИТАНОВОГО ШЛАКА ИЗ ХИБИНСКОГО ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА <i>Майоров Л.А.</i>	420
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЖИДКОЙ СТАЛИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКООБРАЗНЫМ ФЛЮСОМ <i>Макаров М.А.</i>	422
ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИНЕРТНЫХ АНОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ <i>Михкиев Н.Ю.</i>	424
РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Мусалов М.В.</i>	425

СГУЩЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ БОКСИТОВЫХ ПУЛП В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ С ПОМОЩЬЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ	
<i>Нефедьева М.В.</i>	426
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ	
<i>Перехода С.П.</i>	427
РОЛЬ ИЗВЕСТИ В ПРОЦЕССЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГИБСИТОВЫХ БОКСИТОВ	
<i>Редеша К.А.</i>	428
СОРБЦИЯ РОДИЯ И ПЛАТИНЫ АНИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ И АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ИЗ КИСЛЫХ СРЕД	
<i>Решетова О.В.</i>	430
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<i>Рожков Д.Ю.</i>	431
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВЫПЛАВКИ КОЛЕСНОЙ СТАЛИ В РФ	
<i>Табakov Я.И.</i>	433
КАУСТИФИКАЦИЯ КАРБОНАТНОЙ ЩЕЛОЧИ В АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРАХ МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ	
<i>Тодоров С.А.</i>	434
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КИСЛЫХ СРЕДАХ	
<i>Тужилин А.С.</i>	435
ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ БЕДНОГО АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	
<i>Усманов Р.С.</i>	437
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПИРРОТИНА И ПЕНТЛАНДИТА И МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ	
<i>Хабарова И.А.</i>	439

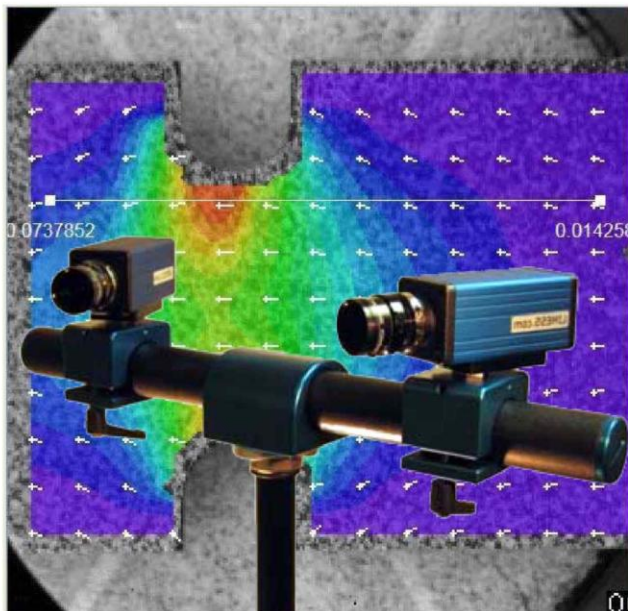
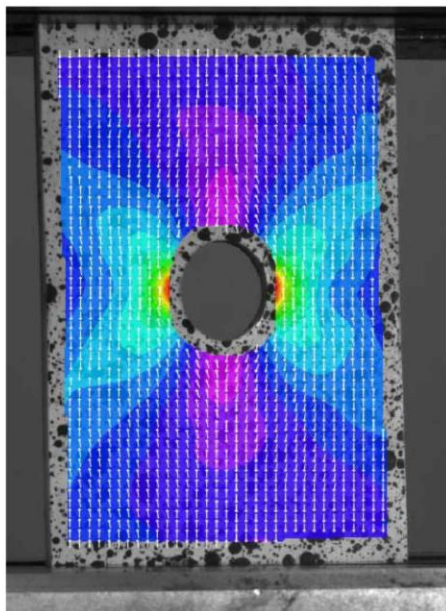
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

ПРОЦЕСС НАПЫЛЕНИЯ ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ИМПЛАНТАТЫ	
<i>Адаменко Б.В.</i>	443
БИОПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ	
<i>Антонова О.С.</i>	444
НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ НА ДЕТАЛИ И ИНСТРУМЕНТ	
<i>Бажин П.М.</i>	446
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИТНО-МЯГКИХ ПЛЕНОК Fe-Zr-N МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ	
<i>Бобылев Е.В.</i>	447
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ «УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ NI-МО МАТРИЦА»	
<i>Болотов С.Н.</i>	448
ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННОГО СЛОЯ МАССИВНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРЕФОРМ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА МОНОЛИТНОГО РУТИЛА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ КОНСТРУИРОВАНИЕМ	
<i>Виноградов Д.Н.</i>	450
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИТРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ARC-PVD	
<i>Волхонский А.О.</i>	452
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТОВ	
<i>Герасимова Т.В.</i>	454
ВЕЛИЧИНА СКИН-СЛОЯ АЛЮМИНЕВОГО СПЛАВА АК12 ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ	
<i>Демидов А.А.</i>	454
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ CU-TI-ZR ПРИ МИКРОПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	
<i>Дорофеева Т.И.</i>	456
ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ШОВНОЙ СВАРКЕ	
<i>Ковалев В.В.</i>	458
УНИКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ДИЭЛЕКТРИКОВ	
<i>Коростелёв Д. А.</i>	459
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГИДРОКСИАПАТИТА НА ТИТАНЕ	
<i>Косточенко А.В.</i>	460
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ И ТВЕРДОСПЛАВНОГО КОНТРЕЛА	
<i>Лебедев Д.И.</i>	462
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: ОСАЖДЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ	
<i>Лебедев М.С.</i>	464
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА, КАУЧУКА И БИТУМА	
<i>Мусафирова Г.Я.</i>	465
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЧУГУНА ФБХ6-2	
<i>Радюк А.А.</i>	467
ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-НИКЕЛЬ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ СПОСОБОМ	
<i>Романов Д.А.</i>	468
НОВЫЕ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ	
<i>Сагомонова В.А.</i>	471
ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ	
<i>Силина Ю.Е.</i>	472
РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ АМАЛЪГ АМНОЙ ЛАМПЫ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ОЗОНА	
<i>Собур Д.А.</i>	474

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК <i>Стручков Н.Ф.</i>	476
РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-AL-CR-N РАСШИРЕННОЙ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ НА РЕЖУЩЕМ ТВЕРДОСПЛАВНОМ ИНСТРУМЕНТЕ <i>Царева С.Г.</i>	478
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОМЕДНЕНИЯ <i>Вацук Е.С.</i>	480
ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ, УПРОЧНЕННОГО ДИБОРИДОМ ТИТАНА <i>Артемьев А.А.</i>	482
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННОЙ ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ НА СТРОЕНИЕ ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ FE-CR-V-MO-C <i>Дегтерев А.С.</i>	484
ОРИЕНТАЦИЯ И СУБСТРУКТУРА ПЛЕНОК ZrO ₂ ПОЛУЧЕННЫХ ОКСИДИРОВАНИЕМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК Zr <i>Синельников А.А.</i>	486
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ И ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ С ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРУБ В КАМЕРЕ УСТАНОВКИ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС <i>Демин А.С.</i>	488

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СОУДАРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПАКЕТОВ <i>Арестов Е.С.</i>	492
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ <i>Бывальцев С. В.</i>	493
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОКАТКИ В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ВАЛКАХ <i>Губанова Н.В.</i>	495
ТИКСОШТАМПОВКА СУСПЕНЗИРОВАННЫХ СПЛАВОВ В РЕЖИМЕ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ <i>Джиндо Н.А.</i>	497
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЖАНБАС ИМПУЛЬСНЫМ ДАВЛЕНИЕМ СОЗДАВАЕМЫЙ ПОДВОДНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ РАЗРЯДАМИ <i>Дюсембаева А.Н.</i>	499
ВЛИЯНИЕ ГИДРОЭКСТРУЗИИ НА ПРОЦЕСС ДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСЛОКАЦИЙ С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ <i>Калугин А.С.</i>	501
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ <i>Камалетдинов И.Ш.</i>	502
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ <i>Кондрашина А.В.</i>	504
ОБРАБОТКА ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ <i>Корневич А.П.</i>	505
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСПАД ЦЕМЕНТИТА В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ <i>Маляров А.В.</i>	507
ПОВЕДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ АЛЮМИНИЯ А 85 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА <i>Невский С.А.</i>	509
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА <i>Пивоварчик С.В.</i>	511
УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr-2,5%Nb ПОСЛЕ РКУП <i>Просвирнин Д.В.</i>	514
ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ <i>Тютин М.Р.</i>	516
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОЧЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА «ТОЛСТОГО» АМОРФНОГО ПРОВОДА СО-СПЛАВА <i>Умнова Н.В.</i>	517
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКООБРАЗНОГО ОКТК-РУТИЛА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА ПРИ 875 °С <i>Шевцов С.В.</i>	519
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ Al-Mg-Sc-Zr СПЛАВА <i>Жемчужникова Д.А.</i>	521
ПОЛУЧЕНИЕ «ТОЛСТОГО» ПРОВОДА С АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА ИЗ МАГНИТОМЯГКОГО СО-СПЛАВА <i>Стегнухин А.А.</i>	522
МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЕ УПРОЧНЕНИЕ РЕЗЦОВ <i>Рыбкин Е.А.</i>	525
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУНЕПРЕРЫВНОГО ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ВОЛОКНИСТОГО СТРОЕНИЯ <i>Агапотова О.Ю.</i>	526
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИКЕЛЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ <i>Кузовлева О.В.</i>	528
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЧУГУННЫХ ВАЛКОВ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ УПРОЧНЕНИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ КОНТАКТНОМ ИЗНАШИВАНИИ <i>Белов Е.Г.</i>	529



Как визуально и количественно оценить изменение деформации на поверхности образца при испытаниях?

Системы видео анализа деформированного состояния
Vic2D и Vic3D

Электромеханические
испытательные машины с нагрузками
от 500Н до 600кН



Гидравлические испытательные
машины с нагрузками
от 150кН до 10МН



123182 г. Москва,
Старопетровский пр. 7а
(495) 788-55-23
(495) 788-55-24
info@novatest.ru



INSTRON

193230, Санкт-Петербург,
пер. Челиева, д.13, лит.Б
(812) 313-41-14
spb@novatest.ru

www.instron.ru | www.novatest.ru



Испытательные машины для
усталостных испытаний с нагрузками
от 1кН до 10МН



Копры маятниковые для испытаний
на удар с энергиями
от 5Дж до 750Дж