

*VI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ*

**«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И
ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»**

Сборник Материалов



3 - 7 октября 2016, г. Суздаль

УДК 539.21(063)

ББК 22.36я431+22.37я431+30.37я431

Ф94

Ф94 VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА». Суздаль. 3-7 октября 2016 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2016, 342 с.

ISBN 978-5-4465-1231-7

В сборнике материалов опубликованы доклады VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА», содержащие результаты фундаментальных исследований в области наук о материалах и оценку экономической эффективности использования инновационных разработок. Затронуты вопросы, связанные с разработкой и созданием наноматериалов функционального назначения, в том числе металлических, особо чистых, керамических, полимерных и композиционных. Сборник предназначен для научных работников, специалистов, аспирантов, работающих в области наук о материалах, а также может быть полезен студентам старших курсов высших учебных заведений.

Конференция поддержана:

- РФФИ грант 16-08-20680-г
- РФФИ грант 16-38-10392-мол_г
- Advanced Corporation for Materials & Equipments (Китай)
- SocTrade (Россия)
- ЛабТест (Россия)

Материалы публикуются в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте <http://www.fnm.imetran.ru>

ISBN 978-5-4465-1231-7



9 785446 512317 >

© ИМЕТ РАН 2016

ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**



НИТУ МИСиС



ОАО «КОМПОЗИТ» (Г. КОРОЛЕВ)



ADVANCED CORPORATION FOR MATERIALS & EQUIPMENTS



КОМПАНИЯ SOCTRADE



КОМПАНИЯ ЛАБТЕСТ



ООО «ТЕХМА» (Г. МОСКВА)

ОФИЦИАЛЬНЫЙ СЕРВИС-АГЕНТ КОНФЕРЕНЦИИ

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИМЕТ РАН



**СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ
ОАО «КОМПОЗИТ»**

Дорогие коллеги!

От всей души рад приветствовать вас среди участников VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества".

Настоящая научная конференция преследует следующие цели:

– обмен научно-технической информацией и анализ состояния разработок функциональных неорганических материалов для ключевых отраслей современной индустрии – ракетно-космической, атомной, электронной, а также для медицины;

– укрепление творческих контактов академических институтов и высших учебных заведений, фундаментальной и прикладной науки;

– формирование связей науки и бизнес-сообщества; развития сотрудничества российских ученых с учеными ближнего и дальнего зарубежья.

Основным организатором конференции выступает ИМЕТ РАН. Среди организаторов и партнеров следует отметить Федеральное Агентство Научных Организаций, Российскую академию наук, Российский фонд фундаментальных исследований, ОАО "КОМПОЗИТ".

Конференция проводится каждые два года и стала одним из самых крупных и представительных международных научных форумов. Программа конференции посвящена широкому спектру неорганических наноматериалов функционального назначения – металлических, керамических, полимерных и композиционных, изучению их свойств, технологических основ создания, проблемам их анализа, аттестации, применения и производства. Особое внимание уделено вопросам глубокой очистки веществ как одному из подходов при создании функциональных наноматериалов.

География участников конференции весьма широка. Представлены практически все регионы России. В конференции принимают участие представители Украины, Белоруссии, Казахстана, Кыргызстана, Узбекистана, Китая, Германии, Италии, Польши, Чехии.

В рамках конференции пройдет научная школа для молодежи с целью обмена опытом и информацией о своих достижениях молодых научных сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов, работающих в областях, связанных с функциональными наноматериалами и развитием нанотехнологий, а также ознакомления молодых научных сотрудников, аспирантов и студентов

старших курсов с новейшими достижениями как в химии высокочистых веществ, так и в вопросах создания и изучения функциональных наноматериалов.

Программа научной школы предусматривает молодежные сессии, на которых будут представлены устные и стендовые доклады, лекции ведущих специалистов из крупнейших научных центров России, а также семинары с элементами круглого стола и публичной дискуссии, посвященные основам современной грантовой политики и вопросам коммерциализации и инновационной деятельности в науке. Лучшие работы будут отмечены наградами и рекомендованы для публикации в высокорейтинговых научных журналах.

Программа конференции напряжённая и разнообразная, насыщена интересными докладами. Хочу пожелать всем участникам конференции преисполненной вдохновения работы, укрепление прежних и создание новых творческих контактов, генерации ярких идей и новых инновационных решений.

Выражаю надежду, что конференция будет всемерно способствовать развитию национальной нанотехнологической сети и консолидации научной общественности для решения задач в области функциональных наноматериалов и высокочистых веществ.

*Председатель организационного
комитета,
академик Солнцев К.А.*

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
КОНФЕРЕНЦИИ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ: АКАДЕМИК СОЛНЦЕВ К.А.

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ: АКАДЕМИК ИЕВЛЕВ В.М.
ЧЛ.-КОРР. РАН БУРХАНОВ Г.С.

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

АКАДЕМИК БУЗНИК В.М.
АКАДЕМИК КАБЛОВ Е.Н.
АКАДЕМИК КУЗНЕЦОВ Н.Т.
АКАДЕМИК ЛЕОНТЬЕВ Л.И.
АКАДЕМИК НОВОТОРЦЕВ В.М.
АКАДЕМИК ХОЛЬКИН А.И.
АКАДЕМИК ЦИВАДЗЕ А.Ю.
АКАДЕМИК ЧУРБАНОВ М.Ф.
АКАДЕМИК ШЕВЧЕНКО В.Я.
ЧЛ.-КОРР. РАН АЛЫМОВ М.И.
ЧЛ.-КОРР. РАН БАРИНОВ С.М.
ЧЛ.-КОРР. РАН ГРИГОРОВИЧ К.В.
ЧЛ.-КОРР. РАН РУДСКОЙ А.И.
К.Ф.-М.Н. А.Г. ДОРМИДОНТОВ
ВАСИЛЬЕВ Б.А. – ЗАМ. ДИРЕКТОРА
ПО РАЗВИТИЮ ОАО "НПО
МАГНЕТОН"

ИСАЕВ И.М. – ПЕРВЫЙ ПРОРЕКТОР
НИТУ МИСиС
ОРЫЩЕНКО А.С. д.т.н., ПРОФ.,
ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР ФГУП
«ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ»
САРАЛИДЗЕ А. М. – РЕКТОР ВЛГУ
САЛИХОВ С.В. - ДИРЕКТОР
ДЕПАРТАМЕНТА НАУКИ И
ТЕХНОЛОГИЙ
д.т.н. КОЛМАКОВ А.Г. -
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДИРЕКТОРА ИМЕТ
РАН
д.ф.-м.н. СИМАКОВ С.В. -
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДИРЕКТОРА ИМЕТ
РАН
к.т.н. КОЛЬЧУГИНА Н.Б., – УЧЕНЫЙ
СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ



МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ

РОГАЦКИЙ К. директор Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

МИЛЛЕР М. – зам. директора Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

КУРСА М. – проф., Технический университет, Острава, Чехия

ДРАПАЛА Я. - проф., Технический университет, Острава, Чехия

ШУЛЬЦ Л. - проф., доктор, Институт металлических материалов, Дрезден, Германия

ФУКС Г. - проф., доктор, Институт металлических материалов, Дрезден, Германия

РАСУЛЕВ У.Х. – академик АН Узбекистана

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

ЧЛ.-КОРР. РАН БУРХАНОВ Г.С. (ИМЕТ РАН)

Члены Программного комитета:

ЧЛ.-КОРР. РАН АЛЫМОВ М.И. (ИМЕТ РАН)	Д.Ф.-М.Н., Лилеев А.С. (НИТУ МИСиС)
ЧЛ.-КОРР. РАН, БАРИНОВ С.М.	ЧЛ.-КОРР. РАН Лукашин А.В. (МГУ ФНМ)
К.Т.Н. БУТРИМ В.Н., (ОАО «Композит»)	Д.Ф.-М.Н. Пастушенко Ю.Г. (ТГУ)
Д.Т.Н. ГЛЕБОВСКИЙ В.Г. (ИФТТ РАН)	Д.Ф.-М.Н. СИМАКОВ С.В. (ИМЕТ РАН)
Д.Т.Н. ГЛЕЗЕР А.М. (ЦНИИЧЕРМЕТ)	Д.Ф.-М.Н. ТЕРЕШИНА И.С. (ИМЕТ РАН, МГУ)
ЧЛ.-КОРР. РАН ГРИГОРОВИЧ К.В. (ИМЕТ РАН)	Д.Т.Н. ТАРАСОВ В.П. (НИТУ МИСиС)
Д.Т.Н. ДОБАТКИН С.В. (ИМЕТ РАН)	Д.Т.Н. ШЕФТЕЛЬ Е.Н. (ИМЕТ РАН)
Д.Т.Н. КОВАЛЕНКО Л.В. (ИМЕТ РАН)	Д.Т.Н. ЮСУПОВ В.С. (ИМЕТ РАН)
Д.Т.Н. КОЛМАКОВ А.Г. (ИМЕТ РАН)	К.Т.Н. САВЧЕНКО А.Г. (НИТУ МИСиС)
Д.ЭК.Н. ЛЕЩИНСКАЯ А.Ф. (НИТУ МИСиС)	К.Ф.-М.Н. ЛУКИН А.А. (АО Спецмагнит)

БЮРО МОЛОДЕЖНОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

СОПРЕДСЕДАТЕЛЬ: ЧЛ.-КОРР. РАН БАРИНОВ С.М. (ИМЕТ РАН)

СОПРЕДСЕДАТЕЛЬ: ЧЛ.-КОРР. РАН ГРИГОРОВИЧ К.В. (ИМЕТ РАН)

ИСПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

ПРОСВИРНИН Д.В.

РОДИОНОВ В.В.

ГОРБУНОВ С.В.

ЛАЙШЕВА Н.В.

ЛАЗАРЕНКО Г.Ю.

ОСНОВНАЯ ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ

- Секция 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ**
- Секция 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ**
- Секция 3 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ВЫСОКОЧИСТЫЕ**
- Секция 4 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

МЕЖДУНАРОДНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
**«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И
ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»**

СЕКЦИЯ 1
МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

CHANGES OF THE MAGNETOCALORIC EFFECT IN A HIGH MAGNETIC FIELD FOR SECOND ORDER MAGNETIC TRANSITION LAVES PHASE COMPOUNDS

Ćwik J.^{1,2}, Koshkidko Y.^{1,2}, de Oliveira N.A.³, Nenkov K.⁴, Hackemer A.^{5,2}, Dilmieva E.^{1,2}, Kolchugina N.⁶, Nikitin S.⁷, Miller M.^{1,2}, Rogacki K.^{1,2,5}

¹Poland, Wrocław, International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, PAS

²Poland, Wrocław, Centre for Advanced Materials and Smart Structures, PAS

³Brazil, Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares-Universidade do Estado do Rio de Janeiro

⁴Germany, Dresden, Institute of Metallic Materials

⁵Poland, Wrocław, Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS

⁶Russia, Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences RAS

⁷Russia, Moscow, Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics

Abstract

The investigation of magnetocaloric materials has been focused on obtaining a compound appropriate for the magnetic refrigeration at both near-room and cryogenic temperatures. According to the literature data, RNi₂ is a potential magnetic refrigerant for low temperature applications such as hydrogen liquefaction. The magnetic properties of the RNi₂ compounds have been studied intensively in [1]. The distinctive feature of this series of compounds consists in the absence of a magnetic moment at nickel atoms; in this case, the magnetic interaction involves only the R sublattice. The high magnetocaloric effect (MCE) values of the compounds are strongly influenced by crystalline electric fields. Theoretical data show that some of RNi₂ compounds exhibit high MCE [2-4]. It can be expected that $\Delta T_{ad} = 8.1$ K for TbNi₂, $\Delta T_{ad} = 13.8$ K for HoNi₂ and $\Delta T_{ad} = 10.4$ K for ErNi₂ induced by $\Delta H = 5$ T. Most of experiments performed for this material system were focused on the intermediate magnetic field range ($\Delta H \leq 2$ T) that the more relevant for applications [5-6]. However, extending the field range of the MCE derivation is of importance from both fundamental and applied points of view. High-field magnetocaloric data are advantageous for the optimization of the MCE at intermediate field. The majority of reports on this subject focus on the experimental investigations that are usually performed by heat capacity measurements with and without an applied magnetic field or by magnetic methods, with the help of Maxwell thermodynamic relations. The aim of the present work is to exhibit the correlations between the external magnetic field value and the magnetocaloric effect in ferromagnetic Laves-phase compounds at temperatures close to the their magnetic phase transition temperatures. The MCE measurements have been performed by direct measurements in high magnetic fields ($\Delta H = 11$ T) and the results are compared with theoretical considerations.

References

1. K.H.J. Buschow, in: E.P. Wohlfarth (Ed.), Ferromagnetic Materials, vol.1, North Holland, Amsterdam, 1980.
2. von Ranke et al. J. Appl. Phys. 93, No. 7 (2003).
3. Plaza et al. J. Appl. Phys. 105, 013903 (2009).
4. V.S.R. de Sousa et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321, 3462 (2009).
5. O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, Nature 415, 150 (2002).
6. N. H. Dung, Z. Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D. T. Cam Thanh, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, K. H. J. Buschow, E. Brück, Adv. Energy Mater. 1, 1215 (2011).

THE INFLUENCE OF HIP PROCESS ON CRITICAL PARAMETERS IN MGB₂ WIRES AND IRON-BASED SUPERCONDUCTING MATERIALS

Gajda D.¹, Morawski A.², Zaleski A.³, Cetner T.², Rindfleisch M.⁴, Tomsic M.⁴, Häbler W.⁵, Nenkov K.⁵, Yamamoto A.⁶, Akdoğan M.⁷, Hakana Y.⁷, Malecka M.³, İbrahim B.⁷, Buchkov K.⁸, Nazarova E.⁸, Balchev N.⁸, Fajfrowski Ł.¹

¹Poland, Wrocław, International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures

²Poland, Warsaw, Institute of High Pressure Physics Polish Academy of Sciences

³Poland, Wrocław, Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences

⁴USA, Columbus, Hyper Tech Research Inc., ⁵Germany, Dresden, Institute for Solid State and Materials Research Dresden, ⁶Japan, Tokyo, Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology, ⁷Turkey, Bolu, Abant Izzet Baysal University, Department of Physics
⁸Bulgaria, Sofia, Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences

Abstract. We present results of the critical current density (J_c), pinning force density (F_p) measurements and analysis of pinning force density scaling, critical temperature (T_c), irreversible magnetic field (B_{irr}) and upper magnetic field (B_{c2}) that have been performed for multicore Monel-sheathed type MgB₂ wires. One batch of MgB₂ wires were made by Hyper Tech Research Inc., in USA with their standard technology (continuous in tube forming and filling e.g. (CTFF) of Cu-based monocore wire with the precursor 1.1Mg+2B powder. The *in-situ* method with Nb barrier was used. These wires were doped nano-SiC and C and have fill factors of 15%. A second batch of MgB₂ wires were performed Abant Izzet Baysal University in Turkey with their standard technology (powder in tube – PIT). These MgB₂ wires have one filament, iron shield, without barriers, 50 % fill factor, and were filled with amorphous boron (both nano- and large size Pavezyum). The FeSe_{0.94} + Ag bulks were made in Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences. The initial Se, Fe and Ag powders have purity 99.9%, 99.5% and 99.9%. The bulks were first annealed at 700 °C for 8 hours in vacuum then at 400 °C for 10 hours. The Hot Isostatic Pressing (HIP) process was made at IHPP PAS Unipress using high Ar gas pressure. The 0.1 MPa to 1.4 GPa argon gas pressure was used in the HIP annealing, and at different temperatures from 570 °C to 800 °C and annealing durations. The critical current was measured at 4.2 K in ILHMFLT PAS and at 10K, 20 K and 25 K at the Institute for Solid State and Materials Research, Dresden. A perpendicular field configuration (to the 25 mm length of the samples) was used for measuring of critical temperature and critical magnetic fields. Microstructure investigations were performed with SEM and EDX.

The results show that the HIP (1 GPa) process increased the uniformity of MgB₂ material and the critical current density (J_c) in MgB₂ wires (Hyper Tech Research). In these wires, we obtained 100 A/mm² at 20 K in 5 T and 100 A/mm² at 4.2 K in 14 T. Results for MgB₂ wires from Turkey show that the HIP process can increase J_c at 4.2 K and T_c , B_{irr} and B_{c2} . We obtained 100 A/mm² in 6.5 T. The results for iron-based superconducting materials show that the HIP process can increase T_c , B_{irr} , B_{c2} , eliminate voids and significantly improve the homogeneity of the material. The results for bulk FeSe_{0.94} show that a pressure of 1 GPa increased T_c of about 3 K and B_{irr} of about 80%.

INTERACTION OF FERROMAGNETIC AND SUPERCONDUCTING PERMANENT MAGNETS: QUANTUM LEVITATION

Schultz Ludwig, Berger Dietmar, de Haas Oliver, Kuehn Lars, Espenhahn Tilo, Fuchs Guenter
Germany, Dresden, Institute of Metallic Materials, Leibniz Institute of Solid State and Materials Research (IFW); Germany, Dresden, Institute of Materials Science; Germany, Dresden, evico GmbH

Superconducting magnetic levitation is passively stable without any electronic control, but with attracting and repelling forces to suspend a vehicle pendant or standing upright. These are perfect conditions for a rail-bound, individual transport with cabins for 4 to 5 passengers, requested call by call. They will levitate without noise over a track made of rare-earth permanent magnets, saving energy and travel time. A big step forward in this vision has been made in Dresden. The world largest research and test facility for transport systems using bulk high-temperature superconducting material in the levitation and guidance system, in combination with a permanent magnet track, was put into operation. A vehicle for 2 passengers, equipped with linear drive propulsion, noncontact energy supply, second braking system, and various test and measurement systems is running on an 80 m long oval driveway. In the presentation, the principle of superconducting levitation by flux pinning in bulk high-temperature superconductors will be described. Based on this, an overview of



СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

the SupraTrans II research facility and future directions of superconductivity-based magnetic levitation and bearing for automation technology, transportation, and medical treatment under enhanced gravity will be given. Also the physics behind the “Back to the Future II” superconducting hoverboard, recently presented by Lexus, will be described.

ПОЛУЧЕНИЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

Анжауров П.И., Уэльский А.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин А.С.
Россия, г. Москва, ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС"

PRODUCTION OF ENCAPSULATED IRON NANOPARTICLES BY PLASMA TECHNOLOGY

Anzhaurov P.I., Uelskii A.A., Guseinov Sh.L., Malashin A.S.

In the present study iron nanopowders with solid isolating coatings were produced by plasma treatment of initial iron pre-metallized dielectric ceramic powders, and their properties were evaluated. Initial powders were made of carbonyl iron and Al_2O_3 powders. Nanopowders were also made of the mechanical mixtures of the above mentioned powders for comparison of produced nanomaterials' properties. Experimental plasma setup based on plasma reactor with plasma vortex stabilization was used for the production of nanopowders. The proposed mechanism for the formation of nanopowders with solid isolating coating is described. Nanoparticles made of pre-metallized initial powders have better magnetic properties and larger specific surface area as compared to those made of mechanical mixture of initial powders. The results obtained can be the basis for further research on the production of promising magnetic nanomaterials by plasma technology, aimed at the establishment of their enlarged production.

В настоящее время в мире интенсивно изучают физико-химические свойства различных наноразмерных частиц, и особый интерес представляют их магнитные свойства [1]. На данный момент разработаны и успешно применяются различные методы получения магнитных наночастиц [4], а также их стабилизации, необходимой для материалов такого рода. Проблемой данного направления является многостадийность процессов получения магнитных наноматериалов, а также трудности в получении наночастиц со стабильными и воспроизводимыми характеристиками в промышленных объемах.

Учитывая актуальность данной проблемы, в АО «ГНИИХТЭОС» был разработан и запатентован способ получения капсулированных магнитных наночастиц железа при помощи плазменной обработки исходных порошковых материалов. Данный метод исключает отдельные стадии стабилизации наночастиц, т.к. непосредственно в процессе их получения на их поверхности образуется твердая изоляционная оболочка; также его применение позволит получать наноматериалы в больших объемах без ущерба для их свойств.

В представленной работе путем плазменной обработки исходных предварительно металлизированных железом порошков диэлектрической керамики были получены нанопорошки железа с твердой изоляционной оболочкой, а также оценены их свойства. Исходные порошки были изготовлены из порошков карбонильного железа марки Р-10 и Al_2O_3 . Металлизацию порошков Al_2O_3 проводили газофазным методом с использованием пентакарбонила железа [3]. В процессе получения нанопорошков применяли также механические смеси порошков железа и оксида алюминия аналогичного состава с целью сравнения свойств получаемых наноматериалов. Нанопорошки получали в плазменной установке, в основе которой лежит плазменный реактор с вихревой стабилизацией плазмы [2].

В работе описывается предполагаемый механизм образования наночастиц с твердой изоляционной оболочкой в процессе плазменной обработки исходного сырья. Ключевой его особенностью является послойное испарение исходных предварительно металлизированных железом порошков оксида алюминия с последующим образованием зародышей железа и конденсации на них паров Al_2O_3 , формирующих изоляционную оболочку.

Магнитные характеристики полученных наночастиц оценивали с помощью ВН-метра, внешний вид и форму – с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM505; также был проведен рентгенофазовый анализ нанопорошков, полученных из металлизированных исходных порошков.

Показано, что наночастицы, полученные из металлизированных исходных порошков, обладают лучшими магнитными параметрами и имеют большую удельную поверхность по сравнению с наночастицами, полученными из механической смеси исходных порошков.

Магнитные наночастицы, полученные в ходе работы, могут быть использованы для создания материалов, применяемых в микроэлектронике, медицине, радиопоглощающих материалах, постоянные магнитах и нагревательных элементах. Полученные результаты могут являться основой для дальнейших исследований по получению плазменной технологией перспективных магнитных наноматериалов, направленных на создание их укрупненного производства.

Литература

1. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии, 2005, 74 (6), 539-574.
2. Ш.Л. Гусейнов, П.А. Стороженко, А.С. Малашин. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2010, 11, 4-10.
3. А.А. Уэльский, А.В. Гребенников, П.А. Стороженко. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2010, 12, 42-50.
4. A. Teleki, M. Suter, P.R. Kidambi, O. Ergeneman, F. Krumeich, B.J. Nelson, S.E. Pratsinis. Chemistry of Materials, 2009, 21, 2094-2100.

ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОВ ИЗ СПЛАВОВ ТИПА ЮНДКТ5АА

**Беляев И.В.¹, Киреев А.В.¹, Моисеев А.В.¹, Бурханов Г.С.², Кольчугина Н.Б.², Кошкидько Ю.С.³,
Цвик Я.³**

¹Россия, г. Владимир, ВлГУ, ²Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ³Польша, г. Вроцлав, Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (МЛСМПуНТ)

E-mail: belyaev-iv54@yandex.ru

EFFECTS OF LOW TEMPERATURE ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF SINGLE-CRYSTAL YUNDKT5AA MAGNETS

Belyaev I.V., Kireev A.V., Moiseev A.V., Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Cwik J.

Abstract

The magnetic properties of single-crystal Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti–Hf permanent magnet have been studied at low temperatures. It was shown that, below 50 K, the increase in saturation magnetization reached 10%; the theoretical residual magnetic induction is up to 1.4 T.

Монокристаллические постоянные магниты из сплава ЮНДКТ5АА, легированного гафнием, обладают повышенным уровнем магнитных свойств [1-3]. Температурный коэффициент индукции этих магнитов составляет 0,0005%/К. В температурном интервале от 223 К до 500 К эти постоянные магниты практически не изменяют своих магнитных свойств. В настоящее время это наиболее перспективные магниты для особо точных высокостабильных приборов и устройств специального назначения (автоматики, управления и навигации). Эксплуатация этих приборов и устройств осуществляется, в том числе, и в открытом космосе, где температура может опускаться до значений близких к абсолютному нулю. Однако вопрос о влиянии таких низких температур на магнитные свойства вышеуказанных магнитов изучен недостаточно.

В данной работе исследовали изменение величины магнитного насыщения монокристаллических постоянных магнитов из сплава ЮНДКТ5АА, легированного 1% масс. гафния, в интервале температур от 293 К до 4К. Химический состав сплава исследуемых магнитов приведен в таблице. Магниты подвергались стандартной изотермомагнитной обработке в магнитном поле напряженностью 250 кА/м с последующим четырех ступенчатым отпуском [2] и имели следующие магнитные свойства: $B_r = 1.12\text{T}$, $H_{св} = 130\text{ кА/м}$, $(BH)_{\text{max}} = 103,5\text{ кДж/м}^3$.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

Химический состав сплава ЮНДКТ5АА+1%Нf.

Сплав	Содержание элементов, масс.%						
	Co	Ni	Cu	Al	Ti	Hf	Fe
ЮНДКТ5АА +1%Нf	35.1	14.2	2.9	7.3	5.1	0.8	ост.

Магнитные свойства при низких температурах были исследованы с использованием оборудования Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур ПАН (г. Вроцлав, Польша). Использовали вибромагнетометр на базе сверхпроводящего электромагнита с диапазоном измерений магнитного поля от 0 до 14 Т. Измерения проводили вдоль оси легкого намагничивания, которая для сплавов типа ЮНДКТ совпадает с направлением оси роста. Результаты измерения приведены на рисунках 1, 2а и 2б.

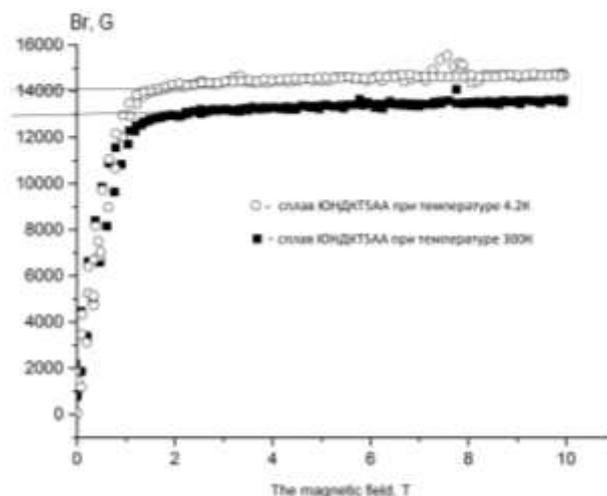


Рис.1 Намагниченность насыщения монокристаллического образца сплава типа ЮНДКТ при температуре 4,2 К и 300 К.

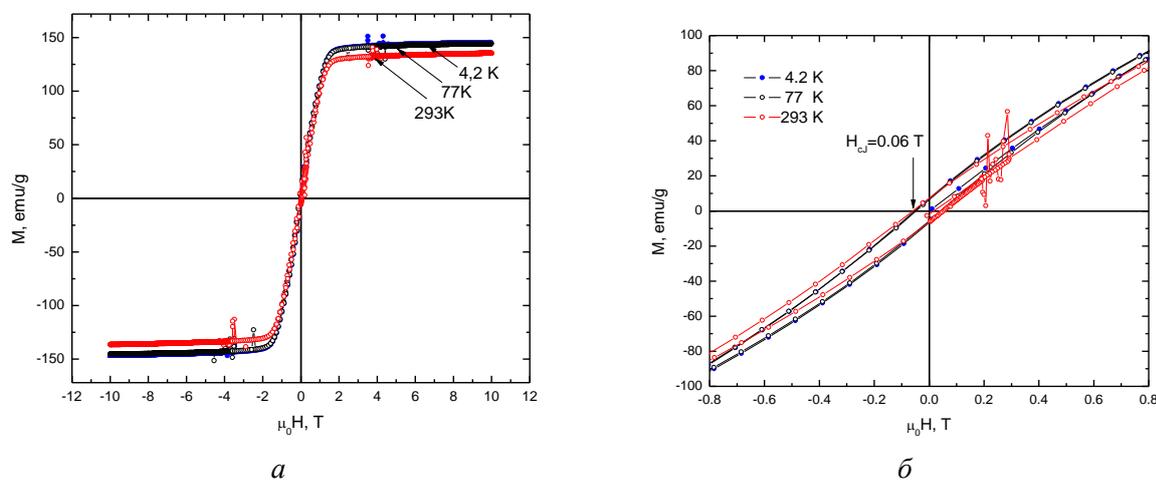


Рис.2 (а) Петли магнитного гистерезиса и (б) части петель (увеличенная часть в области коэрцитивных полей), измеренные для образца монокристаллического магнита из сплава ЮНДКТ5АА+1%Нf при температурах 4,2, 77, 293 К

Видно, что начиная с температуры примерно 88 К порог значения намагниченности насыщения начинает увеличиваться и при температуре 85 К достигает ~1,42Т, что примерно на 10% выше обычных значений, измеренных при более высоких температурах (от 200 до 500 К). Для выявления причин данного явления необходимо дополнительные исследования.

Литература

- И.В.Беляев, В.Е.Баженов, А.В.Моисеев, А.В.Киреев, ФММ, 2016, т.117, №3, с. 224-232.
 И.В.Беляев, А.В.Моисеев, А.В.Кутепов, Л.А.Ломтев, А.В.Киреев, МиТОМ, 2014, №11, с 50-54;.
 И.В.Беляев, А.В.Моисеев, А.А.Степнов, А.В.Кутепов, Литейщик России, 2013, №12, с.18-21.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ ТИПА SM-CO-FE-CU-ZR

Бурханов Г.С., Кольчугина Н.Б., Дормидонтов Н.А., Прокофьев П.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: natalik014@yandex.ru, ontip@mail.ru

STUDY OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF SM-CO-FE-CU-ZR MAGNETS

Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Dormidontov N.A., Prokof'ev P.A.

The paper is aimed at the study of mechanical characteristics of serial KS25 (Sm-Co-Fe-Cu-Zr) magnets; the Young's modulus was determined along different directions with respect to their magnetic texture using acoustic method. The Young's measured along and across the magnetic texture of magnets was shown to be different.

Магнитотвердые материалы на основе РЗМ довольно широко применяются во всех без исключения сфер жизнедеятельности, начиная от мобильных устройств, которые уже стали неотъемлемой частью нашей жизни и заканчивая высокотехнологичными устройствами применяемыми для военных целей. В большинстве своём магниты, становятся частью более технологичного устройства, например, динамика, дефектоскопа, ротора или магнитной системы фокусировки электронных пучков электровакуумных приборов.

При проектировании того или иного узла с магнитом нельзя ориентироваться только на его гистерезисные характеристики, так же очень важно знать его прочностные, тепловые, электрические свойства и химическая стойкость материала к различным средам и др.

Целью работы является исследование механических свойств серийно выпускаемых магнитов типа KC25 (Sm-Co-Fe-Cu-Zr) в различных направления относительно их магнитной текстуры. Исследуются образцы с поверхностью подверженной тонкой шлифовке.

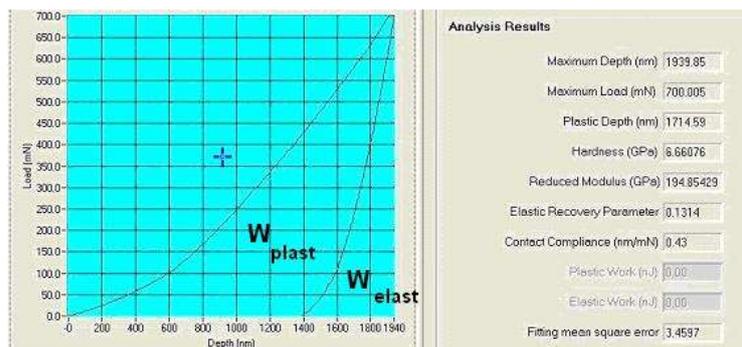
Для исследования твердости образцов и модулей упругости и пластичности использовалась установка НаноТест; (Micro Materials Ltd.). Работа прибора основана на точном измерении нагрузки на индентор и соответствующей и соответствующей глубины внедрения индентора в поверхность образца, а также акустико-эмиссионной регистрации момента разрушения исследуемых покрытий. Основной режим работы нано- и микроиндентометров реализуется внедрением геометрически аттестованного индентора заданного профиля под действием нормальной силы F и одновременной регистрации глубины погружения его в материал h . Чаще данные перестраивают в виде зависимости $F-h$, являющейся аналогом диаграммы $\sigma-\varepsilon$ (напряжение – относительная деформация) в традиционных макроиспытаниях. Наиболее универсальным методом извлечения из $F-h$ диаграмм различных характеристик материала при индентировании пирамидальными инденторами является метод У.Оливера и Дж. Фарра [1]. Он позволяет определять в широком диапазоне нагрузок величины твердости (H), контактной жесткости (S), модуля упругости (E), доли упругой деформации (η) и др. характеристики материала

Доля упругой деформации в работе индентирования (η) рассчитывается по формуле

$$\eta = (W_{elast}/W_{total}) \cdot 100\% = (W_{elast}/(W_{plast} + W_{elast})) \cdot 100\%$$
, где W_{total} – полная работа по совершению деформации при индентировании; W_{plast} – работа по совершению пластической деформации при индентировании; W_{elast} – работа по совершению упругой деформации при индентировании.

Акустический метод исследования свойств материалов использовался для определения скорости и коэффициента затухания ультразвука сплава с использованием стержневых образцов (40 мм длиной и 2 x 2 мм в сечении). Экспериментальные данные по скорости ультразвука и плотности позволяют рассчитать модуль Юнга E по известному соотношению $E = \rho c^2$, где ρ – плотность, c – скорость звука.

Исследовались образцы магнитов типа KC25 (Sm-Co-Fe-Cu-Zr) после спекания при 1210⁰C (1 час), гомогенизирующего отжига при 1175⁰C (3 часа) с последующей закалкой газообразным гелием, низкотемпературной обработки при 800⁰C (16 часов) и медленным охлаждением до 400⁰C в течение 6 часов (образцы магнитов для исследования предоставлены предприятием АО «Спецмагнит»).



На рис. 1 показаны результаты микротестирования образцов. В таблице приведены данные по основным механическим параметрам.

Таблица - Механические характеристики постоянных магнитов

Параметр	E_{\parallel} (ГПа)	E_{\perp} (ГПа)	E_R (ГПа)	W_{plast} (нДж)	W_{elast} (нДж)	η (%)	H_V
Значение	170	140	195	0.5	3.9	88.6	660

Механические характеристики хорошо коррелируют с механическими свойствами магнитов известных марок. Показано существование различий в величинах модуля Юнга, измеренных вдоль и поперек текстуры магнитов.

Список литературы

1. Oliver W., Pharr G. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res.- 1992.- V.7.- N6.- P. 1564-1583.

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ СВЕРХВЫСОКОПЛОТНОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Валиуллин А.А.¹, Камзин А.С.², Тагиров. Л.Р.¹

¹Россия, г. Казань, КФУ, ²Россия, г. Санкт-Петербург, ФТИ РАН

E-mail: fess98@rambler.ru

RESEARCHING OF PROPERTIES OF MAGNETIC THIN FILMS FOR RECORDERS AND STORAGE DEVICES

Valiullin A.A., Kamzin A.S., Tagirov L.R.

A great many studies of thin film magnetic materials focus on increasing their magnetic data density. The data density is often raised by minimizing the size of grains (data storage items in a magnetic film) and by switching from longitudinal to transverse recording. However, the minimum possible size of granules is limited by the emergence of the superparamagnetic effect, which prevents the magnetic data density from increasing. The exchange interaction between granules is another limiting factor. Various methods are used to overcome these limitations.

Многие исследования магнитных материалов, связанные с созданием тонких пленок, направлены на повышение плотности магнитной записи информации. Повышение плотности записи достигается за счет минимизации размеров зерен. Однако, уменьшение размеров гранул ограничено возникновением суперпарамагнитного эффекта. Другим ограничением для повышения плотности записи является обменное взаимодействие между гранулами [1]. Для преодоления этих ограничений изучены различные способы создания специальных структур и получены следующие результаты:

1. Ориентацией легкой оси намагничивания наночастиц в тонкой пленке фазы $L1_0$ можно манипулировать при осаждении с помощью внешнего магнитного поля. Методика конденсации плазмы в газовой фазе с использованием внешних магнитных полей, позволяет легко получить тонкие пленки на основе FePt состояния $L1_0$ с необходимой магнитной структурой, требуемой для высокоплотной магнитной записи информации.

2. Одним из наиболее перспективных методов увеличения плотности магнитной записи является использование структурированного носителя информации. В этом случае в пленке создаются ферромагнитные гранулы (наноточки) одинаковых размеров. Добавление родия (Rh) в сплав FePt позволяет оптимизировать магнитные свойства тонких пленок без существенного уменьшения энергии магнитокристаллической анизотропии, что позволяет использовать данный состав в качестве структурированного носителя информации.

3. В результате исследований синтезированных тонких пленок FeCoAlON установлено, что пленки толщиной 320 nm обладают одноосной перпендикулярной анизотропией, что делает их пригодными для использования в качестве магнитных головок записи/чтения информации со сверхвысокой плотностью на магнитных носителях.

Литература

1. А.С. Камзин, Fulin Wei, В.Р. Ганеев, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова. Физика твердого тела, 55, 1743 (2013).

ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ «ПОРЧИ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ» ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В СПЛАВАХ KC25.

Ворончихина К.В. , Лилеев А.С., Малютина Е.С.

Россия, г. Москва, НИТУ «МИСИС»

E-mail: kristy-hristy@mail.ru , magnito@mail.ru

THE STUDY OF THE PHENOMENON OF "DAMAGE-RECOVERY" DURING CYCLIC HEAT TREATMENT OF ALLOYS KC25

Voronchikhina K. V., Lileev A.S., Malutina E.S.

In this article the influence of cyclic heat treatment of magnetic alloy, the hysteresis properties and domain structure. It is shown that the heating of the samples to a temperature of 800 °C leads to a sharp decrease in the coercive force, therefore, is called "damage". "Recovery" from 800 °C to 400 °C at a speed of cooling, described by the exponent, which is a «recovery» property to a level typical of the initial, optimal coercivity condition of the alloy. It is proved that the heat treatment leads to a change in the composition of the phases in the alloy, which induces a change of magnetic characteristics.

Цель настоящей работы было исследование изменения магнитных свойств, металлографической и доменной структур при проведении циклических обработок в интервале температур 800-400°C.

Исследования проводили на промышленном сплаве типа Sm(Co_{0,65}Fe_{0,26}Cu_{0,07}Zr_{0,02})₇ (марка KC-25), полученным на предприятии АО «Спецмагнит». Выбранный материал, имеет магнитные свойства B_r - 1,11 Тл, (BH)_{max} - 220,9 кДж/м³, bH_c - 780,9 кА/м, измеренные на установке гистерезисграф АМТ4.

Проведены комплексные исследования гистерезисных свойств и доменной структуры сплава KC-25 в различных структурных состояниях. Образцы после полного оптимального цикла термообработок, позволяющего получать максимальные свойства, термообработывали по следующим двум этапам.. Первый этап- образцы отжигали в вакуумной печи с продолжительностью 30 минут при температуре 800 °C. Данная термообработка приводит к ухудшению магнитных свойств, поэтому носит название «порча». Второй этап – «восстановление» - нагрев до 800 °C и дальнейшее охлаждение с 800 °C до 400 °C в течении 4 часов. Данная технология охлаждения используется предприятием АО «Спецмагнит» и данное охлаждение восстанавливает практически полностью значение коэрцитивной силы по намагниченности iH_c.

Для уточнения кинетики восстановления свойств после порчи были проведены термические обработки с первоначальными изотермическими выдержками при температурах 750-400 °C и дальнейшим охлаждением со скоростью, описываемой по экспоненте, в ходе которого происходит «восстановление» свойств до уровня, свойственному первоначальному, оптимальному высококоэрцитивному состоянию сплава.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

Металлографический анализ, проведенный на микроскопе марки Zeiss, показал, что материал в основном однофазный, но имеющий неметаллические включения и выкрашивания. Размер зерна составил 0,13 мкм.

Методом Керра проведено сравнительное исследование доменной структуры сплава после различных термических обработок.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что при точечном анализе немагнитные включения представляют собой оксид самария.

Найден оптимальный интервал температур от 800 °С до 500 °С для восстановления магнитных свойств, позволяющих сократить энергозатраты на производстве. Так же образцы после явления «порчи» и «восстановления» с последующим охлаждением как в печи, так и на воздухе приводит к уменьшению эффекта «порчи» и даже к улучшению магнитных характеристик по сравнению с образцами прошедшие стандартный технологических цикл.

Таким образом, показано, что термообработка «порча-восстановление» приводит к изменению состава фаз в сплаве без изменения металлографической структуры сплава. Именно локальное изменение состава фаз приводит к обратимому изменению магнитных характеристик.

Литература

Влияние режимов термической обработки на структуру и магнитные свойства спеченных постоянных магнитов на основе Sm(Co, Fe, Cu, Zr)/O.A. Ариничева, А.С. Лилеев, М. Райзнер и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 2.

The microstructure of sintered Sm(Co_{0,72}Fe_{0,20}Cu_{0,55}Zr_{0,025})_{7,5} permanent magnet studied by atom probe. / Xiong X.Y., Okhubo T., Koyama T. // Acta materialia. – 2004. – № 52.

ДВОЙНОЕ СПЕКАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ PR-DY-FE-CO-B-CU-AL

Бурханов Г.С.¹, Семенова Е.М.^{2,3}, Карпенков Д.Ю.², Буряков И.Н.⁴, Лукин А.А.⁴, Кольчугина Н.Б.¹, Цвик Я.⁵, Рогацкий К.⁵, Курса М.⁶, Скотникова К.⁶

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, ТвГУ, ³Россия, г. Челябинск, ЧелГУ, ⁴Россия, г. Москва, АО «Спецмагнит», ⁵Poland, Wroclaw, International Laboratory for High Magnetic Fields and Low Temperatures, Polish Academy of Sciences, ⁶Czech Republic, Ostrava-Porubae, Vysoka Skola Banska - Technical University of Ostrava, E-mail:katerina.skotnicova@vsb.cz, lukinaalukin@rambler.ru

DOUBLE SINTERING IN MANUFACTURING THERMOSTABLE PR-DY-FE-CO-B-CU-AL PERMANENT MAGNETS

Burkhanov G.S., Semenova E.M., Karpenkov D.Yu., Burjakov I.N.⁴, Lukin A.A., Kolchugina N.B., Cwik J., Rogacki K., Kursa M., Skotnicova K.

The use of double sintering and rare-earth metal hydride additions allows us to substantially increase the hysteretic parameters of sintered permanent magnets having the composition (wt %): Pr-14.7, Dy-16.9, Co-24.4, B-1.2, Al-0.3, Cu-0.15, Fe balance. The following magnetic characteristics were reached: $B_r = 9.5$ kG, $jH_c = 20.5$ kOe, $H_k = 17.2$ kOe, $BH_{max} = 22$ MG·Oe, temperature coefficient of induction $|\alpha| < 0.01$ ($T = -60$ – $+100$ °C). The found weak dependence of structure-sensitive parameters, such as jH_c and H_k on the cooling rate from the low-temperature heat-treatment temperature (500°С) is discussed in connection with the invar and magnetostrictive behavior of the principal magnetic phase (Pr,Dy)₂(Fe, Co)₁₄B at temperatures below the Curie temperature.

Для реализации высококоэрцитивного состояния в магнитах типа Nd-Fe-B важны следующие три этапа: (1) формирование этого состояния путем спекания и НТО (при 500–600°С), (2) его фиксация после НТО (обычно путем закалки: 10–100°С/сек) и (3) сохранение в процессе эксплуатации.

Целью работы является исследование особенностей формирования высококоэрцитивного состояния спеченных магнитов Pr-Dy-Fe-Co-Al-Cu-B при использовании двойного спекания [1] и различных скоростей охлаждения (от 100°С/с до 25°С/ч) от температуры низкотемпературной обработки.

Выплавка исходных сплавов осуществлялась в вакуумной индукционной печи с использованием чистых шихтовых материалов {R (Pr, Dy) - 99,8 масс.%, Fe - армо, Co – К-0, Al и Cu - 99,99 масс.%, бор

кристаллический чистотой не менее 99 масс. %} в среде особочистого аргона с последующей разливкой в медную щелевую (20 мм) водоохлаждаемую изложницу. Химический состав сплава по шихте (масс. %): Pr-14,7, Dy-16,9, Co-24,4, В-1.2, Al-0.3, Cu-0,15, Fe-42,35. После прессования и предварительного спекания при 1060⁰С (2 часа) спеченная заготовка повторно подвергалась гидридному диспергированию с последующим совместным тонким размолотом с добавкой PrH₂ (2 масс.%). После прессования в поперечном магнитном поле и спекания при 1100⁰С (2 ч) с последующей термообработкой в вакууме: 900⁰С, 2 ч и медленным охлаждением до 500⁰С и выдержкой при этой температуре 1 час (магнит ПМ1) и 20 ч (магнит ПМ2). Охлаждение до комнатной температуры осуществляли вместе с печью (2 ч) или путем закалки (не более 1 мин). Контрольные магниты того же состава были изготовлены с использованием однократного спекания.

Магнитные свойства (B_r , jH_c , H_k , BH_{max} , α) магнитов, полученных с использованием двойного спекания, и контрольного магнита приведены в таблице.

Характеристика	ПМ1 (1 ч)	ПМ2 (20 ч)	ПМ (однократное спекание)
B_r , кГ	9.5	9.5	9.0
jH_c , кЭ	10.0	20.0	20.1
H_k , кЭ	7.2	17.0	16.2
$(BH)_{max}$, МГ Э	21	22	19.2
$ \alpha $ (Т=-60-+100 ⁰ С)	<0.01 %/ ⁰ С	<0.01 %/ ⁰ С	<0.01 %/ ⁰ С

Исследование зависимости гистерезисных свойств магнитов после двойного спекания от скорости их охлаждения после низкотемпературной обработки показало, что в широком интервале скоростей охлаждения такой параметр, как jH_c , практически не изменяется. Это позволяет получать одинаковые параметры применительно к крупногабаритным магнитам и при использовании массивных садок магнитов при низкотемпературной обработке, когда сложно обеспечить высокую скорость охлаждения.

На рис. представлена доменная структура на полюсной (базисной) поверхности магнита типа ПМ2 (магнитная силовая микроскопия). Характер доменной структуры является типичным для безгистерезисных кристаллов и указывает на хорошую текстуру магнитов.

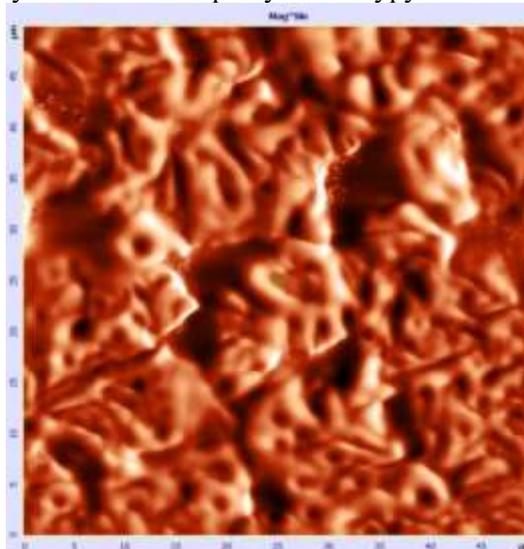


Рис. Доменная структура на полюсной поверхности магнита ПМ2

Влияние основной магнитной фазы, содержащей кобальт, на межзеренную фазу в процессе охлаждения магнита уменьшается за счет увеличения жесткости решетки фазы 2-14-1, содержащей кобальт, что приводит к независимости коэрцитивной силы от скорости охлаждения от температуры НТО (для обычных сплавов коэрцитивная сила снижается при использовании медленного охлаждения). Обнаруженная слабая зависимость (или даже ее отсутствие) таких структурно чувствительных параметров, как jH_c и H_k , от скорости охлаждения от температуры низкотемпературной обработки для

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

магнитов с высоким содержанием кобальта связывается с отсутствием инварного эффекта для основной магнитной фазы $(Pr, Dy)_2(Fe, Co)_{14}B$ при используемых температурах низкотемпературной обработки (ниже температуры Кюри).

Список литературы

1. Патент РФ. №2493628. Г.С. Бурханов и др., Способ изготовления термостабильных редкоземельных магнитов. Приоритет от 17.06.2012.

The research was supported by the NCBR (Poland) within the project "ERA.Net RUS Plus: No. 146-MAGNES" financed by the EU 7th FP, grant no 609556 and by the Russian Academy of Sciences, program no. III.5.6. D. Karpenkov and E.Semenova acknowledge the financial support of Russian Science Foundation Grant No. 15-12-10008. This paper was created within the project No. LO1203 „Regional Materials Science and Technology Centre – Feasibility Program" funded by the Ministry of Education, Youth and Sports of Czech Republic.D.

ВЫБОР РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКИХ МАГНИТОМЯГКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

Мазеева А.К., Кузнецов П.А.

Россия, г. Санкт-Петербург, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»

E-mail: npk3@crism.ru

HEAT TREATMENT SELECTION TO OBTAIN HIGH MAGNETIC PROPERTIES OF CO-BASED AMORPHOUS ALLOYS FOR MAGNETIC SHIELDING

Mazeeva A.K., Kuznetsov P.A.

In this paper we investigated into amorphous Co-Ni-Fe-Cr-Si-B and Fe-Cu-Nb-Si-B alloys that are the most prospective materials for magnetic shielding. The paper shows the opportunity for significant increase of alloys' magnetic properties by means of different heat treatments. This research allowed to obtain materials with appropriate properties level, the static maximal permeability was no less than 600 000. Such significant results were also obtained for the alloys with low Ni content and low initial magnetic properties that allowed to increase efficient use of the materials.

Аморфные магнитомягкие сплавы на основе кобальта уже зарекомендовали себя как хороший исходный материал для создания эффективных защитных экранов от постоянных и переменных полей промышленной частоты благодаря повышенным магнитным свойствам по сравнению с кристаллическими аналогами.

Наиболее производительным и экономически выгодным способом получения промышленных объёмов аморфных магнитомягких сплавов является спиннингование из расплава, в результате чего получается лента толщиной до 30 мкм, которая не успевает закристаллизоваться благодаря сверхвысоким скоростям охлаждения. Последующая термическая обработка приводит к снятию высоких закалочных напряжений, возникающих в результате таких скоростей охлаждения, и релаксации аморфной структуры, что позволяет на порядок повысить магнитную проницаемость аморфной ленты и эффективность экранов на её основе.

Однако при получении ленты могут возникать различные неоднородности по составу и структуре из-за различных изменений технологического режима, что приводит к снижению эффективности получения годного к дальнейшему использованию материала.

В данной работе исследовались аморфные сплавы системы Co-Ni-Fe-Cr-Si-B и возможность уменьшения их брака по химическому составу и магнитным свойствам путём определения режима термической обработки на основе анализа исходного распределения намагниченности по объёму ленты. Распределение намагниченности представляется как совокупность векторов намагниченности, направленных вдоль оси ленты V180, поперёк оси ленты V90 и вдоль толщины ленты Vорт. Объёмные доли этих проекций можно найти, по методике [1].

Исследуемые сплавы на основе кобальта обладают близкой к нулю магнитоотрицательной насыщением, что обеспечивает значительно более высокие значения магнитной проницаемости по сравнению со сплавами на основе железа с магнитоотрицательной на порядок выше. В случае близкой к нулю магнитоотрицательности основную роль при намагничивании играет анизотропия формы, и наибольшие значения показывает V180. При наличии доменов с ортогональной намагниченностью Vорт можно утверждать, что в ленте присутствуют остаточные внутренние напряжения, препятствующие переориентации намагниченности вдоль оси ленты как наиболее лёгкого направления намагничивания. Соответственно, чем больше Vорт, тем выше уровень напряжений и тем большее время термообработки требуется для их снятия.

В работе была применена следующая методика расчёта времени оптимальной изотермической выдержки [2]/

$$\text{топт} = (Vорт/\alpha)^3,$$

где α – коэффициент, связанный с активностью диффузионных процессов, рассчитываемый следующим образом:

$$\alpha = 1290,2x^3 - 2903x^2 + 2177,7x - 544,51,$$

$$\text{где } x = T_{то}/T_{кр},$$

где $T_{то}$ – температура термической обработки,

$T_{кр}$ – температура кристаллизации.

Подобная методика позволила добиться конкурентно способных свойств для партий сплава, обеднённого никелем и с низким уровнем исходных свойств, не позволявших ранее получать требуемый уровень свойств после термообработки. В данной работе для обоих случаев магнитная проницаемость после термообработки составляла 600 000 и выше, что является существенным научным и практическим результатом и позволяет снизить количество брака по входному контролю химического состава и магнитных свойств аморфных сплавов на основе кобальта.

В работе также обнаружена зависимость знака магнитоотрицательности от режимов термической обработки, приводящих к различным структурным состояниям. Предложен метод определения знака магнитоотрицательности посредством воздействия водяного пара атмосферного давления с температурой в зоне воздействия 95 °С [3]. При этом за счёт химического взаимодействия в поверхность ленты внедряются атомы водорода и кислорода, индуцируя напряжения в плоскости ленты. В результате наведения дополнительных растягивающих напряжений в плоскости ленты при положительной магнитоотрицательности часть намагниченности переориентируется из ортогонального направления в плоскость ленты, при этом уменьшается Vорт. В случае с отрицательной магнитоотрицательностью при том же воздействии водяного пара происходит увеличение Vорт.

Таким образом, экспериментальные данные показывают возможность получения высоких значений магнитной проницаемости аморфных сплавов на основе кобальта посредством термической обработки с рассчитанными параметрами. При этом необходимо проводить входной контроль по химическому составу, магнитным свойствам и распределению намагниченности.

Благодаря оптимизации термической обработки были достигнуты высокие значения магнитной проницаемости, порядка 600 000, для сплавов на основе кобальта с различным исходным распределением намагниченности и с низким содержанием никеля.

Список литературы

Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А. Оценочный расчет распределения намагниченности в лентах аморфных магнитомягких сплавов. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т.65. №10. С.1483-1486.

Скулкина Н.А., Иванов О.А. Магнитомягкие материалы. Физические воздействия и магнитные свойства. – Saarbrücken, Germany.: LAMBERT Academic Publishing.- 2010.- 404. с.

Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Шубина Л.Н., Кузнецов П.А., Мазеева А.К. Механизмы формирования магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта в результате термообработки на воздухе // ФММ.-2015.-Т.116, №.12, С.1242-1249.

МИКРОСТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ СПЛАВОВ ND-FE ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 550 - 5 К

Менушенков В.П., Щетинин И.В., Горшенков М.В., Савченко А.Г.

Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: menushenkov@gmail.com

MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE AS-CAST ND-FE ALLOY IN THE 550 - 5 K TEMPERATURE RANGE

V.P. Menushenkov, I.V. Shchetinin, M.V. Gorshenkov, A.G. Savchenko

Detailed studies of the microstructure, phase composition and magnetic properties of the as-cast Fe_xNd_{100-x} ($x = 14, 28, 38, 50$) alloys in the 500 – 5 K range are reported. Transmission electron microscopic investigations have revealed that the grains of the crystalline Nd coexists with an amorphous-like regions which demonstrate nanocrystals of the unknown phase embedded in amorphous matrix. Four ferromagnetic phases with ordering temperatures at about 7, 37, 48 and 550 K which are detected from temperature dependence of magnetization. These magnetic transitions are related to the ferromagnetic-paramagnetic transition of the Nd (dhcp-fcc), Nd-rich nanocrystals and Nd-Fe matrix regions. At temperatures below 100 K, the magnetization of the Nd-Fe alloys does not saturate in highest magnetization field 90 kOe. The correlations between the microstructure and coercivity of the as-cast Nd-Fe alloys are discussed.

Рентгеноструктурный анализ показал, что литые застехиометрические сплавы Fe_xNd_{100-x} ($x = 14, 28$) характеризуются кристаллической структурой, состоящей из Nd ($P6_3/mmc$, $a=0.3656$ nm и $c=1.1792$ nm) и небольшого количества фаз NdH_2 и $Nd(OH)_3$, а в достехиометрических сплавах Fe_xNd_{100-x} ($x = 38, 50$), кроме того, присутствует до 60 % фазы Nd_2Fe_{17} . Согласно результатам ПЭМ в сплавах $x = 14, 28$ присутствуют эвтектические области, состоящие из зерен кристаллического Nd и аморфоподобной межзеренной фазы, содержащей нанокристаллиты, дифракционная картина которых соответствует ГЦК структуре ($a = 0,55$ nm). В сплавах Fe_xNd_{100-x} ($x = 38, 50$) присутствуют первичные выделения фазы Nd_2Fe_{17} пластинчатой формы.

Характеристики и форма петель гистерезиса застехиометрических ($x = 14, 28$) и достехиометрических ($x = 32, 50$) сплавов заметно отличаются. При комнатной температуре сплавы $x = 14, 28$ имеют высокую коэрцитивную силу $H_{ci} = 4,7$ и $4,3$ кЭ, соответственно, а достехиометрические сплавы ($x = 38, 50$) низкую $H_{ci} = 1,2$ и $0,1$ кЭ, соответственно. При понижении температуры от 300 К до 100 К остаточная намагниченность сплавов $x = 14, 28$ не меняется, а коэрцитивная сила непрерывно растет до 28 кЭ ($x = 14$) и 37 кЭ ($x = 28$) при измерениях в намагничивающем поле 50 кЭ. У сплавов $x = 38, 50$ при понижении температуры от 300 К до 100 К коэрцитивная сила не меняется, а намагниченность растет, благодаря чему петля гистерезиса приобретает перетянутую форму. При температурах ниже 100 К увеличение намагничивающего поля приводит к резкому увеличению намагниченности (в 3 - 4 раза) у обоих типов сплавов.

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$, снятые в поле $H = 0,5$ кЭ при нагреве образцов Fe_xNd_{100-x} , которые были предварительно охлаждены до 4 К без поля (“ZFC” кривые) и в поле $H = 0,5$ кЭ (“FC” кривые), указывают на четыре магнитных превращения. Превращение при ~ 7 К связано, по видимому, со структурным переходом Nd (ГЦК - ГПУ). Магнитные превращения при 37 К и 48 К могут быть обусловлены ферро-парамагнитным переходом фаз на основе Nd, одной из которых могут служить нанокристаллиты, фиксируемые в структуре сплавов методом ПЭМ. Переход этих фаз ниже 50 К в ферромагнитное состояние приводит к резкому росту намагниченности образцов Fe_xNd_{100-x} , причем их насыщение не достигается даже в намагничивающем поле $H = 90$ кЭ. Магнитное превращение в сплавах $x = 14$ и 28 с температурой Кюри $T_C = 550$ К связано с фазой A_1 , которая, согласно литературным данным, обуславливает высокую коэрцитивную силу ($H_{ci} = 4,5 - 5$ кЭ) литых Fe_xNd_{100-x} сплавов.

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТОТВЁРДОМ СПЛАВЕ 27X15K2MTC

Миляев И.М.¹, Корзникова Г.Ф.², Юсупов В.С.¹, Сиротинкин В.П.¹, Миляев А.И.¹, Стельмашок С.И.¹, Лайшева Н.В.¹, Александрова М.В.³

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Уфа, ИПСМ РАН,

³Россия, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN THE HARD MAGNETIC ALLOY 27Cr15Co2MoTiSi

Milyaev I.M., Korznikova G.F., Yusupov V.S., Sirotinkin V.P., Milyaev A.I., Stelmashok C.I., Laysheva N.V., Aleksandrova M.V.

Магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co занимают особое место среди магнитотвёрдых сплавов в силу удачного сочетания своих магнитных гистерезисных (остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c , максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$) и механических (прочностных и пластических) свойств. Производство магнитотвёрдых FeCrCo сплавов 22X15K и 25X15КЮБФ с 15 вес. % кобальта освоено металлургической промышленностью и выпускаются в виде сортового и листового проката. К недостаткам этих сплавов следует отнести их относительно низкий уровень коэрцитивной силы (40 – 47 кА/м по ГОСТ 24897-81), что не всегда позволяет удовлетворять требования ряда потребителей. Поэтому задача повышения H_c этих достаточно экономных сплавов является актуальной. Из патентной и научно-технической литературы известно, что в магнитотвёрдых FeCrCo сплавах с увеличением содержания Cr и при легировании Mo и W растёт H_c , хотя при этом снижаются B_r и $(BH)_{\max}$. [1]. С целью изыскания магнитотвёрдых FeCrCo сплавов с более высокими значениями H_c при сохранении содержания острodefицитного кобальта на уровне 15 вес. % для исследования был взят сплав, содержащий (в вес. %): 27Cr, 15Co, 2,5Mo, 1Ti, 1Si, остальное Fe (по данным химического анализа сплав содержит: 27,3Cr, 15,3Co, 2,4Mo, 1,1Ti, 0,8Si, ост. Fe).

Исследуемый сплав выплавляли в открытой индукционной печи из шихтовых компонентов промышленной чистоты, разливали в корковые формы и получали образцы $\varnothing 20 \times 80$ мм, из которых затем на ротационно-ковочной машине получали прутки $\varnothing 12$ мм. После их токарной обработки на образцах $\varnothing 10 \times 20$ мм проводили изучение магнитных гистерезисных и механических свойств. Определение температурных интервалов для проведения термообработки на высококоэрцитивное состояние проведено путём дилатометрического исследования при нагреве до 1300°C и охлаждении на дилатометре DIL 402 C7G фирмы NETZSCH Geraetbau GmbH (Германия). Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость охлаждения – $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Структурные и фазовые превращения изучали методами рентгеновского фазового анализа на дифрактометре Ultima IV фирмы Rigaku (Япония) в излучении $\text{Cu } K_\alpha$ с Ni фильтром, световой и растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3LMH с помощью программного обеспечения AZTEC 3.1. Съёмку микроструктуры осуществляли в режиме ориентационного фазового контроля при ускоряющем напряжении 20 kV. На рис. 1 приведена дилатометрическая кривая сплава 27X15K2MTC при нагреве. На этой кривой можно выделить характерные температуры, связанные с фазовыми превращениями: 1035, 750, 670 и 620°C . После закалки от 1250°C сплав – однофазный, содержит ОЦК α -фазу с параметром, $a = 0,2875$ нм (высокотемпературный α -твёрдый раствор). Образец, закалённый в воде от 1250°C и отожжённый при 1035°C в течение 1 часа с последующей закалкой, содержит по данным рентгеноструктурного анализа тоже одну ОЦК α -фазу с параметром $a = 0,2885$ нм. После закалки и отжига при 750°C в течение 2-х часов сплав становится двухфазным: содержит α -фазу с $a = 0,2875$ нм и тетрагональную σ -фазу состава $\text{Fe}_{1,01}\text{Cr}_{0,99}$ с $a = 0,886$ нм и $c = 0,441$ нм, степень тетрагональности $c/a = 0,498$. Закалка от 670°C после 2-х часового отжига свидетельствует о наличии двухфазной структуры: α -фаза с $a = 0,2875$ нм + σ -фаза состава $\text{Fe}_{1,13}\text{Cr}_{0,87}$ с $a = 0,879$ нм и $c = 0,457$ нм, $c/a = 0,52$. Соотношение фаз в структуре сплава по данным рентгеноструктурного анализа такое: 65,8% α -фазы и 32,4% σ -фазы. Скорее всего при 670°C начинается процесс выделения из высокотемпературного α -твёрдого раствора сложной σ -фазы со структурой β -U, а при 750°C он протекает наиболее интенсивно. Уменьшение степени тетрагональности σ -фазы и относительного содержания в ней Fe при 670°C может свидетельствовать скорее всего о том, что кобальт, как основной сигмаобразующий элемент в FeCrCo сплавах идёт в σ -фазу. Увеличение содержания в

TlGaS₂ и TlFeS₂ являются анизотропными полупроводниками, обладающими высокой фото- и рентгеночувствительностью и проявляющими магнитные свойства [1,2]. Получение твердых растворов на основе указанных материалов создает возможности варьирования и управления их физическими параметрами. Известно, что тройные соединения данной группы кристаллизуются в моноклинную структуру: пространственная группа *C2/m* с параметрами элементарной ячейки $a = 11.636 \text{ \AA}$, $b = 5.304 \text{ \AA}$, $c = 6.799 \text{ \AA}$, $\beta = 116.7^\circ$ для TlFeS₂ [3] и *C2/c* $a = 10.299 \text{ \AA}$, $b = 10.284 \text{ \AA}$, $c = 15.175 \text{ \AA}$, $\beta = 99.603^\circ$ для TlGaS₂ [4]. В [5] была построена T – x фазовая диаграмма системы TlGaS₂ – TlFeS₂ эвтектического типа с координатами эвтектики 953 К и 80 мол.% TlFeS₂. Было установлено существование ограниченных твердых растворов на основе исходных тройных соединений с моноклинной сингонией. При температуре отжига 933 К сплавов системы растворимость на основе TlGaS₂ составляет 5 мол.% TlFeS₂, а со стороны TlFeS₂ – 10 мол.% TlGaS₂. Установлено, что ширина запрещенной зоны кристаллов TlGa_{1-x}Fe_xS₂ ($x = 0$; 0.005; 0.01) уменьшается с ростом содержания железа и увеличивается с температурой. В [6] на основе рентгенограмм поликристаллических образцов тройных соединений TlGaS₂ и TlFeS₂ и твердых растворов TlFe_{1-x}Ga_xS₂ ($x = 0$; 0.01; 0.025; 0.05; 0.075) при комнатной температуре методом полнопрофильного анализа Ритвельда были рассчитаны параметры элементарных ячеек изученных кристаллов. Так, для кристаллов TlFeS₂ $a = 11.65 \text{ \AA}$, $b = 5.29 \text{ \AA}$, $c = 6.81 \text{ \AA}$, $\beta = 116.87^\circ$, а для TlGaS₂ $a = 10.29 \text{ \AA}$, $b = 10.27 \text{ \AA}$, $c = 15.16 \text{ \AA}$, $\beta = 99.44^\circ$, что хорошо согласуется с литературными данными [3,4]. Показано, что в твердых растворах TlFe_{1-x}Ga_xS₂ ($x = 0$; 0.01; 0.025; 0.05; 0.075) с возрастанием концентрации галлия параметр a уменьшается, b и β увеличиваются, а параметр c практически не изменяется. Установлено, что кристаллографические параметры кристаллов TlFe_{1-x}Ga_xS₂ с изменением состава меняются плавно, что свидетельствует об образовании твердых растворов в этой системе. В [7] приведены результаты исследования магнитной восприимчивости и удельной намагниченности соединений TlGaS₂, TlFeS₂ и твердых растворов на их основе в зависимости от температуры и состава. Из характера температурной зависимости удельной магнитной восприимчивости и ее величины следует, что соединение TlFeS₂ находится в парамагнитном состоянии при комнатной температуре, в то время как TlGaS₂ проявляет типичное диамагнитное состояние. На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости TlFeS₂ обнаружены аномалии, свидетельствующие о фазовых превращениях в этом соединении. Увеличение содержания катионов галлия в твердых растворах TlFe_{1-x}Ga_xS₂ приводит к уменьшению удельной намагниченности и увеличению различия в температурах Кюри-Вейса.

В настоящей работе представлены результаты изучения температурной зависимости проводимости и термоэдс в твердых растворах TlFe_{1-x}Ga_xS₂ ($x = 0.025$ и 0.1).

В качестве исходных компонентов использовали особо чистые химические элементы: Tl (Тл-00), Ga (Ga 5N), S (осч 16-5), Fe (Fe 3N). Тройные соединения TlGaS₂ и TlFeS₂ синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях химических элементов путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах. Завершенность синтеза тройных соединений TlGaS₂ и TlFeS₂ контролировали методами ДТА и РФА с сопоставлением полученных данных с известными параметрами [3,4]. Сплавы синтезировали из тройных соединений TlGaS₂ и TlFeS₂ при 1000 К в течение 5-7 ч в эвакуированных до остаточного давления 10^{-3} Па кварцевых ампулах. Образцы сплавов отжигали в вакууме в две стадии: предварительный отжиг при температуре 953 К в течение 200 ч и окончательный отжиг при 933 К в течение 500 ч. Отожженные сплавы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения CuK_α при комнатной температуре. С целью изучения влияния частичного катионного замещения Ga³⁺ → Fe³⁺ на физические свойства твердых растворов в системе TlFeS₂-TlGaS₂ были синтезированы TlFe_{1-x}Ga_xS₂ ($x = 0.025$ и 0.1).

Электрическая проводимость (σ) и термоэдс (α) полученных образцов измерены четырехзондовым методом с точностью до 1 % в температурном диапазоне 80 – 355 К.

Установлено, что при низких температурах ($T < 250$ К) в полученных твердых растворах TlFe_{1-x}Ga_xS₂ ($x = 0.025$ и 0.1) в постоянном электрическом поле имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность локализованных состояний в окрестности уровня Ферми и их энергетический разброс, среднее расстояние прыжков, средняя энергия активации в области действия прыжковой проводимости, а также концентрация глубоких ловушек, ответственных за перенос заряда на постоянном токе при низких температурах.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

Показано, что увеличение содержания галлия в $TlFe_{1-x}Ga_xS_2$ приводило к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми и уменьшению среднего расстояния прыжков. Из температурной зависимости термоэдс в $TlFe_{1-x}Ga_xS_2$ определен их тип проводимости и температура, при которой в образцах наблюдалась инверсия знака термоэдс.

Список литературы

1. С.Н.Мустафаева. ФТТ, 2005, 47, 1937 – 1940.
2. С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова, А.И.Джаббарлы. ФТТ, 2000, 42, 2132-2135.
3. K.Klepp, H.Boller. *Monatshefte fur Chemie*, 1979, 110, 1045-1055.
4. G.E.Delgado, A.J.Mora, F.V.Perez, J.Gonzalez. *Physica B*, 2007, 391, 385–388.
5. С.Н.Мустафаева, М.М.Асадов, С.Б. Кязимов, Н.З.Гасанов. Неорган. Материалы, 2012, 48, 1110–1113.
6. А.У.Шелег, В.Г. Гуртовой, В.А.Чумак, С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова. Сб. Докл. VI – ой Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2013). Минск. Беларусь. 15–18 окт. 2013, Т. 2. С. 132–134.
7. К.И.Янушкевич, В.Г. Гуртовой, А.У.Шелег, С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова, Вестник фонда фундаментальных исследований НАН Беларуси, **65**, 2013, 29 – 35.
8. Н.Мотт, Э.Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир 1974. 472 с.

МАГНИТНЫЕ И МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $Gd_{0.8}Tb_{0.2}$ В ПОЛЯХ ДО 14Т

Никитин С.А.¹, Иванова Т.И.¹, Звонов А.И.¹, Кошкидько Ю.С.², Cwik J.², Rogacki K.²

¹Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, ²Польша, г. Вроцлав, Международная Лаборатория Сильных Магнитных Полей и Низких Температур, PAS

MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF THE $Gd_{0.8}Tb_{0.2}$ SINGLE CRYSTAL IN FIELDS UP TO 14 T

Nikitin S.A.¹, Ivanova T.I.¹, Zvonov A.I.¹, Koshkid`ko Yu.S.², Cwik J.², Rogacki K.²

¹Russia, Moscow, Lomonosov Moscow State University

²Poland, Wroclaw, International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, PAS

Абстракт. Магнитные свойства, магнитные фазовые переходы и магнетокалорический эффект монокристалла $Gd_{0.8}Tb_{0.2}$ были изучены путем измерения температурных зависимостей намагниченности и магнетокалорического эффекта; а также путем измерения зависимости этих параметров от величины магнитного поля.

Magnetic properties, magnetic phase transitions and magnetocaloric effect of $Gd_{0.8}Tb_{0.2}$ single crystal was studied by measuring temperature dependences of magnetization and magnetocaloric effect and field dependences of these parameters as well.

В настоящее время технологии магнитного охлаждения требуют новых хладагентов для создания устройств магнитного охлаждения с заданными параметрами.(например, рабочий температурный интервал, температура Кюри и т.д.). Эти устройства используют в своей работе принцип адиабатического размагничивания (магнетокалорический эффект) Как известно, металл гадолиний является наиболее перспективным хладагентом при создании магнитных холодильников, в частности, и вследствие температуры Кюри, близкой к комнатной температуре. Однако гадолиний содержащие сплавы могут также демонстрировать высокие магнетокалорические свойства, но с различными температурами Кюри. Одним из таких сплавов является $Gd_{1-x}Tb_x$.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования монокристалла $Gd_{0.8}Tb_{0.2}$. Эффект влияния замещения гадолиния тербием на его магнитные свойства изучался путем измерения намагниченности и магнетокалорического эффекта в температурном интервале 4.2 К-360 К в магнитных полях до 14 Т. Кривые температурных зависимостей намагниченности для

различных значений магнитного поля H представлены на рис.1 при $H \parallel c$ (c кристаллографическая ось трудного намагничивания). Характер этих кривых существенно зависит от величины магнитного поля. Известно, что монокристалл $Gd_{0.8}Tb_{0.2}$ обладает большой магнитной анизотропией в базисной плоскости. Поле 1 Т не достаточно для того, чтобы повернуть вектор намагничивания из базисной плоскости к кристаллографической оси c . При $H = 14$ Т процесс вращения завершен. Возникает спин-переориентационный переход 2-го рода, и мы наблюдаем классическую зависимость $\sigma(T)$. (см. Рис.1).

Результаты измерения магнетокалорического эффекта в магнитных полях $H = 6$ Т и $H = 14$ Т представлены на Рис.2 для двух случаев: вектор магнитного поля H параллелен кристаллографическим осям b и c . Следует отметить, что был измерен интегральный МКЭ, который, во-первых, определяется изменением обменной энергии монокристалла (парапроцесс), во-вторых, изменением энергии магнитной анизотропии при вращении вектора намагниченности к оси c .

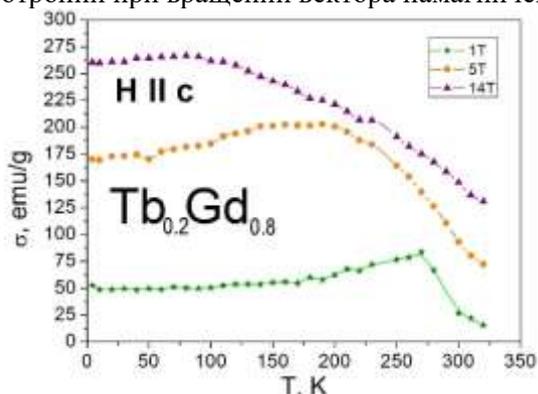


Рис.1 Температурная зависимость намагниченности вдоль оси c в магнитных полях 1Т; 1.5 Т и 14 Т.

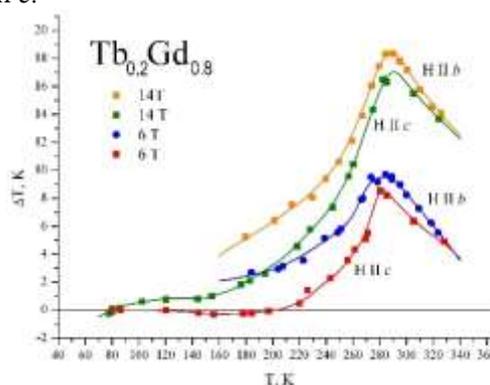


Рис.2 Температурные зависимости МКЭ вдоль осей b и c в магнитных полях 6 Т и 14 Т.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-02-00472

ГИБРИДНЫЙ МАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА И НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

Россия, г. Москва, ИИХС РАН

E-mail: ozkan@ips.ac.ru

HYBRID MAGNETIC MATERIAL BASED ON POLY-3-AMINO-7-METHYLAMINO-2-METHYLPHENAZINE AND Fe_3O_4 NANOPARTICLES

Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P.

A hybrid dispersed magnetic material in which Fe_3O_4 nanoparticles are dispersed into the polymer matrix is obtained for the first time. According to TEM Fe_3O_4 nanoparticles have size $4 < d < 10$ nm. It is found that obtained nanocomposite material Fe_3O_4 /poly-3-amino-7-methylamino-2-methylphenazine is superparamagnetic and thermally stable.

В последние годы во всем мире растет интерес исследователей к созданию и исследованию свойств гибридных наноматериалов, в которых сочетание органических и неорганических компонентов обеспечивает комплекс уникальных свойств. Особый интерес вызывают металлополимерные нанокомпозиты, в которых органический компонент представляет собой полимер с системой сопряжения, а неорганическим компонентом является магнитная наночастица. Взаимодействие наночастиц и полимерной матрицы обуславливает многофункциональность этих наноматериалов и, следовательно, высокий потенциал их практического использования.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

В настоящей работе впервые разработан метод синтеза гибридного материала на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) и наночастиц Fe_3O_4 . ПАММФ представляет собой полулестничичный гетероциклический полимер, содержащий атомы азота, участвующие в общей системе полисопряжения [1].

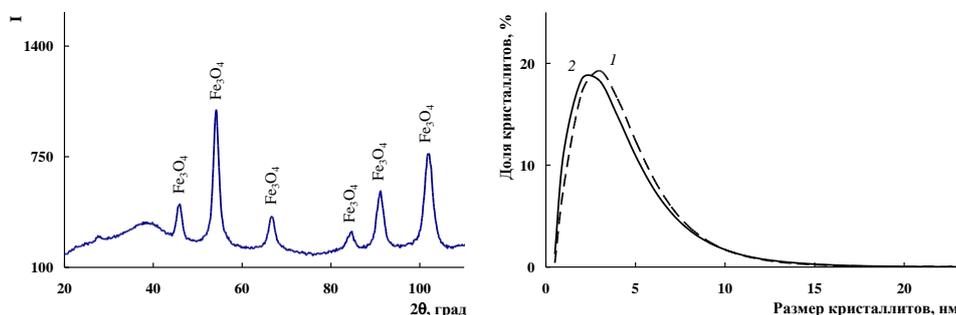


Рис. 1. Дифрактограмма и распределение по размерам кристаллитов Fe_3O_4 в нанокompозите Fe_3O_4 /ПАММФ, полученном при $[Fe] = 21$ (1) и 50 % (2).

Формирование гибридного дисперсного наноматериала Fe_3O_4 /ПАММФ включает синтез наночастиц Fe_3O_4 путем гидролиза смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в растворе гидроксида аммония, закрепление мономера на поверхности наночастиц Fe_3O_4 с последующей полимеризацией *in situ* в присутствии персульфата аммония. Данные ИК-спектроскопии подтверждают закрепление мономера на наночастицах Fe_3O_4 с образованием связи Fe-O. В ИК-спектрах нанокompозита появляется полоса поглощения при 572 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи Fe-O.

Образование наночастиц Fe_3O_4 подтверждено методом РФА. На дифрактограмме нанокompозита четко идентифицируются пики отражения Fe_3O_4 в области углов рассеяния $2\theta = 46.1^\circ, 54.2^\circ, 66.9^\circ, 84.8^\circ, 91.2^\circ, 102.2^\circ$ (рис. 1). По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) в наночастицах Fe_3O_4 . Кривые распределения по размерам узкие. Около 90–95 % кристаллитов Fe_3O_4 имеют размеры до 8 нм. По данным ПЭМ наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $4 < d < 10$ нм. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии содержание Fe = 21–50 % масс.

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что намагниченность насыщения M_s зависит от концентрации железа и достигает $55.65\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ (рис. 2). Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $k_n \sim 0$, что свидетельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного наноматериала [2, 3].

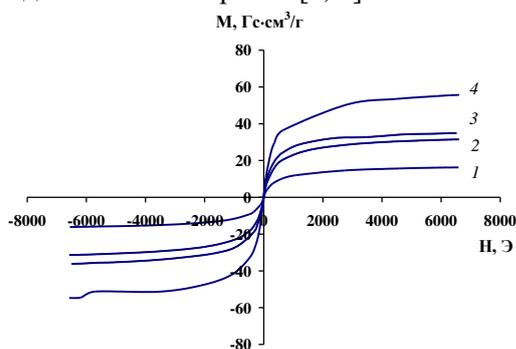


Рис. 2. Намагниченность нанокompозита Fe_3O_4 /ПАММФ, полученного при $[Fe] = 21$ (1), 35 (2), 45 (3) и 50 % (4) как функция приложенного магнитного поля.

Термическая стабильность нанокompозита Fe_3O_4 /ПАММФ по сравнению с ПАММФ исследована методами ТГА и ДСК. Характер кривых потери массы и температуры начала разложения образцов не меняются до 320°C (рис. 3). При этом потеря массы при низких температурах связана с удалением влаги, что подтверждается данными ДСК [1]. Термическая стабильность нанокompозита Fe_3O_4 /ПАММФ немного выше, чем ПАММФ. Характер кривых потери массы нанокompозита не отличается от полимера. В инертной среде выше 320°C потеря массы образцов происходит постепенно. При 1000°C остаток составляет 39–43 %.

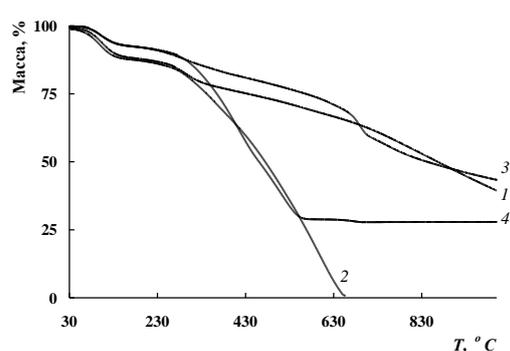


Рис. 3. Уменьшение массы ПАММФ (1, 2) и нанокompозита Fe_3O_4 /ПАММФ (3, 4) при нагревании до 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе аргона (1, 3) и на воздухе (2, 4).

Таким образом, окислительной полимеризацией *in situ* в водном растворе ацетонитрила в присутствии заранее внесенных в реакционную среду наночастиц магнетита получен гибридный дисперсный магнитный наноматериал Fe₃O₄/ПАММФ. Коэффициент прямоуглольности петли гистерезиса $\kappa_H \sim 0$, что свидетельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного наноматериала.

Литература

1. С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко, Ю.Г. Колягин. Высокомолек. соед. Б, 2015, 57, 113-123.
2. И.С. Еремеев, С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко. Российские нанотехнологии, 2014, 9, 49-54.
3. G.P. Karpacheva, S.Zh. Ozkan, I.S. Eremeev, G.N. Bondarenko, E.L. Dzidziguri, P.A. Chernavskii. Eur. Chem. Bull., 2014, 3, 1001-1007.

УПРАВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИЕЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПЛЕНКАХ L1₀ FEPT ОТЖИГОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Камзин А.С.¹, Ганеев В.Р.², Валиуллин А.А.², Зарипова Л.Д.²
¹Россия, г. Санкт-Петербург, ФТИ РАН, ²Россия, г. Казань, КФУ
E-mail: corvinuz@mail.ru

CONTROL OF THE MAGNETIZATION ORIENTATION IN L1₀ FEPT FILMS BY MEANS OF ANNEALING IN A MAGNETIC FIELD

Kamzin A.S., Ganeev V.R., Valiullin A.A., Zaripova L.D.

Films of the L1₀ Fe₅₀Pt₅₀ phase with a thickness of 20 nm in the multilayer Fe(2 nm)/Fe₅₀Pt₅₀(20 nm)/Pt(2 nm) magnetic structure have been prepared by magnetron sputtering. When the annealing temperature is close to the Curie temperature T_C for FePt films, the thermal perturbation is comparable in magnitude to the magnetization exchange energy; consequently, the external magnetic field of ~3500 Oe, which is applied perpendicular to the film surface, effectively contributes to the formation of the L1₀ structure. The annealing of FePt structures in an external magnetic field makes it possible to form the L1₀ (001) texture in these materials and to orient magnetic moments in the direction of the field.

Многие исследования магнитных материалов, связанные с созданием тонких пленок, направлены на повышение плотности магнитной записи информации. Как правило, повышение плотности записи достигается за счет минимизации размеров зерен – носителей информации в магнитной пленке, и перехода от продольного типа записи к перпендикулярному. Однако, уменьшение размеров гранул ограничено возникновением суперпарамагнитного эффекта, что препятствует увеличению плотности магнитной записи. Другим ограничением для повышения плотности записи является обменное взаимодействие между гранулами. Для преодоления этих ограничений применяются различные методы [1].

Принципы создания магнитных пленок FePt структуры L1₀, обладающих намагниченностью ориентированной перпендикулярно плоскости пленки и большой энергией магнитокристаллической анизотропии ($K_u \sim 7 \cdot 10^7$ эрг/см³) [2], интенсивно изучаются с целью создания новых материалов, носителей информации со сверхвысокой плотностью (перпендикулярной) магнитной записи (ПМЗ) [3]. Известно, в случае ПМЗ информации, кристаллографическая ось *C* в FePt пленках должна быть направлена перпендикулярно поверхности пленок обладающих (001) текстурой. Однако, пленки FePt осажденные на аморфные подложки, как правило, обладают текстурой (111) потому, что плоскость (111) пленки является плотноупакованной плоскостью пленок FePt фазы L1₀ и ось *C* ориентирована не вдоль нормали к плоскости пленки, а отклонена приблизительно на 36° от нее (см. например [4] и ссылки там). Такие FePt пленки не обладают перпендикулярной анизотропией и не могут быть использованы для ПМЗ.

Таким образом, одной из основных проблем при создании носителей информации для ПМЗ, является разработка методов получения пленок FePt, в которых магнитная легкая ось *C* была ориентирована по нормали к поверхности.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

В случае ферромагнитных материалов, при температуре ниже T_c магнитные моменты спонтанно ориентируются в магнитном домене в одном направлении, тогда как при температурах выше T_c моменты ориентируются случайным образом. При отжиге сплавов FePt структуры $L1_0$ в области T_c в магнитном поле, происходит перестройка атомов Fe и Pt за счет внешнего магнитного поля. При этом легкая ось намагничивания должна ориентироваться в преимущественном направлении. Предыдущие исследования авторов [5] показали возможность формирования необходимой магнитной структуры с помощью отжига пленок во внешнем магнитном поле (ВМП).

Впервые показано, что ориентацией легкой оси намагничивания наночастиц в пленке фазы $L1_0$ в ММС можно манипулировать с помощью внешнего магнитного поля (ВМП) *in situ*. Внешние магнитные поля умеренных величин вполне достаточны, чтобы ориентировать легкую ось намагничивания наночастиц фазы $L1_0$ в ММС FePt как в направлении перпендикулярном, так и в параллельном плоскости пленки, причем с одновременным контролем текстуры пленки. Методика конденсации плазмы в газовой фазе с использованием внешних магнитных полей, позволяет легко получить ММС на основе FePt состояния $L1_0$ с необходимой магнитной структурой, требуемой для сверхвысокоплотной магнитной записи информации следующего поколения.

Литература

1. M.H. Kryder, E.C. Gage, T.W. McDaniel, W.A. Challener, R.E. Rottmayer, G. Ju, Y. Hsia, M.F. Erden // Proc. of IEEE. 2008. Vol. 96. No. 11. P. 1810.
2. O. A. Ivanov, L. V. Solina, and V. A. Demshina. Phys. Met. Metallogr. 35, 81 (1973).
3. D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, W. Lee, M.F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, M.F. Doerner. IEEE Trans. Magn. 36, 10 (2000).
4. А.С. Камзин, Fulin Wei, В.Р. Ганеев, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова. Физика твердого тела, 55, 1743 (2013).
5. А.С. Камзин, F.L. Wei, В. Ганеев, Л.Д. Зарипова, Физика твердого тела 54, 1096 (2012).

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ МАГГЕМИТА И МАГНЕТИТА ДЛЯ КонтРАСТИРОВАНИЯ В МЕТОДЕ МРТ: ИССЛЕДОВАНИЯ IN VITRO И IN VIVO Козлова М.А.¹, Швец Н.А.¹, Виноградова Т.И.², Заболотных Н.В.², Бобрышева Н.П.¹, Осмоловский М.Г.¹, Осмоловская О.М.¹

¹Россия, г. Санкт-Петербург, СПбГУ, ²Россия, г. Санкт-Петербург, СПб НИИФ
E-mail: o_osmolovskaya@mail.ru

MODIFIED MAGHEMITE AND MAGNETITE NANOPARTICLES FOR MRI IMAGING IN VITRO AND IN VIVO

Kozlova M.A., Shvets N.A., Vinogradova T.I., Zabolotnykh N.V., Bobrysheva N.P., Osmolovsky M.G., Osmolovskaya O.M.

The superparamagnetic γ -Fe₂O₃ (maghemite) and Fe₃O₄ (magnetite) NPs were obtained by hydrothermal one-step synthesis via original approach and precipitation method correspondently. The NPs modification were conducted to control its magnetic properties and to stabilize its surface. The processes were performed via adsorption using three different types of biocompatible coating in the case of maghemite and by hydrothermal treatment and dextran adsorption for magnetite. The magnetic characteristics and MRI contrast (in vitro and in vivo measurements) were strongly depended on coating nature and the type of modification.

В последнее время большое внимание уделяется разработке контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ). Метод МРТ основан на анализе времени релаксации, которое зависит от окружающих протон молекул и атомов и различно у здоровых и больных тканей. Для повышения точности и контрастности изображения в организм вводят контрастные агенты. Для T₁ режима КА выполнены на основе парамагнитных комплексов гадолиния, для T₂ – суперпарамагнитных наночастиц на основе биосовместимых оксидов железа (маггемита и магнетита). Однако, существуют определенные проблемы применения данных материалов – сложность синтеза и регулирования магнитных характеристик в первом случае и нестабильность химического состава и магнитных характеристик во

втором. Решением этих проблем, которое рассматривается в данной работе, является модификация поверхности наночастиц различными способами.

В данной работе была проведена модификация поверхности двух биосовместимых оксидов железа – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) и Fe_3O_4 (магнетит). Наночастицы были получены гидротермальным методом и методом осаждения, соответственно, и исследованы методами РФА, ПЭМ и БЭТ. Диаметр частиц составлял менее 10 нм.

Поверхность маггемита была модифицирована тремя биосовместимыми покрытиями, которые представляли собой высокомолекулярные соединения (ВМС) – бычий сывороточный альбумин, декстран и синтетический полисахарид. В связи с необходимостью стабилизации магнетита, сначала его подвергали гидротермальной обработке, а затем проводили адсорбцию декстрана, как наиболее распространенного биосовместимого покрытия. Модифицированные и немодифицированные образцы были изучены методами динамического светорассеяния и вибрационной магнитометрии. Показано, что полученные материалы представляют собой ядро из магнитных наночастиц, которое покрыто ВМС; на размер ядра, возникающие взаимодействия между частицами и, следовательно, магнитные свойства образцов, оказывает влияние природа покрытия.

Методом МР-томографии *in vitro* установлено, что полученные материалы демонстрируют отрицательный контраст в обоих режимах съемки; исследования *in vivo* показали накопление наночастиц в печени здоровых мышей-самцов.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ СИСТЕМ
CO-SM, FE-SM – ПРИЧИНА ОБРАТИМОГО ИЗМЕНЕНИЯ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ ПРИ
ТЕРМООБРАБОТКЕ**

Камынин А.В., Крапошин В.С., Михайлов В.С., Эверстов А.А., Лукин А.А.

Россия, г. Москва, АО «Спецмагнит»

E-mail: magnit.works@yandex.ru, kraposhin@gmail.com

CRYSTAL-CHEMICAL RELATIONSHIPS BETWEEN INTERMETALLIDE SYSTEMS CO-SM, FE-SM – DOES IT A CAUSE OF THE REVERSIBLE COERCITIVITY CHANGES DURING HEAT TREATMENT

Представление кристаллических структур фаз систем Sm-Co и Sm-Fe в координационных полиэдрах показывает, что разнообразие структур интерметаллидов (всего около 10) в этих системах сводится к вариантам сборки двух атомных кластеров: полиэдров Франка-Каспера с 14 и 16 вершинами в интервале составов от Sm₂T₁₇ до SmT₂ (T=Co, Fe). Эвтектическому составу системы Sm-Fe в системе Co-Sm соответствует изоструктурная цементиту Fe₃C фаза CoSm₃, собранная из 9-вершинных полиэдров Бернала (трехшапочных тригональных призм). Интерметаллиды разной стехиометрии и разной сингонии отличаются лишь порядком укладки полиэдров двух типов вдоль общей оси 3-го или 6-го порядка. Изменение химического состава выполняется двумя вариантами центрирования 14-вершинников: одним атомом РЗМ или парой (гантелью) атомов 3d-металла.

Наряду с вариантами чередования вдоль выделенной оси двух полиэдров, установленными методами дифракции рентгеновских лучей (через один, через два и т.д.) геометрически возможны и другие варианты. Возможна также статистическая смена чередования вдоль оси. Возможно также существование прослоек другой последовательности с ограниченной протяженностью в базисной плоскости: несколько (порядка 10 и менее) полиэдров одного типа в данной базисной плоскости, т.е. 2-4 нм. Смена закона сборки полиэдров, аналогична сопряжению разных модификаций карбида M₇C₃ и M₃C (M=Cr, Fe) в хромистых сталях.

Вариации сборки координационных полиэдров интерметаллидов разной стехиометрии могут служить причиной наблюдаемых изменений коэрцитивной силы магнитов систем сплавов Sm-Co Sm-Co-Cu-Zr-Cu. Отдельный 14- или 16-вершинник, или их небольшой агрегат из нескольких кластеров, объединенных по общим граням, могут рассматриваться как некие трехмерные дефекты. В области

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

локализации этого дефекта будет нарушение периодичности распределения электрического поля решетки, т.е. локальное изменение поля магнитной анизотропии, скорее всего понижение. Соответственно этому возможно локальное облегчение перемагничивания. При высоких температурах таких «непериодических» кластеров в решетке основной фазы постоянного магнита будет много и распределены они статистически. Резкое охлаждение магнита зафиксирует распределение этих дефектов периодичности при комнатной температуре, что и проявится при измерении петли магнитного гистерезиса как снижение коэрцитивной силы по намагниченности.

Отжиг упорядочивает расположение кластеров, исправляет структуру основной интерметаллидной фазы, тем самым восстанавливает значение коэрцитивной силы. Кристаллохимическое сродство структур позволяет объяснить также появление прослоек фазы Fe₃Sm на границе Fe₁₇Sm₂/Fe₂Sm в структуре гомогенизированного слитка Sm-Fe и тонкопластинчатых кристаллов Z-фазы, перерезающих без искажений своей формы ячеистый комплекс Sm₂T₁₇/SmT₅ в структуре состаренных магнитов Sm-Co-Cu-Zr-Cu.

(Nd_xPr_{1-x})₂Fe₁₄B-BASED MAGNETS FOR LOW-TEMPERATURE APPLICATION

Koshkid'ko Yu.S.¹, Cwik J.¹, Burkhanov G.S.², Kolchugina N.B.^{2,1}, Lukin A.A.³, Skotnicova K.⁴

¹Poland, Wroclaw, International Laboratory of High-Magnetic Field and Low Temperatures, Polish Academy of Sciences, ²Russia, Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, ³Russia, Moscow, JSC Spetsmagnit, ⁴Czech Republic, Ostrava, VSB-Technical University of Ostrava
E-mail: Y.Koshkidko@ml.pan.wroc.pl

Nd-Fe-B-based magnetic materials attracted high interest due to their possible application even at cryogenic temperatures [1]. The low-temperature application of magnets based on non-alloyed Nd₂Fe₁₄B compound is limited by the existence of spin-reorientation transition (SRT) at 135 K, which is accompanied by a decrease in hysteretic characteristics of magnets [2]. The partial substitution of praseodymium for neodymium (which forms continuous solid solutions) in the magnetic (Nd_xPr_{1-x})₂Fe₁₄B alloys for Nd-Fe-B-based permanent magnets allows us to decrease the SRT temperature due to the absence of transition of the Pr₂Fe₁₄B compound [2]. Moreover, it is known that the substitution of praseodymium for neodymium allows us to increase substantially the magnetization coercive force.

According to literature data [3] on the compositional dependence of the spin-reorientation transition temperature for the (Nd_{1-x}Pr_x)₂Fe₁₄B system, the substitution of Pr atoms for the half of Nd atoms allows us to decrease the spin-reorientation transition temperature to 75 K, i.e., below the liquid nitrogen temperature.

Sintered magnets with chemical composition (wt. %) Nd-23; Pr-10; Ti-0,9; Al-0,4; Cu-0,2; B-1,3; Fe-balance (samples N1 – N3) and Nd-23; Pr-13; Ti-0,9; Al-0,4; Cu-0,2; B-1,3; Fe-balance (sample N4) were prepared by traditional powder technology [9-11]. Starting alloys were melted using a Balzers VSG vacuum induction furnace and subsequently cast onto a copper water-cooled mould. Ingots were subjected to hydrogen decrepitation and subsequently to milling in a vibratory mill with an isopropyl alcohol medium. Powders were compacted at the pressure of 30 MPa in a textured magnetic field of 1,6 T. Magnet blanks were sintered in vacuum at the temperatures from 1080 to 1100 °C.

The following heat treatments were performed: a) 500 °C, 2 h + 475 °C, 0,5 h + 400 °C, 20 h (sample N1); b) 500 °C, 2 h (sample N2 and N4); and c) 500 °C, 2 h + 900 °C, 2 h (sample N3). Magnetic properties of magnets were studied at room temperature in magnetic fields of to 12 MA/m using a MN-50 hysteresigraph and a closed magnetic circuit.

Thermal magnetic analysis of permanent magnet samples was performed by measuring temperature dependences of magnetization in a low magnetic field using vibrating-sample magnetometer and Bitter magnet. The magnetic field was applied along the magnetic texture axis of magnet. Data on the magnetic hysteretic properties of the studied magnets are given in Table.

Table Hysteretic properties* of magnets subjected to different heat treatments

Sample	H_{c1} / kA/m	H_k / kA/m	B_r / T	$(BH)_{max}$ / kJ/m ³
N1	810	580	1,25	296

N2	1264	1248	1,25	302
N3	1000	990	1,25	296
N4	1166	1143	1,27	311

*Note: H_{cJ} is the magnetization coercive force; H_k is the critical field (magnetization reversing field, at which 10 % decrease in the magnetization (with respect to the residual induction) takes place); B_r is the residual magnetic induction; and $(BH)_{max}$ is the maximum energy product.

It is evident that the heat treatment at 500 °C for 2 h (samples N1 and N4) allowed us to reach the high hysteretic properties. The subsequent heat treatments at both lower and higher temperatures resulted in the decrease of the coercive force of magnets.

The phases found in the magnet structure can be identified as the main magnetic $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$ phase, $(Nd,Pr)_{1.1}Fe_4B_4$ phase, $(Nd,Pr)_{rich}$ phase observed at grain boundaries, $Nd(Pr)O$, $Nd(Pr)O_2$ or $(Nd,Pr)_2O_3$ oxides present at grain triple junctions and Ti-based phase. According to the EDX microanalysis data, the composition of the matrix grains corresponds to the $(Pr_{0.3}Nd_{0.7})_2Fe_{14}B$ and $(Pr_{0.4}Nd_{0.6})_2Fe_{14}B$ for the magnets with 10 and 13 wt. % Pr, respectively. According to the literature data [3], the temperature of spin-reorientation transition for the compositions is 93 and 75 K, respectively. We performed thermal magnetic analysis of the permanent magnets subjected to optimum heat treatment (samples N2 and N4). According to the measured temperature dependences of magnetization (Fig. 1), the determined spin-reorientation transition temperatures agree well with those available in the literature. This is due to the fact that the temperature is determined by the chemical composition of grains.

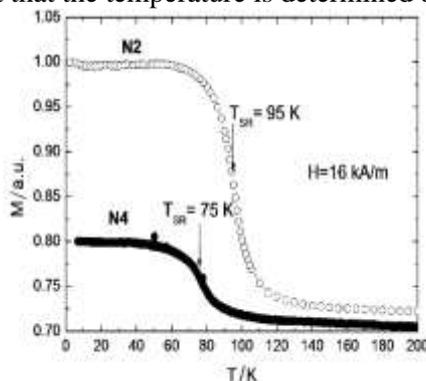


Fig. 1. The temperature dependence of magnetization measured in a magnetic field of 16 kA/m for the samples permanent magnets N2 and N4, having optimal heat treatment.

The stoichiometric composition of the matrix grains in the (Nd, Pr) -Fe-B magnets with 10 and 13 wt. % Pr corresponds to $(Pr_{0.3}Nd_{0.7})_2Fe_{14}B$ and $(Pr_{0.4}Nd_{0.6})_2Fe_{14}B$ compounds, respectively. Conducted thermomagnetic analysis to samples of these magnets showed the presence of spin-reorientation transition in temperature 95 and 75 K, respectively. The latter composition has the spin-reorientation transition temperature close to the liquid-nitrogen boiling temperature and it can be recommended for low-temperature applications.

The research was supported by the NCBR (Poland) within the project "ERA.Net RUS Plus: No. 146-MAGNES" financed by the EU 7th FP, grant no 609556.

References

1. C. Benabderrahmane, P. Berteaud, M. Valle'au, C. Kitegi, K. Tavakoli, N.Be'chu, A. Mary, J.M. Filhol, M.E. Couprie, $Nd_2Fe_{14}B$ and $Pr_2Fe_{14}B$ magnets characterization and modelling for cryogenic permanent magnet undulator applications, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 669 (2012) 1-6.
2. J. F. Herbst, $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects, Reviews of Modern Physics, 63 (1991) 819-898. DOI: 10.1103/RevModPhys.63.819.
3. Y. Yu, J. Hanmin, Y.B. Kim, Crystal field analysis of magnetization curves for aligned $(Pr,Nd)_2Fe_{14}B$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 221 (2000) 382-390. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00512-6.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВНЕДРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ С ЖЕЛЕЗОМ

Пелевин И.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail:pele.po4ta@yandex.ru

EFFECT OF INTERSTITIAL ELEMENTS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF INTERMETALLIC RARE-EARTH – IRON COMPOUNDS

Pelevin I.A.

Effect of hydrogen and nitrogen interstitial elements on structure and magnetic properties of rare-earth – iron intermetallic compounds was investigated. Three classes of the intermetallic compounds were taken: $RFe_{11}Ti$, R_2Fe_{17} and $R_2Fe_{14}B$, where R is rare-earth metal (REM). Complex study of structure and magnetic properties of these compounds and their hydrides and nitrides was carried out, including unique experimental technique as high-field magnetization measurements in fields up to 60 T. For $TmFe_{11}Ti$ compound and its hydride the effect of forced ferromagnetic state was observed. Basic regularities of hydrogen and nitrogen effects on structure and magnetic properties of REM-iron compounds were determined.

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов с железом и кобальтом являются основными магнитными материалами, наиболее широко используемыми на практике и для теоретических исследований. В настоящее время, в связи с развитием техники, открываются новые экспериментальные возможности для исследований как в физике, так и в материаловедении. Благодаря этому появляются и новые области научного интереса, неисследованные ранее. Основной целью данной работы являлось исследование влияния легких атомов внедрения (водорода и азота) на структуру и магнитные свойства интерметаллических соединений с высоким содержанием железа, изучение индуцированных внешним магнитным полем (до 60 Тл) спин-переориентационных фазовых переходов, исследование гистерезисных свойств данных соединений в зависимости от структурного состояния.

Объектами исследования в данной работе были выбраны три класса интерметаллических соединений: $RFe_{11}Ti$, R_2Fe_{17} и $R_2Fe_{14}B$, где R – редкоземельный металл (РЗМ). Для каждого класса был взят ряд соединений с различными РЗМ, а также их гидриды и нитриды. Были проведены комплексные исследования структуры и магнитных свойств образцов в исходном, гидрированном и азотированном состояниях. Основными особенностями данной работы являются: использование в качестве компонентов сплавов высокочистые элементы; комплексная всесторонняя аттестация образцов; проведение измерений намагниченности в сверхвысоких магнитных полях до 60 Тл на ориентированных монокристаллических образцах, в том числе гидридах. Был получен большой объем экспериментальных данных для большого ряда интерметаллических соединений разных классов. Измерения намагниченности в импульсных магнитных полях до 60 Тл для гидрированных и азотированных образцов, а также для ряда исходных были проведены впервые, что представляет большую научную ценность. Ориентация монокристаллических образцов проводилась методом Лауэ, измерения проводились вдоль основных кристаллографических осей. Порошковые образцы предварительно были сориентированы во внешнем магнитном поле и были связаны полимерной матрицей. Особый интерес представляют ферромагнитные образцы, так как на некоторых из них наблюдаются скачки намагниченности, свидетельствующие о нарушении антипараллельного порядка магнитных моментов подрешеток железа и редкой земли, которые происходит под действием большого внешнего магнитного поля. На соединении $TmFe_{11}Ti$ и, в особенности, на его гидриде наблюдался эффект индуцированного ферромагнитного состояния. На основе данные высокополевых экспериментов были проведены теоретические расчеты параметров кристаллического поля и обменного параметра для ряда соединений [1].

Основные результаты, проведенных в данной работе исследований, могут сформулированы следующим образом. Выявлены основные закономерности влияния атомов водорода и азота на структуру и магнитные свойства интерметаллических соединений редкоземельных металлов и железа [2,3]. Определено влияние гидрирование и азотирования на параметры кристаллического поля и обменный параметр. Показано в рамках модели одноионной анизотропии, что атомы водорода и азота оказывают значительное влияние на параметр кристаллического поля второго порядка V_{20} . Показано, что среди гидридов R_2Fe_{17} есть только один состав $Tb_2Fe_{17}H_3$ с одноосной магнитной анизотропией при комнатной температуре, благодаря особенностям электронной 4f – оболочки трехвалентных ионов Tb. Найдено, что

гидрирование оказывает сильное влияние на величину магнитокалорического эффекта в соединениях $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Er$) в области магнитных фазовых переходов типа «порядок-порядок» и «порядок-беспорядок». Внедрения водорода в кристаллическую решетку $Er_2Fe_{14}B$ приводит также к значительному изменению температур магнитных фазовых переходов.

Список литературы

N. V. Kostyuchenko, A. K. Zvezdin, E.A. Tereshina, Y. Skourski, M. Doerr, H. Drulis, I. A. Pelevin, I. S. Tereshina, High-field magnetic behavior and forced-ferromagnetic state in an $ErFe_{11}TiH$ single crystal, Phys. Rev. B, 2015, v. 92, 104423(5).

Г.С. Бурханов, И.С. Терешина, И.А. Пелевин, Е.А. Терешина, Основные механизмы изменения магнитной анизотропии при гидрировании соединения Tb_2Fe_{17} , Доклады РАН, 2013, т. 453, стр. 624-627.

И.А. Пелевин, И.С. Терешина, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Е.А. Терешина, М.А. Пауков, В. Ивасечко, Р. Бездушный, Р. Дамианова, Г. Друлис, Об основных закономерностях изменения магнитных характеристик соединения $Er_2Fe_{14}B$ при водородной обработке, Физика и химия обработки материалов, 2013, № 2, стр. 76-86.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ТРУДНОСТЬЮ ОТРЫВА ДОМЕННОЙ СТЕНКИ, В СПЛАВАХ ТИПА $SM(CO,CU,FE,ZR)_Z$

Пинкас В.В., Лилеев А.С., Борисов А.Д.

Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: pinkasv2014@gmail.com, mom12@rambler.ru, magnito@mail.ru

MODELING MAGNETIZATION REVERSAL PROCESS CAUSED BY DIFFICULTIES SEPARATION OF THE DOMAIN WALL IN $SM(CO,CU,FE,ZR)_Z$ TYPE.

Pinkas V.V., Lileev A.S., Borisov A.D.

Article presents simulations of magnetization reversal processes in $Sm(Co, Cu, Fe, Zr)_{7.4}$. Simulation is based on the process of magnetization reversal is determined by the difficulty of separation the domain wall from the pinning for these materials. As the result, behavior of the materials was researched during magnetization after demagnetization of different ways - cycled demagnetization, demagnetization RH_C , thermal demagnetization. The fixing fields distributions are basis for building minor hysteresis loop for real magnets.

В работе проведено моделирование процессов перемангничивания в сплавах типа $Sm(Co, Cu, Fe, Zr)_{7.4}$. Моделирование проводилось на основе предположения о том, что в этих материалах процесс перемангничивания определяется трудностью отрыва доменной стенки от мест закрепления. Исследовано поведение материала при намагничивании после различных способов размагничивания - циклическое размагничивание, размагничивание отрицательным полем, термическое размагничивание. На основе полученных распределений полей закрепления построены частные петли для реальных магнитов. Проведено сравнение расчета с экспериментом.

Актуальность работы связана с необходимостью детального исследования процессов перемангничивания в реальных постоянных магнитах для возможности дальнейшего совершенствования технологии.

В работе были рассмотрены два сплава для постоянных магнитов, трех- и пятикомпонентные $Sm(Co_{0.84}Cu_{0.16})_{6.9}$ и $Sm(Co_{0.68}Cu_{0.1}Fe_{0.2}Zr_{0.02})_{7.4}$, являющимися двухфазными структурами, в которых лимитирующим звеном процесса перемангничивания является трудность отрыва доменной стенки от места ее закрепления [1]. Исходными данными для построения модели были экспериментальные частные петли гистерезиса, по которым получены распределения критических полей отрыва по объему материала. При этом местом закрепления доменной стенки в данных материалах является пограничная фаза $SmCo_5$ [2].

Основным предположением в работе было то, что при разных способах размагничивания распределения критических полей закрепления используются по-разному, то есть после определенного способа размагничивания распределение принимается согласно формирующейся доменной структуре.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

Установлено, что при циклическом размагничивании образца $\text{Sm}(\text{Co}_{0,84}\text{Cu}_{0,16})_{6,9}$ вследствие приложения знакопеременного магнитного поля с убывающей амплитудой реализуется нормальное (Гауссово) распределение мест закрепления по объему материала.

В случае термического размагничивания распределение мест закрепления имеет похожий вид, однако оно неравномерно, так как микрообъемов, обладающих низкой коэрцитивной силой, больше. Это связано с тем, что после термического размагничивания образца микрообъемы равномерно распределены по образцу, однако доменные стенки в этом случае не закреплены, из-за чего при намагничивании доменные стенки сначала проходят некое расстояние до ближайших мест закрепления, охватывая при этом определенный "дополнительный" объем, которым и объясняется неравномерность распределения.

В результате размагничивания отрицательным полем в материале формируется неоднородная магнитная структура. При таком способе размагничивания образец подвергается наложению достаточного магнитного поля обратного знака (равного коэрцитивной силе реманенца H_c), что приводит к перемагничиванию лишь наиболее низкокоэрцитивной части материала. В результате образец условно делится на две части: низкокоэрцитивную и высококоэрцитивную. Поэтому распределение мест закрепления будет использоваться неоднородно (максимум смещен в сторону низких значений $H_{кр}$).

В работе рассчитаны кривые намагничивания для модели образца сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{0,84}\text{Cu}_{0,16})_{6,9}$, после трех исходных магнитных состояний. После циклического и термического размагничивания кривые достаточно пологие, и их ход различается слабо, тогда как кривая после размагничивания в поле идет более круто. Это обусловлено тем, что при размагничивании отрицательным полем перемагничиваются слабокоэрцитивные микрообъемы, ($H_{кр}$ которых меньше H_c). В то время как после циклического и термического размагничивания для доведения образца до насыщения необходимо намагнитить и слабо-, и сильнокоэрцитивные объемы. Примечательно, что вид кривых качественно совпадает с экспериментальными данными, полученными для этого сплава.

Установлено, что схожий вид распределения характерен и для пятикомпонентного сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2}\text{Zr}_{0,02})_{7,4}$ после циклического размагничивания, размагничивания отрицательным полем, термического размагничивания. Ход кривых намагничивания также качественно совпадает с экспериментом.

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы для создания компьютерных программ по моделированию магнитных процессов в целях совершенствования технологических процессов по производству реальных постоянных магнитов.

Литература

Влияние режимов термической обработки на структуру и магнитные свойства спеченных постоянных магнитов на основе $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})/\text{O.A.}$ Ариничева, А.С. Лилеев, М. Райзнер и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2013. – № 2.

The microstructure of sintered $\text{Sm}(\text{Co}_{0,72}\text{Fe}_{0,20}\text{Cu}_{0,55}\text{Zr}_{0,025})_{7,5}$ permanent magnet studied by atom probe. / Xiong X.Y., Okhubo T., Koyama T. // *Acta materialia.* – 2004. – № 52.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Терёшина И.С.^{1,2}, Политова Г.А.¹, Андреева Н.В.³, Филимонов А.В.³, Незнахин Д.С.⁴, Кудреватых Н.В.⁴, Бурханов Г.С.¹, Рудской А.И.³, Добаткин С.В.¹, Друлис Г.⁵

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, ³Россия, г. Санкт-Петербург, СПбПУ, ⁴Россия, г. Екатеринбург, УРФУ, ⁵Польша, Вроцлав, Институт низких температур и структурных исследований ПАН

E-mail: gpolitova@gmail.com

STRUTURE AND MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF RAPIDLY ALLOYS BASED ON THE PHASE $\text{NDR}_2\text{FE}_{14}\text{B}$

Tereshina I.S., Politova G.A., Andreeva N.V., Filimonov A.V., Neznahin D.S., Kudrevatykh N.V., Burkhanov G.S., Rudskoy A.I., Dobatkin S.V., Drulis H.

The aim of the work was to determine the interrelation of structure and magnetic hysteresis properties of R-T-B (R = Nd, Ho, and T = Fe, Co) alloys, synthesized by spinning technology. Samples close to the stoichiometric composition of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase and superstoichiometric composition $(\text{Nd}_{0.55}\text{Ho}_{0.45})_{2.7}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{14}\text{B}_{1.2}$ were examined. The features of structural and magnetic state of the alloys under study, and alloys subject to extreme external influences, such as severe plastic deformation and hydrogen absorption were established.

В настоящее время при разработке новых высокоэнергоемких магнитотвердых материалов крайне актуальной является проблема взаимосвязи структуры и магнитных характеристик. Объектами нашего исследования стали синтезированные по технологии спиннингования быстрозакаленные сплавы (БЗС) системы R-T-B (R = Nd, Ho, а T = Fe, Co), близкие по стехиометрическому составу к фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ марок MQR-B и MQR-B+, приобретенные у производителя (Magnequench International), и сверхстехиометрический состав $(\text{Nd}_{0.55}\text{Ho}_{0.45})_{2.7}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{14}\text{B}_{1.2}$, полученный в лабораторных условиях. В случае последнего, наряду с исходным, были исследованы образцы, подвергнутые наводороживанию и интенсивной пластической деформации [1]. Для изучения структуры магнитотвердых материалов нами были использованы несколько методов. Прежде всего, это метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Кроме того, для более детального исследования структуры поверхности на микро- наноразмерном уровне, были привлечены методы атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии (АСМ и МСМ). Основные магнитные характеристики, такие как намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила были исследованы с помощью стандартных магнетометрических методов при комнатной температуре в магнитных полях до 14 Тл. Элементный состав БЗС определялся методом энергодисперсионного анализа. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеноструктурного анализа на порошковых образцах. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что все исследованные образцы являются однофазными с основной фазой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Исследованные БЗС представляли собой фрагменты лент (флексы). Методом СЭМ установлено, что структура материала, подвергнутого спиннингованию, может меняться в широких пределах: от микрокристаллической, с размером зерна в несколько микрон, до аморфной, для которой характерно отсутствие ближнего порядка. По результатам СЭМ и по уширению рентгеновских пиков определены средние размеры зерен основной фазы исходных БЗС, которые в зависимости от состава (а также от метода измерения) варьируются от 25 до 100 нм.

Методом АСМ может быть получена информация о топологии контактной и свободной поверхностей ленточных образцов, межзеренной связи, морфологии нанозерен и кластеров в приповерхностных слоях. Исследования, проведенные на микронном уровне, позволили установить особенности структуры, определить размеры зерен, которые составляли единицы и десятки микрон. Использование наномасштаба позволило наблюдать дополнительные особенности рельефа поверхности, по размерам сравнимые с радиусом кривизны острия кантилевера атомно-силового микроскопа. Наряду с АСМ методом, нами был использован МСМ метод, как для образцов в размагниченном, так и в намагниченном состоянии.

В работе установлена взаимосвязь структуры и высоких магнитных гистерезисных свойств всех исследуемых образцов. Величина коэрцитивной силы достигает значений 20 кЭ – 22 кЭ при комнатной температуре. Показано, что экстремальные внешние воздействия, такие как интенсивная пластическая деформация (ИПД) и наводороживание, могут оказывать значительное влияние на структурное состояние материала, его однородность и приводить к деградации магнитных гистерезисных свойств. Так, высокое значение коэрцитивной силы (20 кЭ), реализуемое на исходных быстрозакаленных ленточных образцах $(\text{Nd}_{0.55}\text{Ho}_{0.45})_{2.7}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{14}\text{B}_{1.2}$ при комнатной температуре, снижается после ИПД до 2.2 кЭ, а при наводороживании до 3 ат. Н/форм. ед. - до 1.5 кЭ. Установлено, что именно локальные неоднородности структуры становятся центрами процессов перемагничивания.

Таким образом, проблема однородности структурного состояния, температурно-временной стабильности магнитных гистерезисных свойств, противодействия различного рода внешним воздействиям заслуживает особого внимания как в технологическом процессе получения, так и при эксплуатации магнитотвердых материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-33-60226 мол-а-дк.

Список литературы

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

1. Tereshina I.S., Pelevin I.A., Tereshina E.A., Burkhanov G.S., Rogacki K., Miller M., Kudrevatykh N.V., Markin P.E., Volegov A.S., Grechishkin R.M., Dobatkin S.V., Schultz L. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 681, 555-560.

2. Андреева Н.В., Филимонов А.В., Рудской А.И., Бурханов Г.С., Терёшина И.С., Политова Г.А., Пелевин И.А. *ФТТ*, 2016, 58, 9. 1798-1805.

3. Kudrevatykh N.V., Volegov A.S., Glebov A.V., Andreev S.V., Pushin V.G., Markin P.E., Neznakhin D.S. *Solid State Phenomena*, 2011, 168-169, 420-423.

МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ ДЕФОРМАЦИИ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Tb-Dy-НО-CO-AL

Политова Г.А.¹, Терёшина И.С.^{1,2}, Бурханов Г.С.¹, Чжан В.Б.¹, Миллер М.³, Цвик Я.³, Терёшина Е.А.⁴, Илюшин А.С.², Корнилова А.А.², Филимонов А.В.⁵, Алексеева О.А.⁵

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова

³Польша, Вроцлав, Институт низких температур и структурных исследований ПАН

⁴Чехия, г. Прага, Институт физики Чешской АН, ⁵Россия, г. Санкт-Петербург, СПбПУ

E-mail: gpolitova@gmail.com

MAGNETOSTRICTIVE DEFORMATIONS AND MAGNETOCALORIC EFFECT IN Tb-Dy-НО-CO-AL MULTICOMPONENT COMPOUNDS

Politova G.A., Tereshina I.S., Burkhanov G.S., Chzhan V.B., Miller M., Cwik J., Tereshina E.A., Pyushin A.S., Kornilova A.A., Filimonov A.V., Alekseeva O.A.

The aim is to study the effect of substitutions in the rare earth and 3d sublattice on the magnetostrictive and magnetocaloric properties in RCo_2 . The measurements have been performed on multicomponent $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{2-y}Al_y$ ($x = 0.3; 0.4; 0.5; y = 0; 0.25$) alloys with a Laves phase structure. We obtain the lattice parameters of these compounds at room temperature and their temperature dependences are studied. Magnetostriction was studied by strain gauge method in the temperature range from 50 to 250 K and in magnetic fields up to 60 kOe. It has been shown that these compounds exhibit magneto-structural phase transitions and a giant magnetostrictive deformations. The magnetocaloric effect has been calculated from heat capacity data and also measured in fields of up to 18 kOe by a direct method. The effect of Al substitution on the magnetostrictive and magnetocaloric properties was discussed.

В соединениях типа RCo_2 со структурой фазы Лавеса наблюдаются магнитоструктурные фазовые переходы, сопровождаемые гигантскими магнитострикционными искажениями, а также значительным изменением магнитной энтропии, т.е. обладающие в области перехода значительным магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Комбинация различных редкоземельных элементов в редкоземельной подрешетке, а также замещение Co в 3-d подрешетке другим переходным металлом, например, алюминием, позволяют получить сплавы с заданным набором свойств [1-5].

Сплавы $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{2-y}Al_y$ ($x = 0.3; 0.4; 0.5; y = 0; 0.25$) были синтезированы в атмосфере гелия в электродуговой печи. В качестве исходных компонентов использовались высокочистые редкоземельные металлы Tb, Dy и Ho с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей, очищенные методом вакуумной дистилляции. Для получения однородных сплавов полученные слитки переплавляли три раза и отжигали при температуре 900° С в течение одного месяца в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах. Контроль фазового состава соединений проводился методом рентгеноструктурного анализа до и после отжига. В результате были получены однофазные соединения с кубической структурой типа $MgCu_2$, определены параметр и объем элементарной ячейки при комнатной температуре. С увеличением содержания тербия, а также при частичном замещении кобальта на алюминий происходит увеличение объема элементарной ячейки.

В работе получены температурные зависимости параметров элементарной ячейки сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{2-y}Al_y$ ($y = 0; 0.25$) в интервале температур 110 – 280 К. Установлено, что ниже температур магнитного упорядочения сплавов наблюдаются ромбоэдрические искажения. Величина спонтанной объемной магнитострикции, возникающей при переходе, согласно проведенным расчетам составила $5 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$, соответственно.

Для всех исследуемых составов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{2-y}Al_y$ был проведен термомагнитный анализ, с помощью которого определены температуры магнитных фазовых переходов. Установлено, что с увеличением содержания тербия с 0.3 до 0.5 температура Кюри данных соединений увеличивается на 23 К, в то время как частичное замещение атомов кобальта на атомы алюминия (12.5 вес. %) приводит к росту T_C в среднем на 12 К.

Исследование зависимости магнитострикции от величины приложенного внешнего магнитного поля (вплоть до 60 кЭ) проводилось тензометрическим методом в интервале температур от 50 до 250 К. Нами были получены как изотермические зависимости продольной и поперечной магнитострикции, так и температурные зависимости теплового расширения в поле 20 кЭ и отсутствие магнитного поля. Рассчитаны температурные зависимости объемной и анизотропной магнитострикции. Показано, что данные соединения, демонстрирующие магнито-структурные фазовые переходы, обнаруживают в области этих переходов гигантские магнитострикционные деформации. Частичное замещение кобальта на алюминий приводит к уменьшению величины магнитострикции.

Измерения МКЭ проводились как прямым методом в полях до 18 кОе в интервале температур от 80 до 350 К с использованием установки MagEq MMS 901 (ООО «Полимагнит» группы компаний АМТ&С, Россия), так и двумя косвенными методами, путем обработки экспериментально полученных полевых зависимостей намагниченности образцов, измеренных при различных температурах и из температурных зависимостей теплоемкости соединений, измеренных в магнитном поле и при его отсутствии. Величины МКЭ, полученные тремя методами, имеют хорошее соответствие. Наибольший эффект среди исследуемых соединений наблюдался в соединении $Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_2$. Величина его (адиабатическое изменение температуры при изменении магнитного поля 18 кОе) составило 2.4 К, что соответствует изменению энтропии ($-\Delta S$) 8,4 Дж/кг*К для данного соединения. С увеличением концентрации тербия величина МКЭ незначительно уменьшается. Частичное замещение атомов кобальта на алюминий приводит к уменьшению величины МКЭ в два раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-70040 мол-а-мос.

Список литературы

1. E. Gratz and A. S. Markosyan. J. Phys., Condens. Matter, 2001, 13, 23, R385–R413.
2. K. A. Gschneidner, Jr., Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky. Scripta Mater., 2012, 67, 6, 572–577.
3. А.С. Илюшин, Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений, Изд-во МГУ, Москва, 2005, 174 с.
4. Г.А. Политова, В.Б. Чжан, И.С. Терёшина, Г.С. Бурханов, А.А. Манаков, О.А. Алексева, А.В. Филимонов, А.С. Илюшин. ФТТ, 2015, 57, 12. 57-62.
5. I. Tereshina, J. Cwik, E. Tereshina, G. Politova, G. Burkhanov, V. Chzhan, A. Ilyushin, M. Miller, A. Zaleski, K. Nenkov, L. Schultz. IEEE Trans. Mag. 2014, 50, 11, 2504604.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ $R_3CO_{0.6}CU_{0.4}$ И $R_3CO_{0.6}CU_{0.4}H_X$ ($R = PR, DY, TB, X = \sim 2$) ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИТОВ ТИПА ND-FE-B

Бурханов Г.С.¹, Лукин А.А.², Кольчугина Н.Б.^{1,3}, Буряков И.Н.², Кошкидько Ю.С.³, Цвик Я.³, Прокофьев П.А.^{1,2}, Ситнов В.В.^{1,2}

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, АО «Спецмагнит»

³Польша, г. Вроцлав, Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, ПАН

E-mail: genburkh@imet.ac.ru, pav3387@yandex.ru

STUDY OF $R_3CO_{0.6}CU_{0.4}$ AND $R_3CO_{0.6}CU_{0.4}H_X$ ($R = PR, DY, TB, X = \sim 2$) ALLOYS AS ADDITIONS IN MANUFACTURING ND-FE-B PERMANENT MAGNETS

Burkhanov G.S., Lukin A.A., Kolchugina N.B., Buryakov I.N., Koshkid'ko Yu.S., Cwik J., Prokof'ev P.A., Sitnov V.V.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

The $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ alloy with $R = Pr, Dy, Tb$ and $x = \sim 2$ are used as additions in manufacturing Nd-Fe-B-based permanent magnets. The magnetic hysteretic properties of the magnets were shown to exceed those reached in using rare-earth metal hydrides as the additions to powder mixtures. Peculiarities of magnetic behavior of the $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ have been studied.

Ранее было показано, что использование добавок гидридов редкоземельных элементов (R) [1] или интерметаллических соединений с высоким содержанием R [2] в процессе технологического цикла к базовым слаболегированным сплавам типа Nd-Fe-B является эффективным для повышения гистерезисных свойств магнитов и стабильности их характеристик. Магнитные свойства соединения с высоким содержанием РЗМ Tb_3Co были изучены в ряде работ [3], где было показано существование ряда магнитных превращений и значительной магнитокристаллической анизотропии.

Целью настоящей работы являлось исследование структурных и магнитных свойств сплавов $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ и $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ (где $R = Pr, Dy, Tb$ и $x = \sim 2$) и их использование в качестве добавок при производстве магнитов типа Nd-Fe-B для повышения их гистерезисных свойств и оптимизации процесса введения добавок РЗМ и меди в состав магнитов.

В качестве исходного использовался сплав состава (масс.%) 24.0% Nd, 6.5% Pr, 0.5% Dy, 1.0% В, 0.2% Al, остальное – железо, полученный в виде чешуек толщиной 300 мкм методом strip-casting и подвергнутый водородному охрупчиванию [1]. Добавки $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ выплавлялись в дуговой печи, отжигались при 600°C в течение 90 ч для гомогенизации и так же подвергались водородному охрупчиванию. Проводился совместный тонкий помол основного сплава и сплава-добавки. Заготовки магнитов спекались при 1080°C в течение 2 ч и подвергались низкотемпературной обработке. Исследовались магнитные свойства как основного сплава, так и добавки. Рентгеноструктурный анализ сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ показал, что при частичном замещении кобальта медью орторомбическая структура типа Fe_3C (space group $Pnma$) сохраняется. В сплаве после гомогенизации при 600°C в течение 90 ч помимо основной фазы установлено присутствие Tb и TbCu.

Были изучены особенности магнитного поведения соединения $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$: измерены петля магнитного гистерезиса при 4.2 К (рис.1а) и температурная зависимость намагниченности в слабом магнитном поле в интервале температур 4.2-250 К (рис.1б). Известно [3], что соединение Tb_3Co демонстрирует магнитное превращением парамагнетик \leftrightarrow антиферромагнетик при $T_N = 82$ К и метамагнитное превращение при 72 К, связанное с несоизмеримостью магнитной и кристаллической структур. Наличие аномалий в области вышеуказанных температур, которые связаны с данными превращениями, можно наблюдать на зависимости на рис. 1б.

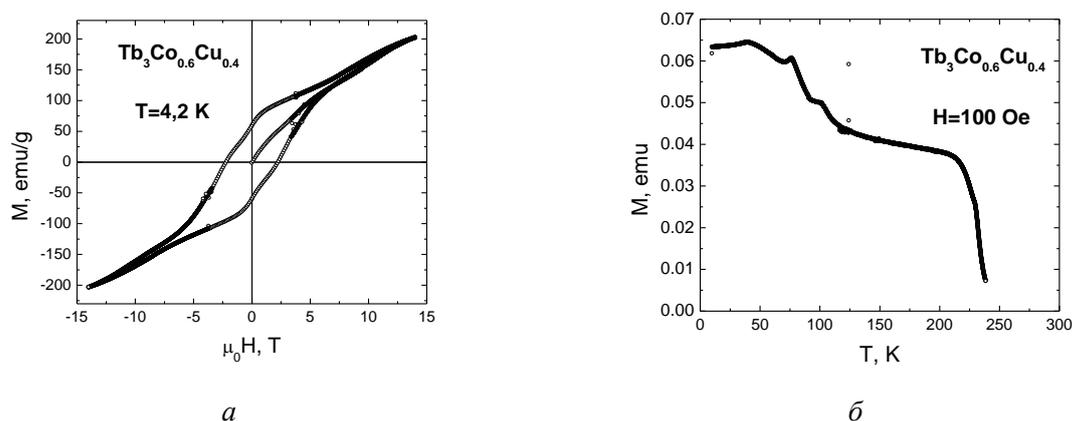


Рис. 1. (а) Петля магнитного гистерезиса для сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ при 4.2 К и (б) температурная зависимость намагниченности, измеренная в магнитном поле 100 Э.

В таблице 1 приведены гистерезисные характеристики магнитов типа Nd-Fe-B, полученных при использовании добавок $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ и $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ ($R = Pr, Dy, Tb, x = \sim 2$); для сравнения приведены свойства магнита, полученного при использовании добавки PrH_x (2 масс.%). Видно, что магнитные характеристики магнитов, полученных при использовании добавок гидрированных соединений выше, чем у магнита, полученного с добавкой гидроксида празеодима. Более высокая коэрцитивная сила магнитов получена при использовании добавок с соединениями тяжелых РЗМ (Dy и Tb), что очевидно связано с большим полем анизотропии соединений $Dy_2Fe_{14}B$ и $Tb_2Fe_{14}B$.

Таблица 1

 Магнитные свойства спеченных магнитов на базе сплава типа Nd-Fe-B с добавками $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ и PrH_x

Добавка 2 масс.%	B_r , кГс	B_r , Тл	jH_c , кЭ	jH_c , кА/м	H_k , кЭ	H_k , кА/м	BH_{max} , МГсЭ	BH_{max} , кДж/м ³
$Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$	13.5	1.35	16.9	1352	15.0	1200	45.0	360
$Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$	13.4	1.34	14.0	1120	12.1	968	42.0	336
$Pr_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$	13.5	1.35	12.6	1008	11.8	944	44.0	352
PrH_x	13.3	1.33	12.2	976	11.0	880	40.0	320

Более высокие свойства магнитов (B_r) при использовании добавок соединений могут быть также связаны с лучшей коррозионной стойкостью сплавов и их гидридов, по сравнению с гидридами чистых РЗМ.

Обнаружено, что в сплаве $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ кристаллическая решетка типа Tb_3Co (Fe_3C) сохраняется при 40% замещении кобальта медью.

Показана более высокая коэрцитивная сила jH_c при 4.2 К у соединения $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ по сравнению с Tb_3Co [3], что может быть связано с дисперсионным твердением, что аналогично наблюдаемому для сплавов $SmCo_3Cu_2$.

Список литературы

А.А. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотницева К., ФиХОМ, 2012, №1, СС. 70-73.

Jin C., Chen R., Yin W., Tang X., Wang Z., Ju J., Lee D., Yan A., J. Alloys Comp., 2016, V. 670, PP. 72-77.

Baranov N.V., Gubkin A.F., Vokhmyanin A.P., Pirogov A.N., Podlesnyak A., Keller L., Mushnikov N.V., Bartashevich M.I., J. Phys.: Condens. Matter, 2007, V. 19, P. 326213 (14pp).

FERROMAGNETISM AND SUPERCONDUCTIVITY IN NANOSIZED HETEROSTRUCTURES

Rogacki K.^{1,2}, Matusiak M.¹, Lochmajer H.¹, Bezusy V.¹, Przyslupski P.¹

¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

²*International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, PAS, ul. Gajowicka 95, 53-421 Wrocław*

³*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa*

Interaction between magnetism and superconductivity as well as an unusual proximity effect at the border between a magnet and a superconductor can be successfully studied in low-dimensional ferromagnet/superconductor heterostructures. In this work we present recent results of the experimental studies of heterostructures composed of alternating ferromagnetic $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (LSMO) and superconducting $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) nano-layers. Bi-, three-, and multi-layers with a thickness between 20 and 100 nm were grown by dc sputtering method on oriented substrates. The thickness and configuration of LSMO and YBCO layers were changed in a systematic way to modify the nature and strength of the interaction between these materials. The transport and magnetic properties of the large set of heterostructures were investigated in a wide temperature range 2-400 K and in fields up to 14 T. We have observed an influence of the magnetic LSMO layer on the superconducting properties of the adjacent YBCO layer. In particular, modification of the vortex dynamics by the ferromagnetic order was observed in the vicinity of the superconducting transition. Superconducting critical current densities were measured for both as made and by FIB (Focused Ion Beam) structured samples with the active dimensions 1.5×5 mm² and 10×100 μ m², respectively. The Nernst effect was studied in the mixed state revealing the characteristic temperature dependence of the Nernst signal which seems to be correlated with the temperature dependence of the upper critical field. The topography and tomography of our samples were investigated by means of Scanning Tunnelling Microscopy to enable proper interpretation of the obtained results.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

Keywords: superconductivity and magnetism, nanosized heterostructures, critical superconducting properties, Nernst effect

Acknowledgements: The research was supported by the national centers NCBR (Poland) within the project "ERA.Net RUS Plus: No146 – MAGNES" financed by the EU 7th FP, grant no 609556.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТСП ЛЕНТ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

Руднев И.А., Покровский С.В., Осипов М.А., Абин Д.А., Минеев Н.А.

Россия, г. Москва, НИЯУ «МИФИ»

E-mail: iarudnevl@mephi.ru

MAGNETIC PROPERTIES OF THE SUPERCONDUCTING COMPOSITES BASED ON HTSC TAPES OF SECOND GENERATION

Rudnev I.A., Pokrovskii S.V., Osipov M.A., Abin D.A., Mineev N.A.

This report presents new results of studies magnetic properties of second generation HTS composites: magnetization curves, remnant magnetization, levitation force. The measurements were carried out in a wide range of temperatures (4,2- 77 K) and magnetic fields up to 14 T. For studies we chosen both single tape and stacks of tapes. Based on obtained results we made conclusions as for possibility of using such tapes in various magnetic systems.

Хорошо известно, что одно из основных направлений использования ВТСП лент второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ заключается в создании токонесущих элементов, которые, могут применяться в сверхпроводящих кабелях, магнитах, трансформаторах, токоограничителя и других устройствах. Между тем, ВТСП ленты также перспективны для использования в магнитных приложениях, таких как магниты захваченного потока и левитационные технологии. В настоящем докладе представлены новые комплексные данные по измерению намагниченности стопок ВТСП лент в широком диапазонах температур и магнитных полей, а также и левитационных характеристик композитов из ВТСП лент.

Исследования намагниченности стопок ВТСП лент были проведены диапазоне температур 5-80 К и магнитных полей до 8 Тл. Одиночные образцы $10 \times 10 \text{ мм}^2$ были вырезаны из коммерческой ВТСП ленты с шириной 10 мм и затем были сложены в плотную стопку. Количество слоев в стопке варьировалось от $n=1$ до 250. Намагниченность определялась с помощью преобразователя Холла помещенного непосредственно на поверхность стопок. Из кривых намагниченности были получены зависимости остаточной намагниченности от числа лент в стопке $B_{rem}(n)$ при различных температурах, а также зависимости от температуры при различном числе лент. Найдено, что зависимости $B_{rem}(n)$ имеет нелинейный характер с тенденций к насыщению для $n>60$. Было установлено, что максимальное остаточное поле превышало 2,5 Тл при $T=4,2$ К. Проведены измерения релаксационных свойств ВТСП композитов. Найдено, что с ростом количества лент в стопке наблюдается отчетливая тенденция к снижению скорости релаксационных процессов и, соответственно, увеличению эффективной энергии пиннинга. Проведены расчеты магнитных свойств стопок ВТСП лент, показавшие хорошее совпадение с экспериментальными данными. В докладе также представлены новые результаты исследования силы магнитной левитации в системе магнит-ВТСП композит при осевых и латеральных смещениях в стационарных и нестационарных условиях перемещения композита относительно постоянного магнита. Показана связь намагниченности и силы левитации. Результаты исследований, представленных в настоящем докладе, подтверждают возможность использования ВТСП лент для магнитных технологий, таких, как магниты захваченного потока и левитационные применения (подвесы, подшипники и т.п.).

Работа выполнена в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение №14.575.21.0050 (RFMEFI57514X0050)).

ИССЛЕДОВАНИЕ CU-FE СПЛАВОВ С ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ И СВС-МЕТАЛЛУРГИИ.

Санин В.В.¹, Аникин Ю.А.¹, Икорников Д.М.², Юхвид В.И.², Филонов М.Р.¹,
¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСЦС», ²Россия, г. Черноголовка, ИСМАН
E-mail:sanin@misis.ru

INVESTIGATION OF CU-FE ALLOYS WITH DISPERSED STRUCTURE OBTAINED BY ELECTROMETALLURGY AND SHS METALLURGY.

Sanin V.V.¹, Anikin Yu. A.¹, Ikornikov D.M.², Yukhvid V. I.², Filonov M. R.¹.
¹Russia, Moscow, National University of Science and Technology MISiS
²Russia, Chernogolovka, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences

The influence of different production techniques for alloys based on Fe-Cu was studied. In this study first used SHS-metallurgy method for producing, in the molten pseudoalloy Cu-Fe system (Cu- 70%, Fe- 30 wt.%). For comparative structural studies of samples of alloys using the method of single-stage vacuum induction remelting (VIP) were obtained. It was found that the high temperatures melt the SHS provides increased solubility of Cu in Fe. Then, in the crystallization, by decreasing the melt temperature and reduce the solubility limit of copper is released in the form of small dispersed particles. The observed structure is typical only for SHS alloy.

Сплавы на основе систем, проявляющих тенденцию к расслоению в жидком состоянии, долгое время практически не получали традиционными металлургическими методами, из-за значительных технологических трудностей, возникающих при производстве К таким материалам относятся сплавы системы Fe-Cu [1]. Железо и медь ограниченно взаимно растворимы. Максимальная растворимость меди в твердом железе при температуре 1373К составляет 8 - 8,5% вес, а железа в меди - 4%. При комнатной температуре взаимная растворимость компонентов незначительна. Поэтому основным методом получения псевдосплавов Fe-Cu является пропитка медью в среде аргона или ее сплавами спрессованных или спеченных заготовок из порошков чистого или легированного железа. Такой подход позволяет достичь наилучший уровень механических свойств, однако малопроизводителен и технологически сложен. В связи с этим актуальным является поиск новых, более технологичных методов получения таких материалов.

Разработка новых литейных методов получения таких сплавов требует детального изучения закономерностей формирования их структуры, условий, позволяющих получать достаточно однородное распределение по объему структурных составляющих и контролировать их размеры.

В данной работе впервые использован метод СВС-металлургии для получения, литого псевдосплава в системе Cu-Fe (Cu- 70%, Fe- 30%масс.). Использование химической энергии, выделяемой в процессе взаимодействия высоко-экзотермических составов термитного типа (режиме горения), делает этот метод одним из самых энергоэффективных для получения литых материалов. Короткие времена синтеза (десятки секунд) и защита верхней поверхности слитка оксидным расплавом (Al_2O_3) от окисления позволяют проводить синтез в условиях атмосферы. Для обеспечения равномерного распределения частиц железа в медной матрице эксперименты проводили в условиях воздействия центробежных сил создаваемых в центробежной СВС-установи [2].

Для проведения сравнительных структурных исследований были получены образцы сплавов с применением метода одностадийного вакуумно индукционного переплава (ВИП). На рис. 1 представлены результаты исследования микроструктуры сплава после ВИП (а,а') и полученного методом СВС-металлургии (б,б'). Анализ структуры при малых увеличениях (Рис. 1а,б) показал, что оба сплава имеют выраженную дисперсную структуру с явной границей раздела частиц Fe и матрицы на основе Cu.

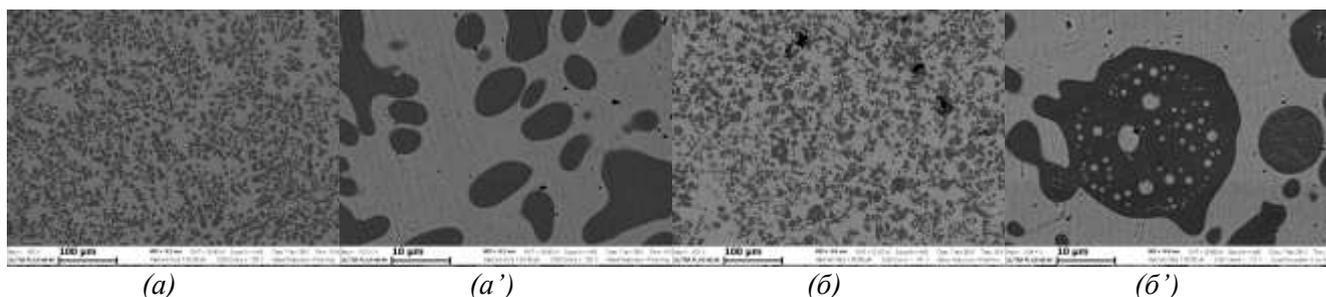


Рисунок 1 – Микроструктура образцов сплава Cu-Fe методом ВИП (а, а') и СВС-металлургии (б, б')

Исследования микроструктуры при большем увеличении (рис. 1а',б') выявило, что сплав полученный методом СВС-металлургии имеет многоуровневую структуру (Рис.2). Внутри частиц железа, размеров 10-30 мкм наблюдались дисперсионные выделения меди размером от 100 нм до 2 мкм. Данный результат можно связать с особенностями СВС-металлургии. Температура горения СВС смеси превышает 2500 К. Высокая температура расплава обеспечивает повышенную растворимость Cu в Fe. Затем, на стадии кристаллизации, по мере снижения температуры расплава и снижения предела растворимости происходит выделение меди в виде мелких дисперсных частиц. Наблюдаемая структура характерна только для СВС сплава. Выявлено, что при следующем металлургическом переделе (переплаве) СВС-сплав сохраняет данные особенности структуры, что может представлять особый практический интерес.

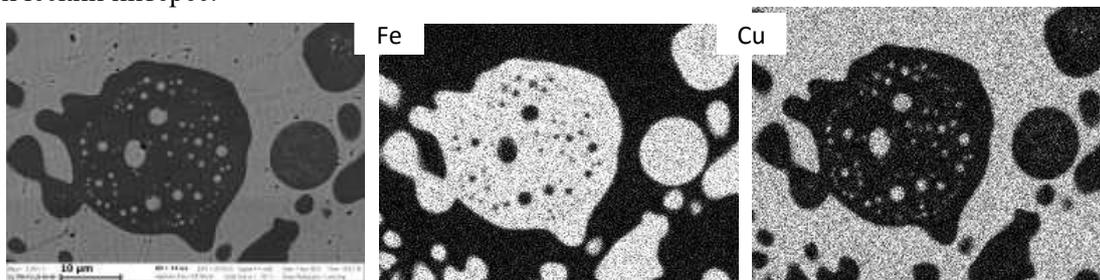


Рисунок 2 – Микрофотография структуры СВС-сплава и карта распределения элементов.

Список литературы

Урцев В. Н., Мирзаев Д. А., Яковлева И. Л., Терещенко Н. А. Структурные формы выделений Cu при распаде сплавов системы Fe-Cu. Вестник СамГТУ. Серия Физико-математические науки Выпуск № 1 (20) / 2010. ст. 244-248.

В. Н. Санин, Д. М. Икорников, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид. Центробежная СВС-металлургия эвтектических сплавов на основе алюминиды никеля. Известия вузов: порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013-№3 стр.35-42

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-08-00398.

ФЕРРИ- И ФЕРРОМАГНЕТИЗМ В СОЕДИНЕНИЯХ $RCO_{5-x}GA_x$ (R = GD, Y)

Малик С.К.¹, Нирмала Р.², Никитин С.А.³, Богданов А.Е.³, Морозкин А.В.³, Овченкова Ю.А.³, Смирнов А.В.³

¹Бразилия, г. Натал, Федеральный университет Риу-Гранди-ду-Норти

²Индия, г. Ченнай, Индийский технологический институт Мадраса

³Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: andrey07_91@mail.ru

FERRI- AND FERROMAGNETISM IN $RCO_{5-x}GA_x$ (R = GD, Y) COMPOUNDS

Malik S.K., Nirmala R., Nikitin S.A., Bogdanov A.E., Morozkin A.V., Ovchenkova I.A., Smirnov A.V.

The study of RCO_5 -based compounds presents a keen interest due to the existence of two magnetic sublattices in them. This work is dedicate to the investigation of magnetic properties of RCO_5-xGA_x and determination of the strength of intrasublattice and intersublattice exchange interactions. It was found that the

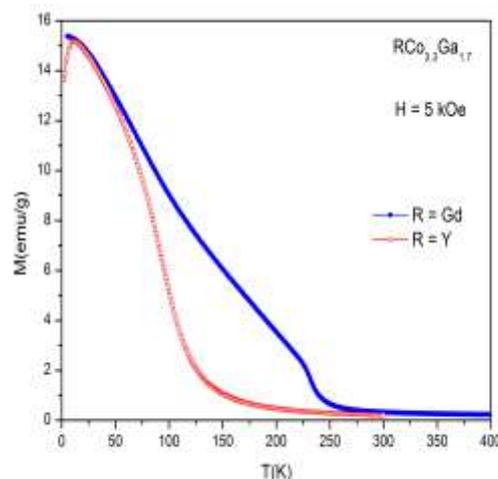
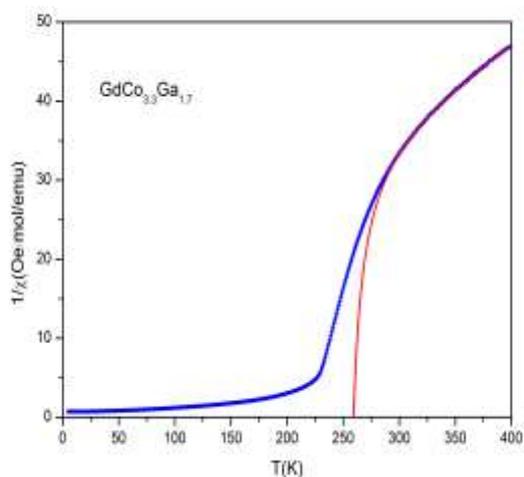
paramagnetic susceptibility of $GdCo_5-xGa_x$ follows the Neel law. For these compounds the molecular field coefficients were calculated. This allowed to determine the contributions of Gd and Co sublattices to the magnetization.

Интерметаллические соединения RCo_5 обладают целым рядом интересных магнитных свойств, что обусловлено наличием у данных составов двух магнитных подрешеток, которые для соединений, содержащих тяжелые редкоземельные элементы, имеют антипараллельную ориентацию, что приводит к особенностям магнитных свойств характерным для ферримагнетизма [1]. Поскольку соединения RCo_5 уже довольно хорошо исследованы, в настоящее время наибольший интерес представляет изучение влияния на магнитные свойства замещения Co р-элементами, в частности Ga. Проводившиеся ранее исследования замещенных Ga составов показали, что введение Ga значительно уменьшает температуру Кюри [2,3], а также величину индуцируемых кобальтовой подрешеткой на ядрах Gd сверхтонких полей [4]. В то же время не были определены величины молекулярных полей, действующих внутри подрешеток и между ними. Величины этих полей оказывают существенное влияние на температурный ход намагниченности подрешеток R и Co. Целью настоящей работы являлось детальное изучение температурных и полевых зависимостей намагниченности соединений RCo_5-xGa_x в полях до 140 кЭ, определение для Gd составов обменных взаимодействий внутри подрешеток и между подрешетками и выделение температурных зависимостей намагниченностей подрешеток Gd и Co.

Составы $GdCo_5-xGa_x$ ($x=1.5, 1.6, 1.7$) и $YCo_3.3Ga_{1.7}$ были синтезированы методом электродуговой плавки. Образцы были переплавлены три раза с последующим отжигом при 1070 К в течение 200 часов. По данным рентгеноструктурного анализа все составы являются однофазными и имеют гексагональную кристаллическую структуру типа $CaCu_5$ (пространственная группа $P6/mmm$).

Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной области для составов $GdCo_5-xGa_x$ (рис. 1) позволил установить, что в этих составах магнитная восприимчивость следует закону Нееля. Используя формулы теории Нееля [5] были определены значения коэффициентов молекулярного поля для данных составов. Было установлено, что обменное взаимодействие внутри редкоземельной подрешетки имеет малое значение, в то время как обменные взаимодействия внутри кобальтовой подрешетки и между подрешетками сравнимы по величине. В частности, для состава $GdCo_3.3Ga_{1.7}$ коэффициент молекулярного поля $n_{CoCo} = 42,3$ моль/см³, $n_{GdCo} = 41,5$ моль/см³, а $n_{GdGd} = 3,1$ моль/см³.

Температурная зависимости намагниченности для состава $YCo_3.3Ga_{1.7}$ и Gd составов сильно различаются (рис. 2). $YCo_3.3Ga_{1.7}$ демонстрирует классическое ферромагнитное поведение в зависимости от температуры и магнитного поля, а для магнитной восприимчивости выполняется закон Кюри-Вейсса. Исходя из температурной зависимости спонтанной намагниченности для данного состава и значений коэффициентов молекулярного поля для Gd составов был определен температурный ход намагниченности подрешетки Gd.



СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

Рис. 1. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости и аппроксимационная кривая закона Нееля для состава $GdCo_{3.3}Ga_{1.7}$

Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности для составов $RCo_{3.3}Ga_{1.7}$ ($R = Gd, Y$)

Для всех исследованных составов используя изотермы намагниченности с помощью известного соотношения Максвелла были определены значения изменения магнитной части энтропии. В частности, для состава $GdCo_{3.3}Ga_{1.7}$ было максимальное значение составило 3,2 Дж/(кг*К) для изменения поля в 140 кЭ. Учитывая, что два из четырех исследованных составов имеют температуру Кюри, близкую к комнатной, можно заключить, что данные составы могут использоваться для магнитокалорических целей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-02-00472А.

Литература

К.Н.И. Buschow. Rep. Prog. Phys., 1977, 40, 1179–1256.

W. Suski, N. Vityk, R. Gladyshevskii, A. Gilewski, T. Mydlarz, K. Wochowski. Chem. Met. Alloys, 2008, 1, 111–114.

Ch.D. Routsis, J.K. Yakinthos, E. Gamari-Seale. J. Magn. Magn. Mater., 1992, 116, 397–402.

F.M. Mulder, R.C. Thiel, D.P. Middleton, K.H.J. Buschow. J. Alloys Compd., 1994, 210, 255–259.

L. Neel. Ann. Phys. (Paris), 1948, 3, 137–198.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК FE-ZR-N, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

Теджетов В.А.¹, Шефтель Е.Н.¹, Харин Е.В.¹, Усманова Г.Ш.¹, Жигалина О.М.²

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, ИК РАН

E-mail: velmurad@yandex.ru

ELECTRON MICROSCOPY AND MAGNETIC PROPERTIES OF FE-ZR-N NANOCRYSTALLINE FILMS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING

Tedzhetov V.A., Sheftel E.N., Harin E.V., Usmanova G.Sh., Zhigalina O.M.

The phase-structural state of the soft magnetic nanocrystalline Fe-Zr-N films has been investigated by XRD and TEM. The phase composition as well as the fine structure of the films are determined. The evolution of the films after annealing at 300, 400, 500, 600°C was studied. Effects of the action of solid solution and precipitation strengthening on the grain size were discussed. Magnetic properties of the as-deposited and annealed films were studied by VSM. It was shown that annealed at 300-500°C films are strong ferromagnetic with high saturation inductance (up to 2.1 T) and low coercive field (down to 0.5 Oe).

Проведен электронномикроскопический (ПЭМ) и рентгенодифракционный (РД) анализ структурообразования пленок составов $Fe_{90.4-43.3}Zr_{2.4-34.8}N_{0.9-12.4}O_{2.0-13.7}$ толщиной от 1 до 2.3 мкм, полученных ранее [1] реактивным магнетронным напылением, с нагревом мишени, и его эволюции после отжига при $T = 300, 400, 500, 600$ °С с выдержкой 1 ч. Фазовый состав пленок после напыления определяется содержанием Zr в пленках, и N₂ в газовой атмосфере магнетрона. Пленки содержащие 3÷9 ат.% Zr, характеризуются нанокристаллической структурой на основе пересыщенного ОЦК твердого раствора α -Fe(Zr,N) (полученные в газовой атмосфере Ar+5 об.% N₂) или α -Fe(Zr,N) + Fe₄N/Fe₃N (Ar+15 об.% N₂). Пленки, содержащие 33÷35 ат.% Zr, представлены аморфной фазой на основе линий FeZr₂ (полученные в атмосфере Ar) или двухфазной - аморфной и ZrN (Ar+15 об.% N₂, Таблица 1). Показано, что при формировании фазового состава имеет место конкуренция термодинамического и кинетического (закон действующих масс) факторов. Установлено, что при отжиге с повышением температуры уменьшается степень пересыщения твердого раствора, при этом в пленках Fe_{86.0}Zr_{4.3}N_{6.7}O_{2.9} цирконий образует соединение ZrO₂ (600°C), а в пленках Fe_{61.9}Zr_{32.9}N_{0.9}O_{4.3} происходит частичная кристаллизация аморфной фазы в ZrO₂ (500,600°C, Таблица 1).

Показано, что структура исследованных пленок с низким содержанием Zr (3÷9 ат.%) представлена нанокристаллитами со средним размером от 2 до 30 нм (в зависимости от химического состава), часть которых образует столбчатые скопления, формирующиеся в направлении роста пленки, которые становятся ярко выражены после отжига при температурах выше 400°C. Размеры зерен

нанокристаллических фаз обусловлены действием твёрдорастворного (Zr и N) и дисперсного (нитридами Fe₃N и Fe₄N) механизмов упрочнения, затрудняющих их рост в процессе формирования пленки. Установлено, что размер блоков, рассчитанный по данным РД методом Ритвельда, соответствует размеру кристаллитов полученному по результатам ПЭМ.

В работе структурные исследования сопоставлены с результатами вибрационной магнетометрии (ВМ), и установлена взаимосвязь между химическим, фазовым составом и статическими магнитными свойствами исследованных плёнок. Так, нанокристаллические плёнки (содержащие 3÷9 ат.% Zr) являются сильными ферромагнетиками с высокой индукцией насыщения B_s (0.5÷2.1 Тл) и низкой коэрцитивной силой H_c (0,5÷64 Э). Плёнки с аморфной или аморфно-нанокристаллической структурой (содержащие 33÷35 ат.% Zr) являются слабыми ферромагнетиками с низкой индукцией насыщения (1÷7 мТл).

Показано, что индукцию насыщения нанокристаллических плёнок определяют объемная доля ферромагнитной фазы, её химический состав, объемная доля нитридной (Fe₄N, Fe₃N) или оксидной (ZrO₂) фазы и содержание Fe в плёнке. При отжиге с повышением температуры величины B_s и H_c уменьшаются, причем H_c достигает минимального значения при 500⁰С.

1. Е.Н. Шефтель, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, В.А. Теджетов, П.А. Труханов, Г.Ш. Усманова. Материаловедение, 2014, 10, 8-14.

Таблица II. Влияние отжига на фазовый состав пленок

Химический состав пленок	Фазовый состав[об.%] и размер зерна (нм) после отжига				
	Исходный	300 ⁰ С	400 ⁰ С	500 ⁰ С	600 ⁰ С
Fe _{81.1} Zr _{3.2} N _{2.1} O _{13.6}	α-Fe [65](28.4) ZrO ₂ [35](2.9)	*	*	*	*
Fe _{90.4} Zr _{2.9} N _{4.7} O _{2.0}	α-Fe(Zr,N) [~100](13.6)	α-Fe(Zr,N) [~100](14.0)	α-Fe(Zr,N) [~100](14.8)	α-Fe(Zr,N) [~100](18.4)	α-Fe(Zr,N) [~100](21.4)
Fe _{75.8} Zr _{8.7} N _{6.8} O _{8.7}	α-Fe(Zr,N) [~100](3.5)	α-Fe(Zr,N) [~100](4.1)	α-Fe(Zr,N) [~100](3.8)	α-Fe(Zr,N) [~100](4.0)	α-Fe(Zr,N) [~100](6.9)
Fe _{82.5} Zr _{3.1} N _{6.4} O _{8.0}	α-Fe(Zr,N)[58](7.5)) Fe ₄ N [42](8.1)	*	α-Fe(Zr,N)[53](8.2)) Fe ₄ N [47](8.3)	α-Fe(Zr,N)[48](8.6)) Fe ₄ N [52](8.5)	*
Fe _{86.0} Zr _{4.3} N _{6.7} O _{2.9}	α-Fe(Zr,N)[58](2.0)) Fe ₄ N [42](5.5)	*	α-Fe(Zr,N) [61](2.0) Fe ₄ N [39](6.7)	α-Fe(Zr,N)[51](2.9)) Fe ₄ N [49](6.1)	α-Fe[28](14.6) Fe ₃ N [57](3.4) ZrO ₂ [15](3.7)
Fe _{87.3} Zr _{2.4} N _{7.4} O _{2.9}	α-Fe(Zr,N)[31](4.5)) Fe ₄ N [64](7.6) Fe ₃ N [5](9.1)	*	α-Fe(Zr,N)[34](2.3)) Fe ₄ N [56](10.2) Fe ₃ N [10](11.3)	*	*
Fe _{43.3} Zr _{34.8} N _{12.4} O _{9.5}	р.аморф. [~50] ZrN [~50](5.3)	*	р.аморф. [~50] ZrN [~50](5.2)	*	*
Fe _{61.9} Zr _{32.9} N _{0.9} O _{4.3}	р.аморф. [~100]	р.аморф. [~100]	р.аморф. [~100]	р.аморф. [~50] ZrO ₂ [~50](16.5)	р.аморф. [~50] ZrO ₂ [~50](22.7))

* – Отжиг не проводился

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF

$\text{La}_{0.54}\text{Ho}_{0.11}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (X= 0.05 – 0.2) MANGANITES

Craus M.L.^{1,2}, Turchenko V.A.^{1,3}, Islamov A.Kh.^{1,4}, Erhan R.V.^{1,5}, Anitas E.M.^{1,5}

¹Russia, Dubna, Joint Institute for Nuclear Research, ²Romania, Iasi, National Institute for Research and Development for Technical Physics, ³Ukraine, Donetsk, A. A. Galkin Institute of Physics and Technology ⁴Russia, Dolgoprudniy, Moscow Institute of Physics and Technology, ⁵Romania, Bucharest - Magurele, Horia Hulubei National Institute for Research and Development in Physics and Nuclear Engineering

The $\text{Re}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (where Re is a rare earth element, and Me is an alkali earth element) manganites exhibit a strong interplay between the charge, lattice and spin degrees of freedom, being characterized by a transition from paramagnetic insulating (PI) state to ferromagnetic metallic (FM) state for x concentrations in the range $0.2 \div 0.5$ [1,2]. The substitution of Re and Me with mixtures of rare earth and, respectively alkali earth elements, at various ratios, leads to a change of the local interactions between Mn cations, implicitly to a change of the magnetic structure of manganites. The studies performed in the last two decades have emphasized the relevance of the electronic phase separation on the phenomenon of colossal magnetoresistance (CMR). The balance between the ferromagnetic and spin-glass phases (FM and SG), with different electronic properties, can be readily influenced not only by the chemical composition, but also by various physical parameters such as the applied magnetic field, hydrostatic pressure, chemical pressure etc [3].

The nature of magnetic ordering in the entire compositional range depends on the relative concentrations of Mn^{3+} and Mn^{4+} respectively, and structural properties via Mn – O – Mn angles and Mn – O distances. A way to understand the double-exchange (DE) interactions is to substitute Mn cations with other transition cations, because it strongly depends on the geometrical features of the perovskite structure.

The main aim of our work is to investigate the influence of the Cr concentration and thermal treatment conditions on the correlation between the spin glass phase concentration, magnetic structure and the magnetoresistance of the $\text{La}_{0.54}\text{Ho}_{0.11}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ manganites. All ceramic samples of manganites $\text{La}_{0.54}\text{Ho}_{0.11}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, with x = 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20 have been fabricated by sol-gel method [4].

Phase composition, structure, lattice constants and volume of the lattice cell were determined by X-ray analysis using a Phillips diffractometer with a $\text{Cu-K}\alpha_1$ radiation. The neutron investigation at room temperature was performed with a resolution of $\Delta d/d \approx 0.001$ at nuclear pulsed reactor IBR-2, JINR Dubna, Russia. The variation of specific magnetization with temperature, implicitly T_C or molar magnetization, were determined by using a VMS type magnetometer, working at $H_{\text{max}} = 1$ T, between 77 and 400 K. According to the X-ray and neutron diffraction patterns (Fig.1) investigated samples are inhomogeneous. They have both orthorhombic Pnma and rhombohedral R-3c crystal structures. The substitution of Mn with Cr leads to a small maximum of the lattice constants and unit cell volume with the increase of Cr concentration, in the surface layer of the samples. Lattice constants are changed due the modification of cations distribution, with the increase of the Cr concentration in the samples. We supposed that cations distribution is characterized by the presence of the Mn^{3+} ($r_{\text{HS}}=0.645$ Å), Mn^{4+} ($r=0.53$ Å), Cr^{3+} ($r=0.615$ Å), Cr^{2+} ($r=0.80$ Å) in various concentrations. The observed maximum of the lattice constants, for the layer from the sample surface, can be attributed to an increase of the concentration of ions with larger radii (as Mn^{3+} and/or Cr^{2+}), followed by an increase of concentration of cations with smaller radii (as Mn^{4+} and/or Cr^{3+}), with increasing Cr concentration. The difference between the unit cell volume from the surface layer and those from the entire sample is due to the difference between the average radii of the cations from the B sites, attributed to the variation of the oxygen concentration at the surface and into the bulk of the samples. Magnetic measurements, performed between 77 and 150 K indicate a minimum of the molar magnetization vs increase of Cr concentration in the samples for x = 0.15.

However, a large difference exists between the Mn^{3+} or Mn^{4+} and Cr^{3+} or Cr^{2+} behavior, concerning the contribution at the magnetic structure: only Mn^{3+} and Mn^{4+} contribute to the magnetic moment of the samples, apparently no exchange takes place between the Mn and Cr cations. We suppose that the substitution of La with Ho and Sr leads to the local lattice distortions. A local disorder of magnetic atomic moments could induce a small ferromagnetic moments, which can explain the magnetic behavior of the sample corresponding to x = 1.00. For the samples cooled in low magnetic field ($H \leq 800$ Oe) the magnetization remains practically constant for a large range of temperatures. On other hand, we observed an increase of magnetization from lower temperature, to transition temperature between spin-glass and ferromagnetic state when the cooling takes place without magnetic field. The behavior of specific magnetization is characteristic for the presence of the spin-glass state. The resistance shows a narrow maximum near room temperature, depending on the Cr concentration. The height of the resistance

maximum strongly depends on the thermal treatment of the samples and the intensity of the applied magnetic field. We observed a broad maximum of the resistance at low temperature, for all samples, attributed to the presence of the spin glass phase. At low temperature the samples are formed by a mixture of spin glass and ferromagnetic phase, depending on the cooling and measuring conditions, on the intensity of the magnetic field and on the cooling rate. We considered that the spin glass state has a much larger resistivity as the metallic phase because probability of the transfer of one electron between two Mn cations is very small if the magnetic moments are not parallel to each other.

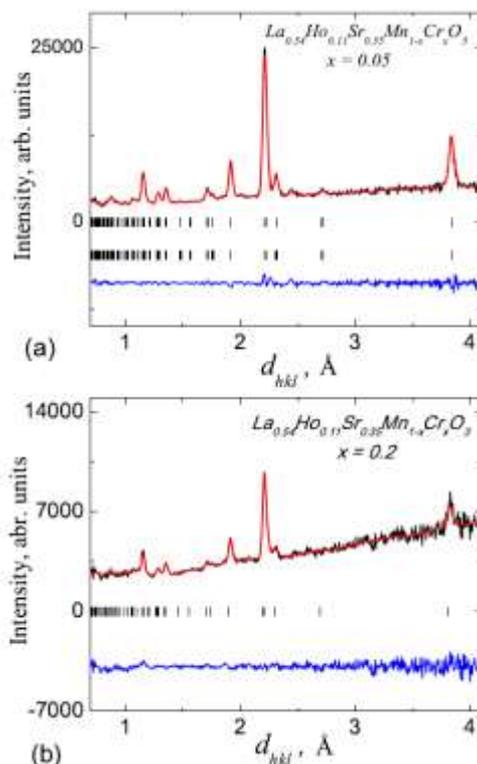


Fig.1. Refined powder neutron diffraction pattern at room temperature.

Reference.

- [1] T. Chatterji, D. Andeica, R. Suryanarayanan, and A. Revcolevschi, *Physica B* 374-375, 59 (2006).
- [2] S. Bhattacharya, S. Pal, R.K. Mukherjee, B.K. Chaudhuri, S. Neeleshwar, Y.Y. Chen, S. Mollah, and H.D. Yang, *J. M. M. M.* 269, 359 (2004).
- [3] O. Pena, P. Barahona, V. Gil, J. Tartaj, and C. Moure, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V 47, 138 (2008).
- [4] N. Cornei, and M. L. Craus, *J. Alloys Compounds* 368, 58 (2004)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ РАСПАДА А-ТВЁРДОГО РАСТВОРА МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА 22Х15КА

Цепелев А.Б., Мильяев И.М., Пименов В.Н., Юсупов В.С., Мельников В.Н., Мильяев А.И.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

EFFECT OF ELECTRONIC IRRADIATION ON THE KINETICS OF DECOMPOSITION OF A-SOLID SOLUTION IN THE HARD MAGNETIC ALLOY 22CR15COAL

Tsepelev A.B., Milyaev I.M., Pimenov V.N., Yusupov V.S., Melnikov V.N., Milyaev A.I.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

The effect of electron irradiation on the kinetics of α -solid solution decomposition in the 22Cr15CoAl alloy and its coercive force is demonstrated and discussed from the viewpoint of structural and phase transformations induced in solids by external actions, in particular, by irradiation.

Высококоэрцитивное состояние (ВКС) в дисперсионно-твердеющих сплавах систем Fe-Ni-Al-Co-Cu и Fe-Cr-Co формируется в процессе распада высокотемпературного ОЦК α -твёрдого раствора на два ОЦК твёрдых раствора $\alpha_1 + \alpha_2$, первый из которых обогащён Fe и Co и является сильномагнитным, а второй обогащён Ni и Al или Cr соответственно и слабомагнитен [1]. Таким образом, структура магнитотвёрдых сплавов обеих систем представляет собой немагнитную (слабомагнитную) матрицу, в которой находятся мелкодисперсные однодоменные выделения нанометрового размера. Кинетику процесса формирования ВКС этих сплавов удобнее изучать в сплавах системы Fe-Cr-Co в связи с тем, что распад α -твёрдого раствора проходит в них при более низких температурах (ниже 700°C) и, как следствие, растянут во времени, что позволяет фиксировать особенности распада методом измерения магнитных свойств (коэрцитивной силы). ВКС формируется только в сплавах, расположенных на диаграмме состояния внутри куполообразной области расслоения на $\alpha_1 + \alpha_2$ твёрдые растворы под спинодалью, то есть линией, на которой вторая производная свободной энергии по концентрации $\partial^2 F / \partial c^2$ равна нулю. Практически, на примере FeCrCo сплавов, процесс формирования ВКС реализуется путём проведения ступенчатых термообработок через каждые 20°C или охлаждения со строго определённой скоростью после проведения первой ступенчатой термообработки, которую часто проводят в магнитном поле для получения максимальных гистерезисных свойств в заданном направлении. Смысл проведения ступенчатых термообработок заключается в обеспечении возможности протекания процесса перераспределения компонентов между α_1 и α_2 фазами. Во всех известных FeCrCo промышленных сплавах (ГОСТ 24897-81) последняя ступень термообработки (или конечная температура охлаждения сплава) не превышает 500°C. При более низких температурах распад α -твёрдого раствора протекает крайне медленно из-за малых скоростей диффузионных процессов.

Было высказано предположение, что электронное облучение образцов высококоэрцитивных FeCrCo сплавов при температурах ниже 500°C позволит ускорить процесс распада твёрдого раствора за счёт эффекта радиационно-усиленной диффузии и, как следствие, повысить коэрцитивную силу сплава.

Были проведены эксперименты по изучению влияния электронного облучения (2 МэВ) на кинетику распада α -твёрдого раствора промышленного магнитотвёрдого сплава 22Х15КА (ГОСТ 24897-81). Облучались серийные образцы магнитов из сплава 22Х15КА диаметром 2 мм и длиной 40 мм в двух состояниях: 1. после полного цикла термообработки (коэрцитивная сила $H_{сМ} = 46-47$ кА/м) и 2. после проведения повторной термоманитной обработки и медленного охлаждения на воздухе ($H_{сМ} = 6-12$ кА/м). Образцы облучались при температурах от комнатной до 350°C, для сравнения исходные образцы 2-й серии также подвергались термическому отпуску при температурах 350, 400, 450 и 500°C в течение до 40 ч. Измерения коэрцитивной силы $H_{сМ}$ в разомкнутой цепи проводили в коэрцитиметре, облучение образцов проводили на линейном электронном ускорителе У-10.

На рис.1 приведены экспериментальные результаты по изменению коэрцитивной силы образца серийного магнита, прошедшего стандартную термообработку для достижения полного распада высокотемпературного α -твёрдого раствора и реализации ВКС, из которых видно, что облучение при 350°C не приводит к заметному росту $H_{сМ}$ (повышение всего на ~1,5% после облучения в течение 20 ч).

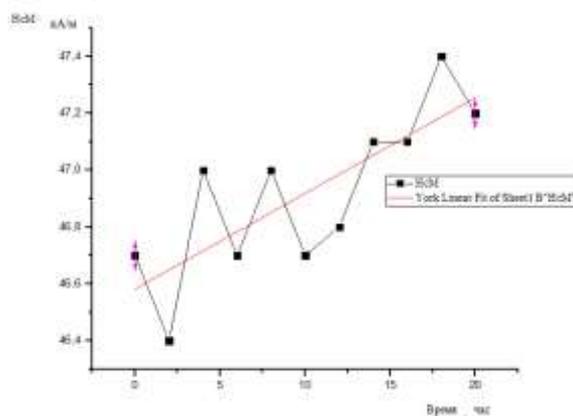


Рис.1. Облучение образца 1-й серии (серийный магнит из сплава 22X15ЛФ после стандартной ТО) электронами с энергией 2 МэВ при температуре 350°C

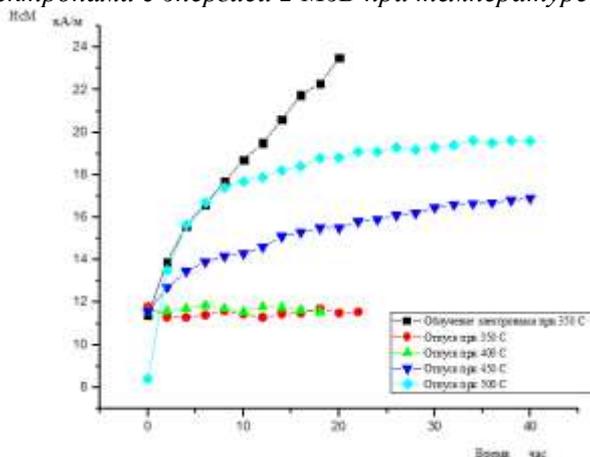


Рис.2. Облучение образца 2-й серии (сплав 22X15КА после ТМО 680°C/30 мин и последующего медленного охлаждения на воздухе, квадратные точки) электронами с энергией 2 МэВ при 350°C. Треугольные, круглые и ромбические точки — термический отпуск образцов при 400, 450 и 500°C.

Данные на рис.2 показывают, что облучение при той же температуре (350°C, 20 ч) α -твёрдого раствора, находящегося в состоянии распада, приводит к заметному повышению коэрцитивной силы H_{cM} до величины, недостижимой при термических отпусках даже при более высоких температурах. Характер зависимости коэрцитивной силы образца второй серии от времени облучения также отличается от соответствующей зависимости от времени термического отпуска. После термических отпусков уже в течение нескольких часов величина H_{cM} имеет явную тенденцию к насыщению, тогда как облучение приводит к росту коэрцитивной силы сплава без признаков насыщения даже после 20 часов обработки.

Обсуждение полученных экспериментальных данных проведено в рамках общих результатов по структурным и фазовым превращениям в твёрдых телах, индуцированных интенсивной пластической деформацией и другими внешними воздействиями, в том числе облучения.

Литература

I.M. Milyaev, A.I. Milyaev and V.S. Yusupov Mechanism of Formation of the High-Coercivity State in Nanostructured Hard Magnetic Fe-Cr-Co and Fe-Ni-Al-Co-Cu Alloys. Russian Metallurgy (Metally), 2009, Vol.2009, No.3, pp.250-252.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ И ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРЫ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГАДОЛИНИИ, ТЕРБИИ И ДИСПРОЗИИ

Терёшина И.С.^{1,2}, Чжан В.Б.¹, Четырбоцкий В.А.², Терешина Е.А.³, Бурханов Г.С.¹, Каминская Т.П.², Кольчугина Н.Б.¹, Михайлова А.Б.², Кошкидько Ю.С.⁴, Друлис Г.⁵, Саламова А.А.²
¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, ³Чехия, г. Прага, Институт физики Чешской Академии наук, ⁴Польша, г. Вроцлав, Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, ⁵Польша, г. Вроцлав, Институт низких температур и структурных исследований ПАН
 E-mail: irina_tereshina@mail.ru

THE EFFECT OF STRUCTURAL INHOMOGENEITY AND GAS-FORMING IMPURITIES ON THE MAGNETIC PHASES TRANSITIONS TEMPERATURES IN GADOLINIUM, TERBIUM AND DYSPROSIUM.

Tereshina I.S., Chzhan V.B., Chetyrbotckii V.A., Tereshina E.A., Burkhanov G.S., Kaminskaya T.P., Kolchugina N.B., Mikhailova A.B., Koshkidko Yu.S., Drulis H., Salamova A.A.

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

The aim of this work is to study the impact of structural inhomogeneity and gas-forming impurities on the magnetic phase transition temperatures of high-purity rare-earth metals. The main results are: 1) the construction of the magnetic phase diagrams for Gd, Tb, and Dy; 2) data on MCE for structurally in-homogeneous samples doped with hydrogen and nitrogen.

Среди материалов, используемых в качестве рабочих сред современных магнитных рефрижераторов, особое место занимает гадолиний, и хотя его магнитный момент ниже, чем магнитные моменты тербия и диспрозия, температура магнитного упорядочения значительно превышает температуры магнитного упорядочения последних [1]. Известно, что повысить температуру магнитного упорядочения можно с помощью атомов легких элементов внедрения. Кроме того, магнитные свойства, к примеру, гадолиния крайне чувствительны к структурному состоянию. В данной работе проведены исследования магнитных свойств высокочистых редкоземельных металлов (РЗМ): гадолиния, тербия и диспрозия, для выяснения влияния структурных неоднородностей, а также газообразующих примесей (водород, азот) на магнитотепловые свойства, а главное, на температуры магнитных фазовых переходов данных металлов.

Высокочистые металлы были получены в результате процедуры дистилляции (гадолиний и тербий) и сублимации (диспрозий) [2]. Очищенные металлы характеризовались пониженным содержанием газообразующих элементов. При анализе на содержание 76 примесей, чистота металла составила > 99.96 масс. %. Гидрирование и азотирование осуществлялось путем взаимодействия металла с газообразным водородом (H_2) и азотом (N_2). Содержание газообразующих примесей определялось волюметрическим методом. Фазовый состав образцов до и после процедуры гидрирования и азотирования исследовался методом рентгеноструктурного анализа. С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) были проведены исследования морфологии и микроструктуры образцов дистиллированных металлов и их гидрированных и азотированных образцов.

Выполненные исследования позволили выделить образцы с нанокристаллической структурой (в виде иголок), а также структурно-неоднородные образцы (вырезанные из центральной части дистиллята). Обнаружено увеличение параметров элементарной ячейки в результате гидрирования и азотирования. Методом термомагнитного анализа определены температуры магнитных фазовых переходов.

В гадолинии, тербии и диспрозии реализуются различные магнитные фазовые переходы первого и второго рода: «ферромагнетик-парамагнетик», «ферромагнетик-антиферромагнетик», «антиферромагнетик-парамагнетик». Установлено, что тип переходов не изменяется при гидрировании и азотировании, однако температуры магнитных фазовых переходов демонстрируют различные и достаточно сложные зависимости от содержания водорода и азота в образцах. Построены магнитные фазовые диаграммы для всех исследованных образцов.

Магнитокалорический эффект (МКЭ) образцов металлов был измерен прямым методом и оценен (косвенный метод) с использованием кривых намагничивания, измеренных в области фазовых переходов в полях до 2 Тл при различных температурах с шагом 2 К. Наибольшую величину МКЭ демонстрируют образцы гадолиния в области перехода из магнитоупорядоченного состояния в неупорядоченное (переход «ферромагнетик-парамагнетик»). Структурно-неоднородное состояние оказывает заметное влияние на величину МКЭ. Разница в величине МКЭ для различных образцов в зависимости от направления приложенного внешнего магнитного поля (например, вдоль оси роста дистиллята или перпендикулярно оси роста) может достигать 0.8 К.

Влияние газообразующих примесей (водорода и азота) на МКЭ сводится к значительному расширению температурного интервала, соответствующего максимальной величине МКЭ, что делает эти материалы более привлекательными для практического использования в качестве рабочего тела магнитного рефрижератора [3]. Показано, что величина хладоемкости металлов, допированных водородом и азотом, превышает хладоемкость исходных образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-03-00612.

Литература

С.А. Никитин, Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Издательство Московского университета, 1989.

G. G. Devyatikh and G. S. Burkhanov. High-Purity Refractory and Rare-Earth Metals. Int. Sci. Publ., Cambridge, 1997.

G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, E.A. Tereshina, I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.B. Chzhan, D. Badurski, O.D. Chistyakov, M. Paukov, H. Drulis, and L. Havela. Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity. Appl. Phys. Lett. 104, 242402 (2014)

**РЕНТГЕНОВСКИЕ, МЁССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ТВ-ДУ-НО-СО-ФЕ**

**Чжан В.Б.¹, Терёшина И.С.^{1,2}, Бурханов Г.С.¹, Илюшин А.С.², Дудкин Д.С.²,
Карпенков А.Ю.³, Киселева Т.Ю.², Русаков В.С.².**

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ² Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, ³Россия, г. Тверь, ТвГУ
E-mail:lemuriform@gmail.com

**Chzhan V.B., Tereshina I.S., Burkhanov G.S., Pyushin A.S., Dudkin D.S., Karpenkov A.Yu.,
Kiseleva T.Yu., Rusakov V.S..**

In the present work, a search for new materials with a large magnetocaloric effect (MCE) was carried out among the multicomponent RCo₂-type compounds. Alloys with substitution in rare-earth sublattice Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co₂ (x=0.3, 0.4 и 0.5) and, additionally, with substitution in cobalt sublattice Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25} were prepared by arc-melting using the high purity metals. The measurements of the MCE were performed by direct method in wide temperature range. ⁵⁷Fe Mössbauer effect studies were performed for intermetallic Tb_{0.3}Dy_{0.35}Ho_{0.35}Co_{1.75}Fe_{0.25}. Spectra characteristic of the easy axis of magnetization were fitted, assuming the random distribution of the Fe/Co atoms in the transition metal sublattice. The Curie temperature of these compounds does not exceed 150-170 K. For a practical applications, it is important to shift the transition temperature to climatic temperatures region. For this purpose we have been done on substitution of cobalt for Al atoms. As a result, small dope of Fe was able to raise the transition temperature to room temperature, however the value of the MCE is reduced. Nonetheless, the increase in the Curie temperature and distinct broadening the paramagnetic-ferrimagnetic phase transition, which were found upon Fe-doping of this compounds give an opportunity to use such materials in practice.

Фазы Лавеса — самый многочисленный класс интерметаллических соединений. Подавляющее большинство двойных фаз Лавеса имеют стехиометрический состав АВ₂. Некоторые соединения демонстрируют магнитокалорический эффект (МКЭ). Исследование таких сплавов является актуальным в связи с возможностью разработки новых материалов и создания на их основе рабочих тел для высокоэффективных, экологически безопасных магнитных холодильников.

В рамках данной работы были подготовлены навески металлов для приготовления сплавов типа RCo₂ (R-редкоземельный металл). В качестве редкоземельных металлов были выбраны Tb, Dy и Ho высокой степени чистоты, также было проведено частичное замещение атомов Co на атомы Fe с целью повышения величины температуры Кюри сплавов в сторону комнатных температур.

Целью данной работы является определение влияния замещения атомов кобальта атомами железа на структуру, магнитные и магнитокалорические свойства сплавов системы Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1-y}Fe_y (x = 0.3; 0.4; 0.5; y = 0; 0.25). Синтез соединений осуществлялся в дуговой электропечи фирмы Leubold-Heraeus в атмосфере гелия при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм. С целью получения однородных по фазовому составу материалов был проведен гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °С в течение 1 месяца.

Для проведения фазового анализа исследуемых материалов осуществлялись рентгеновские съёмки порошковых образцов на дифрактометре Empyrean Panalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано (θ-2θ режимы 40 мА, 40 кВ), излучение Cu_{Kα1}. Термомагнитный анализ был выполнен на магнитометре с шаговым двигателем во внешнем слабом магнитном поле равном 200 Э. Измерения магнитокалорического эффекта проводились на установке MagEq MMS 901 в полях до 1.8 Тл и в области температур от 130 до 400 К (вблизи температуры перехода данного соединения). Мессбауэровские измерения проводились на ядрах ⁵⁷Fe на порошковых образцах при T = 295К с использованием источника

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

^{57}Co в Rh и спектрометра, работающего в режиме постоянных ускорений для соединения $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой многокомпонентных сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y$ является кубическая фаза типа MgCu_2 . Для всех исследуемых сплавов был проведен термомагнитный анализ, в результате которого установлено, что образцы демонстрируют фазовый переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное при температурах Кюри. Температуры переходов исходных сплавов составляют порядка 150-170 К, однако T_C железосодержащих образцов превышают 350 К. Таким образом, высокие значения T_C серии $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$ характеризуют исследуемые сплавы как материалы пригодные для использования в качестве компонентов техники (в том числе охлаждающей) работающей в области климатических температур.

Мессбауэровские спектры были обработаны в рамках модели, предполагающей распределение атомов железа и кобальта в подрешетке 3d-переходного металла случайным образом. Хотя в ближайшем окружении атомов железа может находиться до 6 атомов кобальта, в расчет принимались значения 0, 1, 2, 3. Анализ мессбауэровских спектров позволил получить значения сверхтонких полей на ядрах железа и вычислить магнитный момент по формуле $H_{\text{hf}} = \alpha \mu_{\text{Fe}}$, где α - константа (14.8 Тл/ μ_B).

В результате проведения измерений были получены значения адиабатического изменения температуры ($\square T_{\text{ad}}$) от температуры как для сплавов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$, так и $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$. В соединениях, в которых не производилось замещение железом, максимальный эффект наблюдался для состава с содержанием тербия $x=0.3$. Величина, которого составляет около 3 К при температуре 150 К. При увеличении содержания тербия в образцах МКЭ уменьшается. В соединениях с частичным замещением атомов кобальта на атомы железа МКЭ также уменьшается по сравнению с исходными образцами. Во всех исследуемых Fe-содержащих сплавах наблюдается примерно одинаковый по величине эффект порядка 1К при изменении величины внешнего магнитного поля от 0 до 1.85 Тл.

Установленные закономерности изменения величины МКЭ при изменении состава сплавов в рамках варьирования содержания различных РЗМ (тербия, диспрозия и гольмия), а также частичное замещение атомов кобальта атомами железа позволило найти и предложить серию образцов составов $\text{Tb}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}$, которая может быть рекомендована для разработки на их основе материалов с постоянной величиной МКЭ для работы в широком интервале температур (от 340 до 380 К) в магнитных рефрижераторах, функционирующих в ступенчатом режиме.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00612.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ВА И SR В СЛАБЫХ ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Шипко М.Н.^{1,2}, Степович М.А.^{2,3}, Коровушкин В.В.⁴, Костишин В.Г.⁴

¹Россия, г. Иваново, ИГЭУ, ²Россия, г. Иваново, ИГУ, ³Россия, г. Калуга, КГУ, ⁴Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: m.stepovich@rambler.ru

FEATURES OF THE MAGNETIC HEXAGONAL FERRITES OF BA AND SR FORMATION IN WEAK PULSED MAGNETIC FIELDS

Shipko M.N., Stepovich M.A., Korovushkin V.V., Kostishin V.G.

The features of influence of weak pulsed magnetic field on crystal structure and macroscopic parameters of magnetic hexagonal ferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ were investigated. It was shown that the change in the physical properties of ferrites due to the ordering of cation vacancies on the border of the hexagonal and spinel blocks, providing a decrease in local distortions oxygen polyhedra.

Объектами настоящего исследования служили образцы поликристаллических изотропных и анизотропных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Их магнитоимпульсная обработка (МИО) осуществлялась на установке МИУ (S) при следующих параметрах импульсов: амплитуда импульсов $H \sim 10-100$ кА/м, время действия импульсов $\tau_{\text{имп.}} \sim 0,1-0,5$ с, время паузы между импульсами $\tau_{\text{паузы}} \sim 1-5$ с [5, 6]. В ходе эксперимента контролировали следующие магнитные параметры: петлю магнитного гистерезиса, удельную намагниченность насыщения σ_s , остаточную намагниченность σ_r , коэрцитивную силу H_c ,

температуру Кюри Т. Катионное распределение в исследуемых ферритах, электронное и магнитное состояние ионов железа исследовали методом мёссбауэровской спектроскопии при температурах 90 К и 300 К на гамма-резонансном спектрометре MS-1104 EM с автоматической обработкой ЯГР-спектров по программе Univem MS. Измерения магнитных характеристик осуществляли на вибрационном магнитометре VS M250 в магнитном поле величиной 20 кЭ при температуре 300 К.

Результаты измерений петли магнитного гистерезиса образцов анизотропных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до и после обработки магнитными импульсами приведены на рисунке. Из данных эксперимента следует, что существенное изменение формы петли магнитного гистерезиса после воздействия импульсов магнитного поля наблюдается для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Это указывает на заметное изменение магнитных свойств ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ после МИО. Из рисунка следует, что характер зависимостей коэрцитивной силы, энергии перемагничивания от количества импульсов для ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ существенно различается. Изменяется и остаточная намагниченность феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, определяемая магнитным состоянием ионов. Для образцов феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ наблюдается уменьшение коэрцитивной силы на 30 кА/м после воздействия 40 импульсами.

Для выяснения причин наблюдаемых изменений магнитных свойств образцов были выполнены их мёссбауэровские исследования, позволяющие оценить влияние МИО на локальные параметры исследуемых материалов.

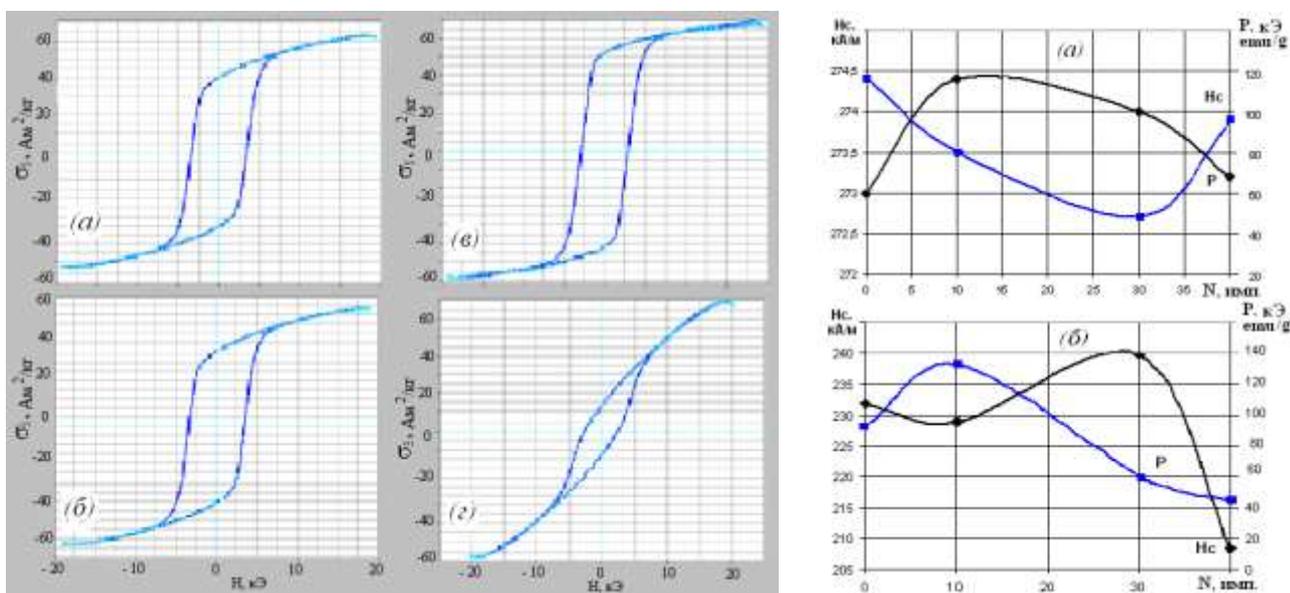


Рис. На левом рисунке: петли магнитного гистерезиса ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в исходном состоянии (а и в) и после воздействия 40 импульсами (б и г). На правом рисунке: зависимость коэрцитивной силы H_c и площади петли магнитного гистерезиса P для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а) и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (б) от числа импульсов магнитного поля.

Исходя из особенностей изменения магнитных параметров $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также результатов мёссбауэровских исследований образцов после МИО, можно предположить реализацию следующих двух механизмов влияния импульсов магнитного поля на структуру $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В соответствии с первым механизмом под влиянием импульсов магнитного поля может происходить изменение мультиплетности пар «вакансия-стопор». Это связано с тем, что в ионных соединениях, к которым относятся гексагональные ферриты, вакансии находятся в различных зарядовых состояниях. Такие состояния реализуются не единственным способом и могут быть вырожденными вследствие различной ориентации спинов электронов. В результате при образовании комплекса дефектов энергия состояния вакансии зависит от ориентации спинового момента захваченного или отданного электрона. При равенстве разности энергии между вырожденными состояниями комплексов дефектов и энергии, передаваемой полем магнитному моменту дефекта, может происходить отрыв вакансий от стопора. Дальнейшее движение определяется наличием внутренних напряжений. Из-за значительной разницы ионных радиусов Sr^{2+} и Ba^{2+} такие напряжения существуют в большей мере в феррите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Действительно, при замене

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

ионов Ba^{2+} меньшими по размеру ионами Sr^{2+} , происходит сжатие гексагонального блока (R), вследствие чего на границе R и S блоков возникают заметные напряжения, которые могут релаксировать в результате упорядочения катионных вакансий.

Согласно второму механизму необходимо принять во внимание тот факт, что коэффициенты, связывающие магнитные параметры феррита и константы магнитоупругого взаимодействия, зависят от электронной структуры ионов, образующих феррит. При воздействии импульсов магнитного поля в результате доменных процессов или магнитострикции за счет дополнительной локальной деформации решетки в окрестности вакансий может произойти искажение электронных оболочек, изменение потенциала ионизации ионов. Это способствует ослаблению кулоновского взаимодействия между вакансией и соседними ионами и переходу вакансии в положение, соответствующее снижению напряжений. Различия ионных радиусов Ba^{2+} (1,43 Å) и Sr^{2+} (1,15 Å), их электронной конфигурации Ba^{2+} ($5s^25p^6$) и Sr^{2+} ($4s^24p^6$), а также магнитных состояний их ядер, облегчают процесс релаксации метастабильных состояний комплексов дефектов в $SrFe_{12}O_{19}$. В результате происходит трансформация потенциальных барьеров для вакансий, увеличивается скорость их миграции и происходит их упорядочение, что обеспечивает накопление зарядов на границе R и S-блоков. Вследствие накопления зарядов на границе шпинельного и гексагонального блоков может формироваться электретьное состояние. На это указывает изменение остаточной намагниченности у $SrFe_{12}O_{19}$ в 50 раз (с 50 до 10 $A \cdot m^2/kg$) и коэрцитивной силы в 1,2 раза (с 230 до 200 кА).

ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИЕ МАГНИТЫ (ND,DY)-(FE,CO)-В С ПОНИЖЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ИНДУКЦИИ

Василенко Д.Ю.¹, Говорков М.Ю.¹, Братушев Д.Ю.¹, Шитов А.В.¹,
Колодкин Д.А.², Попов А.Г.²

¹Россия, г. Екатеринбург, ФГУП УЭМЗ, ²Россия, г. Екатеринбург, ИФМ УрО РАН
E-mail: Evas.d.u@mail.ru

HIGH-ENERGY (ND,DY)-(FE,CO)-B MAGNETS WITH LOW TEMPERATURE INDUCTION COEFFICIENT

Vasilenko D.Y., Govorkov M.Y., Bratushev D.Y., Shitov A.V., Kolodkin D.A., Popov A.G.

Abstract The aim of the present work is production of high-energy permanent magnets with low temperature-induction coefficient α from the (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B alloys by using the strip casting and low-oxygen technology. The magnets from $(Nd_{1-x}Dy_x)_{13.9}(Fe_{1-y}Co_y)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$ alloys, where $0.2 \leq x \leq 0.25$ and $0 \leq y \leq 0.2$, have been investigated. Increase of y from 0 to 0.2 is accompanied with the rise of the Curie temperature from 327 to 492 °C, which provides decrease in the absolute value of the temperature-induction coefficient from 0.112 to 0.062 %/°C, respectively. The magnets with oxygen content less than 2500 ppm are produced from the $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$ alloy. They have the following magnetic properties: $B_r \geq 11$ kG, $H_c \geq 8$ kOe, and $(BH)_{max} \geq 30$ MGOe at 150 °C; $\alpha \leq |-0.07$ %/°C|.

Высокоэнергоемкие постоянные магниты Nd-Fe-B широко применяются в различных технических устройствах. Однако, вследствие невысокой температуры Кюри T_C основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ (порядка 310 °C) эти магниты имеют низкую температурную стабильность гистерезисных характеристик. Значения температурных коэффициентов индукции (ТКИ) α и коэрцитивной силы β , составляют соответственно – 0.12 и – 0.60 %/°C⁻¹ для интервала 20 – 100 °C [1]. Этот недостаток резко ограничивает область применения магнитов Nd-Fe-B в условиях повышенной температуры. Способы улучшения температурной стабильности магнитов Nd-Fe-B хорошо известны из ранних публикаций [2-6]. Частичное замещение железа на кобальт увеличивает T_C и уменьшает абсолютное значение α , а частичное замещение неодима диспрозием позволяет увеличить поле анизотропии H_A и коэрцитивную силу H_c [5,6]. Например, из многокомпонентных сплавов $(Nd_{0.6}Dy_{0.4})_{16}(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{78}B_6$ [7] и $(Nd_{0.52}Dy_{0.48})_{15}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_{76}Al_1B_6$ [8] были получены магниты с весьма низкими значениями $\alpha = -0.028$ и -0.020 %/°C соответственно, однако, их магнитные гистерезисные характеристики оказались значительно хуже, чем у магнитов системы Sm-Co-

Fe-Cu-Zr как при комнатной, так и особенно при рабочей температуре около 150 °С. Вместе с тем существует области применения, в частности электродвигатели с большим крутящим моментом, в которых магниты должны иметь сочетание высокого значения максимального энергетического произведения $(BH)_{\max} > 30$ МГсЭ, умеренного значения ТКИ ($\alpha \sim -0.07\%/^{\circ}\text{C}$) и высокой механической прочности. Такое сочетание могут обеспечить только магниты на основе системы Nd-Fe-B. Таким образом, цель настоящей работы заключалась в получении высокоэнергоемких постоянных магнитов с пониженным ТКИ на основе системы (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, используя преимущества сплавов типа «strip casting» и низкокислородной технологии [9].

Сплавы системы $(\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})_{13.9}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ с суммарным содержанием редкоземельных элементов около 30 вес. % и содержанием кобальта от 0 до 13.5 вес% были приготовлены методом «strip casting». После водородного охрупчивания сплавы подвергали струйному измельчению в азоте до среднего размера частиц $D_p = 3.0$ мкм. Порошки прессовали в магнитном поле напряженностью 15 кЭ, приложенном перпендикулярно усилию прессования и затем спекали в вакууме при 1065 °С. После дополнительной термообработки кривые размагничивания спеченных магнитов измеряли в интервале температур 25-180 °С в замкнутой магнитной цепи на установке «Permagraph L». Значения температуры Кюри исходных сплавов и спеченных магнитов определены из температурных зависимостей магнитной восприимчивости образцов, измеренных методом трансформатора в переменном поле напряженностью 10 Э и частотой 800 Гц.

На рисунке представлены зависимости T_C , ТКИ, а также остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы по намагниченности H_c и $(BH)_{\max}$ для спеченных магнитов, измеренных при 23 и 140 °С, от содержания Co в сплавах. Значения T_C линейно увеличиваются с добавкой кобальта. Это предопределяет увеличение значений $B_r(140)$ до максимума при $y = 0.15$. В свою очередь, увеличение $B_r(140)$ при почти постоянных значениях $B_r(23)$ приводит к уменьшению абсолютного значения ТКИ, рассчитанного для интервала температур 25 - 140 °С, от 0.112 до 0.062 %/°С. Коэрцитивная сила магнитов монотонно уменьшается, как с увеличением температуры, так и концентрации кобальта. Зависимости $(BH)_{\max}$ от концентрации Co качественно воспроизводят вид зависимостей $B_r(\text{Co})$ как при комнатной температуре, так и при 140 °С.

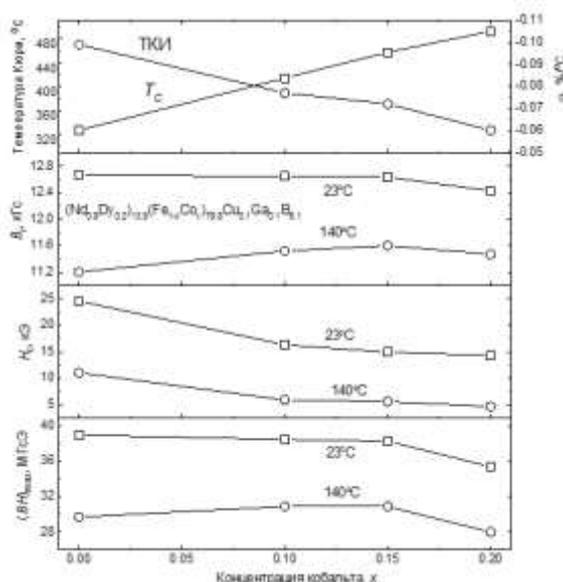


Рисунок. Зависимости температуры Кюри T_C , ТКИ, B_r , H_c , $(BH)_{\max}$ от содержания Co.

Желаемые значения $\alpha \leq |-0.07\%/^{\circ}\text{C}|$ удалось реализовать в магнитах из сплавов с $y \geq 0.15$, однако их значения H_c при рабочей температуре около 150 °С оказываются очень низкими (не более 5 кЭ). Кроме того, при $y > 0.15$ начинают резко уменьшаться значения B_r и $(BH)_{\max}$. Для повышения H_c была увеличена концентрация Dy в сплаве с $y = 0.15$ и уменьшен средний размер частиц порошка. В результате из сплава $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ получены магниты с содержанием кислорода не более 0.25 %, которые при температуре 150 °С имели гистерезисные характеристики, не уступающие магнитам Sm-Co-

СЕКЦИЯ 1 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

Fe-Cu-Zr при $\alpha \leq |-0,07\%/^{\circ}\text{C}|$. Значения ТКИ таких магнитов превышают требования, предъявляемые ГОСТ Р 52956-2008.

Работа выполнена при поддержке программы УрО РАН (проект № 15-9-2-19).

Литература

- M. Sagawa, S. Fujimura et al. J. Appl. Phys., 1984, 55(6), 2083-2087.
J.F. Herbst. Reviews of Modern Physics, 1991, V. 63, No. 4, 819-898.
D. Li, H. F. Mildrum, K.J. Strnat. J. Appl. Phys., 1985, 57(1), 4140-4143.
M. Sagawa, S. Fujimura et al. IEEE Trans. Magn., 1984, 20(5), 1584-1589.
Z.H. Hu, F.Z. Lian, M.G. Zhu, W. Li. J. Magn. Magn. Mater., 2008, 320, 2364–2367.
С.А. Мельников, В.П. Пискорский и др. Перспективные материалы, 2011, № 11, 201-207.
Li Wei, Jang long et al. J. Less-Common Metals, 1986, 126, 95-100.
Е.Н. Каблов и др. Металловедение и термическая обработка металлов, 2007, № 4, 3-10.
А.Г. Попов, Н.В. Кудреватых и др., ФММ, 2010, т. 109, № 3, 257–266.

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ ИЗ СПЛАВОВ СЕРИИ КС25

Шумкин С.С.¹, Кулагина О.И.¹, Шпер В.Л.²

¹Россия, г. Москва, АО «Спецмагнит», ²Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: s.s.shoomkin@gmail.com

QUALITY MANAGEMENT OF PERMANENT MAGNETS MADE OF SM-CO (KS25) ALLOY SERIES PRODUCING PROCESS Shoomkin S.S., Kulagina O.I., Shper V.L.

In this work was investigated a dependence of magnetic parameters of the permanent magnets from the original alloy chemical composition based on the five-component system *Sm-Co-Cu-Fe-Zr*. The investigation revealed the dependence between magnetic parameters of the permanent magnet samples and coefficients in the stoichiometric formula $Sm(Co_aFe_bCu_cZr_d)_z$. On the basis of results was developed the magnetic properties prediction mechanism, which allows to conduct an operative manufacturing activity.

Собственное отечественное производство постоянных магнитов и магнитных систем на их основе является гарантом стратегической независимости и безопасности государства, ввиду обширнейшего их применения во всех отраслях промышленности.

Постоянные магниты из магнитотвердых материалов на основе сплавов редкоземельных металлов с кобальтом являются одними из самых перспективных, что обусловлено их высокими показателями коэрцитивной силы и магнитной энергии, а также температурной стабильностью и коррозионной стойкостью.

Основными потребителями постоянных магнитов из сплавов серии КС25 (маркировка сплава в соответствии с требованиями ГОСТ 21559-76) являются предприятия военно-промышленного сектора экономики. В настоящее время существует потребность в модернизации технологии производства магнитов из данного сплава и повышении качества их производства и применения. Для достижения этой цели необходима оптимизация всего технологического процесса.

В работе проведено исследование зависимости магнитных параметров конечной продукции от химического состава исходного сплава пятикомпонентной системы *Sm-Co-Cu-Fe-Zr*. Выявлена зависимость между показателями магнитных параметров образцов магнитов и коэффициентами в стехиометрической формуле $Sm(Co_aFe_bCu_cZr_d)_z$. Разработан инструмент прогнозирования магнитных свойств, позволяющий вести оперативную производственную деятельность

СЕКЦИЯ 2
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

ALUMINIUM MATRIX COMPOSITE REINFORCED WITH HEXAGONAL BORON NITRIDE PARTICLES

Firestein K.L., Steinman A.E., Corthay S., Shtansky D.V.

Russia, Moscow, National University of Science and Technology "MISiS"

E-mail:shakticorthay@romandie.com

Reinforcing aluminium (Al) matrix composites with commercially available micro- and nano- particles of boron nitride (BN) is a real challenge. Indeed the mechanical properties of such composites depend on the homogeneity of the initial mixture of Al with BN. A major part of this research compares different preparation methods of Al-BN mixtures to achieve homogeneous distribution of the BN phase within the Al powder.

Four classical mixing methods were used: (i) ultrasonic treatment, (ii) tridimensional, (iii) roll and (iv) magnetic mixing techniques. Furthermore, a modern technique of high-energy ball milling was also explored. The distribution of the BN powder on the Al particles after mixing was observed by a scanning electron microscope (SEM). The mixtures were pressed and sintered with a spark plasma sintering machine in a graphite die. The obtained disc samples (30 mm diameter) were cut in several dog-bone shape specimens suitable for tensile tests. The mechanical properties were evaluated using tensile test and Vickers microhardness test and to better understand the strengthening mechanism in the composite, energy dispersive x-ray, x-ray diffractometry and Raman spectrometry analyses were run.

Among the classical mixing methods tried, the best results were achieved using ultrasonic mixing of 4.5 wt% nano-BN with the ultrasonication times: 10 min. nano-BN + 20 min. nano-BN with Al. The tensile tests revealed values which were 180% higher (260 MPa) than for pure aluminium (92 MPa). With regard to the ball mill mixing technique, the higher tensile strength at room temperature was obtained with the composites containing 4.5 wt% micro-BN and 7 wt% plasmotherm BN. The tensile strength (385 MPa) was 320% higher than that of pure aluminium and 48% more than with the ultrasonic method. However, at high temperature (500°C), the tensile strength decreased by 50-70% compared to the results obtained at room temperature. The micro-hardness tests applied on the ball milled specimens revealed the highest hardness for the Al-10 wt% BN. The phase and composition analysis confirmed the formation of the phases AlB₂ and AlN, which verified the reaction equation: $Al+2BN=2AlN+AlB_2$. Due to the formation of those hard phases, the Orowan strengthening mechanism can be considered as the key to the strengthening of the Al matrix composite material.

Based on this experience with micro- and nano- BN, the next step would be to reinforce the aluminium matrix composites using boron nitride nanotubes as reinforcers.

CHINA NEW MATERIALS HEATING EQUIPMENT TECHNICAL STATUS AND DEVELOPING TENDENCY

Dai Yu, Hu Xianglong, Ma Weidong

China, Changsha, «Advanced Corporation for Materials & Equipments»

E-mail:daiyu@vip.163.com

With the increasing demands of high quality C/SiC composite material, carbon fiber, Titanium and etc. new materials market, the requirements of heating equipment is becoming higher and higher. This article is based on the process demanding of relative materials and the features of ACME equipment, to analysis the Technical Status and Developing Tendency of CVD, pre-oxidation, carbonizing and graphitizing furnaces. "One generation of material means one generation of equipment". Advanced equipment is the basis to produce high quality composite materials, carbon fiber, 3D printing material and Titanium material, the performance and quality of material are not satisfied because of the lagging behind of equipment technology. ACME as the leading supplier of heating equipment, the features and development of ACME's heating equipment is the reflection of Chinese equipment technology and development. Through investigation and analysis, the next generation of heating equipment should direct to Gigantic, intelligent, Informational, Environmental-friendly and Integrated. This paper gives a good reference and guiding for the new generation of material production.

Резюме: Вместе с постоянным увеличением потребностей рынка в новых материалах, таких как углеродные материалы и композиционные материалы из карбида, углеродные волокна, титановые сплавы

и др., техническая потребность в теплотехническом оборудовании, необходимом для получения этих материалов, также постоянно увеличивается. В настоящей статье на основании технологической потребности соответствующих материалов, с учетом технических характеристик существующего оборудования компании «Advanced Corporation for Materials & Equipments», проведен анализ текущей ситуации и тенденции развития технологий теплотехнического оборудования для получения новых видов углеродных материалов (Химическое фазовое осаждение, предварительное окисление, карбонизация и графитизация), термического оборудования порошковой металлургии, а также оборудования термической обработки.

Новые материалы, как фундамент и введение высокой и новой технологии, имеют очень широкую сферу применения. Новое поколение материалов, новое поколение оборудования. Передовое теплотехническое оборудование является базовым условием для получения композитных материалов из карбида и карбида кремния с высокими характеристиками, углеродных волокон, материалов для 3D-печати и титанового сплава. Некачественные характеристики материалов, на самом деле - это низкий уровень главного технологического оборудования. Теплотехническое оборудование, разработанное компанией «Advanced Corporation for Materials & Equipments», представляет самый высокий уровень в Китае в этой области. В настоящей статье, с учетом технических характеристик существующего оборудования компании «Advanced Corporation for Materials & Equipments», проводится короткий анализ текущего состояния теплотехнического оборудования и тенденции развития в Китае, предоставляются справочные данные и руководство для разработки теплотехнического оборудования новых материалов следующего поколения.

Теплотехническое оборудование для получения углеродных материалов 1.1. Оборудование химического газового осаждения композитных материалов C/C и C/C-SiC. 1.2. Оборудование графитизации углеродных волокон и композитных материалов (C/C, C/C-SiC) при высокой температуре



Рис. 1. (a) Крупногабаритная печь графитизации индукционного нагрева при умеренной частоте и (b) крупногабаритная печь графитизации с резистивным нагревом.

2. Теплотехническое оборудование порошковой металлургии

Компания «Advanced Corporation for Materials & Equipments» в последние годы разработало некоторые типы теплотехнического оборудования порошковой металлургии, в том числе разные печи обезжиривания, карбонизации, восстановления, для спекания под давлением, для обезжиривания и спекания и агломерации, необходимые для технологий порошковой металлургии. Это оборудование представляет собой самый высокий технический уровень в настоящее время в Китае.

3. Оборудование вакуумной термической обработки



СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Технология вакуумной термической обработки является технологией, по которой выбирают подходящую среду охлаждения в зависимости от требований характеристик и закономерности изменения фаз конструктивных материалов, чтобы материалы и конструкции, нагреваемые под вакуумом, по требуемой скорости охлаждения охладить до температуры на выходе печи.

Сверхкрупная печь агломерации при сверхвысокой температуре под давлением

4. Тенденция развития китайской технологии теплотехнического оборудования

4.1. Производство оборудования с большой производительностью

4.2. Интеллектуализация мероприятий управления

4.3. Информатизация проектирования и разработки

4.4. Экологичность в направлении исследования

5. Заключение

В настоящей статье с учетом технических характеристик оборудования «Advanced Corporation for Materials & Equipments» проведено обобщение существующих основных технологических особенностей теплотехнического оборудования с новыми материалами: печь химического фазового оседания композитных материалов C/C, C/C-SiC, печь предварительного окисления/карбонизации/графитизации углеродного волокна при высокой температуре, печь обезжиривания/агломерации/восстановления в порошковой металлургии, вакуумная печь вакуумной термической обработки, обобщены тенденции развития теплотехнического оборудования с новыми материалами. Рассмотрены увеличение масштабов, интеллектуализация, информатизация, экологичность и интеграция, что представляет собой определенную справочную значимость для развития китайского теплотехнического оборудования в направлении международного передового уровня.

COMPARISON OF MICROSTRUCTURE AND ABLATION BEHAVIOR OF C/C-ZRC-SiC COMPOSITES FABRICATED BY FOUR WAYS OF REACTIVE MELT INFILTRATION

Xiang Xiong, Wei Sun, Zhaoke Chen, Yabei Chang

China, Changsha, State key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University

E-mail: xiongx@csu.edu.cn

INTRODUCTION

C/C-ZrC-SiC composites is one of the effective material solutions to overcome ever aerodynamic heating and high-speed particle erosion due to its good combination of C/C composites' good toughness, thermal shock resistance and UHTCs' excellent anti-ablation property. However, when Zr,Si mixed powders are used as infiltrant, the problem is that the rapid reaction rate of Zr, Si and C makes it difficult to control the microstructure, and many micro-cracks are generated. In order to make the infiltration and structure in a controllable way, a new kind of infiltrant, Zr,Si tablet, was used instead of Zr,Si mixed powders. This new RMI was expected to reduce the contact area and ensure the infiltration progress steady. Infiltration using Zr,Si mixed powder and ZrSi₄ alloy as infiltrants were also conducted for comparison. Microstructure and ablation behavior of all obtained C/C-ZrC-SiC composites were investigated.

MATERIALS AND METHODS

2.5D needled integral C/C preforms (T700, PAN-based carbon fibers, Japan) were prepared by a needle-punching technique, then densified to 1.25g/cm³ by isothermal CVD with CH₄, H₂ and N₂ at 1050°C. Zr,Si mixed powders with Zr/Si atom ratio of 1/4 were balled in absolute ethanol for 24h, then further dried in vacuum. Zr,Si tablets(Φ30×30mm) were formed by hydraulic press inside a cylindrical mold(Φ30mm) with Zr,Si mixed powders prepared previously. ZrSi₄ alloy was also used as infiltrant for comparison in this paper. Porous C/C composites were placed in graphic crucibles together with the infiltrants. The four infiltration ways are the C/C preform on or beneath Zr,Si tablet; C/C packed by Zr,Si mixed powder; C/C beneath ZrSi₄ alloy. All samples were heated at an average rate of 10°C to 2000°C in flowing argon and kept for 2 hours, finally cooled at 5°C/min to room temperature. The obtained C/C-ZrC-SiC composites infiltrated by tablets, mixed powders and alloy were labeled as SU/SD, SP and SA, respectively. Note that SU referred to that the C/C preform was placed on the tablet, while SD meant that the C/C preform was placed beneath the table.

RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Fig.1, this new improved RMI is feasible to prepare a dense gradient C/C-ZrC-SiC composite using Zr,Si tablet as infiltrant. Meanwhile, traditional RMI with Zr,Si mixed powder and alloy only obtain a homogeneous C/C-ZrC-SiC composites.

As shown in Fig.2, among all the ablated C/C-ZrC-SiC composites, sample SU-E possessed the lowest mass and linear ablation rate of -0.02×10^{-3} g/s and 0.33×10^{-3} mm/s, respectively.

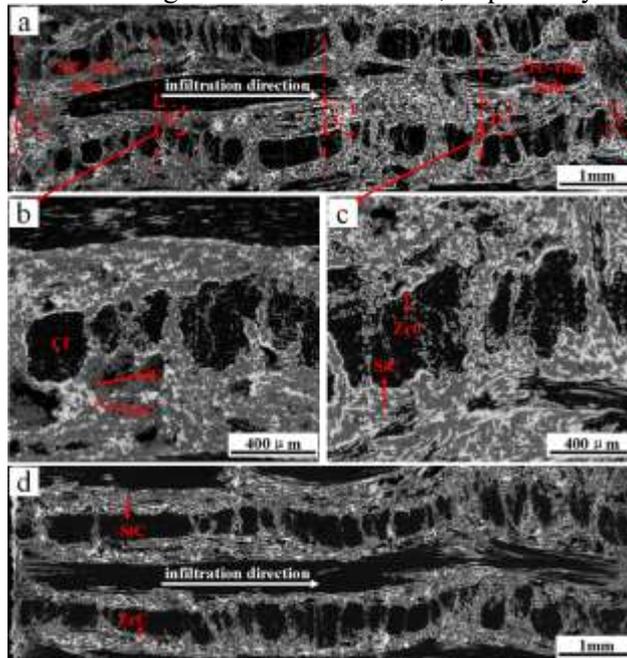


Fig.1 - SEM images of the cross-section of C/C-ZrC-SiC: (a) whole cross-section of sample SU (b) magnification of point B (c) magnification of point D, respectively (d) cross-section of sample SP

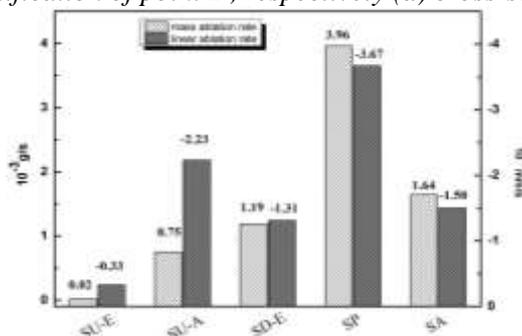


Fig.2 - Mass and linear ablation rates of C/C composites (a) SU-E (b) SU-A (c) SD-E (d) SP (e) SA; E and A represent ZrC-rich surface and SiC-rich surface, respectively

CONCLUSION

The gradient microstructure and relative content of ZrC and SiC in C/C-ZrC-SiC composites are beneficial to its excellent anti-ablation performance.

REFERENCES

[1] A. Paul, S. Venugopal, J.G.P. Binner, B. Vaidhyanathan, A.C.J. Heaton, P.M. Brown, UHTC-carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation, J. Eur. Ceram. Soc., 33 (2013) 423-432.
 [2] X. Yang, Z. Su, Q. Huang, X. Fang, L. Chai, Microstructure and Mechanical Properties of C/C-ZrC-SiC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with Zr, Si Mixed Powders, J. Mater. Sci. Technol., 29 (2013) 702-710.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В
КОНСТРУКЦИИ ЗАЩИТНОГО ТЕПЛООВОГО ЭКРАНА КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА
«ИНТЕРГЕЛИО-ЗОНД»**

Аксенова И.В., Алексеев С.В., Богачев В.А., Никонова А.О.

Россия, г. Химки, ФГУП "НПО им. С.А. Лавочкина"

E-mail:nio27@laspace.ru

**APPLICATION OF CARBON-CARBON COMPOZIT MATERIAL IN CONSTRUCTION OF
PROTECTIVE HEAT SHILD SPACECRAFT «INTERHELIO-ZOND»**

Aksenova I.V., Alekseev S.V., Bogachev V.A., Nikonova A.O.

Работа посвящена проработке вопроса выбора конструкционного материала защитного экрана космического аппарата «Интергелио-зонд».

The work is devoted to study the question of selection construction material for a protective shield spacecraft "Interhelio-Zond".

Миссия космического аппарата (КА) «Интергелио-Зонд», научной целью которого является исследование околосолнечного пространства с близких расстояний (60–70 радиусов Солнца), обуславливает необходимость наличия в его конструкции экрана, обеспечивающего защиту КА от длительного комплексного воздействия окружающей среды: высокой температуры (до 600 °С), ударов частиц метеорных потоков, потока солнечной радиации (ИИ КП $2,5 \times 10^6$ Рад). Кроме того, экран должен выдерживать нагрузки и вибрации, возникающие при старте КА, обеспечивать оптимальные условия работы научной аппаратуры КА в процессе полета, обладать минимальной массой при заданных габаритах.

Критериями для выбора материала конструкционных элементов защитного теплового экрана являлись:

- тепловой поток 17500 Вт/м²;
- температура на внешней обшивке конструкции 600 °С;
- сохранение элементами конструкции физико-механических свойств в условиях воздействия

расчетных тепловых, радиационных и силовых нагрузок.

Расчетные условия эксплуатации КА и наличие большого практического опыта широкого применения в составе теплозащитных оболочек углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) обусловили целесообразность и перспективность применения для изготовления элементов конструкции защитного теплового экрана КА «Интергелио-Зонд» материалов данного вида [1].

УУКМ в качестве наполнителя содержат углеродный армирующий элемент: дискретные волокна, непрерывные нити, жгуты, ленты или ткани. Матрицей в УУКМ, склеивающей наполнитель, в зависимости от условия получения и поставленных задач служит пироуглерод, стеклоуглерод, графит, пирографит или сажа - практически чистый углерод. Данный состав делает УУКМ самым теплостойким в своем роде материалом. Кроме того УУКМ обладают рядом преимуществ перед металлами (титан, сталь, медь) в совокупности по значениям удельных прочности, жесткости, максимальной температуре эксплуатации, теплоэрозионной стойкости [2].

На основе анализа технических характеристик различных УУКМ для изготовления элементов конструкции теплового защитного экрана был выбран материал «Углекон» на основе низкомолекулярного углеродного волокна, кокса и пироуглерода. Технические характеристики материала «Углекон» отвечают заявленным требованиям, из данного УУКМ представляется возможным изготовление тонкостенных крупногабаритных заготовок сложной пространственной формы, кроме того при необходимости на данный материал возможно нанесение светоотражающих покрытий из пироуглерода или металла.

С целью отработки технологии изготовления защитного теплового экрана и подтверждения его работоспособности предполагается изготовление нескольких комплектов образцов из материала «Углекон».

Технология изготовления элементов теплового защитного экрана соответствует технологии изготовления теплозащитных оболочек летательных аппаратов с учетом масштабного фактора. По этой причине производителем элементов экрана из материала «Углекон» была выбрана схожая маршрутно-технологическая схема изготовления, включающая в себя следующие стадии:

1) Изготовление тканно-прошивного каркаса методом выкладки заготовок слоев углеродной ткани Урал ТМ-4 (содержание углерода 90-99%) и сшивания их между собой углеродной нитью Урал Нш/215-24А на специализированной оснастке для шитья;

2) Изготовление углепластиковых заготовок с использованием матричной и пуансоновой оснасток для формования посредством пропитки прошивного каркаса связующим БЖ-3, последующей сушкой и термообработкой в камере при 150 °С;

3) Предварительная механическая обработка заготовок по периметру и изготовление технологических сборок для сохранения геометрии заготовок при дальнейшей термохимической обработке;

4) Проведение термохимической обработки для получения УУКМ, включающей в себя 3 стадии:

- карбонизация, при которой полимерная матрица заготовки под действием температуры 850 °С разрушается и распадается на углерод (кокс) и летучие составляющие;

- высокотемпературная обработка и предварительное пироуплотнение за счет нагрева заготовок до температур 1500-1800 °С;

- изотермическое пироуплотнение, при котором за счет пропуска углеродсодержащего газа над поверхностью нагретой в вакуумной камере заготовки происходит осаждение углерода в порах заготовки. По причине достаточно быстрого уменьшения профиля поперечного сечения пор у поверхности, следствием чего является преждевременное образование поверхностной «корочки» и разнородность получаемого УУКМ, данный процесс вынужденно приходится вести при сравнительно низкой температуре и низком парциальном давлении углеродсодержащего газа в течение 360 часов.

5) Окончательная механическая обработка элементов на металлорежущих станках согласно чертежу с помощью алмазного инструмента, обеспечивающего требуемую точность обработки и качество поверхности УУКМ;

6) Окончательная сборка фрагмента теплового защитного экрана по сборочному чертежу, особенностью которой является наличие операции обезжиривания, мойки и сушки сборочной единицы для удаления углеродной пыли с поверхности.

Крепление элементов внутренней стороны и силового набора фрагментов экрана предлагается производить при помощи стандартных заклепок, а крепление внешней стороны – при помощи болтов и гаек из УУКМ. Испытания, целью которых было определения технологических особенностей клепки пластин из материала «Углекон», подтвердили целесообразность применения заклепочных соединений на тыльной стороне конструкции, а по наружной стороне - использование крепежа из материала «Углекон».

Предлагаемые технологические схемы изготовления заготовок из материала «Углекон» позволят получить образцы, необходимые для экспериментальной отработки конструктивных и технических решений изготовления теплового защитного экрана.

Литература

1. Сорокин В.А., Копылов А.В., Тихомиров М.А., Стирин Е.А., Логинов А.Н., Федоров Д.Ю., Валуй П.В. Построение системы теплозащиты из углеродных композиционных материалов с покрытиями для теплонапряженных конструкций двигателей летательных аппаратов // Труды МАИ, 2015. Выпуск №84.

2. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов // Учеб. Пособие для вузов, 2001. С. 160-161.

КОНСТРУКЦИИ РАКЕТНОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Александров Н.Г.* , Тимофеев А.Н.** , Оленин И.Г.* , Шумов А.Е.*

Россия, г. Москва, ФГУП «ГКНПЦ им. Хруничева» КБ «Салют»

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

Наметившаяся в последние годы тенденция повышения массы космических аппаратов вызывает необходимость проведения работ по повышению энергомассовых характеристик средств выведения – ракет-носителей (РН) и разгонных блоков (РБ). Например, серия модернизаций космического ракетного

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

комплекса «Протон-М»/«Бриз-М», позволила на сегодняшний день довести массу полезной нагрузки, выводимую на геопереходную орбиту, до 6400 кг.

Во время эксплуатации на конструкции воздействуют различные факторы: механические и температурные нагрузки, радиация, климатические, агрессивная среда. Поэтому при проектировании ракетно-космической техники, а это, прежде всего выбор оптимальной конструкции, необходимо тщательно подбирать материалы и технологии изготовления.

В докладе, на примере наиболее характерных конструкций (сухие негерметичные отсеки, топливные баки, баллоны высокого давления, трубопроводы топливных систем), проанализированы новые технологические решения и предложения.

У каждой технологии есть свои преимущества и недостатки. Например, клепаные конструкции имеют наименьшую массу, но наибольшую трудоемкость. Фрезерованные отсеки имеют маленький коэффициент использования материала, большую массу, относительно малую трудоемкость. В настоящее время за счет применения современных роботизированных комплексов значительно сокращается трудоемкость изготовления изделий. Например, применение автоматизированной фрикционной сварки позволяет снизить трудоемкость изготовления приблизительно на 20% по сравнению с аргонодуговой сваркой, применение автоматизированных комплексов при клепаных работах позволяет снизить трудоемкость в 2 раза. Или использование комбинированной сварки (аргонодуговая+лазерная) позволяет снизить тепловую нагрузку на металл, а, следовательно, увеличить прочностные характеристики соединения.

Все большее применение в мире находят конструкции из ПКМ с термопластичной матрицей. Такие конструкции обладают низкими весовыми характеристиками, из них можно создавать конструкции, не уступающие по своим физико-механическим свойствам металлическим, а в некоторых случаях и превосходящих их. Преимуществом композиционных материалов является то, что с их помощью можно создать равнопрочную, размеростабильную легкую конструкцию, а использование термопласта позволяет полностью автоматизировать процесс изготовления и разработать ремонтные варианты. Применение роботизированных комплексов, способных выкладывать и одновременно отверждать связующее, позволит значительно (в 2 раза) сократить цикл изготовления бака.

Анализ компоновки топливных баков показывает, что на баках монтируется, как правило, много навесного оборудования (трубопроводы, кабели, приборы и т.д.). В настоящее время для крепления этого оборудования применяются приварные элементы, что заставляет конструкторов в места их установки утолщать конструкцию под сварку. И таких технологических толщин накапливается довольно много, что существенно увеличивает массу конструкции. Современные роботы позволяют «приваривать» и «пришивать» композитную арматуру к композитному баку.

Изготовление баллонов высокого давления целиком из термопластов на существующих намоточных станках с использованием многоцветной разборной оснастки позволило бы снизить трудозатраты на изготовление, а также их массу. Баллоны высокого давления из термопластов можно использовать в агрессивных и криогенных средах, взамен титановых или стальных.

Разработанная термосвариваемая герметичная Пленка ПМРТ-1 (-2) позволяет применить в качестве законцовок термопласты с температурой отверждения не более 400°С. Соединение термопластов между собой в процессе монтажа на изделия с помощью сварки неметаллов позволит значительно сократить массу таких соединений, а также трудоемкость монтажных работ.

Выбор технологии и материалов зависит не от их популярности, особенно если они популярны на Западе, а от конструкции, от ее назначения. Например, один и тот же кронштейн можно изготовить разными способами и из разных материалов - технолог должен рассмотреть все варианты, учесть количество таких деталей для одного изделия, условия эксплуатации, условия и возможности монтажа, и только после этого выбрать технологию ее изготовления. Поэтому сотрудничество в работе проектантов, конструкторов и технологов является залогом создания современных, надежных изделий в области ракетно-космической техники.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРИПОЕВ ДЛЯ ПАЙКИ БЕРИЛЛИЯ

Анисимов А.Ю., Гитарский Л.С.
Россия, г. Королев, ОАО «Композит»
E-mail: info@kompozit-mv.ru

COMPARATIVE INVESTIGATION OF ALUMINUM-BASED SOLDERS FOR SOLDERING BERYLLIUM

Anisimov A.Y., Ginarski L.S.

The aim of this work – a comparative investigation of the properties of the solder connection beryllium-beryllium prepared using aluminum-based solder, with addition of silicium and scandium. Investigations were carried out by optical microscopy and scanning electron microscopy with local micro X-ray spectrometry analysis. By optical microscopy microstructure of solder connection has been investigated. By scanning electron microscopy with local micro X-ray spectrometry analysis was investigated the distribution of elements in the solder connection. Mechanical properties of solder connection was tested.

Бериллий обладает уникальными физическими, механическими и ядерными свойствами, среди которых высокая радиационная прозрачность (в 17 раз выше, чем у алюминия) и большое сечение отражения нейтронов, поэтому в настоящее время бериллий применяют при изготовлении рентгеновских окон и облицовки внутренних стенок реакторов путем пайки бериллия с такими металлами и сплавами как медь, бронза, нержавеющая сталь и другими материалами [1, 2].

Так как пайка бериллия алюминиевыми припоями происходит при высоких температурах (около 700°C), пайку чаще всего проводят в вакуумной печи [1, 3].

С целью получения более высоких механических свойств паяного соединения бериллий-бериллий при меньшей толщине припоя по сравнению с АД1, авторами исследованы припои на основе алюминия с добавлением кремния и скандия.

Исследования проводили методами оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии с локальным микрорентгеноспектральным анализом. Методом оптической микроскопии изучена микроструктура паяного соединения, а методом растровой электронной микроскопии с локальным микрорентгеноспектральным анализом изучено распределение элементов в области паяного шва. Исследованы механические свойства паянного соединения.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод об эффективности применения данных припоев для пайки бериллия с бериллием.

Литература

Бериллий. Наука и технология./ Д. Вебстер, Г. Дж. Лондон, Д.Р. Флорид и др. - М.: Металлургия, 1984.
Beryllium Chemistry and Processing. K. Walsh. // ASM International, 2009.

Справочник по пайке: Справочник / И.Е. Петрунин, Л.Л. Гржимальский, Губин А.И. – 2-е изд., перераб. и доп. М.:Машиностроение, 1984. – 400 с

ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЛЕЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БОРТОВОЙ АППАРАТУРЫ.

Антипина С.И., Векшин Н.Н., Степанов А.А., Гладких С.Н.,
Россия, г. Королев, ОАО «Композит»
E-mail: shonk777@mail.ru

HEAT-CONDUCTIVE INSULATING ADHESIVE FOR ON-BOARD EQUIPMENT.

Antipina S.I, Vekshin N.N., Stepanov A.A., Gladkih S.N.,

New heat-conductive insulating adhesives have been developed in JSC Kompozit. Adhesives have high heat-conductivity, stable results by physicomechanical characteristics of wide temperature range.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

В результате исследований, проведенных в ОАО «Композит», были созданы теплопроводящие электроизоляционные клеящие материалы, предназначенные для соединения элементов электрорадиоизделий (ЭРИ) с отводом тепла от нагреваемых элементов, для обеспечения необходимого теплового режима работы аппаратуры. Разработанные клеи имеют минимальные показатели газовой выделения в условиях воздействия вакуума, повышенных температур.

Теплопроводящие электроизоляционные клеи разрабатывали взамен клея ВК-26М для установки кристаллов в корпус, поэтому они имеют хорошую адгезию к ковару, поликору (в т. ч. с покрытиями), кристаллам кремния, арсенида галлия, применяемым в изделиях электроники и микросистемной техники, работоспособны в температурном интервале от минус 170 °С до плюс 150 °С (до 250 °С кратковременно), отверждаются с минимальной усадкой, обеспечивают прочность клеевых соединений при сдвиге и отрыве 7÷11,0 МПа. Эти клеи имеют - коэффициент температурного линейного расширения (КТЛР) не более $100 \cdot 10^{-6}$ 1/град.

В качестве полимерной основы для разработки высоконаполненных теплопроводящих клеящих материалов с достаточной адгезионной и когезионной прочностью были выбраны эпоксидные смолы, модифицированные реакционноспособными низковязкими разбавителями и эластомерами – продуктами Лапроксид. Выбор эпоксидной основы для теплопроводящих клеев, предназначенных для теплоотвода от приборов, теплонагруженных узлов ЭРИ определяется тем, что из всех конструкционных клеев наиболее удовлетворительными значениями газовой выделения в вакууме при повышенных температурах характеризуются эпоксидные составы. В качестве отвердителей использовали отечественные латентные отвердители, порошок гексагонального нитрида бора применяли для обеспечения теплопроводности.

По аналогии с импортными теплопроводящими клеями разработан ассортимент однокомпонентных теплопроводящих клеев (ОТПК), различающихся теплопроводностью, термомеханическими показателями: температурой стеклования (от 25 до 125°С), значениями модуля упругости при 20°С и при высоких температурах.

Разработанные электроизоляционные клеи опробованы в процессе изготовления макетных образцов соединений микросборок. С теплопроводными составами с лучшими технологическими свойствами, представленными в таблице 1, склеивали: ковар, поликор (в т. ч. с покрытиями), кристаллы (с размерами от 0,5 до 5,0 мм) кремния, арсенида галлия. Изготовленные клеевые соединения испытывали с целью определения эксплуатационных характеристик клеев. Проводились механические и климатические испытания образцов клеевых соединений элементов микросборок с применением клеев. Установлено, что клеи обеспечивают прочность клеевых соединений всех указанных материалов, превышающую требуемую по ОСТ 11 073.013 в 4-11 раз.

Таблица 1 - Характеристики клеев

Наименование показателей	Шифр клея						
	ОТПК-5-С-3	ОТПК-Су-3-1	ОТПК-4-ТБ	ОТПК-Нео-1	ОТПК-Нео-2	ОТПК-Нео-3	ОТПК-Нео-6
Предел прочности при сдвиге при 20 °С, МПа (АМг6)		5,91	6,47	10,7			
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,86	1,08	1,24	1,11	0,95	1,12	1,08
Температура стеклования, °С	127	167	174	106	174	167	107
Модуль упругости, МПа, при температуре 20 °С	6130	8240	7380	6280	7080	6780	6450
150 °С	80,6	1184	1316	329	1853	1217	608
КТЛР·10 ⁶ , К ⁻¹ , в диапазоне температур -60...+125 °С	75	87	95	77	77	78	91
	97	94	103	87	85	87	101
-60...+150 °С							

Газовыделение клеев измерено масс-спектральным методом в МГУ после предварительного обезгаживания в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. при 150°C в течение 5 ч. Показатели газовыделения представлены в таблице 2.

По результатам определения газовыделения клеев ОТПК установлено, что основным газообразным компонентом, выделяющимся из образцов электроизоляционного клея в процессе испытаний, является вода. Количество выделяющейся воды, эквивалентное влагопоглощению клея, составляет от 0,0012 % до 0,0775 %. Суммарное удельное газовыделение, эквивалентное общей потере массы клея (ПМ), в процессе испытаний не превышает 0,08 %. Величина удельного газовыделения из образцов электроизоляционного клея составляет 186,3 мкг/г (0,01863 %).

Таблица 2 - Удельное газовыделение клеев

	ОТПК-5-С	ОТПК-Су-3-3	ОТПК-4-ТБ	ОТПК-Нео-1, -2, -3, и -6
Суммарное газовыделение, мкг/г	37,65	525,50	70,32	Проходят испытания в МГУ
В том числе H_2O , мкг/г	32,45	253,91	48,11	

Разработанные теплопроводящие клеевые композиции превосходят клей ВК-26М по показателю теплопроводности, отверждаются при температуре 1 ч 120°C и 2ч 150°C , тогда как ВК-26М отверждается (с усадкой) при температуре 230°C , поэтому разработанные клеи могут успешно заменить клей ВК-26М.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЬ - ВОЛЬФРАМОВОЙ ОСНОВЕ

Антипов В.И., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Баранов Е.Е.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: antipov@imet.ac.ru

RESEARCH OF PROPERTIES OF HEAT RESISTING ALLOYS ON NICKEL-TUNGSTEN BASIS

Antipov V.I., Vinogradov L.V., Kolmakov A.G., Baranov E.E.

The base of modern industrial heat resistant alloys is iron, cobalt, nickel. From it's the nickel-chromium compositions have service temperatures not higher then 1100°C , which is about 0,85 T melting and present apparently physical limit for nickel-chromium compositions. Further increasing of service temperatures of industrial heat-resistant alloys may be expected only by changing for another base system, the melting temperature of which $1400 - 1500^{\circ}\text{C}$. Analysis of numerous phase diagram of iron metals alloys show, mat perspective, taking in account the existing processing (traditional techniques of melting and hot treatment), minimal dificitness and rather cheapness, is nickel-tungsten system. Experimental results present is mis study testify that alloys of this system reinforced by tungsten fibers are exploitable up to 1400°C

В современной технике детали агрегатов и узлов, работающие в условия высоких температур, обычно изготавливают из жаропрочных сплавов на основе железа, кобальта и никеля [1-4]. При этом, предпочтение отдаётся сплавам на базе системы Ni – Cr, максимальная рабочая температура которых не превышает 1100°C . Это составляет $\sim 0,85 T_{\text{плав}}$, и является физическим пределом этих сплавов. В то же время, для создания высокоэффективных энергетических установок и газовых турбин нового поколения требуются жаропрочные сплавы с рабочей температурой $1300 - 1400^{\circ}\text{C}$. Поэтому, для исследования была выбрана сплав на основе Ni – W, который в наибольшей степени отвечает требованиям, предъявляемым к жаропрочным композициям. Например, сплав состава 70 % Ni и 30 % W, представляющий собой гомогенный твердый раствор, имеет температуру плавления 15050°C и отличается высокой пластичностью. В ходе проведённых экспериментов было установлено, что сплав никеля с 48 % вольфрама эвтектического состава в литом состоянии при температуре 1400°C обладает наибольшей жаропрочностью и сопротивлением ползучести. А образцы из сплава Ni + 30 % W, армированного вольфрамовой проволокой ($V_f = 30\%$), оказались способны кратковременно проработать (до 6 минут) в

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

воздушной среде под нагрузкой при температуре 1400°C. При этом остаточная деформация ползучести не превысила 1%.

Литература

1. Ф.Ф. Химушин Жаропрочные стали и сплавы // М.: Металлургия. 1969, 752 с.
2. Р.У. Фоулей Успехи в разработке жаропрочных сплавов// Сб. Жаропрочные сплавы - М.: Металлургия, 1976, с.11.
3. Ч.Т. Симс Жаропрочные сплавы в перспективных газотурбинных установках и новейших энергетических системах// Сб. Жаропрочные сплавы для газовых турбин- М.: Металлургия, 1981, с.15.
4. С. Тайра, Р. Отани Теория высокотемпературной прочности материалов- М.: Металлургия, 1986, 280 с.

СТРУКТУРА ПОРОШКА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО AL-SI КОМПОЗИТА С НАНОРАЗМЕРНЫМ ГРАФЕНОПОДОБНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Аронин А.С.¹, Аристова И.М.¹, Васнев В.В.², Мироненко В.Н.²

¹Россия, г. Черноголовка, ИФТТ РАН, ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail:aronin@issp.ac.ru

THE STRUCTURE OF THE AL-SI HYPEREUTECTIC POWDER COMPOSITE WITH A QUASI-GRAPHENE NANO-SIZED FILLER

Aronin A.S., Aristova I.M., Vasenev V.V., Mironenko V.N.

The structure of the Al-42,5% Si-3% Ni powder with 0.5-1% (wt.) additions of the reduced graphene oxide after mechanical alloying is investigated. The presence of quasi-graphene layers on the surface of aluminum and silicon particles was detected. It is assumed that quasi-graphene-carbon shell on the surface of particles protects them from clumping during mechanical alloying.

Заэвтектические порошковые композиционные материалы (КМ) Al – 40-45% (масс.) Si с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) 10-13 ppm/°C представляют интерес как конструкционные материалы для прецизионных приборов. Материалы создаются на базе матрицы САС-1 (Al, 25-30% масс. Si, 5-8% масс. Ni) посредством ее наполнения компонентами, понижающими ТКЛР. Наполнители вводятся активационным механическим легированием. Предотвращение комкования частиц порошка в аппарате обеспечивают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Традиционные ПАВ для размолла алюминиевых порошков (стеарины, парафины) приводят в компактных заготовках к чрезмерной остаточной водородной пористости (более 5%). Использование в качестве ПАВ графеноподобного наноразмерного углерода, в частности, восстановленного оксида графена (ВОГ), привлекательно в связи с высокой смазывающей способностью, низким коэффициентом трения и развитой поверхностью частиц. ВОГ - наноуглеродный материал, полученный из природного графита посредством его окисления, эксфолиации и термического восстановления. Он отличается высокой дисперсностью материала, высокой (более 500 м²/г) удельной поверхностью по БЭТ. Наночастицы ВОГ имеют высокое (до 20000) отношение среднего диаметра (от 20 мкм и ниже) к толщине (2-10 атомных слоев).

Композицию Al-42,5%Si-3%Ni получали активационным механическим легированием порошка сплава САС-1-50 кремнием, размолотым до размера менее 2 мкм. В качестве ПАВ использовали ВОГ в количестве 0,5-1% (масс.). Такое количество ВОГ позволило предотвратить комкование частиц порошка при механоактивации.

Для установления причин обнаруженного явления проведено исследование структуры композиции. Применен комплексный подход с использованием следующих методов: оптическая микроскопия, метод рентгеноструктурного анализа, метод сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа, метод просвечивающей (в том числе высокоразрешающей - ВРЭМ) электронной микроскопии. Такой подход позволяет получить как интегральную, так и локальную информацию о структуре образцов.

В порошке после механоактивации основными фазами являются Al, Si. Присутствуют в незначительном количестве и другие фазы (SiC, Al₂O₃, C, Al₃Ni), Ni также находится в твердом растворе в решетке Al (о чем свидетельствует небольшое уменьшение параметра решетки Al). По уширению рентгеновских пиков были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для основных

фаз. В соответствии с расчетами размер ОКР алюминия в среднем равен ≈ 70 нм, кремния ≈ 90 нм. В соответствии с данными, полученными с помощью сканирующей электронной микроскопии, размер и форма частиц меняются в широких пределах (от 20 нм до 10 мкм).

С помощью просвечивающей (в том числе высокоразрешающей) электронной микроскопии установлено, что углеродный наполнитель покрывает поверхность частиц алюминия и кремния. Структура поверхностного слоя соответствует структуре графеноподобного углерода (Рис.1, 2). Обнаружено, что толщина слоя может находиться в интервале от нескольких до ста нанометров. Таким образом, оболочка из графеноподобного углерода предохраняет частицы порошка от комкования при механоактивации.

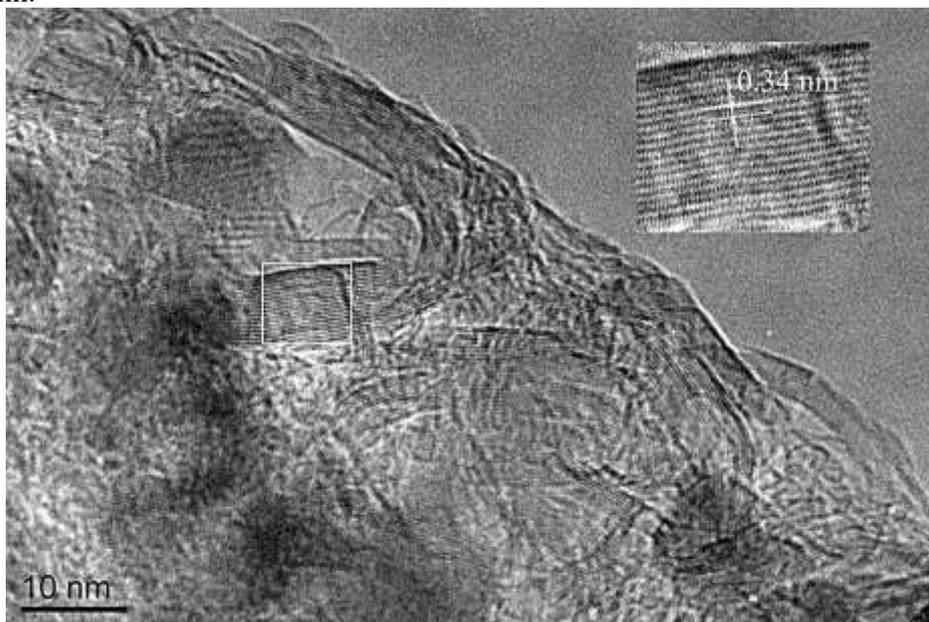


Рис.1. ВРЭМ изображение структуры оболочки на частице алюминия. На врезке показан выделенный участок с большим увеличением.

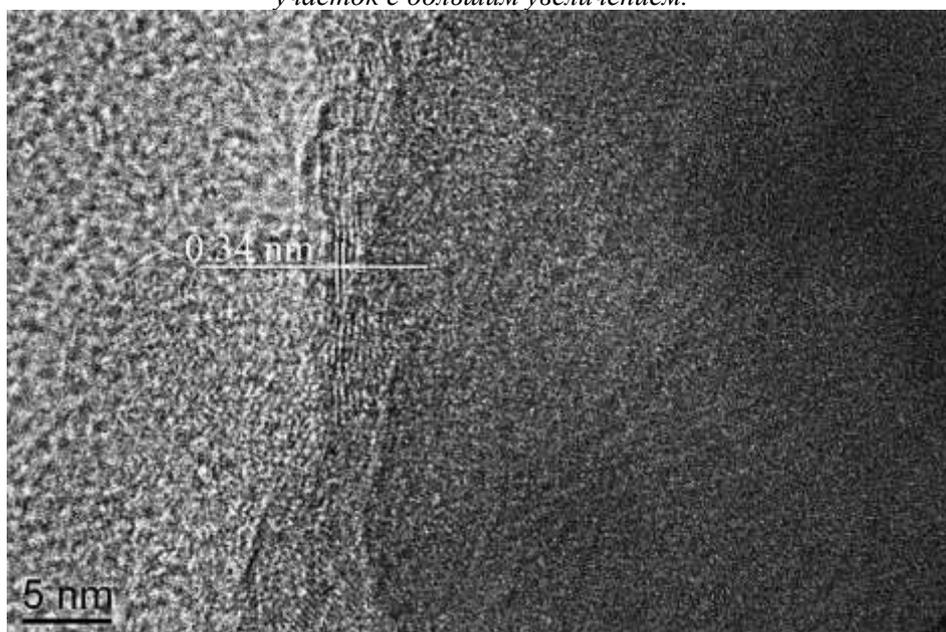


Рис2. ВРЭМ изображение структуры оболочки на частице кремния.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Бабкин А.В.^{1,2}, Булгаков Б.А.^{1,2}, Кепман А.В.^{1,2}

¹Россия, г. Москва, ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий» («ИНУМуТ»)

²Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова

HEAT RESISTANT POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR AEROSPACE INDUSTRY

Babkin A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V.

CJSC Institute of new carbon materials and technology (INCMaT)

High-temperature carbon fiber reinforced plastics based on phthalonitrile resins are obtained for the first time by vacuum infusion. This path-breaking result becomes possible due to use of a low-melting siloxane and phosphate-bridged phthalonitrile monomer. The obtained samples of composites demonstrate thermal stability and a change of mechanical properties by less than 10% at 300 °C

Использование композиционных полимерных материалов на основе полимерных матриц и непрерывных углеродных или стеклянных волокон позволяет достичь снижения массы конструкций, но такие материалы обладают ключевым ограничением по температуре эксплуатации обусловленным термической стабильностью и термомеханическими свойствами полимерной матрицы.

Для обеспечения температуры эксплуатации при температурах до 375°C актуально создание технологичных легких полимерных материалов способных выдерживать указанные условия. Таким высоким требованиям могут удовлетворять полимерные матрицы на основе фталонитрилов. Основными недостатками полимерных матриц на основе фталонитрилов (ФН) являлись высокая температура отверждения и узкий интервал перерабатываемости, так как исходные мономеры обладали высокой температурой плавления.

Введением силоксановых и фосфатных фрагментов в молекулы мономера удалось снизить температуру размягчения (стеклования) мономера до 0-16 °C [1], при этом сохранились термические свойства отвержденной матрицы характерные для фталонитрилов ($T_g > 400$ °C Тразл > 500 °C). На основе данных мономеров получили связующее, которое позволило сформовать углепластики на основе углеродной ткани методом вакуумной инфузии при температуре пропитки 150 °C. Исследование механических свойств материалов показало, что прочностные характеристики находятся на уровне высокотемпературных ПКМ ($\tau_{1225} = 66-78$ МПа, $\sigma_{11}^{+25} = 660-670$ МПа) и сохраняются при повышении температуры до 300 °C ($\tau_{12300} = 65-73$ МПа, $\sigma_{11}^{+300} = 691-730$ МПа).

Таким образом, впервые был предложен подход к формированию высокотемпературных углепластиков методом вакуумной инфузии и продемонстрирована его эффективность. Падение механических свойств при температуре до 300°C не превышает 10%. Результаты работы могут найти применение в аэрокосмической отрасли для производства деталей сложной формы из ПКМ, устойчивых к повышенным температурам.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и науки, в рамках Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", Контракт № 14.576.21.003

Список литературы

1. Babkin, A.V.; Zodbinov E.B.; Bulgakov, B. A.; Kepman, A.V.; Avdeev, V.V. // *Eur Polymer J* **2015**, 66, 452-457

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРКАСОВ УУКМ НЕТКАНЫМ МЕТОДОМ

Белоглазов А.П.

Россия, г. Москва, ООО "Ниагара"

Основными параметрами, определяющими качество каркасов УУКМ полученными по нетканой технологии являются объемная плотность и равномерность распределения углеродного волокна в объеме материала. Эти свойства каркаса являются производными от параметров заготовки из

некарбонизованного окисленного ПАН волокна (оксипана), содержание углерода в котором до карбонизации не превышает 65%.

Переработка оксипана в нетканый холст по стандартной нетканой технологии приводит к получению заготовки плотностью около 0,14гр/см³, разброс плотности по объему нетканой заготовки при этом составляет примерно 30%.

Такие относительно невысокие характеристики материала объясняются сложностью переработки оксипана вследствие низкой прочности единичных филаментов и высокой электростатичностью волокна.

Повышение характеристик каркаса требует оптимизации основных технологических параметров на стадии изготовления нетканых холстов, как и на стадии последующего скрепления их иглопробивным методом. С целью оптимизации решения этой многофакторной задачи были экспериментально определены технологические параметры, которые обеспечили получение некарбонизованного каркаса объемной плотностью 0,2+0,02 гр/см³, что, в свою очередь, позволило получить карбонизованный каркас плотностью 0,5-0,55 гр/см³ под пропитку.

Для дальнейшего повышения объемной плотности заготовки была применена технология дублирования путем послойной прокладки углеродной вуали в сочетании с неткаными холстами из окисленного ПАН волокна. В результате была получена заготовка объемной плотностью 0,25гр/см³. Приводятся характеристики полученного материала.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЕЛЕКТИВНОГО СПЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА

Тимофеев А.Н.¹, Логачёва А.И.¹, Блесман А.И.², Постников Д.В.², Логачёв И.А.¹, Полонянкин Д.А.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Омск, ОмГТУ

E-mail:blesm@mail.ru

A PHYSICO-MATHEMATICAL MODEL FOR SELECTIVE SINTERING OF MICROFINE HETEROGENEOUS POWDER

Timofeev A.N.¹, Logacheva A.I.¹, Blesman A.I.², Postnikov D.V.², Logachev I.A.¹, Polonyankin D.A.²

Abstract. A theoretical and experimental investigation of microfine metal powder heating initiated by high-energy laser irradiation was conducted. The focus of this study was to perform a physico-mathematical model of metal powder selective sintering with subsequent dynamic thermal fields' computation, which is an actual part of the problem solution of additive technology development and its application for materials sintering. The power and beam diameter, scan speed, particle size and its sphericity degree were selected as the main parameters of heat transfer computational model in porous matter.

Аннотация. Проведены теоретические и экспериментальные исследования процессов, инициируемых высокоэнергетическим нагревом слоев мелкодисперсных металлических порошков с целью разработки физико-математической модели селективного спекания материалов и последующего компьютерного расчета динамических тепловых полей, что является актуальной составной частью решения проблемы развития и применения аддитивных технологий спекания материалов. Основными параметрами расчетной модели теплопереноса в пористых средах выбраны мощность и диаметр пучка, скорость сканирования, размер частиц, степень их сферичности.

Развитие технологии СЛС (селективного лазерного спекания) происходит по пути внедрения:

– новых (по составу, степени дисперсности) порошковых материалов и конкурентоспособных методов их получения;

– повышения мощности лазерного излучения (для металлических порошков) и, как следствие, создания новых лазерных систем с возможностью варьирования технологических параметров СЛС в широком диапазоне.

Создание комплексов СЛС, превосходящих по эксплуатационным свойствам и диапазону применяемых материалов современные импортные установки СЛС (ЕОС, Германия, Sinterstation Pro

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

DM125 SLM System, США) во многом определяется наличием мощной лазерной системы с возможностью перестройки частоты, регулировки мощности, скорости сканирования луча и размеров его пятна [1–4]. Уже сегодня для СЛС титановых порошков желательное использование лазера с мощностью порядка 1000 Вт, а для перспективных порошков тугоплавких металлов (тантал, молибден, вольфрам) и некоторых интерметаллидов мощности существующих установок СЛС уже недостаточно.

В рамках совместной работы ОАО «Композит» и ОмГТУ проводятся теоретические и экспериментальные исследования процессов, инициируемых высокоэнергетическим нагревом слоев мелкодисперсных металлических порошков с целью разработки физико-математической модели селективного спекания материалов и последующего компьютерного расчета динамических тепловых полей, что является актуальной составной частью решения проблемы развития и применения аддитивных технологий спекания материалов.

Основными параметрами расчетной модели теплопереноса в пористых средах выбраны мощность и диаметр пучка, скорость сканирования, размер частиц, степень их сферичности. Модель верифицировалась имеющимися типовыми аналитическими решениями и известными литературными данными. С этой же целью был проведен эксперимент по спеканию микродисперсного гранулированного никелевого сплава ЭП741НП с использованием твердотельного импульсного неодимового лазера, генерирующего излучение с длиной волны 532 нм, длительностью импульса 16 нс, частотой повторения импульсов 10 Гц, энергией в импульсе до 0,5 Дж, диаметр лазерного луча – до 6 мм. Проведенные исследования и расчеты показали высокую степень достоверности полученных результатов.

Список литературы

1. M. Anderson, R. Patwa, Y.C. Shin. Int. J. Mach. Tool. Manuf., 2006, 46(14), 1879–1891.
2. P. Heyl, T. Olschewski, R.W. Wijnaendts. Microelectron. Eng., 2001, 57–58, 775–780.
3. S.L. Campanelli, G. Casalino, N. Contuzzi et al. Proc. CIRP, 2013, 12, 462–467.
4. R. Ganeriwala, T.I. Zohdi. Granular Matter, 2016, 18(2).

ИПРЕСКОНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕФОРМЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Богачев Е.А.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

IPRESCONS – PROMOSING PREFORMS FOR HIGH-TEMPERATURE COMPOSITES

Bogachev E.A.

Ipreskons are needle-punched non-woven pressed preforms on the base of staple polymer fibers: polyacrylonitrile (carbon fiber precursor), polycarbosilane (silicon carbide fiber precursor), polysilazane (silicon carbonitride fiber precursor). Successful testing of Ipreskon with polyacrylonitrile as a preform in various applications testify to satisfactory properties 3D-composites on its basis, the presence of structure features which are not achieved in composites on the basis of conventional cloth, fiber or rod framework.

Ипресконы – иглопробивные прессованные каркасы нетканого типа - получают на основе штапелированных волокон полимерных прекурсоров: полиакрилонитрила (прекурсор углеродного волокна), поликарбосилана (прекурсор карбидокремниевого волокна), полисилазана (прекурсор волокна карбонитрида кремния). Применение относительно протяженного (длиной до 50-60 мм) штапельного волокна из вышеуказанных полимерных прекурсоров, а также методов его разволокнения до образования расчесанного холста, иглопробивания плоской или тубулярной заготовки из слоев (слоя) холста и последующего прессования позволяет сформировать трансверсально армированный каркас с однородной структурной ячейкой приведенным диаметром пор не более 30 мкм [1]. Дальнейший неокислительный отжиг (карбонизация) таких полимерных заготовок приводит к их усадке, которая в значительной степени компенсирует большую (около 50%) потерю массы при пиролизе и позволяет достичь относительно высокой плотности Ипресконов (до 0,4 $\rho_{\text{волокна}}$), необходимой для получения на их основе конструкционных высокотемпературных композиционных материалов.

Успешное опробование Ипрескона на основе полиакрилонитрила в различного вида применениях свидетельствует об удовлетворительных эксплуатационных свойствах пространственно-армированных

композитов на его основе, наличие набора особенностей, недостижимых при использовании композиционных материалов с традиционным тканевым, стержневым или нитяным армированием.

Список литературы

1. Богачев Е.А., Елаков А.Б., Белоглазов А.П., Денисов Ю.А., Тимофеев А.Н. Способ изготовления пористого каркаса-основы композиционного материала. - Заявка на патент РФ №2016117713 от 06.05.2016.

НАПРАВЛЕНИЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ НОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Бутрим В.Н.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

DIRECTIONS IN DEVELOPMENT OF HIGH TEMPERATURE ALLOYS FOR NEW SPACECRAFT ENGINES

Butrim V.N.

Problematic material science and technological inquires and directions on development of high-temperature alloys on the basis of refractory metals are considered. The chemical composition chrome - nickel alloy and technology of its production is optimized. An alloy is applied to production of altitude control spacecraft thrust-chamber nozzles. The theoretical forecast of influence of small additives refractory metals (W, Ta, Nb, Hf, Zr) on strength and plasticity of an alloy is confirmed with test results of an experimental alloy.

Создание нового поколения двигателей и энергетических установок космических аппаратов требует разработки качественно нового класса материалов работоспособных в условиях космического пространства при воздействии высоких (1250...1800⁰С) температур в течение длительного (до 100 тысяч часов) срока эксплуатации.

Потенциальные возможности жаропрочных сталей и никелевых сплавов, традиционно применяемых в авиационных и ракетных двигателях, практически полностью использованы: достигнут предел рабочих температур (850-1000⁰С в течение срока эксплуатации до 100 часов) [1]. Дальнейшее развитие жаропрочных и жаростойких сплавов возможно за счет применения сплавов на основе тугоплавких металлов - хрома, молибдена, ниобия, тантала, вольфрама.

Наибольший интерес представляют сплавы на основе хрома, так как они имеют температуру плавления от 1350⁰С до 1900⁰С, сравнительно невысокую плотность (7,2-8.0 г/см³), низкий коэффициент линейного расширения - $9,6 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ (в интервале 20—100⁰С) [2]. По прочностным свойствам при температурах 1100—1200⁰С сплавы на основе хрома занимают среднее положение между жаропрочными сплавами на основе железа, никеля и сплавами на основе более тугоплавких металлов, но в отличие от сплавов на основе других тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, W) практически не окисляются на воздухе и в продуктах сгорания топлива в интервале температур 1200-1350⁰С [3]. Главным недостатком сплавов на основе хрома, препятствующим их широкому использованию, является повышенную склонность к хрупкому разрушению при комнатной температуре [4].

Работы по созданию нового поколения высокотемпературных сплавов ведутся в направлениях:

- повышение технологических и эксплуатационных свойств хромо-никелевого сплава за счет совершенствования состава и технологии изготовления;

- теоретического обоснования влияния легирующих элементов на высокотемпературные характеристики сплавов на основе тугоплавких металлов и изучения сплавов, составы которых выбраны в результате теоретических представлений;

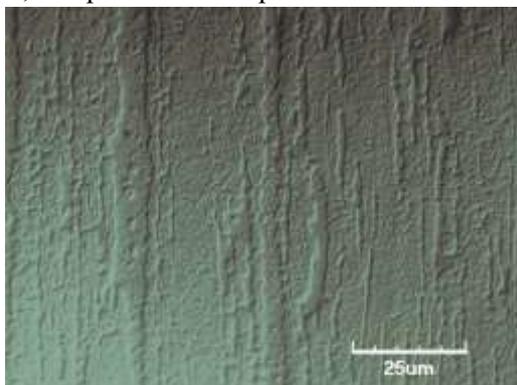
- разработка и изучение возможности применения новых технологических процессов и оборудования.

Из хромо-никелевого сплава Cr-(31-35)% Ni-(1-3)% W-(0,1-0,4%) V-(0,05-0,3)% Ti (Х65НВФТ, ВХ4Ш) изготавливают детали сопла и элементы камеры разложения топлива

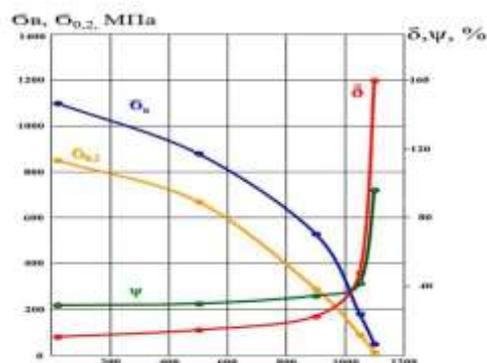
СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

термокаталитических двигателей коррекции орбиты, стабилизации и ориентации космических аппаратов, где требуется высокая жаростойкость и стойкость к газовой коррозии в диапазоне температур 1130-1300⁰С при циклическом воздействии в течение срока эксплуатации в космическом пространстве более 7 лет.

Представлены результаты оптимизации режимов и освоения технологии производства прутков диаметром до 30 мм из сплава Х65НВФТ, обеспечивающей получение металлопродукции, требуемого качества [5]. Технология включает процессы вакуумно-индукционной выплавки слитков из чистых шихтовых материалов, электрошлакового переплава, прессования полуфабриката на гидравлическом прессе, и термической обработки.



а



б

Рисунок 1 – Структура (а) и механические свойства прутка из хромоникелевого сплава Х65НВФТ

Дальнейшее совершенствование сплавов на основе хрома с целью повышения жаростойкости, жаропрочности и длительной прочности при температуре эксплуатации мы связываем с заменой никеля на более тугоплавкий легирующий элемент. Согласно диаграммам состояния Cr-W и Cr-Ta [6] рабочая температура сплава может быть повышена по крайней мере до 1500⁰С. Теоретически обоснованный выбор матричного состава сплава Cr-Ta-W связан не только с эффективностью W и Ta для упрочнения сплава, но и способностью тантала к локализации азота в фазе Лавеса Cr₂Ta, отмеченной М.Р. Brady на сплаве Cr-9,5Ta [7].

Для проведения работ по созданию такого класса материалов требуется разработка и освоение перспективных технологий и современной исследовательской базы для испытаний свойств материалов применительно к условиям эксплуатации.

Литература:

Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей.- М., МИСиС, 2001.-632с.

Савицкий, Е.М. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. - М.: Наука, 1967. -323с.

Материалы в машиностроении. Справочник в 5 т., т.3. Специальные стали и сплавы / под ред. Ф.Ф. Химушина. - М.: Машиностроение, 1968. - 448 с.

Клопп, У.Д. Сплавы на основе хрома/ Ч. Симс, В. Хагель Жаропрочные сплавы // пер. с англ. Под ред. Е.М. Савицкого. - М.: Металлургия, 1976.- С.166-186.

Бутрим, В.Н. Технологические аспекты повышения свойств и качества полуфабрикатов из сплавов на основе хрома для изделий космической техники/ В.Н. Бутрим // Технология легких сплавов, 2015, №2, С. 95-104.

Massalski, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition/ T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. - ASM International, Materials Park, OH, 1990. - 3542p.

Brady, M.P. Intermetallic Reinforced Cr Alloys for High-Temperature Use/ M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu, [etc]// Materials at High Temperatures,1999, v.16, 4, pp. 189-193.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ ДВУХФАЗНОГО ХРОМО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА.

Бутрим В.Н.¹, Кубаткин В.С.², Адашкин А.М.², Сапронов И.Ю.³.

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН»

³Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: vavilon0008@gmail.com

INFLUENCE OF PARAMETERS OF HEAT TREATMENT TO REFRACTORINESS OF DIPHASIC CR-NI ALLOY

Butrim V.N., Kubatkin V.S., Adaskin A.M., Sapronov I.Y.

Heat resistance test results of diphasic Cr-33Ni-3W-0,4V-0,3Ti alloy in depending on thermal treatment after heating in the oxidizing environment at temperature 1100⁰C, during 36ч in comparison with a heat resisting nickel-base alloy Ni-22Cr-2,8Ti-1,0Al-0,01B are presented.

Исследовали двухфазный хромо-никелевый сплав Х65НВФТ, в состоянии поставки и после различной термической обработки в сравнении с жаропрочным сплавом на основе никеля ХН77ТЮР. Испытания на жаростойкость выполняли в соответствии с требованиями ГОСТ 6370-71. Жаростойкость оценивали удельной величиной привеса, т.е. увеличением массы образца отнесенной к площади его поверхности ($\Delta m/S$)

Окисление проводили при температуре 1100⁰C в печи электросопротивления в течение 36ч. Взвешивание тигля с образцом производили до и после выдержки при 1100⁰C через каждые 12 ч., при 25⁰C.

Зависимости $\Delta m/S$ аппроксимировали линейными уравнениями вида:

$$\Delta m/S = k\tau + b \quad (1),$$

где τ – время окисления; k и b – параметры, зависящие от предшествующей (перед окислением) термической обработки сплава.

Начальная стадия высокотемпературного окисления носит параболический характер.

Константа k характеризует скорость окисления сплава. Параметр b позволяет оценить (не количественно) величину привеса, полученного на конечной стадии «параболического» окисления. Чем больше величина b , тем интенсивней «параболическое» окисление.

Наибольшей жаростойкостью на начальном этапе окисления (до 12 ч.) обладает образец сплава после закалки, наименьшей – после отжига (\min и \max b). Однако, минимальная скорость окисления ($k \min$) у отожжённого сплава (таблица 1).

Таблица 1 - Скорость окисления k и величина параболического окисления b в зависимости от термической обработки сплавов.

Сплав	Образец	Термическая обработка	k	b ,
Х65НВФТ	0	Состояние поставки	0,29 (0,289)	9,3 (9,31)
	1	Закалка + Отпуск	0,32	14,4
	2	Отжиг	0,14	20,0
	3	Закалка	0,23 (0,227)	8,0 (7,98)
ХН77ТЮР	5	Закалка + Старение	0,50(0,49)	18,6(18,56)
Примечание. В скобках указаны значения, полученные в предварительном эксперименте.				

Следует отметить значительное преимущество в жаростойкости сплава Х65НВФТ на основе хрома (Cr–30%Ni) вне зависимости от начальной структуры перед сплавом ХН77ТЮР на основе никеля (Ni–23%Cr).

Оксидные слои всех образцов сплава Х65НВФТ после 36-ти часового окисления, принципиально, имеют следующую структуру:

внешняя часть слоя – это окалина тёмного, серо-зелёного цвета, содержащая большое количество пор; это оксид хрома (Cr₂O₃).

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

внутренняя часть слоя – это γ -фаза для всех образцов

переходная зона – это область оксидного слоя, располагающаяся между окалиной и подслоем, и в которой присутствуют все структурные составляющие: окалина, поры и подслой.

На «параболической» стадии окисления, когда сохраняется сплошность оксида, скорость окисления определяется диффузией хрома. В сплаве Х65НВФТ ионы хрома диффундируют от основы сплава через подслой, скорость диффузии зависит скорости образования подслоя, формирующегося в процессе окисления.

Располагающаяся непосредственно за окалиной область сплава при окислении обедняется хромом. При этом происходит, не только изменение химического состава α -фазы, но и перераспределение объёмных соотношений фаз в соответствии с диаграммой состояния «Ni-Cr», вплоть до образования структуры, состоящей на 100% из γ -фазы.

Таким образом, чем быстрее в оксидном слое сплава под окалиной сформируется сплошной подслоем γ -фазы, тем меньше будет величина привеса на стадии «параболического окисления», и, соответственно, параметр b в уравнении (1).

При превращениях в твёрдом состоянии новая фаза зарождается преимущественно на границах зёрен и её количество растёт тем быстрее, чем больше протяженность границ, что характерно для мелкозернистых структур.

Среди сплавов, имеющих двухфазную структуру в исходном состоянии, самое мелкое (дисперсное) зерно у сплава в состоянии поставки (рисунок 1). У такого сплава быстрее всего формируется сплошной подслоем, и для такой термической обработки характерно меньшее значение параметра b . В закалённом образце, имеющем исходно однофазную структуру, при нагреве до 1100°C одновременно с окислением сплава происходит распад пересыщенного α -твёрдого раствора с образованием дисперсной γ -фазы (размер частиц менее 2 мкм). Это определяет самое быстрое формирование сплошного подслоя (значение b для закалённого образца минимально).

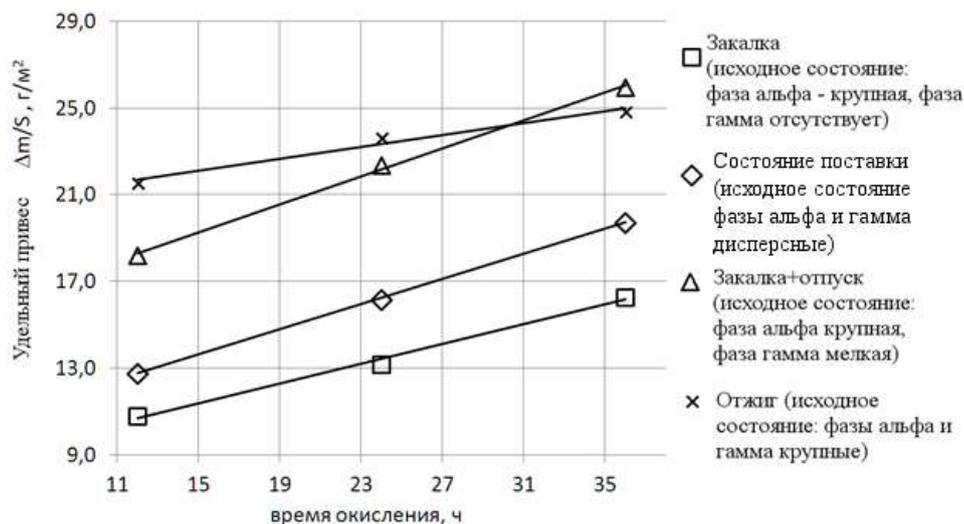


Рис. 1. Изменение удельной величины привеса сплава Х65НВФТ при окислении в зависимости от режима термической обработки.

На «линейной» стадии, скорость диффузии кислорода к поверхности раздела «пора-подслоем» зависит от пористости оксида. Поток кислорода сквозь окалину и, следовательно, скорость окисления и коэффициент « k » тем больше, чем больше площадь поверхности раздела «пора-оксид», т.е. чем больше объем пор в оксиде, чем меньше его плотность. Плотность и пористость окалины зависят от исходной структуры. Плотность окалины максимальна для отожжённого образца, поэтому значение параметра k для него минимально (см. таблицу 1).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ «МАЛОЛЕГИРУЮЩИХ» ДОБАВОК ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Бутрим В.Н.¹, Разумовский И.М.¹, Трушникова А.С.¹, Варламова С.Б.¹, Симонов В.Н.², Базалева К.О.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана

E-mail: info@kompozit-mv.ru

INFLUENCE OF LOW-ALLOYING ADDITIONS OF REFRACTORY METALS ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CR-NI-BASED ALLOY

Butrim V., Razumovskii I., Trushnikova A., Varlamova S., Simonov V., Bazaleeva K.

The content of low-alloying additions (up to 0,2 mass. %) of refractory metals (Ta, Nb, Hf, Zr) was established on the base of thermodynamic calculations of the phase structure for alloy Cr-33Ni-2W-0,3V-0,4Ti mass. %. Results of creep and high temperature durability tests, microstructure reports and x-ray examination are presented.

Изучена возможность упрочнения пластичной никелевой фазы двухфазного хромоникелевого сплава с использованием концепции когезивных свойств высокотемпературных сплавов по аналогии с жаропрочными никелевыми сплавами [2].

На основании термодинамического моделирования по принципу максимума энтропии рассчитан фазовый состав базового сплава (Сплав I) состава Cr-33Ni-2W-0,3V-0,4Ti (масс. %) и экспериментального сплава (Сплав II) состава Cr-33Ni-2W-0,3V-0,4Ti (масс. %) с малыми добавками (до 0,2 масс. %) тугоплавких металлов (Ta, Nb, Zr, Hf). Определено рациональное содержание малолегирующих добавок в экспериментальном сплаве для изучения их влияния на его структуру и механические свойства.

Результаты механических испытаний в интервале температур от 20 до 1080 °С показывают, что при введении относительно небольшого количества «малолегирующих» элементов (0,2Ta-0,2Nb-0,05Hf-0,05Zr), масс. %, при повышенных температурах имеет место снижение значения относительного удлинения (δ , %) (рис. 1) и возрастание предела прочности при растяжении.

Показано, что во время испытаний на ползучесть время установившейся стадии для Сплава II превышает время данной стадии для Сплава I (рис. 2).

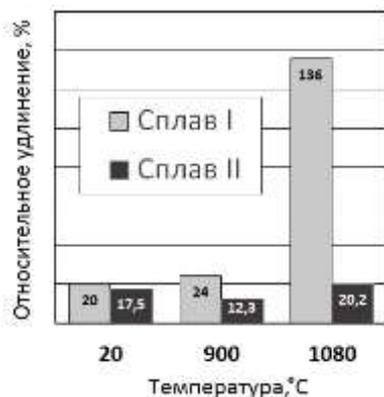


Рисунок 1 – Относительное удлинение Сплавов I и II при различных температурах

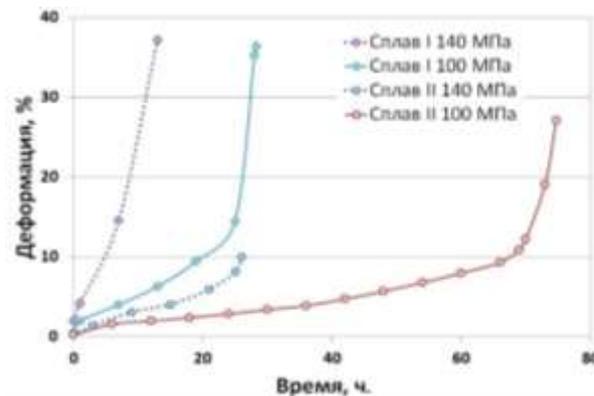


Рисунок 2 – Испытания на ползучесть образцов Сплавов I и II при температуре 800 °С

Рентгеновским методом по положению дифракционных максимумов установлено, что модифицирование сплава добавками тугоплавких элементов приводит к увеличению периода кристаллической решетки γ -фазы (ГЦК) и не влияет на период решетки α -фазы (ОЦК), при этом ширина дифракционных максимумов практически не изменяется. Наблюдаемые результаты позволяют заключить, что микродобавки тугоплавких элементов растворяются в γ -твердом растворе, и их распределение по решетке достаточно равномерное.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Сравнение микроструктуры сплавов показывает, что добавление малолегированных элементов приводит к уменьшению среднего размера частиц γ -фазы (светлая составляющая) и областей α -фазы (темная составляющая), а также к искривлению границ раздела γ/α в Сплавe II (рис. 3).

Этот результат позволяет сделать предположение о том, что выбранные принципы, основанные на введении «малолегированных» добавок, упрочняющих γ -фазу, что приводит к повышению прочности сплавов на хромоникелевой основе при высоких температурах.

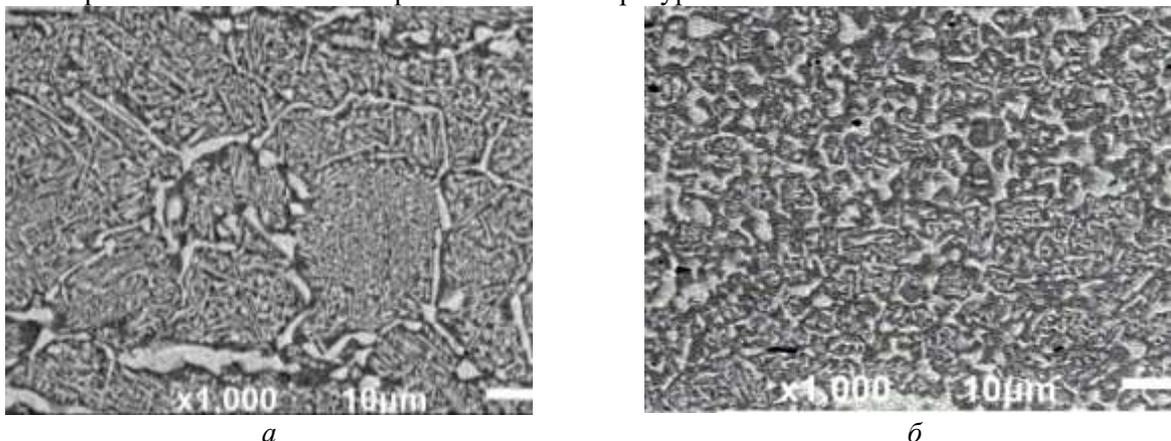


Рисунок 3 – Микроструктуры Сплавов I (а) и II (б). СЭМ. x 1000

Литература.

Butrim V.N., Razumovskii I.M., Beresnev A.G., Kartsev A., Razumovskii V.I., Trushnikova A.S. Effect of alloying elements and impurity (N) on bulk and grain boundary cohesion in Cr-base alloys // *Advanced Materials Research*, 2015, v. 2229, p. 569-574.

Razumovskiy V.I., Lozovoi A.Y., Razumovskii I.M. First-principles-aided design of a new Ni-base superalloy: Influence of transition metal alloying elements on grain boundary and bulk cohesion // *Acta Materialia*, 2015, v. 82, p.369-377.

ЦИАНАТЭФИРНОЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ РАЗМЕРОСТАБИЛЬНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ СПУТНИКОВЫХ СИСТЕМ И ОРБИТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Вихров И.А., Аристов В.Ф.

Россия, г. Переславль-Залесский, ООО «НИИКАМ

E-mail:kvazykvark@ya.ru

CYANATE ESTER BINDERS FOR THE ESMERALDABRODY CARBON FIBER STRUCTURES OF SATELLITE SYSTEMS AND ORBITAL COMPLEXES OF NEW GENERATION

Vikhrov I.A, Aristov V.F.

Shown the prospects of using the cyanate ester binders for the esmeraldabrody carbon fiber structures for space applications, given the properties of the developed binder.

В настоящее время в ракетно-космической технике (РКТ) востребованы конструкции из полимерных композиционных материалов (ПКМ), способные работать без изменения геометрических размеров в интервале температур от минус 150 °С до плюс 150 °С. Производство таких ПКМ необходимо в связи с созданием нового поколения спутниковых систем и орбитальных комплексов. Основными конструкционными материалами для подобного рода объектов являются углепластики. Главные преимущества углепластика – малая плотность, высокие прочностные и упругие свойства, низкий коэффициент линейного термического расширения (КЛТР).

В углепластике полимерная матрица выполняет преимущественно функции перераспределения напряжений между волокнами каркаса, а углеродный каркас обеспечивает необходимую прочность и жесткость. От выбора армирующего материала и матрицы будут зависеть конечные свойства ПКМ.

Для изготовления размеростабильных конструкций в качестве армирующего материала лучше всего подходят высокомодульные углеродные волокна, а связующие должны иметь низкие показатели газовой выделенности и влагопоглощения, достаточную для условий космоса теплостойкость, высокие физико-механические характеристики и повышенную устойчивость к микрорастрескиванию при термоциклировании и облучении космическими лучами.

Традиционно используемые в российской космонавтике для подобных задач связующие на основе эпоксидных соединений не в полной мере удовлетворяют заданным требованиям и имеют ряд недостатков, таких как повышенные показатели влагопоглощения и образования микротрещин при термоциклировании и радиации. В то же время ряд зарубежных фирм, таких как, Tencate (США), Hexcel (США) и Cytec (Великобритания) выпускают для изготовления углепластиковых изделий связующие и препреги на основе цианатэфирных смол, обладающие наилучшими показателями для применения в условиях космического пространства.

В нашем институте было разработано связующее НИИКАМ-РС на основе олигомеров бисфенол А дицианата для производства препрегов на основе высокомодульных углеродных волокон. Ниже в таблице 1 приведены основные сравнительные характеристики разработанного связующего НИИКАМ-РС, а также связующего ЭНФБ разработанное в ВИАМ, наиболее часто используемого в российских углепластиковых конструкциях космического назначения, и зарубежного цианатэфирного связующего EX-1515 фирмы Tencate (США).

Таблица 1

Сравнительные характеристики связующих для ПКМ космического назначения

Связующее	ЭНФБ	EX-1515	НИИКАМ-РС
КЛТР, ppm/°C	61-77	61	50-60
*E, ГПа	3,5 - 4,5	3,4	3,5-5
*σ _p , МПа	45-47	-	40-50
*σ _и , МПа	45-70	-	100-110
Максимальная T _{ст} , °C	115-130	160-180	250-290
*РВП, %	1,5	0,25-0,35	0,24

*E – модуль упругости, σ_и – предел прочности при изгибе, σ_p – предел прочности при растяжении, T_{ст} – температура стеклования, РВП – равновесное влагопоглощение при относительной влажности 60 % и температуре 25 °C.

Из таблицы видно, что разработанное в нашем институте связующее НИИКАМ-РС по всем физико-механическим характеристикам превосходит как эпоксидное связующее ЭНФБ, так и цианатэфирное EX-1515. Особенно сильно (примерно на порядок) отличаются показатели равновесного влагопоглощения цианатэфирных связующих по сравнению с таковыми для эпоксидных связующих, что является весьма важным свойством при создании прецизионных размеростабильных углепластиковых конструкций.

Таким образом, на основе разработанного в ООО «НИИКАМ» цианатэфирного связующего возможно получение конструкций из ПКМ с лучшими характеристиками, что позволит создавать спутниковые системы и орбитальные комплексы нового поколения.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА СОСТАВА C/(SI-C-HF), ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРОПИТКИ РАСПЛАВОМ
ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Волкова В.А., Тимофеев И.А., Тимофеев А.Н.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

**ANALYSIS OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF CARBON-CERAMIC COMPOSITE
MATERIAL C/(SI-C-HF) BY MEANS OF REACTIVE MELT INFILTRATION PROCESS**

Volkova V.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N.

В ОАО «Композит» с 2012 года интенсифицировались работы по разработке композиционных материалов с высокой стойкостью к высокоэнтальпийному окислительному потоку. Такие материалы могут быть созданы методом пропитки пористых углерод-углеродных или углерод-карбидокремниевых заготовок расплавом тугоплавких металлов и/или их соединений [1].

В данной работе представлены результаты анализа структуры и свойств образцов УККМ с тугоплавкой матрицей, изготовленных на ОАО «Композит» методом пропитки расплавом металлов и их соединений.

Литература

1. M. Yan, H. Li, Q. Fu, J. Xie, L. Liu, B. Feng. Ablative property of C/C-SiC-HfC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis under 3000 °C oxyacetylene torch. // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2014. – Vol.27, № 6. – P.981–987.

ОДНОУПАКОВОЧНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЛЕИ

Гараева Г.Р., Гладких С.Н., Белинский М.А.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: garaevagu@gmail.com

ONE-PACKAGE EPOXY STRUCTAL ADHESIVES

Garaeva G.R., Gladkikh S.N., Belinsky M.A.

New one-package epoxy structural adhesives have been developed in JSC Kompozit. Adhesives have high strengths at a temperature of minus 60, 20 and 150 °C, low coefficient of linear thermal expansion and high glass transition temperature.

Для приклеивания магнитов из редкоземельных сплавов к стальным деталям роторов и статоров электродвигателей разработаны эпоксидные одноупаковочные клеи, отверждающиеся при температуре 120 °C за 2 часа или при 150 °C за 0,5 часа, с высокими прочностными характеристиками при сдвиге и отрыве при температуре от минус 60 до 150 °C взамен клея УП-5-207 (производства Украина). Указанный вибро- ударопрочный клей широко использовался для обеспечения коррозионной защиты и герметизации клеевых и сварных швов, а также герметизации микросборок и в производстве режущих инструментов [1]. Применение одноупаковочных клеящих материалов предпочтительно по сравнению с двух- и многоупаковочными ввиду их практической безотходности, гарантирования качества из-за исключения неточности в дозировке компонентов при изготовлении клея, возможности использования дозаторов для нанесения клея и автоматизации процесса склеивания ряда конвейерных производств.

Разработанные клеи характеризуются более низкими значениями коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) и более высокими значениями температуры стеклования (T_g), чем клей УП-5-207 (таблица 1).

Таблица 1 – Коэффициент линейного температурного расширения (КЛТР) клеев типа ЦМК-ОК в диапазоне температур от минус 60 до 200 °С

Шифр клея	Режим отверждения температура, °С/время, ч	КЛТР, $\alpha \cdot 10^6$ 1/К в диапазоне температур, °С					T _g , °С
		-60 ÷ 20	20 ÷ 200	20 ÷ 150	20 ÷ 100	-60 ÷ 150	
ЦМК-ОК-1	120/2	41	226	94	59	74	160
	150/0,5	37	88	49	41	44	159
ЦМК-ОК-9	120/2	43	260	123	65	93	134
	150/0,5	40	160	102	57	78	125
УП-5-207	120/2	45	180÷200	128	66	96	60,6
	150/0,5	-	-	-	-	-	48,8

В таблице 2 представлены прочностные характеристики соединений на клеях марок ЦМК-ОК.

Таблица 2 – Характеристики клеев типа ЦМК-ОК (режим отверждения: 2 часа при 120°С)

Шифр клея	Относит. удлинение при растяжении, %	Прочность при сдвиге, МПа, соединений стали при температуре, °С					Прочность при отрыве, МПа, при температуре, °С (Ст3)	
		минус 60	20±5	120	150	200	20±5	150
ЦМК-ОК-1	3,20	≥15,9* (Ст3)	≥17,5* (Ст3)	≥20,4* (Ст3)	≥18,3* (Ст3)	6,9 (Ст3)	≥ 54,0	24,7
	2,4 (150 °С 0,5 ч)		18,2 (30ХГСА)		17,9 (30ХГСА)			
			≥14,3* (АМг6)		≥15,5* (АМг6)			
ЦМК-ОК-9	3,2 (150 °С 0,5 ч)	≥21,9* (Ст3)	≥23,8* (Ст3)	≥16,1* (Ст3)	6,6 (Ст3)	1,7 (Ст3)	≥ 54,0	7,1
			≥17,1* (АМг6)		≥6,2* (АМг6)			
УП-5-207	3,3 (150 °С, 0,5 ч)	-	≥25,6* (Ст3)	-	4,1 (Ст3)	-	≥ 54,0	5,0
* - образцы клеевых соединений сильно погнулись, поэтому значения прочностных характеристик занижены								

Из результатов испытаний, представленных в таблицах 1 и 2 видно, что разработанные клеи типа ЦМК-ОК имеют более высокие температуры стеклования и обеспечивают более высокие, чем клей УП-5-207 прочности при сдвиге и равномерном отрыве при температуре 150 °С, то есть являются более теплостойкими.

Полученные значения относительного удлинения при растяжении разработанных клеев при обоих режимах отверждения составляют от 2,4 до 3,2 % и являются сравнимыми с относительным удлинением 3,3 % для клея УП-5-207, следовательно, разработанные клеи не являются хрупкими, могут быть такими же вибро- и ударопрочными как и украинский аналог.

Клеи марок ЦМК-ОК-1 и ЦМК-ОК-9 имеют минимальные показатели газовыделения, не превышающие допустимых по ГОСТ Р 50109-92 значений (ОПМ – не более 1,0 %, ЛКВ – не более 0,1 %). Клеи не вызывают коррозию алюминиевых и титановых сплавов, нержавеющей стали, меди, защищают от коррозии углеродистые стали, устойчивы в условиях циклического изменения температур (от минус 60 °С до плюс 125 °С, количество циклов 10), хранятся не менее 6 месяцев в состоянии поставки. На разработанные клеи выпущены технические условия.

В настоящее время разработанные клеи проходят ускоренные климатические испытания по оценке сохранности прочностных характеристик в течение 25 лет, опробуются в АО «НПЦ «Полус» (г. Томск)

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

на имитаторах, в ОАО «Болховский завод полупроводниковых приборов» (г. Болхов, Орловская обл.) при склеивании керамических материалов, в ОАО «НПП «Пирамида» (г. Санкт-Петербург) клеи проходят опробование в качестве замены пайки для обеспечения герметичности корпуса деталей, в ЗАО «Московский завод автотракторной электроаппаратуры» (г. Москва) – для склеивания деталей режущего инструмента.

Разработанные в ОАО «Композит» теплостойкие клеящие материалы рекомендуются для склеивания металлов, керамики, разнородных материалов, деталей в изделиях, испытывающих в процессе эксплуатации воздействие повышенных температур, например, при производстве деталей режущего инструмента, при приклеивании магнитов в статорах и роторах электродвигателей.

Литература

1. Г.В. Мотовилин. Склеивание. Параллельный словарь-справочник. Спб.: Наука, 2000, 328.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ БИОДЕГРАДАЦИИ ОТХОДОВ ЭПОКСИДНЫХ И ЭПОКСИФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

Гатина Е.Р., Шатров В.Б., Шайдунова Г.И.

Россия, г.Пермь, ПАО НПО «Искра»

E-mail:ger615@iskra.perm.ru

FEATURES TECHNOLOGY BIODEGRADATION WASTES EPOXI AND EPOXI-PITCHES

Gatina E.R., Shatrov V.B., Shaydurova G.I.

Properties of the cured binder technology biodegradation by incubation in the soil. Investigation of surface degradation by microorganisms.

Сбор и утилизация промышленных отходов при производстве композитов относится к проблемным вопросам в реальной практике. Фенолформальдегидные и эпоксидные связующие составляют основу для композитов с использованием арамидных, углеродных, полиамидных и других волокнистых наполнителей. В реальной практике при намотке крупногабаритных корпусов имеет место накопление промышленных отходов связующего на поддонах для стекания их массы, которое в дальнейшем не подлежит вторичному использованию без применения методов дополнительной обработки. При изготовлении препрегов также очевидно появление отхода связующего после пропитки ткани.

Все это в комплексе вызывает обоснованную озабоченность по охране окружающей среды, пока нет конкретного решения вопроса: как утилизировать отходы связующего, не оказывая негативного влияния на природную среду, так как известные методы утилизации (захоронение, пиролиз) в той или иной мере вызывают экологическую опасность как при выбросах в атмосферу так и при замедленной деградации в земных недрах.

В связи с этим приобретает особую актуальность разработка современной и эффективной технологии утилизации связующего. Анализ теоретических исследований показал, что к наиболее перспективным и экономичным методам обезвреживания ксенобиотиков (загрязнителей) низковязких полимерных материалов следует отнести метод биodeградации, универсально и адресно разработанный для конкретного класса материалов. Биоразложение той или иной композиции приводит к ослаблению остроты глобальной экологической проблемы, включая загрязнения верхнего слоя почвы промышленными отходами.

Количество отходов неотвержденного связующего в рамках производства ПАО НПО «Искра» г. Пермь составляет порядка 8 тонн в год, которое относится ко 2, 3 классу опасности. На данном этапе отходы связующего сдаются в стороннюю организацию на обезвреживание или хранение на платной основе. Кроме того, известно, что их обезвреживание производится за пределами Пермского края.

В рамках разрешения этой проблемы проводились исследования возможности утилизации эпоксидных и эпоксифенольных связующих методом биodeградации, а именно методом введения в составы различных биоразлагаемых продуктов с варьированием их рецептурного состава.

Последующий этап - это инкубация заполимеризованных образцов в модельной почве и с оценкой их биоповреждения с течением времени. Для оценки экологической безопасности утилизации путем

экспозиции в почве были проведены исследования класса опасности, кислотности отвержденного отхода и исследование проб модельной почвы.

Результаты исследований по утилизации промышленных отходов методом биодegradации показывают свою перспективность в расширенных масштабах, что позволит эффективно решить важнейшую экологическую задачу в целях рационального природопользования.

НОВЫЕ КЛЕИ ОАО «КОМПОЗИТ» ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ РКТ

Гладких С.Н., Вялов А.И.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: kompolit@yandex.ru., vyalov777@mail.ru

NEW ADHESIVES JSC KOMPOZIT FOR SPACE-ROCKET TECHNIQUES

Gladkikh S.N., Vyalov A.I.

The paper presents new adhesives for space-rocket techniques - assembly polyurethane adhesives for adhering of bases used for mounting cables and interblock pipelines on spacecraft frame, structural adhesives with highheat resistance (150 ÷ 200 °C), high-temperature cold-setting adhesives.

1. Малогазящие клеи для космических аппаратов (КА)

Для контактного наклеивания опор (скоб и кронштейнов), предназначенных для закрепления кабелей БКС и межблочных трубопроводов системы коррекции на корпусе КА, разработан полиуретановый монтажный тиксотропный клей (МТК) с высокой липкостью, позволяющей устанавливать элементы крепежа из алюминиевого сплава, углепластиков после их фиксации в течение 5-10 минут. Затем клей отверждается при температуре (25±10) °C, набирает прочность на сдвиг не менее 1,0 МПа за 3 ч, ≥ 5,0 МПа в течение суток, 7-10 МПа в течение 3-7 суток. Клеевое соединение работоспособно в интервале температур ± 150 °C. До последнего времени скобы и кронштейны устанавливались на клее ВК-9, с обеспечением давления на каждом элементе крепежа в течение 24 ч при температуре (20 ± 5) °C.

МТК опробован также в производстве спиральных антенн для приклеивания медного проводника по спирали на стеклопластиковой трубе взамен клея БФ-4 горячего отверждения с высоким газовыделением. Клей МТК имеет высокую адгезию к полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) и полиимидной пленкам.

На основе термостойких эпоксидных смол разработан конструкционный клей холодного отверждения марки ЦМК-КК, обеспечивающий прочность соединений алюминиевого сплава на сдвиг не менее 5,0 МПа при 150 °C, не менее 17 МПа при температуре 20 °C и более 10,5 МПа при температуре минус 196 °C. Клей готовится из трех компонентов, имеет жизнеспособность 2-3 ч, отверждается в течение 3 суток, в АО «ИСС» опробован для склеивания углепластиков, алюминиевых сплавов.

В результате испытаний установлено, что клеи ЦМК-КК, МТК:

- являются стойкими к воздействию ионизирующего излучения с дозой 300 Мрад;
- имеют минимальные показатели газовыделения при вакуумно-тепловом воздействии по РД 134-0144-207: легкоконденсируемые вещества (ЛКВ) – не более 0,1 %, общая потеря массы за вычетом воды (РПМ) не более 1,0 %;
- не вызывают коррозию алюминиевых и титановых сплавов, сталей;
- обеспечивают высокие адгезионные характеристики клеевых соединений после имитации хранения в течение 25 лет.

На клеи разработаны технические условия, клеи введены в ОСТы.

Разработаны конструкционные малогазящие радиационностойкие клеи холодного отверждения ЦМК-18, ЦМК-18-1, ЦМК-22, работоспособные при температурах до 250-300 °C (кратковременно) с прочностью соединений алюминиевых сплавов на сдвиг ≥ 12 МПа при 20 °C, не менее 3 МПа при 200 °C. Эти клеи рекомендуются для опробования взамен клеев К-300-61, К-400.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

2.Высокотемпературные клеи холодного отверждения

Разработан конструкционный высокотемпературный клей холодного отверждения ЦМК-Вт, содержащий в качестве наполнителя отечественный карбид бора, превосходящий известный клей К-800 по работоспособности до 1000 °С (кратковременно) и по прочности клеевых соединений стали на отрыв (при 20 °С \geq 30 МПа) при 200, 250, 800 °С. Клей предназначен для склеивания металлов и неметаллических материалов (теплозащита, теплоизоляция, углеродные материалы).

Для склеивания керамоматричных и углеродных материалов разработан высокотемпературный (до 1500 °С) клей ЖТК-14 холодного отверждения, обеспечивающий прочность склеивания углеродных материалов при 20 °С не менее 5,0 МПа, при 1200 °С не менее 2,0 МПа.

На клеи разработаны технические условия, клеи введены в ОСТы.

РАЗРАБОТКА АРМИРОВАННЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАБОТОСПОСОБНЫХ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ

Глухов А.И.¹, Дьяконов В.А.¹, Люсова Л.Р.², Пронин Б.Ф.¹

*¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, Московский технологический университет
E-mail: info@kompozit-mv.ru*

DEVELOPMENT OF REINFORCED THERMAL PROTECTION MATERIALS WORKING IN HIGH-TEMPERATURE GAS FLOWS

Glukhov A.I., Dyakonov V.A., Lusova L.R., Pronin B.F.

The report contains results of development and researches of new elastic composite thermal protection materials reinforced with a silica fabric supplemented with powdered refractory fillers. It also gives the basic properties of these materials, and highlights the ways for further research and modifications.

Современные конструкции твердотопливных двигателей с увеличенными температурами горения топлив, повышенными скоростями обтекания внутренних поверхностей корпуса двигателя продуктами сгорания топлива, содержащими абразивную кристаллическую фазу, с изменением состава самих продуктов сгорания в сторону повышения их окислительного потенциала ставят перед разработчиками новые и, зачастую, очень сложные задачи разработки теплозащитных материалов и покрытий [1].

Обширные исследования в данной области привели к созданию большого количества теплозащитных материалов и покрытий, отличающихся областями применения, составом, температурно-временными интервалами применения, работоспособностью в потоках различного окислительно-восстановительного потенциала.

Разработанные ранее и применяемые в настоящее время различные теплозащитные материалы на основе бутадиен-нитрильных и этилен-пропиленовых каучуков с добавлением порошкообразных компонентов, а также смол, не в полной мере отвечают современным требованиям в первую очередь по линейному уносу, что негативно сказывается на массогабаритных характеристиках конечного изделия [2]. Отставание в данной области может негативно повлиять на конкурентоспособность разработанных изделий в сравнении с иностранными разработками.

Модернизация существующих и создание новых изделий требует создания эрозионно-стойких эластичных теплозащитных материалов с более высоким параметром эффективности по сравнению с имеющимися аналогами. Повышенный интерес разработчиков двигателей к эластичным материалам и покрытиям обусловлен возможностью распределения термомеханических нагрузок на границе с корпусом двигателя, что существенно упрощает конструкцию. Данные материалы должны обладать высокими температурами разрушения, низкими значениями тепло- и температуропроводности, высокой теплоемкостью, хорошей адгезией к металлической или стеклопластиковой поверхности корпуса камеры сгорания двигателя, а также обладать рациональной технологией изготовления.

Для решения поставленных задач проведены работы по разработке эластичных композиционных материалов теплозащитного назначения, армированных объемными углеродными и кремнеземными тканями с добавками порошкообразных тугоплавких наполнителей.

Применение армировки позволяет в значительной мере снизить параметры уноса материала в высокотемпературных газовых потоках. Армированные эластичные композиционные материалы

обладают комплексными свойствами силовой армирующей основы (наполнителя) и эластичного покрытия (связующего). Типичным представителем таких материалов является равнопрочная по основе и по утку ткань с двухсторонним резиновым покрытием - так называемая прорезиненная ткань [3]. С другой стороны, такие материалы требуют не только корректировки рецептуры теплозащитного покрытия, но и новой технологии изготовления полуфабриката, поскольку традиционные технологии изготовления, а именно вальцевание с последующим каландрованием, в данном случае не применимы. Для получения армированных эластичных теплозащитных покрытий в качестве связующих выбраны низковязкие кремнийорганические полимеры, а также латексные смеси, с последующим изготовлением полуфабрикатов для дальнейшего технологического применения.

Выбранные технологические режимы пропитки стеклотканей связующим, формование заготовок, температурно-временные режимы отверждения позволили создать материал с заданными свойствами.

С целью защиты материалов от проникающих компонентов топлива произведен выбор изолирующих покрытий и отработана технология их нанесения.

В докладе представлены результаты разработки рецептур материалов внутренней теплозащиты воздушно-реактивных твердотопливных двигателей. Приведены данные исследований прочностных, теплофизических свойств материалов, результаты испытаний материалов на устойчивость к проникающим пластификаторам топлива.

Показан выбор клеевых составов, отработка технологии склеивания и оценка прочности соединения в широком диапазоне температур. Представлены состав и количество продуктов газовой выделения из теплозащитных материалов в условиях хранения, что является не маловажным для оценки коррозионной активности, а также влияние на стабильность характеристик топлива.

Приведены данные сравнительных испытаний материалов в высокоэнтальпийных газовых потоках различного окислительного потенциала и определены массовые уносы. Стендовые испытания в условиях моделирующей работу теплозащитных покрытий в двигательных установках, подтвердили эффективность разработанных материалов.

В заключении следует отметить, что все рассмотренные покрытия обеспечены сырьевой базой, промышленной технологией и нашли свое применение при проектировании и производстве перспективных изделий.

Для некоторых видов теплозащиты в рамках ОАО «Композит» организованы специализированные производственные участки по изготовлению полуфабрикатов покрытий.

Литература

1. Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки / Сорокин В.А., Яновский Л.С., Козлов В.А. и др. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 320 с.
2. Интегральные прямоточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах (Основы теории и расчета) / В.Н. Александров, В.М. Быцкевич, В.К. Верховоломов и др. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. - 343 с.
3. Большой справочник резинщика. Ч. 2. Резины и резинотехнические изделия / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 648 с.

COMPOSIT ION-EXCHANGE MEMBRANES BASED ON RALEX© AND ZIRCONIUM COMPOUNDS

Golubenko D.V., Karavanova Yu.A.

Russia, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS

E-mail: golubenko@igic.ras.ru

Electrodeionization is a water treatment technology that utilizes an electrode to ionize water molecules and separate dissolved ions (impurities) from water. The membrane permselectivity is the most important membrane parameter for electrodeionization process [1]. Due to the presence of mesoporous [2], heterogeneous membranes cannot perfectly block the co-ion transport, which limits their applicability in this area.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

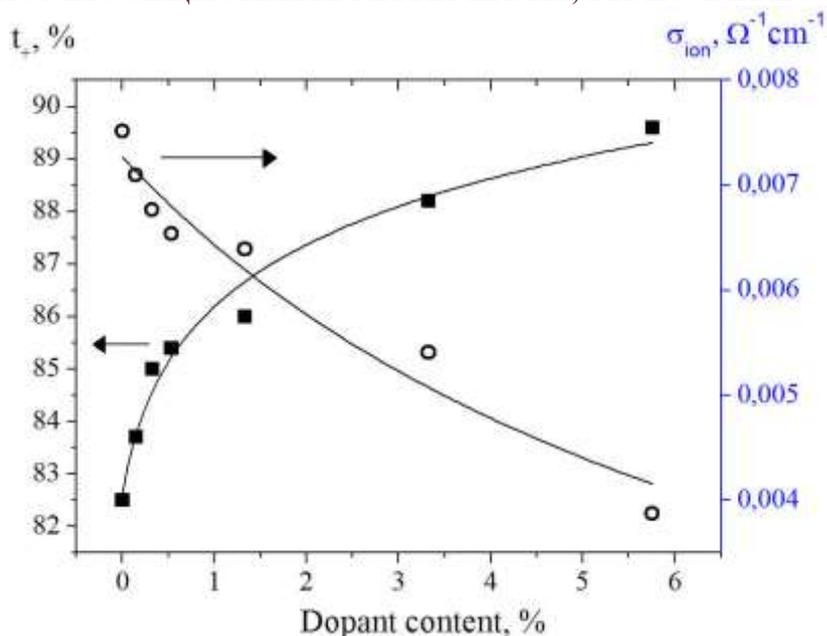


Fig.1. Selectivity (2M/0,1M NaCl) and ion conductivity (at 0,1M NaCl) of obtained hybrid membranes.
 $t_+(CMX)=89,2\%$

In this study we carried out the optimization of the electrochemical properties of heterogeneous membranes by in situ introduction of zirconium compounds, which significantly decrease permselectivity and increase the selectivity of Ralex membranes (Fig.1), Permselectivity of the last one became similar to the one of the best ion exchange Neosepta© CMX membrane. Membranes with asymmetric dopant distribution were obtained, which allows to neutralize the worse ionic resistance of hybrid membranes while maintaining high permselectivity.

Acknowledgment. This work was supported by Russian Science Foundation (project № 16-13-00127).

References:

1. N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, et al., Adv. Colloid. Interfac. 139:3–28, 2008.
2. J. Křivčík, J. Vladařová, J. Hadrava, et al., Desalination Water Treat., 14:179–184, 2010.
3. A.B. Yaroslavl'tsev, E.Y. Safronova, A.A. Lysova, et al., Desalination and Water Treatment, 35:202–208, 2011.

АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ АРМИРУЮЩИХ ПРЕФОРМ МЕТОДОМ КОНТУРНОГО ПЛЕТЕНИЯ

Грачев Ф.А., Тимофеев И.А., Прокопенко А.В., Колчин М.О.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

AUTOMATED FORMING OF REINFORCING PREFORMS METHOD OF BRAIDING

На сегодняшний день доля ручного труда на предприятиях РКТ, при формообразовании изделий из КМ еще очень велика. Ручной труд не обеспечивает надежной связи между расчетно-конструкторскими требованиями и конечным изделием, обладает достаточно большой трудоемкостью и стоимостью.

Внедрение автоматизированных технологий формования преформ должно позволить существенно снизить количество ручных операций, повысить производительность и повторяемость изделий.

В связи с этим в ОАО «Композит» начата разработка технологий автоматизированного изготовления преформ методом контурного плетения для ПКМ, УУКМ и ККМ. Работы ведутся по следующим основным направлениям:

- разработка и внедрение технологии контурного плетения армирующих преформ;
- методы обработки и модифицирования армирующих материалов (нитей);
- проектирование нового оборудования для технологии контурного плетения.

Технология контурного плетения для изготовления композитных изделий применяется достаточно давно, первые публикации о применении плетеных деталей в РКТ замечены в США в конце 70-х годов. А

активное внедрение в изделия РКТ началось с конца 80-х начала 90-х годов. В СССР и России, до настоящего времени из углеродной и кремнеземной нитей плелись только уплотнительные шнуры, широкого распространения технология пока не получила. Однако данная технология может быть применена в создании таких изделий как трубы различного сечения, переходники, формообразующие оснастки имеющие круглое, овальное, треугольное, прямоугольное и подобные им сечения. Исходя из всего выше сказанного можно сделать заключение что данная, технология обладает большим потенциалом.

В настоящей работе показаны результаты:

изготовления изделий больших размеров;

отработки процессов нанесения аппретов на углеродные нити типа УКН;

разработки программного продукта;

исследований свойств композиционных материалов на основе плетеных преформ.

НОВОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО НАНОМАТЕРИАЛА В КОРМЛЕНИИ ЖВАЧНЫХ ЖИВОТНЫХ

Грудина Н.В., Быданова В.В., Грудин Н.С.

Россия, г. Обнинск, ФГБНУ ВНИИРАЭ

E-mail: n.grudina2014@yandex.ru

NEW APPLICATION OF A POLYMERIC NANOMATERIAL IN FEEDING RUMINANT ANIMALS

Grudina N.V., Bydanova V.V., Grudin N.S.

Russia, Obninsk, Russian Institute of Radiology and Agroecology

Developed feed additive of new type on the basis of high molecular weight water-soluble polymeric nanomaterial. The aim of this work was to investigate the effects of forage supplements on milk production of cows in production conditions Supplement increased milk production by 8,6 % Considered the mechanism of action of this Supplement, associated with the formation of protein-polymer complexes.

Одним из резервов повышения обеспеченности жвачных животных белком в условиях интенсивного ведения животноводства является применение различных средств и кормовых добавок, которые повышают усвояемость кормов и обеспечивают их рациональное использование. Если учесть, что доля корма в себестоимости животноводческой продукции достигает 70%, то применение кормовых добавок, повышающих усвоение кормов и, как следствие, снижение затрат на производство 1 кг продукции, сможет оказать существенное влияние на экономическую эффективность животноводческой отрасли.

Одним из перспективных направлений для решения проблемы обеспечения животных белком является поиск новых путей «защиты» кормового белка от распада в рубце жвачных животных. Установлено, что снабжение аминокислотами организма жвачных животных зависит от уровня синтеза микробного протеина в преджелудках и от количества, состава и переваримости той части кормового протеина, которая избегает распада в рубце («защита» белка). В связи с этим более выгодно высокоценным белкам избегать распада в рубце (особенно при кормлении высокопродуктивных животных), на что и направлены многочисленные работы по «защите» кормового белка от распада. Имеющиеся в настоящее время средства «защиты» имеют недостатки, прежде всего, связанные со сложностью технологических приемов, большой дозировкой препаратов, токсичностью некоторых из них, высокими затратами при их производстве и применении. Все это делает дорогостоящим и нерентабельным применение подобных препаратов, а в случае их токсичности – приводит к снижению качества молока и мяса. Поэтому в целях «защиты» протеинов корма нами был применен принципиально новый подход – создание кормовых добавок нового типа на основе водорастворимых полимерных наноматериалов (ВПН), с молекулярной массой $\approx 10^6$ Да и размерами частиц порядка 100 микрон.

Литературные данные и собственные эксперименты *in vitro* показали, что ВПН при определенных условиях взаимодействия образует обратимые комплексы с модельным белком. Это свойство ВПН было

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

использовано нами при разработке кормовой добавки нового типа, получившей коммерческое название Солунат. Солунат является жидким полупрозрачным киселеобразным раствором для орального применения, не имеет цвета вкуса и запаха. Сырье для производства этой добавки – отечественное, стоимость его не велика. Вносится в рацион животных ежедневно, в смеси с комбикормом или другими высокобелковыми концентратами. Солунат отличается полной безвредностью для организма животных.

В опытах, проведенных на лактирующих коровах с вживленной фистулой в рубец, установлено, что скармливание смеси концентратов с Солунатом в дозе 500 мг/(гол*сут), в отличие от контроля, снижает распадаемость сырого протеина в рубце, увеличивает количество рубцовой микрофлоры, а также способствует некоторому повышению pH рубцовой жидкости. Выявленные эффекты свидетельствуют об оптимизации процессов пищеварения животных, получавших Солунат.

Опыты, проведенные на молочно-товарной ферме, показали достаточно высокую эффективность водорастворимого полимерного наноматериала – основного действующего вещества Солуната на молочную продуктивность жвачных животных. Было показано, что через 30 суток применения Солуната, среднесуточный удой коров опытной группы был выше, чем в контрольной, - на 1,9 л, т. е. на 8,6 %. Применение полимерной кормовой добавки увеличивало не только суточные удои молока, но и продолжительность фазы раздоя (первый период лактации), в то время как в контрольной группе фаза раздоя в это время уже заканчивалась и наступал второй период лактации (стационарный).

Повышение молочной продуктивности животных при применении Солуната, вероятно, происходит прежде всего за счет образования комплексов кормового белка с активными центрами молекул полимера («защита» белка), которые, очевидно, могут образовываться не только *in vitro* (в растворе), но и *in vivo*, в желудочно-кишечном тракте.

Полученные *in vivo* данные, показали положительное влияние полимерного наноматериала на процессы рубцового пищеварения жвачных животных и их молочную продуктивность. Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность использования полимерного наноматериала по новому назначению: в сельском хозяйстве, а именно, в кормлении животных.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

Гущина И.И.¹, Морозов В.А.², Дейнеко Д.В.², Савон А.Е.³

Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: iriska.gu@gmail.com

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий получения и концентрации Eu^{3+} на структуру и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

В настоящее время особое внимание исследователей уделяется люминесцентным материалам, которые могут быть использованы в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)). Соединения со структурой шеелита (CaWO_4), содержащие катионы Eu^{3+} , в настоящее время рассматриваются как перспективные красные люминофоры для трехцветных WLED.

Исследование люминесцентных свойств $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.35$) показало, что максимум красной люминесценции (~615 нм) наблюдается для состава $x=0.25$ [1]. Проведенное позднее исследование полиморфизма $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ выявило существование при $T=700$ °C необратимого фазового перехода из α -фазы в β -фазу, при этом меняется характер упорядочения катионов K и Eu в A-подрешетке шеелитоподобной структуры ABO_4 [2].

Твердые растворы $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0-1$) получены методом твердофазного синтеза при температурах 650 и 800 °C. Показана изоструктурность полученных твердых растворов с триклинной модификацией $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$. Замещение Gd^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.053 \text{ \AA}$) на Eu^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.066 \text{ \AA}$) приводит к увеличению объема элементарной ячейки в $\alpha\text{-KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$. Выявлено влияние концентрации Eu^{3+} и температуры получения на структуру и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$.

Литература

1. Yi L., Zhou L., Wang Z., Sun J., Gong F., Wana W., Wang W. Current Appl. Phys. 2010, 10, 213

2. Morozov V. A., Arakcheeva A. V., Pattison P., Meert K. W., Smet P. F., Poelman D., Gauquelin N., Verbeeck J., Abakumov A. M., Nadermann J. Chem. Mater. 2015, 27, 5519.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-07741 и 16-33-00197) и Гранта Президента Российской Федерации (№ МК-7926.2016.5)

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ ЗЕРКАЛ КОСМИЧЕСКОГО ТЕЛЕСКОПА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

Алексеев С.В.¹, Баженова О.П.¹, Демина В.Д.¹, Рыжиков И.А.², Гусев А.В.², Богачев В.А.¹

¹Россия, г. Химки, ФГУП "НПО им. С.А. Лавочкина", ²Россия, г. Москва, ИППЭ РАН

E-mail:metall@laspace.ru

THE CHOICE OF MATERIALS AND MANUFACTURING TECHNOLOGIES HEATERS ULTRAVIOLET SPACE TELESCOPE MIRRORS

Alekseev S.V., Bazhenova O.P., Demina V.D., Ryzhikov I.A., Gusev A.V., Bogachev V.A.

For correct operation of the optical system must be consistency geometric dimensions of its constituent elements and to ensure a minimum level of deposited sediment on its own outer atmosphere of the spacecraft (the deposition takes place primarily on cold surfaces). Thus, the question arises of heaters for the development of the telescope mirrors, providing uniform heating them in a predetermined temperature range.

At the same time, the main task in the development of these heaters is the hard choice of materials for the manufacture of the nature of the evolution of gas, since this type of heater is located in the immediate vicinity of the telescope mirrors, and the fallout from such objects fall on the mirror surface in the first place. Since the telescope operates in the ultraviolet spectrum, even a small gas emission from the elements, which are close to the mirror, the telescope would expose the threat of job: on the mirror of a thin, invisible to the human eye, the film, which will be reflected UV radiation from the mirror. Therefore, special requirements apply to molecular contamination in the choice of material and design of the heater.

В настоящее время идет разработка международного проекта «Спектр-УФ» («Всемирная космическая обсерватория – ультрафиолет», ВКО-УФ). Задача этого космического аппарата – исследование Вселенной в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (110 - 320 нм), который недоступен для наблюдений с использованием наземных инструментов.

В состав космического аппарата входит телескоп Т-170М с большой разрешающей способностью, основной рабочий инструмент ВКО-УФ для работы в ультрафиолетовом участке электромагнитного спектра. Телескоп оснащён главным зеркалом диаметром 1,7 м и вторичным - 0,4 м, спектрографами и камерами для построения высококачественных изображений в видимом и УФ диапазоне.

Для корректной работы оптической системы необходимо как постоянство геометрических размеров элементов ее составляющих, так и обеспечение минимального уровня осаждаемых продуктов собственной внешней атмосферы космического аппарата (осаждение происходит первоначально на холодные поверхности). Таким образом, встает вопрос разработки нагревателей зеркал телескопа, обеспечивающего равномерный их подогрев в заданном температурном диапазоне.

Одновременно, главной задачей при разработке данных нагревателей стал жесткий выбор материалов для изготовления по характеру газовыделения, так как этот тип нагревателей находится в непосредственной близости от зеркал телескопа, и продукты газовыделения от таких объектов попадают на поверхность зеркала в первую очередь. А так как телескоп работает в ультрафиолетовом спектре, то даже небольшое газовыделение из близко находящихся от зеркал элементов, подвергнет угрозе работу телескопа: на зеркале образуется тонкая, невидимая человеческому глазу, пленка, которая не даст отразиться ультрафиолетовому излучению от зеркала. Допустимое теоретически возможное загрязнение (пленка на зеркале) для удовлетворительной работы телескопа составляет не более 1×10^{-7} г/см². Поэтому при выборе материала и конструкции нагревателя особые требования предъявляются к газовыделению составляющих материалов.

Так как композиции, используемые ранее, на основе органических материалов имеют повышенное газовыделение, стало необходимым проработать возможность изготовления электрических нагревателей

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

многослойного пленочного типа на основе неорганических материалов, изготовленных таким образом, что бы окончательная композиция обеспечивала минимальное газовыделение.

Было принято решение, что конструкция нагревателя должна представлять собой металлическую высокотеплопроводную подложку для равномерного распределения температурного поля, на которую последовательно нанесены тонкие слои диэлектрика, токопроводящего слоя и окончательного диэлектрического защитного слоя.

Помимо минимального газовыделения, материалы нагревателя должны обладать близкими коэффициентами линейного расширения, стабильностью удельного сопротивления ρ , т.е. низкий температурный коэффициент ТКР. Токопроводящий слой должен иметь постоянные характеристики во времени. Материалы нанесенных слоев должны иметь хорошую адгезию к подложке.

В процессе работы были опробованы и испытаны разные варианты композиций. В результате проведенных испытаний были получены и проанализированы электрические характеристики опытных образцов. С учетом технологичности изготовления была выбрана определенная композиция, отработана технология её изготовления.

Приведены результаты автономных испытаний нагревателей по исследованию влияния пониженного давления и высоких и низких температур.

Список литературы

И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Справочник. Физические величины. М.: Энергоатомиздат - 1991. – 1234 с.

С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материалы для производства изделий электронной техники. М.: Высшая школа - 1987. – 575 с.

Б.В. Ткачук, В.М. Колотыркин. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия -1977. – 585 с.

Н.Г. Дроздов, Н.В. Никулин. Электроматериаловедение. Учебник для проф.-техн. учебных заведений и подготовки рабочих на производстве. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа - 1973. -312 с.

С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. М.: Металлургия -1998. -547 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Миронов В.В., Волкова Л.И., Волков Н.Н., Добриянов С.К., Баскаков В.Н., Соколова Н.А., Калинин С.В., Гурина И.Н., Турутько А.И.

Россия, г. Москва, ГИЦ ФГУП «Центр Келдыша»

E-mail:superplume@mail.ru, dobriyanov88@gmail.com

THE RESEARCH OF STRUCTURE OF C/SiC COMPOSITES AFTER THERMOCHEMICAL TESTS IN OXIDIZING MEDIUM

Mironov V.V., Volkov N.N., Volkova L.I., Dobriyanov S.K., Baskakov V.N., Sokolova N.A., Kalinin S.V., Gurina I.N., Turutko A.I.

The main aim of the work was to study and analyze the changes in the structure of the C/SiC composites during thermal tests. Thin sections of composite samples were analyzed to determine the process of destruction of the material.

Одним из перспективных способов повышения энергомассовых характеристик и надежности изделий ракетно-космической техники является использование КМ (композиционных материалов) на углеродной основе. Из числа КМ на углеродной основе с повышенной теплоэрозионной стойкостью наиболее отработанными являются УККМ (углерод-керамические КМ) типа C/SiC с объемным насыщением SiC, в том числе с дополнительным покрытием из SiC. Карбид кремния выбран вследствие высокой теплоэрозионной стойкости, связанной с образованием на его поверхности в окислительной среде стабильной окисной пленки с высокой температурой плавления ($T_{пл} \sim 2000\text{K}$).

Основной целью работы являлось изучение и анализ изменения структуры и состава КМ в процессе испытаний.

Для исследования механизмов разрушения УККМ в высокотемпературной окислительной среде проведены теплоэрозионные испытания образцов УККМ C/SiC в форме пластин в потоке продуктов сгорания керосина в воздухе в газогенераторе экспериментальной установки ГНЦ ФГУП Центр Келдыша. После испытаний проведены дефектации образцов для получения сведений о закономерностях разрушении композиционного материала.

Процесс разрушения и окисления компонентов УККМ в ходе испытаний проанализирован по шлифам поперечных сечений образцов, а так же аналитически с помощью численных расчетов. Анализ шлифов образцов УККМ демонстрирует протекание процесса разрушения материала, приводимого в литературе, а также показывает наличие процессов окисления в объеме материала как углерода, так и карбида кремния, связанных с пористой структурой материала и наличием трещин в рассмотренных образцах.

Список литературы

Nathan S.Jacobson – Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments – J.American Ceramic Society, 76, 3-28,1993

J.E. Medford - Prediction of oxidation performance of reinforced carbon-carbon material for Space shuttle leading edge - AIAA Paper No.75-730

J.E. Medford - Prediction of in-depth oxidation distribution of reinforced carbon-carbon material for Space shuttle leading edge - AIAA Paper No.77-783

Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич — Тепловая защита — М. «Энергия», 1976

В.И. Бояринцев, Ю.В. Звягин — Исследование разрушения углеграфитовых материалов при высоких температурах. - Теплофизика высоких температур, т.13, №5, 1975.

В.И. Елчин, Б.В. Лукин, А.Е. Раутборг и др. - Исследование поведения конструкционного материала с высоким содержанием карбида кремния в различных газовых средах при высоких температурах - «Материалы для канала МГД-генератора». М., Наука, 1969

Процессы в гибридных ракетных двигателях – под ред. А.С. Коротеева - М., Наука, 2008

В.В. Горский, А.Н. Гордеев, Т.И. Дудкина - Аэротермохимическая деструкция карбида кремния, омываемого высокотемпературным потоком воздуха - Теплофизика высоких температур, т.50, №5, 2012.

Губертов А.М., Миронов В.В., Волков Н.Н., Волкова Л.И., Кошлаков В.В., Цацуев С.М. - Расчетный анализ огневых испытаний насадков радиационного охлаждения на основе углеродных композиционных материалов в составе камеры жидкостного ракетного двигателя. - Известия РАН, Энергетика, № 5, 2015

ТЕРМОСТОЙКИЕ ЛИТЬЕВЫЕ СИЛИКОНОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (LIM)

Алексеева Е.И.¹, Долотко А.Р.¹, Рускол И.Ю.¹, Симачев А.Д.²

¹Россия, г. Москва, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, ²Россия, г. Москва, РХТУ

E-mail:adolotko@mail.ru

HEAT-RESISTANT LIQUID INJECTION SILICONE MATERIALS (LIM)

Alekseeva H.I., Dolotko A.R., Ruskol I.J., Simachev A.D.

New injection silicone compounds (LIM) were synthesized. They characterized by a high heat and frost resistant, optical transparency and a high-refractive index. To provide high mechanical strength of silicone materials we use a nano-sized filler (Q-containing oligomeric siloxane).

Технология литья под давлением становится все более распространенным методом переработки кремнийорганических композиционных материалов. Высокая скорость процесса, возможность использования стандартного оборудования и оснастки для производства различных изделий, а также сниженная энергоемкость и малое количество отходов производства делают данный метод переработки востребованным и перспективным, особенно для таких отраслей как: приборостроение, микроэлектроника, авиа- и автомобильная промышленность, производство медицинских изделий.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Материалы, используемые в литьевой технологии - LIM, должны обладать рядом специфических характеристик, а именно:

Высокой скоростью отверждения

Отсутствием адгезии к форме

Жизнеспособностью композиции в смешанном состоянии не менее 8 часов при температуре до 100°C.

Особый интерес представляют материалы, обеспечивающие наряду с широким интервалом рабочих температур, возможность прохождения через них светового потока без значительных потерь.

Основой для LIM являются: силоксановые каучуки, содержащие концевые винильные группы; сшивающий агент, в качестве которого выступают олигоорганосилоксаны с гидридсодержащими группами на концах и/или внутри цепи. Образование сшитого полимера происходит по реакции гидросилилирования в присутствии платиновых комплексных катализаторов при умеренных температурах. Контроль скорости процесса, а также жизнеспособность композиции в смешанном состоянии определяется подбором пары катализатор-ингибитор.

Варьирование заместителей у атома кремния в основной цепи позволяет расширять пределы эксплуатации готовых композиционных материалов, в частности, введение фенильного заместителя обеспечивает повышение термо- и морозостойкости. Так известны полиаддиционные компаунды, обеспечивающие эксплуатацию систем при температурах от -90 до 250°C (кратковременно до 300°C) [1].

Соотношение фенильных и метильных заместителей позволяет регулировать не только температурные пределы, но и оптические свойства композиционных материалов, повышая показатель преломления с 1,40 (для подиметилсилоксанов) до 1,53 (для метилфенилсодержащих полимеров). На рынке имеется ряд заливочных и покровных материалов с показателями преломления, лежащими в данном диапазоне, и удовлетворительными физико-механическими характеристиками [1]. Однако они непригодны к литьевому формованию, ввиду низкой вязкости и длительности процесса отверждения, характерных для заливочных компаундов и высоких температур вулканизации силиконовых материалов, применяемых в качестве покрытий, например, волоконных световодов.

Зарубежные образцы LIM с высоким показателем преломления (n_{D20}) – [2] имеют низкие физико-механические характеристики по сравнению с материалами LIM с $n_{D20} = 1,40$ [3] и отечественными фенилсодержащими заливочными материалами из-за стерических затруднений при образовании трехмерной сетки. Использование стандартных приемов увеличения прочности, в частности, активного неорганического наполнителя, не представляется возможным, ввиду необходимости сохранения прозрачности системы. Для улучшения физико-механических характеристик применялся метод образования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) каучуками с различным молекулярным весом, а также функциональным кремнийорганическим олигомером разветвленного строения, содержащим в основной цепи фрагменты SiO₂, являющиеся наноразмерными наполнителями (Q-содержащая смола). Используя данную методику упрочнения, удалось получить LIM с $n_{D20} = 1,46$ с удовлетворительными физико-механическими характеристиками ($\sigma = 2,2$ МПа, $\epsilon = 160\%$), диапазоном рабочих температур от -70 до 250°C и светопропусканием в видимом диапазоне более 92%.

Стоит отметить, что полученный LIM обладает рядом специфических эксплуатационных характеристик, а именно повышенной радиационной стойкостью.

Литература:

Алексеева Е. И., Нанушьян С. Р., Рускол И. Ю., Соколюк Е. В. Силиконовые компаунды и герметики и их применение в различных отраслях промышленности // Клеи. Герметики. Технологии. 2010, вып. 5. с. 10-14.

Silicone Material Solutions for LED Packages and Assemblies [электронный ресурс]//http://www.reinhardoil.dk/Brochure/LED_A4_MPM.pdf (дата обращения: 31.05.2016).

E.I. Alkseeva1 PhD, A.R. Dolotko, I.J. Ruskol HIGH-RAPID SILICONE COMPOSITION CURED BY POLYADDITION MECHANISM // Тезисы докладов. Российско-итальянская научно-практическая конференция по инновационно- технологическому сотрудничеству. 13-14 ноября 2014 г. /Италия, Рим, 2014.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛАГОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Дьяконов В.А., Глухов А.И., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф., Филатов Е.Н.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

STUDIES OF MOISTURE-RESISTANT COATING FOR SPONGY COMPOSITE DIELECTRIC MATERIALS

Dyakonov V.A., Glukhov A.I., Kamalov A.D., Pronin B.F., Filatov E.N.

The report presents the research results of microstructure of silica matrixes of dielectric composite materials formed by sol-gel technology. Research results of dynamics of humidification of disperse structure of silica matrixes significantly changing dielectric properties of composite materials are shown. The authors analyze the properties of organosilicone elastic coatings capable to protect internal structure of dielectric composite materials from humidification in the course of storage and operation. The comparison of technological ways of drawing coatings is carried out. Test results of moisture-resistant coatings are shown.

Композиционные материалы на основе кварцевых армирующих наполнителей и дисперсных кремнеземных матриц, за счет высоких диэлектрических, теплофизических и приемлемых механических характеристик, находят широкое применение в радиотехнических устройствах, работоспособных при повышенных температурах. Наиболее распространённый способ создания армированных композиционных материалов заключается в объемной пропитке тканых или волокнистых структур коллоидными кремнеземными растворами (золями) с последующими стадиями сушки и термической обработки. Процесс формирования кремнеземных матриц указанным способом получил название золь-гель технология.

Золь-гель технология коллоидного кремнезема, нашедшая широкое применение в производстве различных неорганических продуктов, относится к интенсивно развивающимся направлениям создания композиционных материалов. Основным достоинством золь-гель технологии является возможность синтеза матриц, обладающих высокой однородностью структуры и регулируемым комплексом свойств [1]. Полимерная природа кремнеземных частиц, наличие развитой поверхности и функциональных групп в совокупности обеспечивает высокую реакционную способность частиц и дает возможность модифицирования поверхности [2].

Синтез кремнеземных матриц композиционных материалов золь-гель методом может включать стадии насыщения, удаления растворителей (в том числе адсорбированных поверхностью), дегидратации силанольных групп, окисления остаточных алкоксигрупп и спекания дисперсных частиц. В процессе синтеза композиционного материала наноразмерные частицы кремнезема, содержащиеся в золе, образуют матрицы, обладающие высокой пористостью и развитой гидрофильной поверхностью.

Пористость кремнеземных материалов положительно сказывается на уровне диэлектрических характеристик, в тоже время является основным эксплуатационным недостатком материалов данного класса. Влага, содержащаяся в окружающем пространстве, материалах конструкции, способна проникать в пористые кремнеземные матрицы. За счет развитой гидрофильной поверхности кремнезема происходит насыщение материалов парами воды, что ухудшает их основные характеристики. Наличие развитой поверхности не является единственной причиной удержания влаги, в литературе [1,2] широко описаны процессы гидратации поверхности кремнезема, приводящие к химическому связыванию влаги с молекулами SiO₂, и закреплению её в структуре кремнезема.

В процессе термообработки композиционных материалов происходят положительные изменения в пористой структуре кремнеземных матриц, уменьшается площадь поверхности пор, удаляется содержащаяся в материале влага. В то же время температурные фазовые переходы оказывают негативное влияние на прочностные свойства, что в совокупности ограничивает приемлемые температурно-временные режимы термообработки.

В следствие этого важнейшей проблемой является выбор оптимальных температурно-временных режимов формирования кремнеземных матриц, в значительной степени влияющих на свойства конечного материала в целом.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Перечисленные ограничения не позволяют получать кремнеземные матрицы обладающие малоразвитой или гидрофобной поверхностью, которая необходима для стабилизации свойств материалов в процессе хранения и эксплуатации во влажной атмосфере. Даже при небольшом содержании влаги отмечается повышение относительной диэлектрической проницаемости и резкое увеличение тангенса угла диэлектрических потерь, что изменяет радиотехнические характеристики как самих материалов, так деталей и изделий на их основе с последующим их разрушением в ходе длительного хранения [3].

Одним из решений проблемы защиты от влаги может являться применение герметичных эластичных влагозащитных покрытий, которые позволяют сохранять свойства материалов. В электронной технике, например для влагозащиты диэлектрических печатных плат, широкое применение нашли полиакриловые, полиуретановые, эпоксидные, кремнийорганические покрытия, однако для кремнеземных композиционных материалов радиотехнического назначения, работоспособных в условиях высоких температур, перечисленные влагозащитные покрытия малоприменимы, из-за малых температурных диапазонов применения, невысоких диэлектрических характеристик, большого значения коксового числа при термодеструкции, технологических сложностей при нанесении на шероховатые материалы.

Проведенные в ОАО «Композит» исследования позволили определить наиболее эффективные и надежные в эксплуатации кремнийорганические влагозащитные покрытия обладающие приемлемым комплексом свойств.

В докладе представлены результаты текстурных исследований микроструктур кремнеземных матриц, формируемых золь-гель технологией, с применением различных температурно-временных режимов синтеза. Показаны результаты дифференциального термогравиметрического анализа обратимых процессов насыщения кремнеземных матриц влагой в условиях различных температур и относительной влажности. Приведены исследования изменения диэлектрических характеристик композиционных материалов с дисперсными кремнеземными матрицами в зависимости от содержания влаги в их структуре.

Проведен анализ свойств кремнийорганических эластичных покрытий в широком температурном диапазоне, способных защитить внутреннюю структуру диэлектрических материалов от проникновения влаги в процессе хранения и эксплуатации.

Проведено сравнение технологических способов нанесения покрытий. Представлены результаты испытаний влагозащитных покрытий, подтверждающих их работоспособность.

Список литературы

Хамова Т.В. Разработка и исследование композиционных материалов на основе модифицированных кремнезольей и дисперсных оксидов алюминия: дис. канд. химических наук: 05.17.11/ Тамара Владимировна Хамова; Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН. -СПб., 2010.- 163л.

Шабанова, Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема /

Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. - М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. - 207 с.

Гуртовник, И.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник и др. / под общ. ред. В.И. Соколова. М.: Мир, 2003. - 368 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК ИЗ ШТАПЕЛЬНОГО ОКИСЛЕННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДАМИ ИГЛОПРОБИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Елаков А.Б.¹, Богачев Е.А.¹, Турусов Р.А.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, ИХФ РАН

E-mail: info@kompozit-mv.ru, 79167505593@yandex.ru

THE FEATURES OF FORMATION OF THE CYLINDRICAL PREFORMS MADE FROM OXIDIZED POLYACRYLONITRILE STAPLE BY NEEDLE-PUNCHED METHOD FOR CARBON-CARBON COMPOSITES

Elakov A.B., Bogachev E.A., Turusov R.A.

The use of oxidized polyacrylonitrile (PAN) fibers as the raw material for carbon fiber materials production is determined by their favorable properties such as strength and elasticity. These properties open up the possibility of nonwoven processing of pre-oxidized PAN-based staple fibers, with eventual carbon preforms production.

In this paper, we consider two technological approaches for tubular preforms including cylindrical:

- hydrosealing of brushed canvas with further winding on a shaft and preform presson molding along the cylinder axis;

- mechanical needle-punching of brushed canvas, its winding on a shaft with simultaneous extra needle-punching along the winding radius and further presson molding along the cylinder axis.

The main stages of both technological approaches of tubular preforms formation are demonstrated, emerging structures are showed.

Использование волокон окисленного полиакрилонитрила (ПАНа) в качестве сырья для получения углеродных волокнистых материалов обусловлено рядом преимуществ, в том числе таких как прочность и эластичность. Эти свойства открывают возможность для переработки штапельных волокон из предварительно окисленного ПАНа методами нетканых технологий с получением прочесанного иглопробитого холста, а в дальнейшем – для получения углеродных преформ посредством проведения серии последовательных термообработок прессованных нетканых полимерных заготовок. Такие преформы могут быть использованы для последующего изготовления на их основе углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов для теплонагруженных деталей авиакосмической техники, изделий машиностроения и высокоскоростного транспорта, при этом их достоинствами являются высокая технологичность и невысокая стоимость сырья.

По типу предварительного уплотнения и упрочнения прочесанного холста окисленного ПАНа известны метод механического иглопробивания, используемый для получения в дальнейшем прессованных массивных углеродных преформ, а также метод гидроструйного формования, при котором в качестве игл используются тончайшие струи воды, подаваемые под высоким (до 60 МПа) давлением.

Отдельной задачей при создании УУКМ на основе нетканых иглопробивных каркасов из окисленного ПАНа является получение тубулярных заготовок (в виде тел вращения), в том числе цилиндрической формы. В настоящей работе рассмотрены два технологических подхода для решения этой задачи:

- гидроструйное уплотнение прочесанного холста с дальнейшей намоткой на вал и уплотнением заготовки прессованием вдоль оси цилиндра;

- механическое иглопробивание прочесанного холста, намотка иглопробитого холста на вал с одновременным дополнительным иглопробиванием вдоль радиуса намотки и последующим уплотнением прессованием вдоль оси цилиндра.

После прессования заготовки каркасов в обоих случаях подвергались низкотемпературной термообработке (доокислению или термостабилизации), последующему неокислительному отжигу (карбонизации) и высокотемпературному отжигу (графитизации).

Представлены основные этапы обоих технологических подходов к формированию тубулярных каркасов, особенности возникающих структур.

В результате математического представления каждой из технологий выявлены причины возникновения структурных дефектов.

Приведены результаты микро- и макроструктуры образцов, полученные методами электронной микроскопии и рентгеновской томографии.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ С
ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ.**

Журилова М.А.^{1,2}, Кочанова С.А.², Киселева Е.А.², Школьников Е.И.², Сидорова Е.В.².

¹Россия, г. Долгопрудный, МФТИ, ²Россия, г. Москва, ОИВТ РАН

E-mail: mzhurilova@mail.ru

**APPLICATION OF ACTIVATED CHARCOAL IN SUPERCAPACITORS WITH THE ORGANIC
ELECTROLYTE.**

Zhurilova M.A, Kochanova S.A, Kiseleva E.A, Shkolnikov E.I., Sidorova E.V.

Supercapacitors offer a promising alternative approach to meeting the increasing increasing power demands of energy-storage systems in general, and of portable (digital) electronic devices in particular. The main idea of the article is to show how dependent electrochemical characteristics of supercapacitors, the thickness of the electrodes.

Двойнослойные суперконденсаторы (СК) активно исследуются и разрабатываются во всем мире благодаря своим высоким мощностным характеристикам и потенциально высокой ресурсной стабильности (до 1 млн и более циклов заряд-разряд). Наибольшее распространение имеют СК с органическим электролитом и с электродами из активированных углей (АУ). Основные достоинства АУ: высокая химическая стабильность, при достаточной электрической проводимости, и высокая удельная поверхность (свыше 1000 м²/г). [1] В качестве электролита часто используется тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле, т.к. данный электролит обладает достаточно высокой проводимостью (даже при -40 °С) и имеет относительно широкое электрохимическое окно (до 2.7 В).

Данная работа посвящена исследованию электрохимических характеристик суперконденсатора из активированного угля в зависимости от толщины электрода.

В качестве электродных структур для суперконденсаторов широко применяются углеродные материалы. Причиной этого является ряд уникальных свойств углерода, таких как, высокая коррозионная стойкость, достаточная электронная проводимость, высокая температурная стойкость, возможность регулировки значений удельной поверхности и других параметров пористой структуры в процессе синтеза [2].

В работе в качестве сырья для активированных углей были использованы коммерческие карбонизированные угли из березы. Перед активацией данные угли были помолоты в планетарной мельнице. Затем угли были активированы в печи температуре в диапазоне 600-750 °С вместе с активирующим компонентом – щелочью NaOH.

СК был изготовлен из двух пористых угольных электродов (тощиной 150-400 мкм), разделенных пористым сепаратором. В качестве токосъема использовались пластинки терморасширенного графита (150 мкм). Электроды и сепаратор были пропитаны электролитом. В данной работе в качестве электролита использовался 1М тетраэтиламмоний-тетрафторбората, растворенный в ацетонитриле.

Провели эксперименты с изменением толщины электродов. Использовался активированный уголь ОИВТ РАН АУ1 с 6% фторопласта. Так как разные структуры влияют на характеристики электродов, мы решили варьировать толщиной электрода и найти оптимум. Проведя ряд испытаний, выяснилось, что оптимальная толщина электрода находится на уровне 120мкм., при которой реализуется оптимальная структура. Результаты представлены на графике 1.

Казалось бы, чем тоньше электрод, тем лучше. Существует оптимальная величина, которую превышать нельзя. Она подходит для данного угля, для данного электролита, при 6% фторопласта. Не исключено, если уголь будет более активный, он даст совершенно другие характеристики.

Все величины, как активность, так и сопротивление определяются пористой структурой электрода. Когда мы прокатываем тонкий электрод, макропоры пропадают, и электролиту нет места для реакции, чем толще электрод там уже большее присутствие макро и микро пор, что плохо влияет на характеристики. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

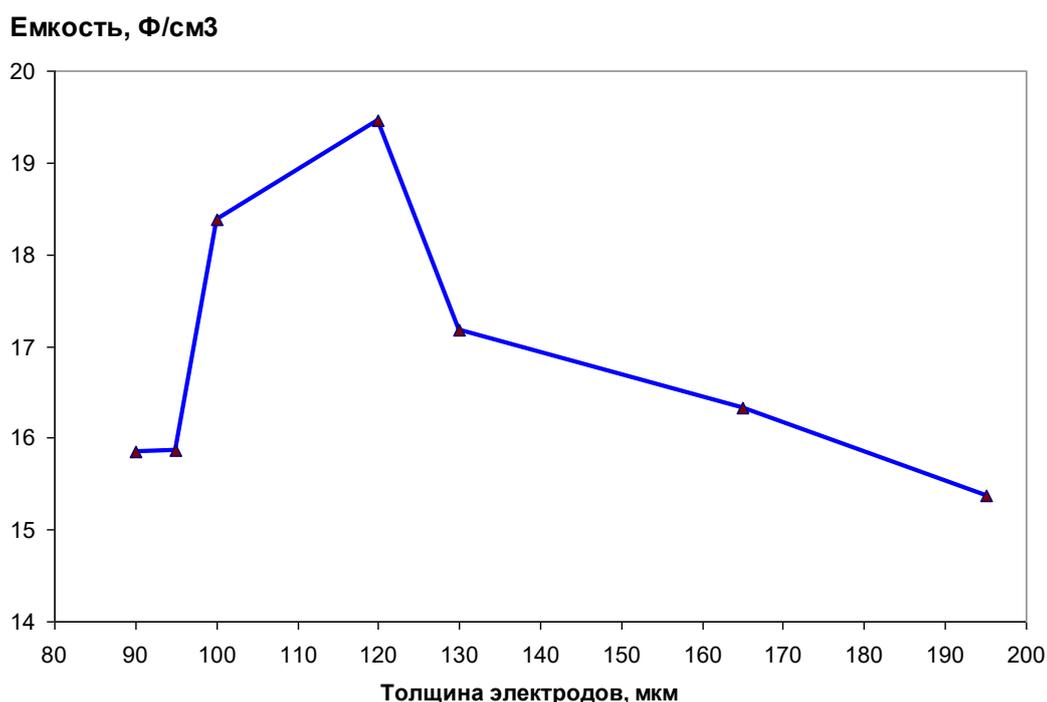


Рис.1. Зависимость емкости суперконденсатора от толщины электродов. АУ1.

Список литературы

1. Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste // *Holzforschung* 2013. V. 67(5). P. 587-594

2. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2006. V. 157. P. 11–27

Исследования проведены в рамках НИИ-8406.2016.8

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NI-AL ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ

Зайцев А.А.¹, Погожев Ю.С.¹, Сентюрин Ж.А.¹, Левашов Е.А.¹, Санин В.Н.², Икорников Д.М.², Михайлов М.А.¹, Санин В.В.¹, Логачева А.И.³, Логачев И.А.³, Тимофеев А.Н.³

¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ²Россия, г. Черноголовка, ИСМАН, ³Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: aazaitsev@bk.ru

ALTERNATIVE TECHNOLOGY OF ELECTRODES PRODUCTION BASED ON NIAL ALLOYS FOR PLASMA ROTATING ELECTRODE PROCESS OF SPHERICAL GRANULES

Zaitsev A.A., Pogozhev Y.S., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Sanin V.N., Ikornikov D.M., Mikhailov M.A., Sanin V.V., Logacheva A.I., Logachev I.A., Timofeev A.N.

The electrodes based on NiAl intermetallic alloys doped with Cr, Co and Hf were prepared by proposed alternative technology that includes centrifugal SHS casting of a semi-product using oxide raw material, its vacuum remelting and electrode molding. The structure and mechanical behavior of semi-products and electrodes were studied. The mechanism of dispersion hardening is shown to take place at the Cr/Co ratios > 0.5, leading to the formation of chromium-based nanosized segregates inside NiAl grains. The resulting alloys have a three-level hierarchical structure with oxygen, nitrogen, and carbon impurity contents of 0.08, 0.002, and 0.02 %, respectively.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

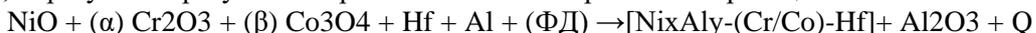
respectively, and the ultimate compressive strength at room temperature till 2300 MPa. Obtained electrodes were tested in plasma rotation electrode process (PREP) for sputtering of granules.

Метод центробежного плазменного распыления является одним из самых перспективных для получения сферических гранул из жаропрочных материалов на основе NiAl. Особенностью данного процесса является возникновение значительных внутренних напряжений в расходуемом электроде, обусловленных наличием температурного градиента и центробежных сил, возникающих при вращении с частотой $(10-20) \times 10^3$ об./мин. Поэтому технология получения электродов должна обеспечивать получение гомогенной мелкозернистой безликвационной структуры и отсутствие дефектов, а, следовательно, необходимые прочностные свойства. Известным способом получения слитков интерметаллидных сплавов является многостадийный (3-5 кратный) вакуумный переплав высокочистых компонентов. Этот способ позволяет получать крупногабаритные отливки с гомогенной структурой, однако характеризуется низкой энергоэффективностью. В настоящей работе предложена альтернативная двухстадийная технология получения интерметаллидных сплавов NiAl-(Cr/Co)-Hf, включающая в себя: 1) получение полуфабриката (рис. 1а) с безликвационной структурой методом центробежного СВС-литья; 2) последующий вакуумный индукционный переплав (ВИП) СВС-полуфабриката для получения крупногабаритного электрода (рис. 1б).



Рисунок 1 – СВС полуфабрикат (а) и электрод (б) из сплава NiAl-(Cr/Co)-Hf

Отличительной особенностью предлагаемой технологии центробежного СВС-литья является использование оксидного сырья в качестве исходного материала. При этом искомый интерметаллидный сплав, образуется в результате протекания алюмотермической реакции:



где α , β – коэффициенты реакции, подобранные из расчета образования $\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{-(Cr/Co)-Hf}$; ФД – функциональные добавки (Al_2O_3 , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$).

Переплав СВС-полуфабриката проводился в вакуумной индукционной печи при температуре 1700 °С с разливкой в графитовую изложницу, обеспечивающую получение электрода диаметром 60 и высотой 600 мм.

При высоких содержаниях Cr исследуемые сплавы NiAl-(Cr/Co)-Hf обладают трехуровневой структурой (рис. 2). Первый уровень – крупные вытянутые зерна, состоящие из колоний сонаправленных дендритов на основе NiAl. Второй уровень характеризует структуру в пределах одного дендрита NiAl, в котором центральная зона представляет собой интерметаллид NiAl с растворенными Co и Cr, периферийная зона – обогащена Cr, с увеличением концентрации которого в междендритном пространстве кристаллизуются прослойки твердого раствора на его основе толщиной 1–2 мкм. В данных межзеренных прослойках наблюдаются дисперсные выделения гафния размером 1-3 мкм. Третий уровень – нанодисперсные выделения округлой формы на основе Cr размером 10-200 нм, внутри дендритных зерен NiAl.

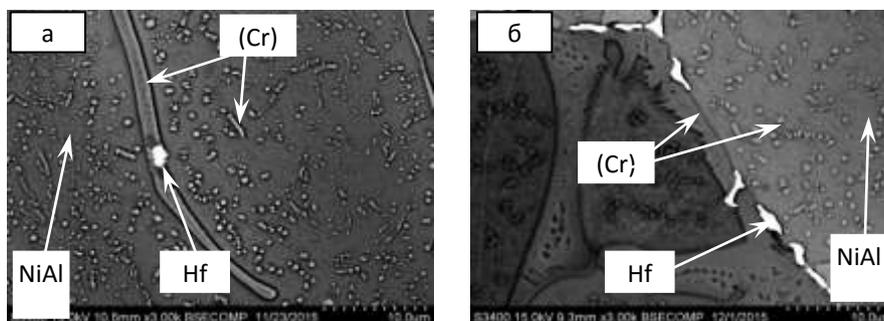


Рисунок 2 – Характерные микроструктуры сплава NiAl-Cr(Co,Hf) после СВС-литья (а) и ВИП (б)

Для выбранного оптимального состава сплава NiAl-(Cr/Co)-Hf достигнуты высокие значения прочности при сжатии ($T = 25$ оС): для СВС-полуфабриката – 2280 ± 260 МПа, для электрода после ВИП

– 1720±90 МПа. Предложенная технология позволила получить высокочистый сплав с содержанием примесей: O2-0,08 %; N2-0,002 % и C – 0,02 % На рисунке 3 представлены фотографии структуры гранул, полученных центробежным распылением электрода, изготовленного по предлагаемой альтернативной технологии.

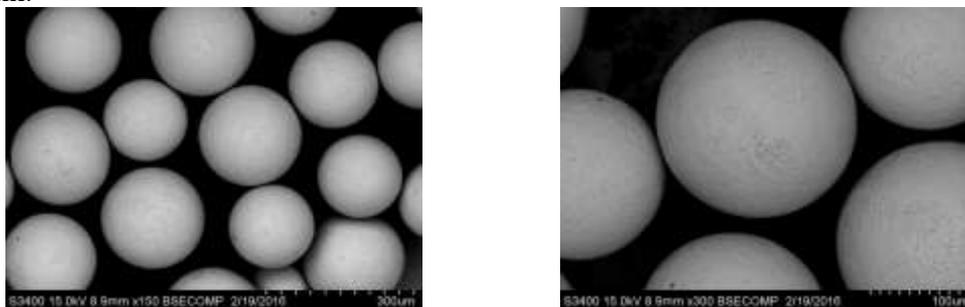


Рисунок 3 – Гранулы из сплава NiAl-(Cr,Co)-Hf, полученные центробежным распылением
Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI 57814X0040.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СМОЛ В СОСТАВЕ УГЛЕПЛАСТИКОВЫХ СТЕРЖНЕЙ НА ИХ КАЧЕСТВО И КАЧЕСТВО УУКМ НА ИХ ОСНОВЕ

Зайченко О.В.¹, Симачко А.И.¹, Лахин А.В.¹, Иванов П.В.², Мажорова Н.Г.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, МИРЭА

E-mail: z_olga_vl@mail.ru

RESEARCH OF THE INFLUENCE SILICON RESINS INCLUDED IN FIBER RODS ON THEIR QUALITY AND QUALITY OF THE CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF THEIR

Zaychenko O.V.¹, Simachko A.I.¹, Lakhin A.V.¹, Ivanov P.V.², Mazhorova N.G.²

In this article a method of modification of carbon fiber rods manufacturing process by silicon resins is discussed.

Silicon resins have a complex of physical and mechanical properties: good wetting ability and adhesion to a carbon material, thermal and oxidation stability, high dielectric and strength characteristics, high cure rate.

Carbon fiber rods on the base of silicon resins have excellent microstructure and high straight characteristics.

В настоящее время в авиационной и ракетно-космической отрасли широкое применение получили изделия на основе углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ). Данный материал обладает рядом уникальных свойств, таких как тепломеханическая и эрозийная стойкость, высокие физико-механические характеристики, что определяет применение УУКМ при высоких температурах в качестве конструкционного и теплозащитного материала.

Одним из видов УУКМ является материал, полученный в результате пропитки каркаса на основе углепластиковых (УП) стержней каменноугольным пеком с последующей карбонизацией и высокотемпературной обработкой. [1]

На сегодняшний день сложилась противоречивая ситуация между ростом требований к физико-механическим и теплоэрозийным свойствам УУКМ и имеющимся уровнем свойств выпускаемых на сегодняшний день материалов, в недостаточной степени отвечающим этим требованиям. Это обуславливает актуальность проблемы повышения качества стержневых УУКМ. Прогресс в этой области связан с поиском новых связующих, как для УП стержней, так и для матрицы, армирующих наполнителей,

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

снижением длительности технологического цикла производства, затрат энергии, повышением качества получаемого материала и, как следствие, улучшением его характеристик.

В процессе производства УУКМ такого типа стадия изготовления УП стержней, используемых для формирования армирующего каркаса, является одной из наиболее важных стадий. Выход на новый уровень качества и свойств УУКМ на основе стержневых каркасов невозможен без повышения качества УП стержней, а именно: достижения совершенства их микроструктуры, постоянства диаметра, круглой формы сечения стержня, обеспечение технологичности в процессе сборки каркаса.

Одним из способов повышения качества УП стержней, выбранным в настоящее время авторами работы, является модификация процесса изготовления стержней путем пропитки углеродной нити полимерами на основе кремнийорганических соединений.

Выбранные кремнийорганические смолы-связующие (КОС) обладают комплексом ценных физико-механических свойств: обладают хорошей смачивающей способностью и адгезией к углеродным материалам, термической стойкостью, имеют высокие диэлектрические и прочностные характеристики, термоокислительную стойкость, высокую скорость отверждения практически без выделения летучих. [2]

Целью работы является установление взаимосвязи между модификацией процесса изготовления УП стержней КОС и свойствами УП стержней в аспекте повышения их качества и свойств УУКМ на их основе.

В результате работы установлено влияние введения КОС на качество УП стержней. Так, стержни на основе КОС обладают более совершенной микроструктурой и высокими прочностными характеристиками, чем стержни на основе типового связующего, что также может обеспечить повышение технологичности процесса сборки каркаса.

Кроме того, установлено, что указанные стержни в большей степени сохраняют свою форму в ходе первых циклов пропитки и карбонизации, особенно после первых циклов, что снижает вероятность деформации армирующего каркаса в процессе производства УУКМ, приводящей к увеличению разброса значений плотности, снижению физико-механических свойств материала.

Дальнейшее изучение применения КОС в процессе изготовления УП стержней продолжается в проведении исследования их влияния на адгезионную прочность на границе «стержень – каменноугольная матрица» и прочностные характеристики УУКМ.

Литература

Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов. Углерод-углеродные композиционные материалы М.: Металлургия, , 120, 97-104

В.А. Демина. Химия диэлектриков, электронное издание, Москва, 2006, 243, 219-227

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА ПЕКОВ НА СВОЙСТВА УУКМ

Симачко А.И.¹, Зайченко О.В.¹, Кокин П.А.¹, Лахин А.В.¹, Скудин В.В.²

¹ОАО «Композит», Королев, Россия, ²Россия, г. Москва, РХТУ

E-mail: simachkoartem@rambler.ru

RESEARCH OF INFLUENCE OF THE GROUP STRUCTURE OF IMPREGNATING PITCH ON THE CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIAL PROPERTIES.

Simachko A.I., Kokin P.A., Lakhin A.V., Skudin V.V.

This article discusses different methods of researching of the carbon-carbon composite material properties and properties of the raw materials used. It is shown impregnating pitches obtained as desired product by distillation of coal-tar technology have a larger processability then ordinary pitches.

Технологический процесс изготовления высококачественных углерод-углеродных композиционных материалов, обладающих высокими физико-механическими и теплоэрозионными свойствами, включающий в себя процесс жидкофазной пропитки [1] как один из этапов насыщения углеродной армирующей преформы углеродной (коксовой) матрицей, является крайне трудо- и наукоемкой процедурой. Одним из наиболее существенных факторов при изготовлении УУКМ с использованием жидкофазного метода является тип каменноугольного пека – связующего, применяемого при пропитке заготовок.

Так, использование нетехнологичного связующего, изготавливаемого по типовым технологиям ректификации каменноугольной смолы – продукта процесса коксования углей, в которых целевыми являются низкокипящие компоненты, а высококипящий остаток – пек является побочным, приводит к необходимости проведения большого количества процессов цикла жидкофазная пропитка-термическая обработка для достижения требуемой плотности УУКМ. Это существенно увеличивает сроки изготовления материала, а также снижает экономическую эффективность производства.

Цель данной работы заключается в исследовании перспективных видов каменноугольных пеков, а также в установлении взаимосвязей между свойствами пеков и свойствами УУКМ.

На сегодняшний день существуют технологии переработки каменноугольной смолы, в которых пек является основным продуктом с определенными свойствами [2]. Исходя из этого предполагается, что использование в качестве связующего специального каменноугольного пека, полученного по технологии ректификации каменноугольной смолы определенного состава, в которой он является целевым, а не вторичным продуктом, обладающего требуемым групповым составом, низким содержанием влаги, и, как следствие, необходимой адгезией к углеродному наполнителю и хорошими пропиточными свойствами, позволит интенсифицировать скорость прироста плотности материала в процессе проведения цикла жидкофазная пропитка-термическая обработка, а также повысить его физико-механические характеристики.

Исследование перспективных видов каменноугольных пеков и физико-механических свойств УУКМ проводилось на экспериментальных образцах углерод-углеродного композиционного материала, представляющих собой композиции из углепластиковых стержней, образующих схему армирования 1D, и углеродной матрицы на основе различных типов каменноугольного связующего. Для сравнения результатов выбран экспериментальный образец УУКМ на основе типового среднетемпературного пека марки «Б» ГОСТ 10200 производства ОАО «Губахинский Кокс».

В ходе исследования коксов, полученных при $T = 1000$ °С и $P = 60$ МПа из рассматриваемых пеков, было отмечено формирование структуры типа «кокосый пирог» [3], представляющей собой двухуровневый слоистый материал, структура верхней части которого представляется менее пористой, с более высоким показателем кажущейся плотности, а визуально - блестящей. Однако, при визуальной оценке полученных коксов было отмечено значительно меньшее объемное содержание верхней блестящей структуры у коксов специальных пеков по сравнению с коксом типового среднетемпературного пека марки «Б» (до 5 %об. и около 40 %об. соответственно), что, предположительно, свидетельствует о более завершенном процессе структурообразования кокса из специальных пеков. Кроме того, было установлено, что верхняя часть «кокосового пирога» имеет значительно меньшую прочность чем нижняя.

Также, в результате исследования было установлено, что коксы, полученные термообработкой специальных пеков при $T = 1000$ °С и $P = 60$ МПа, имеют повышенную механическую прочность при сжатии по сравнению с коксом, полученным из типового пека. Прирост прочности достигает 50 %, что, по-видимому, положительно скажется на прочности УУКМ на основе специальных пеков.

В ходе анализа значений пористости и истинной плотности коксов на основе специальных и типового пеков, отмечен схожий характер перехода закрытой пористости в открытую, а также аналогичное изменение истинной плотности коксов специального среднетемпературного пека и типового среднетемпературного пека марки «Б», при сравнительно одинаковых значениях выхода кокса (87 % и 80 % соответственно) из этих пеков при $T = 1000$ °С и $P = 60$ МПа. Однако, использование специального среднетемпературного пека в роли связующего привело к значительному повышению скорости прироста (до 30 %) кажущейся плотности УУКМ в ходе проведения циклов «жидкофазная пропитка-термическая обработка» на начальных этапах насыщения материала матрицей, что, предположительно, обуславливается существенным влиянием химического состава определенных фракций специального среднетемпературного пека на кинетику процессов сорбции, спекания и коксообразования [4] в системе углеродный наполнитель – пек.

Исходя из полученных данных, дальнейшее развитие работы видится в детальном исследовании химического состава используемых пеков, а также в изучении физико-механических свойств УУКМ на их основе с целью установления взаимосвязей между исследуемыми свойствами компонентов рассматриваемой системы и механизмов основных процессов.

Литература

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

1. Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов, Углерод-углеродные композиционные материалы. – М.: Металлургия, 1994. – 128 с.
2. Т.В. Комарова, С.В. Вержичинская, Углеродные материалы. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – С. 40-50.
3. В.Е. Привалов, М.А. Степаненко, Каменноугольный пек. – М.: Металлургия, 1981. – С. 58 – 64
4. Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров, Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. – С. 195.

СИНТЕЗ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ [3+2] ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 3-АЗИДО-3-ФЕНИЛФТАЛИДА К ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНУ

Здвижков А.Т., Аристов В.Ф.

Россия, г. Переславль-Залесский, ООО "НИИКАМ"

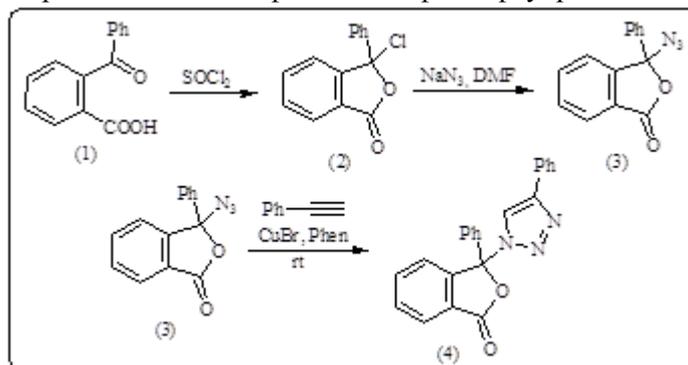
E-mail: azdvizhkov@gmail.com

SYNTHESIS OF MODEL COMPOUNDS AND MONOMERS FOR STUDYING OF [3+2] DIPOLAR CYCLOADDITION 3-AZIDO-3-PHENYLPHthalIDE TO PHENYLACETYLENE

A.T. Zdvizhkov, V.F. Aristov

В настоящее время реакция диполярного циклоприсоединения органических азидов к алкинам находит широкое применение в различных областях полимерной химии, таких как: синтез блок- и привитых сополимеров и модифицирование поверхности материалов. Данный процесс имеет ряд преимуществ перед другими реакциями, а именно: высокая хемоселективность, отсутствие побочных продуктов, мягкие условия проведения синтеза, образование стабильного 1,2,3-триазольного цикла. Перечисленные выше качества делают данный процесс перспективным для получения на основе поли-1,2,3-триазолов связующих материалов для изготовления углепластиков с высокой термо- и теплостойкостью (не менее 400 °С).

В данной работе впервые осуществлен синтез модельного соединения 3-азидо-3-фенилфталоида и дифункциональных мономеров на основе бисфенола А и фенолфлуорена.



Условия проведения синтеза были отработаны на примере 3-азидо-3-фенилфталоида. В качестве исходного соединения была выбрана о-бензоилбензойная кислота, кипячение которой в среде SOCl₂ в присутствии каталитических количеств ДМФА привело к образованию 3-хлор-3-фенилфталоида с выходом 87%. Дальнейшее взаимодействие (2) с азидом натрия в среде ДМФА при 20°С привело к образованию целевого 3-азидо-3-фенилфталоида (3) с выходом 75%.

На примере взаимодействия 3-азидо-3-фенилфталоида с фенилацетиленом были изучены закономерности образования 1,2,3-триазола (4). Найдено, что наибольший выход (4) 90 % достигается в присутствии комплекса CuBr с бипиридилем за 30 мин. В отсутствие бипиридила продолжительность реакции увеличивается до 36 часов. Без использования катализатора реакция не протекает даже при 100 °С.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ КОМПОНЕНТОВ
ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Шайдурова Г.И., Соколовский М.И., Зубова Е.В.

Россия, г. Пермь, ПАО НПО «Искра»

E-mail:iskra@iskra.perm.ru

**THERMODYNAMIC CRITERIA AND NEW APPROACHES TO THE CHOICE OF COMPONENTS
FOR COMPOSITE MATERIALS**

Shaidurova G.I., Sokolovskii M.I., Zubova E.V.

This paper summarizes the approaches and criteria for composite materials optimization parameters, which are built basic and applied researches of recent years. Authors researched increasing the surface energy of the carbon filler by deposition of copper particles, impregnating filler aqueous sodium thiocyanate iron (III), deposition of nanostructures.

Повышение эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов, применяемых в ракетно-космической технике, а также создание материалов с заранее заданным комплексом свойств является актуальной задачей современного материаловедения.

Данная работа обобщает подходы и критерии оптимизации параметров композиционных материалов, на которых построены фундаментальные и прикладные работы последних лет:

- в рамках полиструктурной теории рассматривается многоуровневый принцип организации структуры композиционных материалов как сложноорганизованных систем типа «структура в структуре». В рамках данного подхода изучение материала происходит по схеме: «рецептурно-технологические факторы – состав, структура – свойства» [1, 2].

- изучение поверхностных явлений наполненных полимеров. В рамках данного подхода основными механизмами повышения физико-механических свойств композиционных материалов является достижение сильного химического взаимодействия на границе полимер-наполнитель. Это достигается за счет факторов, способствующих повышению коэффициента трения матрицы по отношению к наполнителю: образование химических связей (наиболее прочными следует считать C-C, C-Si, C-N, C-B), увеличение числа точечных силовых контактов [3, 4].

- обеспечение термодинамической и кинетической совместимости компонентов при создании композиционных материалов. Термодинамическая совместимость достигается за счет выравнивания химических потенциалов матрицы и наполнителя. Кинетическая совместимость достигается одновременным снижением скоростей диффузии и твердофазных химических реакций [5].

- взаимосвязь теплофизических и механических свойств полимерных композитов, обусловленная изменениями энтропии, внутренней или свободной энергии, термодинамических потенциалов в процессе структурных превращений. Данный подход представляется наиболее перспективным, поскольку дает возможность прогнозирования и оптимизации важнейших свойств композиционных материалов от одного или нескольких экспериментально определяемых или рассчитываемых параметров (теплоемкости, плотности, убыли удельной энтальпии образования твердых материалов) [6, 7, 8].

Несмотря на различные подходы к созданию композиционных материалов, общее мнение ученых состоит в том, что необходимо обеспечить надежный адгезионный взаимопроникающий контакт матрицы и наполнителя в межфазном слое, а также – непрерывность полимерной матрицы.

Существуют различные теории, объясняющие механизм адгезии: механическая, адсорбционная, электрическая, электрорелаксационная и другие. Однако все они носят частный и ограниченный характер. Считается, что наиболее обоснованной с физической точки зрения теорией, описывающей адгезию полимеров к твердым поверхностям, является адсорбционная, связывающая работу адгезии с числом связей (как химических, так и физических) между контактирующими поверхностями и их энергией.

Авторами статьи проводились научно-исследовательские работы, направленные на увеличение поверхностной энергии углеродного наполнителя УРАЛ Т-22Р ЭХО-А ГОСТ 28005-88 путем электрохимического осаждения частиц металла переменной валентности – меди, а также за счет предварительной пропитки наполнителя водным раствором тиоцианата железа (III), осаждением наноструктур непосредственно на волокнистом наполнителе.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Исследования показали, что модификация поверхности углеродного волокнистого материала электрохимически осажденной медью или обработкой раствором тиоцианата железа (III) обеспечивает лучшую растекаемость связующего и заполнение межфазными областями всего внутреннего пространства, что дает оптимальный эффект при формировании структуры межфазных областей, а также приводит к заметному изменению всего комплекса физико-механических свойств материала. Но максимальный эффект в повышении уровня прочностных показателей достигнут при создании способа осаждения нанотрубок на поверхность волокнистого наполнителя, что является важным вкладом в термодинамическую стабильность полимерного композита.

Литература

- 1 Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
- 2 Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве. / Под ред. В.И. Соломатова – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.
- 3 Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 261 с.
- 4 Липатов М.Ю. Межфазные явления в полимерах. – Киев., Наукова Думка, - 1980. – 260 с.
- 5 Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Физико-химия композиционных материалов. – М.: МГУ, 1978. – 256 с.
- 6 Томашевский В.Т., Яковлев В.С. Об эволюционной форме физических соотношений в технологических задачах механики композитных материалов // Механика композитных материалов. – 1991. - №5 – С. 909 – 917.
- 7 Ванин Г.А. Градиентная механика и термодинамика многоуровневых композитов // Механика композитных материалов. – 1996. – Т.32, №1 – С. 3 - 20.
- 8 Решетов В.А. Методология получения композиционных материалов на основе многокомпонентного природного и техногенного сырья. – Автореф. дис...док. техн. наук. – Саратов, 2004. – 40 с.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ IR-RE-IR МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

Исаков А.В.¹, Никитина А.О.¹, Зайков Ю.П.¹, Тимофеев А.Н.², Бутрим В.Н.²
¹Россия, г. Екатеринбург, ИВТЭ УрО РАН, ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»
E-mail: ihte_uran@mail.ru

PRODUCTION OF IR-RE-IR COMPOSITE MATERIALS BY HIGH TEMPERATURE GALVANOPLASTIC METHOD

Isakov A.V., Nikitina A.O., Zaikov Yu.P., Timofeev A.N., Butrim V.N.

Electrodeposition of Ir-Re-Ir composite was carried out. It was determined, that the sample consisted of two phases (Ir and Re). Solid metal layers adherent to each other and to the substrate were obtained. Investigations of the Ir-Re-Ir composite structure, chemical composition and mechanical properties of these materials by X-ray, optical and electron microscopy were proved.

Перспективными материалами для работы в условиях высоких температур являются композиты на основе тугоплавких и благородных металлов. Метод высокотемпературной гальваноластики является перспективным способом для создания биметаллических материалов с контролируемой структурой, при этом не требующим больших затрат на подготовку сырья и материалов.

Целью данной работы было исследование структуры, химического и фазового состава Ir-Re-Ir композита, полученного методом высокотемпературной гальваноластики.

В расплавах $KCl-NaCl-K_2ReCl_6$ и $NaCl-KCl-CsCl-IrCl_3$ на углеродном электроде синтезирован образец композита Ir-Re-Ir. Установлено, что полученные покрытия не содержали никаких фаз, кроме индивидуальных иридия и рения (Рисунок 1).

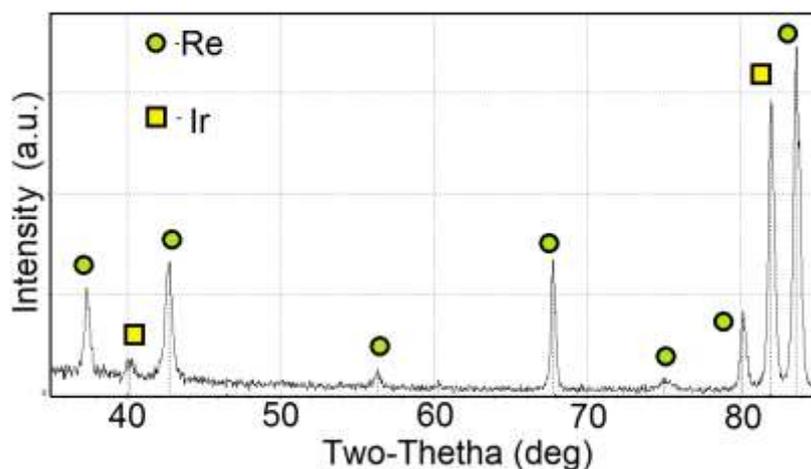


Рисунок 1 - Данные рентгенофазового анализа композита Ir-Re-Ir

Исследованы шлифы поперечного сечения полученных образцов композита Ir-Re-Ir. Методика приготовления шлифов представлена на рисунке 2.

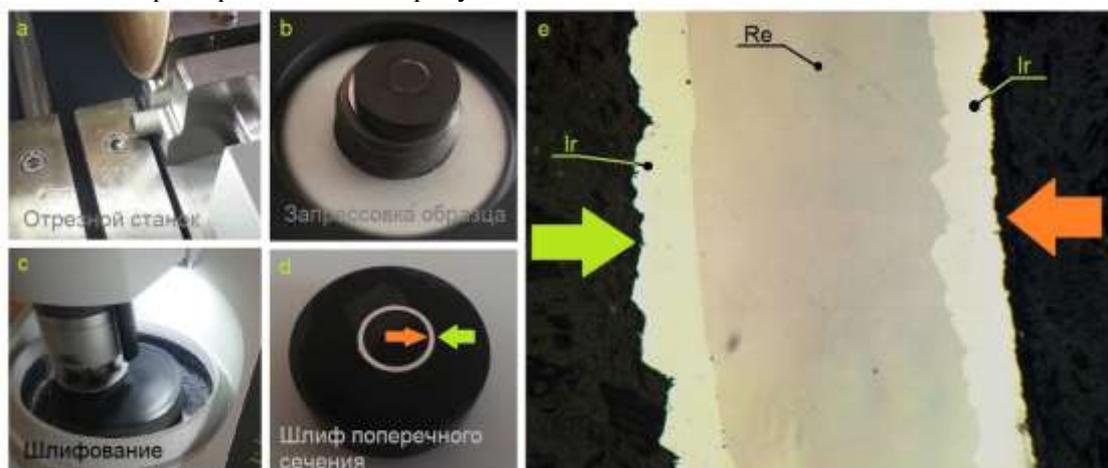


Рисунок 2 – Схема приготовления шлифов композита Ir/Re/Ir:

a – отрезание образца необходимой длины; *b* – запрессовка в специальную смолу;
c – шлифование; *d* – расположение композита; *e* – шлиф поперечного сечения;

Микрорентгеноспектральным методом исследована граница фаз рения и иридия, зарегистрирована карта распределения элементов по сечению образца (Рисунок 3).

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

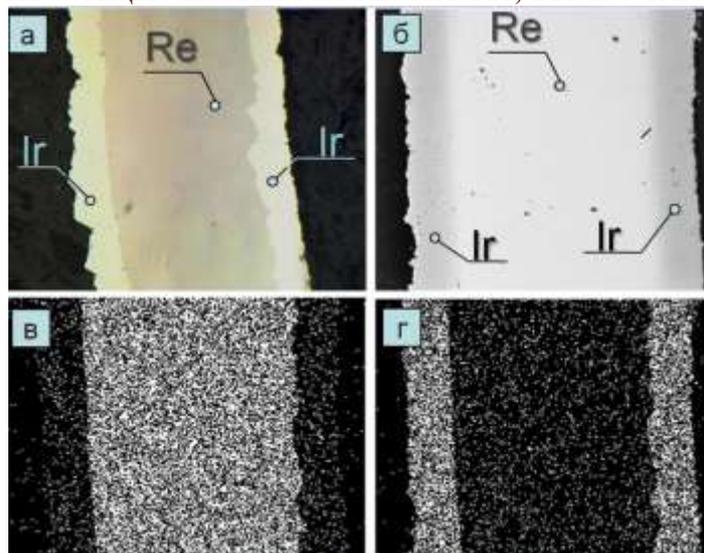


Рисунок 3 – Данные исследования композита Ir (100 мкм)-Re (800 мкм)-Ir (100 мкм):

а – оптическая микроскопия; б – электронная микроскопия;

в – карта распределения рения; г – карта распределения иридия;

Измерена микротвердость слоев трубки из композита цилиндрической формы: Ir (внутренний слой) - 507 ± 50 HV, Re - 600 ± 50 HV, Ir (внешний слой) - 510 ± 50 HV.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения композитов Ir-Re-Ir методом высокотемпературной гальванопластики. Результаты показывают, что представленный подход позволит сочетать свойства Re и Ir в материалах, пригодных для работы в условиях окислительных сред при высоких температурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Программы УрО РАН 2015–2017 гг. «Материалы и технологии для атомной, альтернативной и возобновляемой энергетики» (Проект № 15-20-3-20).

ПОЛУЧЕНИЕ РЕНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКАХ 3C-SiC ЭЛЕКТРОЛИЗОМ NaCl-KCl-K₂RECl₆ РАСПЛАВОВ

Исаков А.В.¹, Никитина А.О.¹, Зайков Ю.П.¹, Тимофеев А.Н.², Бутрим В.Н.², Богачев Е.А.²

¹Россия, г. Екатеринбург, ИВТЭ УрО РАН, ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: ihte_uran@mail.ru

PRODUCTION OF RHENIUM COATINGS ON 3C-SiC SUBSTRATES BY ELECTROLYSIS OF NaCl-KCl-K₂RECl₆ MELTS

Isakov A.V., Nikitina A.O., Zaikov Yu.P., Timofeev A.N., Bogachev E.A.

Electrodeposition of rhenium onto 3C-SiC substrates from molten salts was originally investigated. Continuous rhenium coatings were produced by electrolysis of NaCl-KCl-K₂ReCl₆. The results of galvanostatic long-term electrolysis were presented.

Поликристаллические композиты 3C-SiC являются перспективным материалом для микроэлектромеханических систем (MEMS), использующихся в жестких условиях, в том числе и в атмосфере плазмы [1-3]. Создание покрытий из металлов с внешним слоем карбидов, формирование металлических и оксидных покрытий для надежных температуростойких контактов, изменение свойств поверхности позволяют обеспечить новые возможности повышения эффективности аппаратов и устройств. Рений - тугоплавкий металл, не образующий карбидов, может быть эффективно использован на материале 3C-SiC в качестве тепло- и токопроводящего слоя.

Перспективным способом приготовления таких покрытий может быть электрохимическое осаждение из расплавов солей. Однако, доступных сведений в литературе по формированию покрытий

методами высокотемпературной гальванопластики не обнаружено. Поэтому в данной работе изучена принципиальная возможность получения покрытий методом высокотемпературной гальванопластики.

Электроосаждение проводили в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{ReCl}_6$ при 800 оС. На подложках из 3C-SiC впервые электролизом расплавов получены рениевые покрытия (Рисунок 1).

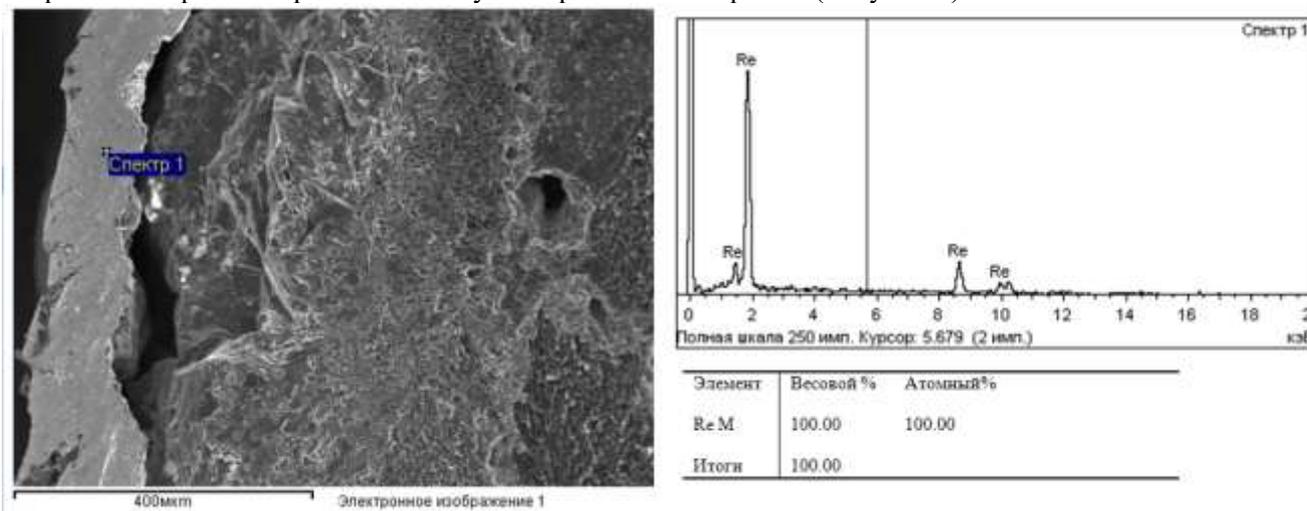


Рисунок 1 - Данные сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа осадка Re на 3C-SiC

Установлено, что рений кристаллизовался на поверхности композита в виде гомогенного сплошного слоя. Покрытие рения имело хорошее сцепление с подложкой.

При температурах выше 500 оС рений способен образовывать силициды [4]. Исследование границы Re/3C-SiC методом спектроскопии комбинационного рассеяния света не выявило наличия колебательных полос, отвечающих связи Re-Si. Поверхность рениевого покрытия исследована методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. При этом дефектов в виде трещин и сколов на поверхности не обнаружено. Подготовлены образцы покрытий Re на 3C-SiC (Рисунок 2).



Рисунок 2 - Общий вид образца рениевого покрытия на подложке из 3C-SiC

Получены покрытия рения на 3C-SiC толщиной до 200 мкм. Установлено, что покрытие рения воспроизводит профиль подложки из 3C-SiC. Выявлено, что покрытая пластина (Рисунок 2) претерпела незначительную деформацию после нанесения покрытия вследствие разницы коэффициентов температурного линейного расширения рения и подложки. При этом 3C-SiC был химически устойчив к ренийсодержащему расплаву хлоридов натрия и калия.

Таким образом, показано, что методом высокотемпературной гальванопластики могут быть получены сплошные рениевые покрытия большой площади на подложках из 3C-SiC. Покрытия обладают хорошим сцеплением с подложкой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Программы УрО РАН 2015–2017 гг. «Материалы и технологии для атомной, альтернативной и возобновляемой энергетики» (Проект № 15-20-3-20).

Список литературы

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

1. J. Zhang, C. Carraro, R.T. Howe, R. Maboudian Surface and Coatings Technology, 2007, V. 201, 22-23, p. 8893-8898
2. B. Wen, Z.Ma, Y. Liu, F. Wang, H. Cai, L. Gao Ceramics International, 2014, V.40, 8 A, 11825-11830
3. Y. Zhang, H. Hu, P. Zhang, Z. Hu, H. Li, L. Zhang Surface and Coatings Technology, 2016, doi:10.1016/j.surfcoat.2016.05.028
4. G. Shao Intermetallics, 2001, V. 9,12, 1063-1068

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ АМОРФНОГО НИКЕЛЯ НА БЕРИЛЛИЙ

Казakov Д.С., Струля И.Л.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail:beryllium@kompozit-mv.ru

DEVELOPMENT OF APPLICATION TECHNOLOGY OF AMORPHOUS NICKEL ON BERYLLIUM

Kazakov D.S., Strulya I.L.

Beryllium – a material possessing a unique combination of properties, including low weight, high modulus and high x-ray transparency. Due to the high specific stiffness of all metals beryllium products used in opto-electronic devices (OED). The Institute of beryllium, JSC «Kompozit» is a manufacturer of beryllium components and nodes in the OED (mirror housings, mirrors, cathodes laser gyroscopes, supports, brackets, etc) that are used in modern satellite communication systems, sensing, systems of orientation, guidance and monitoring. In the process of manufacture of the above products require galvanic treatment: chemical etching, chemical polishing, coating. Depending on the purpose of the product use different types of coatings: protective (anodizing, chemical passivation) and functional (chemical plating). At the Institute of beryllium developed technology for deposition of amorphous Nickel on beryllium to create the optical surface. In this paper we analyzed the solutions and modes of application of chemical Nickel on the beryllium.

Бериллий – материал, обладающий уникальным комплексом свойств, среди которых низкий вес, высокий модуль упругости и высокая рентгеновская прозрачность. Благодаря наивысшей удельной жесткости среди всех металлов бериллий применяется в изделиях оптико-электронных приборов (ОЭП). Институт бериллия ОАО «Композит» является производителем бериллиевых деталей и узлов ОЭП (корпуса зеркал, зеркала, катоды лазерных гироскопов, опоры, кронштейны и др), которые используются в современных спутниках связи, системах зондирования Земли, системах ориентации, наведения и наблюдения.

В процессе изготовления вышеперечисленных изделий требуется гальваническая обработка: химическое травление, химическое полирование, нанесение покрытий. В зависимости от назначения изделия применяются разные виды покрытий: защитные (анодирование, химическая пассивация) и функциональные (химическая металлизация). В Институте бериллия разрабатывается технология нанесения конструкционного аморфного никелевого покрытия на бериллий с целью создания на нём оптической поверхности. В работе проанализированы растворы и режимы нанесения химического никеля на бериллий.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СРЕДСТВ ПРОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ****Кандинский Р.О., Магнитский И.В., Одинабеков Ф.Р., Пономарев К.А.***Россия, г. Королев, ОАО «Композит»**E-mail: info@kompozit-mv.ru***IMPROVEMENT OF ULTRA HIGH TEMPERATURE MECHANICAL TEST FACILITIES****Kandinsky R.O., Magnitsky I.V., Odinabekov F.R., Ponomarev K.A.**

Flow fields of high Mach number can produce extreme thermal conditions near leading edges and complex stress-strain behavior as well. Thus, mechanical testing of high temperature composite materials appears to be of current concern. This paper describes solutions and efforts made to improve the existing high-temperature testing facilities at JSC “Композит”, Russia. Modifications of heater geometry, as well as enhanced radiative insulation, have been developed to obtain higher testing temperatures. In order to obtain low-gradient temperature field within a test specimen, several concepts of novel heat chambers have been designed. Configuration of the heating chamber cooling system has been redesigned as well. To assess the efficiency of the improvements suggested, numerical simulations including heat transfer modeling and CFD, as well as experiments with the existing test facilities and prototype models, have been used.

Стремительно развивающимся направлением в ракетно-космической технике является разработка и создание высокоскоростных летательных аппаратов. Полёт со скоростями с большим числом Маха сопряжён с высокими тепловыми нагрузками и сложным напряжённо-деформированным состоянием [1]. Таким образом, задача исследования физико-механических свойств материалов при высоких температурах представляется наиболее актуальной.

За последние 20 лет на базе физико-механической лаборатории ОАО «Композит» был разработан ряд термомеханических установок, позволяющих проводить испытания при температурах от комнатной до 2 800 К [2]. В состав установки данного класса входит разрывная машина, термокамера, источник силового питания, пирометр и другие средства измерения температуры. Нагрев образца обеспечивается за счёт излучения графитовых нагревателей.

В докладе освещены технологические и конструктивные решения по повышению температуры испытаний, совершенствованию качества распределения температуры по сечению образца и сокращению потребного времени проведения эксперимента. С целью повышения верхнего предела температуры испытаний разработан ряд новых конфигураций нагревателей, рассмотрена система радиационных экранов. Разработан ряд новых конструктивных схем нагревательного блока. Кроме того, пересмотрена система охлаждения термокамеры. Оценка эффективности отдельных решений по совершенствованию узлов установки проводилась с помощью численного моделирования сложного теплообмена и газовой динамики, а также с помощью проверочных экспериментов на существующих установках и макетах.

В результате проведённых работ сформулирован комплексный подход к оценке температурного состояния элементов конструкции термомеханической установки. Проведены испытания, в ходе которых получены прочностные характеристики углерод-углеродных композиционных материалов при температуре отнесения, превышающей ранее достигнутую.

Литература

1. Cummings R.M., Bertin J.J. Critical Hypersonic Aerothermodynamic Phenomena // Annual Review of Fluid Mechanics. – 2006. – V. 38. pp. 129–157.

2. Установка для механических испытаний композиционных материалов при высоких температурах / Н.В. Белов, В.П. Вагин, А.Э. Дворецкий и др. // Материалы X Всероссийской конференции «Новые технологии» / РАН. – Т.2. – Миасс: 2013. – 200 с.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ ШТАМПОВКА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ AL-SI

Мироненко В.Н.¹, Васенев В.В.¹, Карпова Ж.А.¹, Шорстова Е.А.¹, Ведерникова М.И.²,
Светикова А.Ю.², Мышляев И.В.², Герасимова В.Ю.², Аронин А.С.³, Аристова И.М.³

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, НИЦАП им. Пилюгина, ³Россия, г. Черноголовка, ИФТТ РАН
E-mail: info@kompozit-mv.ru

FORGING OF HYPEREUTECTIC AL-SI COMPOSITES

Mironenko V.N., Vasenev V.V., Karpova Zh. A., Shorstova E.A.,
Vedernikova M.I., Svetikova A.U., Myshlyayev I.V., Gerasimova V.U., Aronin A.S., Aristova I.M.

It is shown the possibility of forging of hypereutectic composites with aluminum matrix with up to 50 volume percent of silicon. During the forging of composites deformation develops on the self-organized precipitations of a relatively more plastic phase. This phase, apparently, appears to be eutectic $\alpha(\text{Al}) - \text{Al}_3\text{Ni}$. Forging improves bondability of powder particles and reliability of the material in comparison with hot-pressed briquette.

Согласно простейшей классификации сплавов алюминия, заэвтектические порошковые композиционные материалы (КМ) для прецизионного приборостроения с объемной долей кремния до 50% и температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) 10-13 ppm/°C расположены далеко за областью литейных сплавов. КМ характеризуются низкой технологической пластичностью с максимумом относительного удлинения вплоть до температуры солидус 2-3%, который реализуется в очень узком диапазоне температур (рис. 1). Такие КМ практически не поддаются деформации. Штамповка подобных материалов требует всестороннего сжатия при формообразовании [1].

В работе представлен опыт изотермической объемной штамповки КМ Al-40-45% Si, приведены особенности структуры и свойства штамповок КМ АКП-1ПК и Комнал-301.

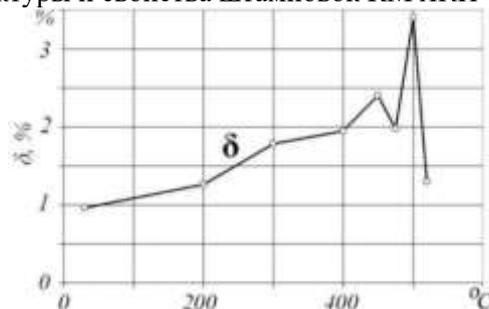


Рисунок 1. Диаграмма пластичности КМ АКП-1ПК.

Всестороннее сжатие обеспечивалось гидростатическим давлением технологического пластифицированного металла АД1 или АД31, который вытеснялся через зазоры или специальные фильеры в матрице.

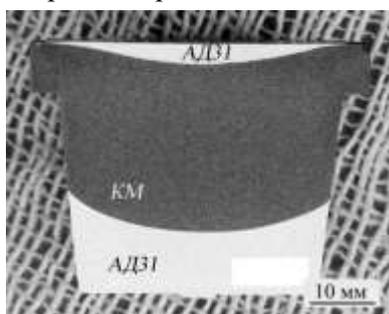


Рисунок 2. Штамповка «крышка» из КМ АКП-1ПК.

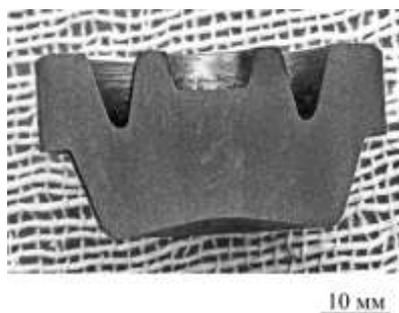


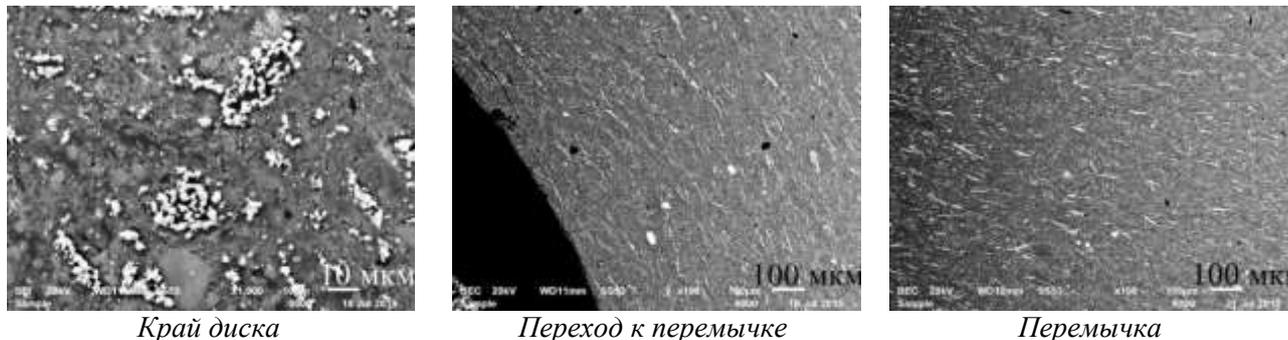
Рисунок 3. Штамповка «крышка» из КМ Комнал-301



Рисунок 4. Штамповка «корпус» из КМ АКП-1ПК.

Технология успешно реализуется при штамповке простых тел вращения (рис. 2). Штамповка деталей сложной формы (рис. 3, 4) реализована по аддитивной технологии, совмещающей на вакуумном прессе компактирование и деформацию на 10-20% за счет вытеснения металла через специально рассчитанные зазоры в матрице [2]. Деформация является необходимым условием надежного схватывания частиц порошков композиции [3].

Деформация в процессе штамповки КМ развивается по самоорганизующимся выделениям относительно более пластичной фазы (рис. 5), что характерно для пластической деформации многофазных сплавов с различающимися свойствами фаз [4]. Состав фазы колеблется в пределах (% масс): Al 59-67, Si 1,51-7,75, Ni 15-39. Морфология выделений в разных зонах определяется степенью деформации. Так, в штамповке "корпус" на краю диска, где пластическая деформация мала, выделения представляют собой кластеры или полосы малой протяженности на ранней стадии формирования. В зонах наибольшей деформации на переходе к диску и в перемычке выделения имеют вид тонких протяженных полос.



Край диска

Переход к перемычке

Перемычка

Рисунок 5. Характерная структура штамповки «корпус».

Ярко выраженной текстуры в результате деформации не образуется. Признаки слабой текстуры обнаружены для кристаллов алюминия. Распределение интенсивности рентгеновских пиков от кремния также не является обычным и свидетельствует о слабой текстуре и кристаллов кремния.

Пластическая деформация уменьшает количество крупных α -зерен, не изменяет размер частиц кремния и меняет характер разрушения от преимущественно по границам частиц матрицы к зернограничному внутри частиц.

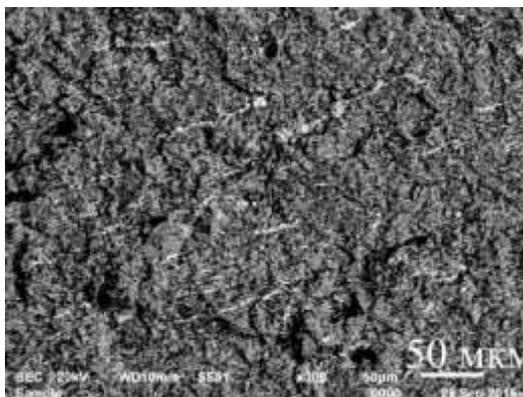


Рисунок 6. Характерный излом КМ АКП-1ПК.

Прочность штамповок из обоих КМ и брикета АКП-1ПК в пределах 230-286 МПа, относительное удлинение штамповок 0,2-0,23%, брикета $\ll 0,2\%$.

На изломах образцов видны полосы относительно более пластичной фазы (рис. 6). Содержание кремния на поверхности излома существенно выше среднего. Вариация химического состава достигает в брикете КМ АКП-1ПК 40%, в штамповке - 20%, штамповке *Компал-301* практически отсутствует. Очагом разрушения образцов явились скопления частиц кремния или включения Fe-содержащей фазы размерами до 30-40 мкм. На всех образцах излом матрицы вязкий ямочный. Разрушение по включениям хрупкое, сколом.

Таким образом, показана возможность штамповки заэвтектических алюмоматричных КМ, содержащих до 50% (об.) кремния. Деформация при штамповке КМ развивается по самоорганизующимся выделениям относительно более пластичной фазы, возможно, эвтектики $\alpha(\text{Al}) - \text{Al}_3\text{Ni}$. Штамповка улучшает схватываемость частиц порошка, повышая надежность материала по сравнению с горячепрессованным брикетом.

Литература

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

1. Я.М.Охрименко, В.А.Тюрин. Теория процессовковки.-М.:Высшая школа,1977,295 с.
2. В.Н.Мироненко, В.В.Васенев, Е.А.Шорстова и др. Опыт штамповки заэвтектических композитов Al-Si. Сб. трудов ПРОСТ 2014, с. 70.
3. В.Н.Мироненко, В.В.Васенев, В.Н.Бутрим и др. Разработка порошковых композиционных материалов с алюминиевой матрицей. ТЛС, 2011, №4, с... .
4. В.Н.Мироненко, В.В.Васенев, В.Н.Бутрим, О.Е.Осинцев. Неоднородность деформированного сплава САС-1-50. Сб. докладов конференции, посвященной 100-летию со дня рождения акад. И.Н.Фриндлндера. Научное электронное издание, 2013.
5. В.Н.Мироненко, В.В.Васенев, Ж.А.Карпова и др. Структура и свойства штамповок из заэвтектических композитов AL-SI. Сб. трудов ПРОСТ 2016, с. 100.

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Nb-AL

Касимцев А.В.¹, Юдин С.Н.^{1,2}

¹Россия, г. Тула, ООО «Метсинтез», ²Россия, г. Тула, ТулГУ

E-mail: metsintez@yandex.ru

POWDER METALLURGY OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF SYSTEM Nb-AL

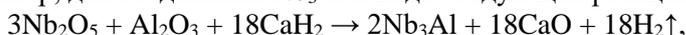
Kasimtsev A.V., Yudin S.N.

Dense compact samples of niobium aluminide (Nb₃Al, Nb₂Al and NbAl₃) with high chemical and phase homogeneity were obtained by powder metallurgy. Powder metallurgy intermetallic compounds Nb-Al system consists of two main stages: powder synthesis of the corresponding intermetallic by hydride-calcium method and its subsequent consolidation. On derived compact samples identified some mechanical and physical properties.

Интерметаллиды системы Nb-Al: Nb₂Al, NbAl₃ и, особенно, Nb₃Al, рассматриваются в настоящее время как основа перспективных жаропрочных материалов взамен существующих никелевых сплавов. Данные соединения отличаются довольно высокой температурой плавления 2213, 1953 и 2333 К и относительно низкой плотностью 6,87, 4,50 и 7,29 г/см³ соответственно. Однако разработка и применение этих материалов сдерживается сложностью получения заготовок и полуфабрикатов необходимого качества. Традиционные методы вакуумной металлургии из-за большой разности в свойствах компонентов, ливкационных процессах при кристаллизации слитков не позволяют получать сплавы на основе интерметаллидов с регулируемой структурой и необходимой гомогенностью по фазовому составу.

Решение этой проблемы возможно, применяя порошковую металлургию, которая позволяет из исходных порошковых материалов методами консолидации (прессование, спекание, экструзия, ГИП и т.д.) получать плотные компактные заготовки с необходимым уровнем функциональных свойств. Для соединений системы Nb-Al авторами разрабатывается технология, включающая следующие основные операции: металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошков интерметаллидов и компактирование в твердой фазе с получением плотных, практически беспористых заготовок.

Гидридно-кальциевый процесс получения порошков алюминидов ниобия можно представить, например, для соединения Nb₃Al в виде следующей реакции [1, 2]:



которая проводится при 1100-1200 °С. Для удаления оксида кальция из продуктов реакции проводят мокрое выщелачивание водой и раствором соляной кислотой. Готовый порошок подвергается сушке и рассеву. Получены экспериментальные партии порошков Nb₃Al, Nb₂Al, NbAl₃. В таблице 1 приведены физико-химические, а в таблице 2 – некоторые физические и технологические свойства порошков алюминидов.

Таблица 1 – Химический и фазовый состав порошков интерметаллидов системы Nb-Al

Материал	Тип решётки	Фазовый состав	% масс.	Период, нм
Nb ₃ Al	A15	Nb ₃ AlH _x	40	a = 0,5238
		Nb ₃ AlH _x	60	a = 0,5312
Nb ₂ Al	D8 _b	Nb ₂ Al	100	a = 1,0063; c = 0,5239
NbAl ₃	D0 ₂₂	NbAl ₃	90	a = 0,3841; c = 0,8612
	D8 _b	Nb ₂ Al	10	a = 0,9974; c = 0,5208
Материал	Массовая доля, %			

	Nb	Al	Ca	O	N	C	H
Nb ₃ Al	основа	6,45	0,1	0,26	0,028	0,067	0,38
Nb ₂ Al		12,47	0,1	0,540	0,069	0,111	0,053
NbAl ₃		43,0	0,1	0,176	0,0075	0,050	0,035

Таблица 2 – Физические и технологические свойства порошков соединений Nb-Al

Материал	Форма частиц	Средний размер частиц, мкм	Плотность, г/см ³		Текучесть, с (50 г, Ø2,5 мм)
			насыпная	после утряски	
Nb ₃ Al	Равноосная у отдельных частиц и губчатая у конгломерата порошинок	2,4	2,04	2,57	Не течёт
Nb ₂ Al		2,7	1,44	1,94	
NbAl ₃	Крупные полиэдрические частицы и их конгломераты	13,1	2,20	2,24	

Компактирование порошка Nb₃Al как методом прессование + спекание (1693 и 2173 К), так и методом искрового плазменного спекания (ИПС) позволяет изготовить компактные образцы. Спекание прессованных образцов при температуре 1693 К (0,72T_{пл}) не обеспечивает получение плотных заготовок, пористость остаётся на уровне 20 %, увеличение температуры спекания до 2173 К (0,93T_{пл}) сокращает пористость до 5-7 %. ИПС порошков алюминидов ниобия обеспечивает получение плотных образцов с относительной плотностью ~100 %.

После высокотемпературного спекания (2173 К), а также ИПС порошка Nb₃Al компактные образцы имеют следующий фазовый состав: Nb₃Al ($a = 0,5192$ нм) и 10-20 % масс. твёрдого раствора на основе Nb(Al), что связано с некоторым испарением алюминия. Значительных изменений в фазовом составе компактных образцов при ИПС порошков Nb₂Al и NbAl₃ зафиксировано не было. При высокотемпературном (2173 К) спекании порошка Nb₃Al происходит рафинирование материала от легких элементов (O, N, C, H), особенно водорода, концентрация которого падает до тысячных долей процента. После ИПС порошков Nb₃Al, Nb₂Al и NbAl₃ концентрация O, N и C остаётся на том же уровне, что и у исходных порошков, однако происходит значительное уменьшение концентрации водорода также до тысячных долей процента.

В таблице 3 представлены некоторые свойства компактных образцов интерметаллидов Nb₃Al, Nb₂Al и NbAl₃.

Таблица 3 – Некоторые свойства компактных алюминидов системы Nb-Al

Материал	Технология компактирования	$\sigma_{в,сж}$, МПа (20 °С)	α , 10 ⁻⁶ , град ⁻¹ (100 – 1550 °С)	HV (2 Н, 30 с)	ρ , Ом·см
Nb ₃ Al	П+С (2173 К)	-	-	-	4,8·10 ⁻⁵
	ИПС	1770	12,48	950 – 1000	-
Nb ₂ Al	ИПС	1028	14,10	1040 – 1080	-
NbAl ₃		1330	16,81	770 – 830	-

Таким образом, порошковая металлургия с использованием гидридно-кальциевых порошковых материалов позволяет получать компактные образцы интерметаллидов Nb₃Al, Nb₂Al и NbAl₃ с заданными фазовым и химическим составом, а также относительно низким уровнем газообразующих примесей (O, N, C, H).

Литература

Физико-химические и технологические характеристики порошка интерметаллида Nb₃Al, полученного гидридно-кальциевым методом / А.В. Касимцев, С.Н. Юдин, Г.В. Маркова, Т.А. Свиридова, А.В. Шуйцев // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. – Вып. 3. – Ч. 2. – С. 139-150.

Свойства интерметаллида Nb₃Al, полученного гидридно-кальциевым методом / А. В. Касимцев, С. Н. Юдин, А. И. Логачёва, Т. А. Свиридова // Неорганические материалы. – 2015. – №1. – Т. 1. – С. 49-56.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ РАЗРУШЕНИЯ ГИБРИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Кудинов В.В., Крылов И. К., Корнеева Н.В., Мамонов В. И.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail:kudinov@imet.ac.ru

IMPACT TOUGHNESS AND CHARACTERISTIC OF DESTRUCTION OF HYBRID COMPOSITE MATERIALS

Kudinov V.V., Krylov I.K., Korneeva N.V., Mamonov V.I.

By means of Impact Break (IB) method, effect of the ratio of the carbon fibers (CF) and ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers contained in a hybrid fiber on the impact toughness and strength of the hybrid composites (HCM) has been investigated. At the ratio of CF: UHMWPE = 50:50, HCM impact toughness and strength values were increased by a factor 2 and 1.5, respectively. At the ratio of CF: UHMWPE = 20:80, the CF and UHMWPE-fibers in HCM are no longer deformed and broken down simultaneously. At first CF and then UHMWPE-fiber are broken down. Effect of the delay of destruction of HCM on the base of CF and UHMWPE-fibers is ascertained.

Ударная вязкость разрушения одна из главных характеристик конструкционных материалов, определяющая возможность их применения в конструкциях. Ударная вязкость имеет особенно большое значение в изделиях из углепластиков (УП), которые используются в авиации, вертолётах, автомобилях, судах и подвергаются динамическим и ударным нагрузкам. УП имеют существенный недостаток: низкую ударную вязкость и хрупко-осколочное разрушение с отделением фрагментов конструкции.

Способы повышения ударной вязкости УП в основном базируются на гибридизации материалов. В состав композита одновременно вводятся хрупкие углеродные волокна (УВ) и эластичные волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Путём чередования слоёв тканей из УВ и СВМПЭ-волокон создают гибридный композиционный материал (ГКМ) с повышенным сопротивлением ударному нагружению [1]. Для создания ГКМ возможно также применение гибридной ткани, сплетённой из стекло-, углеродных и СВМПЭ-тканей [2]. Недостатком этих методов и материалов является малый эффект от гибридизации из-за разницы в модуле и деформации УВ и СВМПЭ-волокон, которая составляет ~ 1,77 % и ~ 3,6-3,8 %, соответственно. При нагружении этих материалов сначала разрушаются УВ, а затем СВМПЭ-волокна. Волокна различного типа в таких ГКМ не работают совместно.

Для рационального использования свойств волокон из материалов различной химической природы необходимо располагать их максимально близко друг к другу, что возможно при совмещении разных волокон в одном гибридном волокне. Свойствами гибридного волокна можно управлять, регулируя содержание входящих в него волокон [3]. Цель работы - исследование влияния соотношения УВ и СВМПЭ-волокон в гибридном волокне на его ударную вязкость и другие механические свойства.

Для исследования свойств ГКМ разработан метод “разрыв ударом” (Impact break IB) [3,4]. Метод IB учитывает анизотропную структуру материала. Нагрузка от удара приходится на волокно, находящееся в матрице, которая передаёт её на волокно. Особенность метода IB состоит в том, что образец представляет собой микропластик с концевыми закреплениями, жёстко зафиксированными в копре при ударе, который наносится по его центру. По сравнению со статикой, скорость при нагружении методом IB увеличивается в $\sim 10^4$ раз с 5 мм/мин до 5,25 м/с, что ведёт к изменению как механизмов, так и характера разрушения ГКМ. При испытаниях измеряют силу и энергию удара, деформацию образца и длительность процесса его разрушения, что позволяет рассчитать ударную вязкость, предел прочности при разрушении, сдвиговую прочность соединения волокна с матрицей, относительную деформацию и др. свойства.

В работе использовали УВ Tenax® – J HTA40E13 3K 200 tex (Toho Tenax, Япония) и СВМПЭ-волокно Dyneema®SK-75 (DSM, Голландия) (табл. 1). Матрицей служила эпоксидная смола марки HT2 с отвердителем HT2 (RohySystems, Германия) и пластификатором ЭДОС.

Эксперименты проводили на гибридных волокнах, которые получали следующим образом: в состав УВ вводили СВМПЭ-волокно в количестве: 20, 50 и 80% (по объёму). Для сближения УВ и СВМПЭ-волокон в гибридном волокне его скручивали (33 об/м) и изготавливали из него образцы микропластиков, содержащие 50-60% матрицы и несколько тысяч филаментов гибридного волокна. Это были стержни с размерами: $L = 68$ мм; $l = 24$ мм; $d = 1,7$ мм.

Таблица 1. Свойства УВ Tenax® – J HTA40E13 3K 200 tex и СВМПЭ-волокон Dyneema®SK-75

Волокно	γ , г/см ³	σ , ГПа	E, ГПа	ϵ , %
---------	------------------------------	----------------	--------	----------------

УВ	1,77	4,18	236	1,77
СК-75	0,97	3,4 – 3,5	110	3,8

Испытания проводили путём поперечного удара образца на маятниковом копре Roell Amsler RKP-450 с РС и записью динамической кривой “нагрузка – деформация” (нагрузка – прогиб). Ударник копра в месте удара имел радиус закругления 3 мм. Скорость удара составляла ~ 5,25 м/с. Экспериментальные данные приведены на рис.1 и в табл. 2.

Результаты экспериментов показали, что добавление к УВ только 20 % СВМПЭ-волокна (рис. 1, кривая 2; табл. 2) повышает ударную вязкость α гибрида с 81 до 96 Дж/см², то есть на 20%; а его прочность σ возрастает с 950 до 1189 МПа, то есть на 25%. УВ и СВМПЭ-волокно в гибриде деформируются совместно и разрушаются одновременно при деформации $\epsilon = 1,44$ %.

Дальнейшее увеличение содержания СВМПЭ-волокна в гибриде до 50% (рис. 1, кривая 3; табл. 2) повышает его ударную вязкость α с 81 до 161 Дж/см², то есть в 2 раза, а прочность σ с 950 до 1416 МПа, то есть в 1,5 раза. При этом несколько увеличивается деформационная способность материала до 1,98 %. Волокна, составляющие гибрид, в этом случае тоже деформируются и разрушаются совместно.

При 80% СВМПЭ-волокна в гибриде его разрушение (рис. 1, кривая 4; табл. 2) становится 2-х стадийным. Волокна перестают деформироваться и разрушаться совместно. При деформации, составляющей $\epsilon = 1,75$ %, исчерпывается деформационная способность УВ ($\epsilon = 1,77$ %). УВ разрывается, и вся нагрузка от удара силой 700 Н переходит на СВМПЭ-волокно. Продолжающееся действие нагрузки вызывает дальнейшую деформацию СВМПЭ-волокна и рост его прочности. На участке кривой разрушения появляется восходящий участок. Нагрузка на гибрид повышается с 700 до 950 Н и при деформации $\epsilon = 2,4$ % он начинает разрушаться и окончательно разрывается при $\epsilon = 2,9$ %. Ударная вязкость α увеличивается до 172 Дж/см², то есть в 2,12 раза и состоит из двух величин: величины α при совместной деформации волокон гибрида 129 Дж/см² и деформации только СВМПЭ-волокна 43 Дж/см². Ударная прочность σ гибрида превосходит ударную прочность углепластика в 1,84 раза.

Наиболее высокие показатели по всем свойствам даёт микропластик с 100%-ным содержанием СВМПЭ-волокна (рис. 1, кривая 5; табл. 2). Кривая 5 его разрушения имеет скачок упрочнения при деформации $\epsilon = 1,8$ %. Нагрузка от удара повышается с 100 до 500 Н и далее материал продолжает деформироваться, поскольку не исчерпана возможность деформации волокна. Прочность σ и ударная вязкость α 100%-ного микрополиэтиленпластика, составляющие 2,035 ГПа и 172 Дж/см² превосходят в 2,14 и 2,12 раза, соответственно, аналогичные свойства 100%-ного микроуглепластика, равные 0,95 ГПа и 81 Дж/см² (табл. 2).

Благодаря гибридизации УВ с СВМПЭ-волокном меняется характер разрушения ГКМ. Оно из хрупкого, характерного для УП (рис. 1, кривая 1), переходит в вязкое. На участке кривой деформации гибридов (рис. 1, кривые 2, 3, 4) видна задержка разрушения, предшествующая окончательному разрыву образцов.

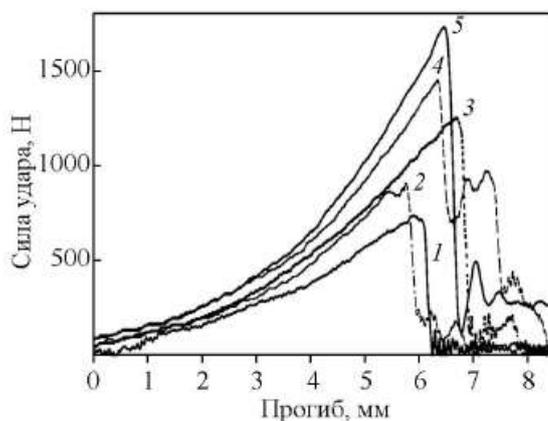


Рисунок 1. Кривые деформации гибридных УП с различным содержанием УВ и СВМПЭ-волокна: 1 – УВ: 100%; 2 – УВ: СВМПЭ-волокно = 80:20%; 3 – УВ: СВМПЭ-волокно = 50:50%; 4 – УВ: СВМПЭ-волокно = 20:80%; 5 – СВМПЭ-волокно: 100%.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Гибридизация жёсткоцепного УВ гибкоцепным СВМПЭ-волокном позволяет изменить хрупкий характер разрушения углепластиков и даёт возможность задержать разрушение. Увеличение ударной вязкости и изменение самого характера разрушения исследованных ГКМ повышает их конкурентоспособность на отечественном и мировом рынках.

Таблица 2. Параметры деформации и разрушения ГКМ при разном соотношении УВ и СВМПЭ-волокна в микропластике и скорости удара 5,25 м/с

Свойство микропластика	Соотношение УВ и СВМПЭ-волокна в гибриде (%)				
	УВ: 100 (кр.1)	УВ: СВМПЭ 80:20 (кр.2)	УВ: СВМПЭ 50:50 (кр.3)	УВ: СВМПЭ 20:80 (кр. 4)	СВМПЭ: 100 (кр.5)
α , Дж/см ²	81	96	161	129+43=172	172
σ , МПа	950	1189	1416	1752	2035
ε , %	1,54	1,44	1,98	1,75 и 2,9	3,0

Заключение. Изменяя состав гибридного волокна можно управлять свойствами ГКМ: ударной вязкостью, прочностью, деформацией и характером его разрушения. Методом ИВ исследовано влияние соотношения УВ и СВМПЭ-волокон в гибридном волокне на его ударную вязкость и ударную вязкость ГКМ. Экспериментально установлено, что при соотношении УВ: СВМПЭ-волокно = 50:50, ударная вязкость ГКМ увеличивается в 2, а прочность в 1,5 раза. При соотношении УВ: СВМПЭ-волокно = 20:80, гибридное волокно в ГКМ перестаёт деформироваться и разрушаться совместно и одновременно. Первым разрушается УВ, затем СВМПЭ-волокно. При создании самолётных и ударопрочных конструкций можно применять эффект задержки разрушения ГКМ на основе гибридных волокон из УВ и СВМПЭ-волокон.

Литература

- Y. Li, X.J. Xian, C.L. Choy. Composites Science and Technology, 1999, 59, 13 – 18.
Marissen R.H. Proc. of the 10th European Conf. on Composites Materials (ECCM-10), June 3–7, 2002, Brugge, Belgium: CD-ROM.
Кудинов В.В., Крылов И.К., Корнеева Н.В., Мамонов В.И. ФХОМ, 2014, 6, 63-67.
Kudinov V.V. and Korneeva N.V. AIP Conference Proc. of the 8th Int. Conf. Times of Polymers & Composites, 19-23 June, 2016, Ischia, Italy. - New York: Melville, 2016.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕЦИЗИОННОГО СПЛАВА 36НКВХБТЮ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ОБРАЗЦОВ ДЕТАЛЕЙ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ.

Кудрявцева Д.А.

Россия, г.Пенза, АО "НИИФИ"

E-mail:kudryavtseva1991@mail.ru

При эксплуатации изделий ракетно-космической техники (РКТ) важными являются задачи измерения параметров давления, измерения низкочастотных линейных ускорений малых величин и измерения упругих колебаний конструкций. Требование отрасли по повышению надежности, стабильности технических характеристик средств измерений при неизменной стоимости поставляемых приборов диктует необходимость разработки новых перспективных технологий с использованием современного оборудования, позволяющим снизить трудоёмкость и сократить технологические циклы изготовления, повысить качество и стабильность процессов от формирования деталей до сборки и испытаний. Основными параметрами при формировании деталей датчиковой аппаратуры, напрямую влияющих на стабильность и надёжность приборов, являются точность и качество обработки.

Имеющиеся технологии формирования элементов датчиковой аппаратуры (ДА) базируются на использовании универсального оборудования с ручным управлением. В результате циклы изготовления чрезвычайно длительны, точность и качество поверхности низкие. Наблюдается повышенный технологический отход из-за критического износа оборудования и его морального старения.

С целью решения данных проблем необходимо создать комплекс технологий с использованием современного парка прецизионного оборудования, позволяющего формировать элементы образцов деталей с высокой точностью и качеством обрабатываемых поверхностей.

Важная роль в обеспечении повышения точности и надежности показаний ДА принадлежит эливарным сплавам с температурно-стабильным модулем упругости, использование которых для изготовления разнообразных упругих чувствительных элементов существенно снижает температурную погрешность измерения [1]. Основными параметрами, которыми должен обладать образец, являются высокий предел упругости, предел прочности и сопротивление материала пластическим деформациям, определяемым в условиях кратковременного, а в некоторых случаях длительного нагружения; причём модуль упругости не должен заметно изменяться с температурой. Такая стабильность механических свойств может гарантироваться только постоянством структуры материала как при нагреве, так и при охлаждении, поэтому необходимо большое внимание уделять выбору материала, в котором в рабочем интервале температур не происходят фазовые превращения, рекристаллизация или рост зерна [2-4]. Данным требованиям соответствует коррозионностойкий высокопрочный эливарный сплав 36НКВХБТЮ (ВУС-22), относящийся к прецизионным высоколегированным сплавам с заданными физическими и физико-механическими свойствами, который применяется для изготовления упругих элементов приборов.

В работе представлены результаты испытаний по оценке технологичности образцов прутков из сплава 36НКВХБТЮ (полировка, сварка, пайка и др.). В процессе проведения работ по полировке сплава ВУС-22 был решен вопрос оптимального состава электролита и отработаны технологические режимы процесса полировки применительно к указанному сплаву. После полирования была получена величина шероховатости поверхности равная $Ra=0,01$ мкм, размер отдельных микродефектов $R_{max}=0,12$ мкм.

Основной целью проведения работ являлась проверка соответствия характеристик и параметров сплава 36НКВХБТЮ (ВУС-22) требованиям по оценке технологичности в части формирования неразъемных сварных и паяных соединений с обеспечением их герметичности не менее $1,33 \times 10^{-10}$ Вт (1×10^{-6} л·мкм.рт.ст./с). Для обеспечения указанных требований проведены экспериментальные работы по отработке технологии формирования неразъемных сварных соединений на имитаторах узлов ДПА. Одной из задач данной работы было определение оптимальных режимов аргонодуговой сварки и глубины провара с обеспечением герметичности не менее $1,33 \times 10^{-9}$ Вт (1×10^{-5} л·мкм.рт.ст./с). При этом использовались имитаторы деталей, изготовленных из материала 36НКВХБТЮ (ВУС - 22). Толщина сварочной кромки составляет $S=0,5 \pm 0,05$ мм, отсюда глубина проплава согласно ОСТ92-1114-80 «Соединения сварные. Типы и конструкции» должна составлять $\geq 0,8S$. Сварка проводилась на вращателе типа УСГ с использованием источника питания АП-5. Для фиксации имитаторов и отвода тепла использовалась разработанная оснастка. Сварка имитаторов проводилась на двух режимах. После сварки проводился контроль внешнего вида на микроскопе МБС-10 на соответствие качества сварного шва ОСТ-114-80 и контроль герметичности на масс-спектрометрическом течеискателе ПТИ-10. Затем готовились шлифы в трех плоскостях, равномерно расположенных на окружности шва, с последующим замером глубины провара и определением внутренних дефектов при увеличении 100х на микроскопе ТМ-3.

Анализ сваренных образцов показал, что имитаторы, сваренные на токе 16А, герметичны. Наличие пор, трещин, раковин на наружных поверхностях и в плоскостях шлифов не обнаружено. Однако внешний вид шва без металлического блеска, окисленный, с рыжеватым оттенком. Это объясняется тем, что присутствующий в металле титан при большой погонной энергии интенсивно поглощает азот, водород и кислород, которые вступают с расплавленным металлом в химическую реакцию. На боковых поверхностях сварного шва большие наплывы, т. е. идет значительная осадка металла. Зона провара доходит до корня сварных кромок, что приводит к релаксации остаточных напряжений. Имитаторы, сваренные на токе 14А, герметичны. Поры, трещины, раковины отсутствуют. Поверхность шва имеет металлический блеск, окисления отсутствуют. Шов по внешнему виду соответствует ОСТ92-1114-80. Боковые наплывы минимальные. Наименьшая средняя глубина провара составляет 0,475 мм, что полностью соответствует нормативно-технической документации. Для сварки (герметизации) шва внутренней полости с целью обеспечения в ней остаточного вакуума не ниже $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. использовалась электронно-лучевая сварка на установке «ЭЛЕКТРОН 25/100». Одним из результатов проведенной работы явилось определение оптимальных режимов сварки.

Анализ результатов показал, что сплав 36НКВХБТЮ и используемое оборудование позволяют подбирать оптимальные режимы сварки для формирования качественных герметичных сварных соединений в соответствии с нормативно-технической документацией.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Результаты исследований в рамках ОКР «Функционал» подтвердили перспективность применения прецизионного сплава 36НКВХБТЮ, в качестве материала при изготовлении функциональных элементов датчиков физических величин, при изготовлении образцов деталей для компонентов информационно-измерительных систем ракетно-космической техники.

Литература

Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400с., ил.

Проектирование датчиков для измерения механических величин/Под ред. Е.П. Осадчего. – М.: Машиностроение, 1979. – 480с., ил.

Справочное руководство по гальванотехнике. Часть I / пер. с нем. Н.Б. Сциборовской, М.Г. Солюс, В.Ф. Рау, под ред. д.т.н. В.И. Лайнера. – М.: «Металлургия», 1972. – 485с., ил.

4. Линчевский Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов. – М.: Металлургия, 1970.

5. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: Стандартинформ, 2005. 24 с.

МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПТФЭ В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Курявый В.Г.¹, Бузник В.М.², Ткаченко И.А.¹, Суховерхов С.В.¹, Павлов А.Д.¹, Слободюк А.Б.¹

¹Россия, г. Владивосток, ИХ ДВО РАН, ²Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: kvg@ich.dvo.ru

MATERIALS OBTAINED FROM PTFE IN PLASMA OF THE ELECTRIC DISCHARGE

Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Tkachenko I.A., Sukhoverkhov S.V.,
Pavlov A.D., Slobodyouk A.B.

It is known that soot, received by various methods, can significantly differ with the maintenance of nanoparticles of various allotropic modifications of carbon, the working surface, can include the nanoparticles of different elements isolated in a carbon matrix. In this work the analog of soot from a fluoroplastic (PTFE) is obtained. The method of burning of a fluoroplastic in plasma of the pulse high-voltage discharge initiated on air under usual conditions is applied. Electrodes of various chemical composition were used. The structure and some properties of the obtained samples were studied. The samples obtained with Cu-electrodes were studied after heat treatment. Samples contain the nanographite, nanographene tapes, nano-PTFE, different fragments of the fluorinated carbon. Samples possess ferromagnetic, paramagnetic and diamagnetic properties at different temperatures and it is probable include superconducting areas at room temperature. The samples obtained with platinum electrodes possess high activity on conversion of CO to CO₂ at temperatures near 500 C.

При поиске новых функциональных материалов известен интерес к сажам, получаемым различными методами. Они могут содержать наночастицы различных аллотропных модификаций углерода, включать изолированные наночастицы различных химических соединений и элементов. В данной работе методом деструкции ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда, путем подбора условий эксперимента, получен аналог сажи - материал содержащий, более 90 ат.% углерода и изолированные наночастицы, в состав которых входят химические элементы используемых электродов. Применялись углеродные (для изготовления образца 1), медные (для изготовления образца 2), платиновые (для изготовления образца 3) электроды. Образец 2, исследовался после его прокаливания. Изучены строение полученных веществ, магнитные (для образца 1) и каталитические (для образца 3) свойства.

Образец 1, по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составлен из наноприбрилл, выстроенных из блоков с поперечными размерам ~50 нм, в массу блоков вкраплены наночастицы размерами 5 – 10 нм. По данным энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) они содержат С (более 90 ат. %), F (до 6 ат. %), О (до 5 ат. %). Углеродная часть образца, по данным ПЭМ и КР (G и D линии, ~ равной интенсивности) включает наноразмерные области графита. Фторированная часть - содержит по данным ИК (1556 см⁻¹ и 1225 см⁻¹) и ЯМР F19 (-84.9 м.д., -124 м.д.) фрагменты молекул ПТФЭ. Дополнительно, по данным ЯМР (рис. 1а), в ней присутствуют молекулы с фрагментами не относящимися к ПТФЭ, с ХС -59.6 м.д., возможно, от групп >C=C<FF и с фрагментами характеризующимися неожиданно интенсивным сигналом с ХС -128.2 м.д., который, не может быть, как обычно, полностью отнесен к группам CF₂ смежным с концевыми CF₃ группами. Масс-спектры отвечающие различным пикам хроматограммы, полученной при пиролизе образца, показывают, что в нем

содержатся молекулы ПТФЭ, а так же молекулы не отвечающие формуле ПТФЭ, распадающиеся при ионизации на фрагменты с массовыми числами, отвечающими формулам C19F12, C19F11, C18F10, C16F10, которые дополнительно фрагментируются путем отрыва F либо CF. Это может отвечать наличию в массе образца молекул, включающих неполностью фторированные углеродные цепочки с ненасыщенными связями либо фторированные полициклические соединения. Из сопоставления полученных данных следует вывод, что образец 1 это незначительно окисленный углерод-фторуглеродный наноккомпозит, содержащий аморфный углерод, нанографит, наноразмерный ПТФЭ, фторированные углеродные цепочечные либо полициклические фрагменты, изолированные углеродные либо фторуглеродные наночастицы, размерами менее 5-10 нм. Изучались температурная зависимость магнитной восприимчивости ($M(T)$) и полевые зависимости ($M(H)$) при $T = 300$ К и $T = 2$ К. При различных температурах на $M(T)$ и $M(H)$ проявляются признаки парамагнетизма (ПМ), диамагнетизма (ДМ) и ферромагнетизма (ФМ) либо антиферромагнетизма (АФМ) образца и их совместное проявление. Разнообразие видов магнитных компонент может быть объяснено существованием в рассматриваемом нанодисперсном образце различных углеродных либо фторуглеродных наноразмерных объектов с разным электронным строением. На $M(T)$ имеется ряд особенностей: ступенькообразное изменение M при 58 К и небольшие скачки M в области $170\text{K} < T < 270$ К. Изменение при 58 К по своему виду характерно для возникновения в образце ФМ или АФМ состояния. Реально предположить, что переход в ФМ при 58 К происходит в углеродных либо фторуглеродных наночастицах, согласно [1] такие переходы возможны. Природа скачков требует дополнительного изучения. На $M(H)$, записанной при $T=300$ К, при достижении некоторых значений полей наблюдаются скачкообразные изменения (Рис. 1б). Аналогичные изменения наблюдались другими авторами в углерод-углеродных наноккомпозитных пленках и объяснены существованием среды Джозефсоновских контактов в роли которых могут выступать графитоподобные гранулы, помещенные в матрицу из аморфного углерода [2]. По-видимому, в образце 1 содержатся наночастицы с такими свойствами, но в объеме порошкового материала.

Образец 2 обладает строением аналогичным образцу 1, за исключением того, что в углерод-фторуглеродную матрицу вкраплены медьсодержащие, а не углеродные наночастицы. После прокаливании образца его морфологическое строение существенно изменяется. Он во многом состоит из многокамерных клубков собранных из изогнутых графеновых лент – рис. 1в. Ширины лент от 2 до 30 нм. В ходе термообработки образца 2 из его объема выделяется дым, состоящий из частиц по форме и размерам подобных ультрадисперсному политетрафторэтилену (УПТФЭ), но отличных от УПТФЭ по содержанию F и C (45 ат.% F, 55 ат.% C). С учетом данных хроматомасс-спектрологии, они являются наноккомпозитом фторуглеродного и фторопластового материала.

Образец 3. Из данных РФА, ПЭМ, КР следует, что в нанодисперсной углерод-фторуглеродной матрице вкраплены изолированные нанокристаллы платины размерами $5 \div 100$ нм. Испытывалась конверсия CO в CO₂, достигнута температура полуконверсии 500С.

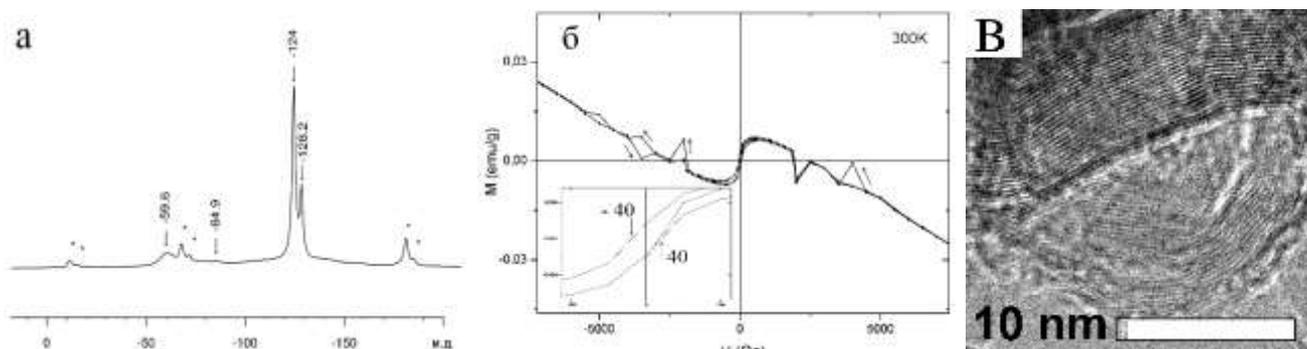


Рис. 1. ЯМР спектр образца 1 (а), $M(H)$ образца 1 (б), ПЭМ прокаленного образца 2 (в).

[1] Макарова Т.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. т.38.вып.6. С. 641-664.

[2] Lebedev S.G. //Nucl. Instr. Meth. 2004. V. A521. P. 22–29.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
МЕТОД МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ИРИДИЯ**

Лабутин А.А., Ленковец А.С., Дервук В.В.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

**A METHOD FOR MAGNETRON SPUTTERING
OF OBTAINING HEAT-RESISTANT COATINGS BASED ON IRIDIUM**

Labutin A.A., Lenkovec A.S., Dervuk V.V.

The paper discusses the technology of manufacture of heat-resistant coatings based on iridium. The technology is based on the method of magnetron sputtering with the use of annular cathodes. Obtained laboratory samples, investigated microstructure. The prospects of further work in this direction.

В настоящее время для повышения мощности ракетных двигателей разрабатываются новые виды топлива с температурой горения порядка 1800-1850°C. В этой связи особую актуальность приобретает проблема защиты неохлаждаемых деталей в составе двигательных установках (ДУ) от высокотемпературного окисления [1,2].

Одним из наиболее перспективных материалов в качестве жаростойкого покрытия является иридий [3].

Для нанесения иридиевых покрытий выбран метод магнетронного напыления, который позволяет получать плотные покрытия регулируемой толщины на основе материалов с высокой температурой плавления. Разработана специальная схема напыления, где катод из иридия выполняется в виде кольца, внутри которого по оси располагается деталь. При напылении материал катода частично осаждается на деталь в виде покрытия, остальной распыляемый материал вновь попадает на внутреннюю поверхность катода, обеспечивая высокий коэффициент использования. Для реализации этой схемы спроектирована и изготовлена экспериментальная установка. Конструкция установки содержит механизм перемещения покрываемой детали по оси катода. Магнетронный узел представляет собой кольцевую магнитную систему с водоохлажденным катодом.

Для напыления использовали кольцевой катод с внутреннем Ø 37мм из высокочистого иридия (Ir 99,9% ГОСТ 12338-81). Отработку режимов проводили путем напыления иридия на цилиндрическую оправку из бронзы диаметром Ø 10 мм и длиной 70 мм. При выборе режима учитывались: скорость напыления, температура оправки, адгезия покрытия к материалу оправки. Оптимальным режимом напыления иридия на данном этапе исследований выбран следующий: $I_{\text{катода}} = 1\text{ А}$; $U_{\text{подл.}} = 60\text{ В}$; $T_{\text{подл.}} = 430\text{ }^\circ\text{С}$ и скорость передвижения подложки 40 мм/с.

Получен образец покрытия из иридия при напылении в течении 60 мин., толщина которого составила 20мкм. Исследования микроструктуры образца показали, что сформированное покрытие имеет равномерную толщину, плотную, мелкозернистую структуру без пор, расслоений и трещин.

Таким образом, показана работоспособность предложенной схемы магнетронного напыления покрытий из иридия с использованием кольцевых магнетронов и перспективность дальнейших работ в этом направлении.

Литература

1. M.G. Hocking, V. Vasantasree, and P.S. Sidky // *Metallic and ceramic coatings*, 1989.
2. М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских // *Защитные покрытия*, 2014.
3. Тимофеев Н.И., Ермаков А.В., Дмитриев В.А., Панфилов П.Е. // *Основы металлургии и технологии производства изделий из иридия*, 1996.

**ТЕПЛОЭРОЗИОННОСТОЙКИЙ АРМИРОВАННЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ, КАРБИДОВ И НИТРИДОВ
ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОАГРУЖЕННЫХ И НЕОХЛАЖДАЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖРД**

Лукин Е.С.,¹ Попова Н.А.,¹ Санникова С.Н.,² Лапин П.Г.²

¹Россия, г. Москва, РХТУ, ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: Lukin.1938@mail.ru

**HEAT AND EROSION-RESISTANT REINFORCED NANOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON
ZIRCONIUM BORIDES, CARBIDES AND NITRIDES FOR HEAT LOADED AND UNCOOLED
LIQUID PROPELLANT ELEMENTS**

Lukin E.S., Popova N.A., Sannikova S.N., Lapin P.G.

Проблема существенного повышения рабочих температур теплонагруженных узлов и элементов конструкций (КС, сопла, вкладыши в критическое сечение) заключается в необходимости разработки новых керамоматричных композиционных материалов, обладающих запасом высокотемпературной прочности, твердости, коррозионной и эрозионной стойкости в совокупности с длительным жизненным циклом в условиях высокотемпературного окисления до 2000°C. Наиболее перспективными материалами для работы в выше указанных условиях являются системы на основе ZrB₂ и ZrC [1]. Приведенные в таблице 1 некоторые свойства данных соединений подтверждают их потенциальную возможность применения при высокой температуре, в частности выше 1850°C, являющейся предельной для материалов класса C/SiC и Si/SiC.

Таблица 1 - Некоторые свойства ZrB₂ и ZrC [2]

Свойства	ZrB ₂	ZrC
Плотность, г/см ³	6,12	6,73
Температура плавления, °C	3245	3530
Твердость, ГПа	23	28
ТКЛР, (°C ⁻¹)	6,1×10 ⁻⁶	7,0×10 ⁻⁶
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м×°C)	60	23

Однако несмотря на высокую температуру плавления ZrB₂ и ZrC (>3000°C), в окислительной среде существенная деградация материала начинается уже при температуре порядка T=1000°C [3], в связи с этим для повышения их окислительной стойкости, как правило, добавляют кремнийсодержащие соединения, образующие защитный поверхностный слой, препятствующий проникновению кислорода в объем материала,

Целью настоящей работы являлась разработка технологии получения наноструктурированных композиционных армированных волокнами и нитевидными кристаллами материалов на основе соединений борида, карбида и нитрида циркония с повышенными прочностными и температурными характеристиками для теплонагруженных и неохлаждаемых элементов ЖРД.

Одной из приоритетных задач современного материаловедения, обеспечивающей достижение прогнозируемых показателей свойств, является создание армированной композиционной нанокерамики. Керамические волокна позволяют исключить внезапное хрупкое разрушение материала за счет действия различных механизмов диссипации энергии разрушения. Повышенная физико-химическая активность нанодисперсных порошковых систем наиболее благоприятна в области керамических наноматериалов для высокотемпературного применения, поскольку приводит к значительному повышению прочности и твердости в сочетании с пластичностью и термической стойкостью, повышению гомогенности микроструктуры, а, следовательно, и воспроизводимости свойств.

В результате совместной работы РХТУ с ОАО «Композит» была разработана технология получения наноструктурированного композиционного материала на основе тугоплавкой керамической матрицы в системе: ZrB₂-ZrN-ZrC, модифицированного поликристаллическими волокнами карбида кремния с применением объемного экранирования наноразмерными частицами диоксида циркония путем сегрегации их на поверхности зерен матрицы. Проведенные испытания материала выявили высокий уровень свойств: рабочая температура- 1900 - 2000°C, прочность на изгиб 450 МПа, прочность при сжатии 1800 МПа, твердость по Виккерсу 21,7 ± 3,3 ГПа, окислительная стойкость 0,03 %/ч, термостабильность

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

при температуре 1200 °С – 20 °С не менее 25 циклов, критический коэффициент интенсивности напряжений $6,5 \pm 1,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, теплопроводность $52,5 \pm 1,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, относительная плотность 99%. Основным процессом, оказывающим наибольшее влияние на структуру и свойства разработанного керамического композиционного материала на основе тугоплавкой керамической матрицы в системе: $\text{ZrB}_2\text{-ZrN-ZrC}$, модифицированного поликристаллическими волокнами карбида кремния, является высокотемпературный термохимический синтез, при котором происходят физические (диффузионно-вязкое течение) и химические процессы, приводящие к образованию матрицы и армирующего наполнителя в целом. На рисунке 1 представлена микроструктура наноструктурированного композиционного материала, полученная с использованием РЭМ.

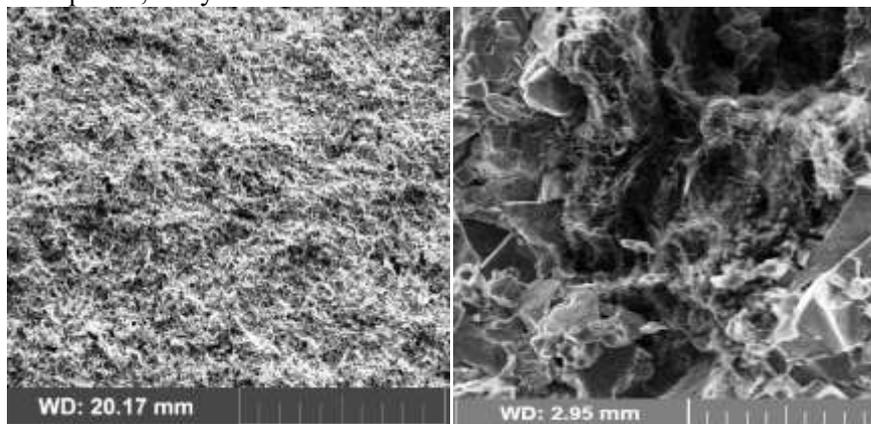


Рисунок 1 – Микроструктура наноструктурированного композиционного материала

При проведении микроструктурного анализа выявлена заложенная гетерогенная поликристаллическая структура с незначительной замкнутой пористостью 0,7%, при этом размер кристаллов в основном соответствует 0,1 – 0,5 мкм

Таким образом, в результате совместной работы РХТУ с ОАО «Композит» разработан перспективный конструкционный керамический композиционный материал, обладающий высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, что делает его перспективным для применения в теплонагруженных и неохлаждаемых узлах и деталей ЖРД

Литература

Ghosh D., Subhashy G. Recent Progress in $\text{Zr}(\text{Hf})\text{B}_2$ based ultra-high temperature ceramics /In: Handbook of advanced Ceramics, Elsevier Inc., 2nd edition . Chapter 3.3. 2013. P. 267–299.

Fahrenholtz W., Hilmas G. Refractory diborides of zirconium and hafnium //J. Am. Ceram. Soc. 2007.V. 90. №5. P. 1347–1363.

Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений: Справочник. К.: Наукова Думка. 1968. 84 с

ПОЛУЧЕНИЕ СЛИТКОВ-ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП741НП

Лабутина Н.А.¹, Логачев И.А.¹, Котельников Г.И.², Медведева А.В.³

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ³Россия, г. Москва, ГК «Роскосмос»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

OBTAINING INGOT-ELECTRODES FROM HOT-RESISTANT NICKEL-BASED SUPERALLOY EP741NP

Labutina N.A., Logachev I.A., Kotelnikov G.I., Medvedeva A.V.

There were made some investigations to determine the influence of charging materials purity on resulting ingot of nickel-based alloy during the vacuum induction melting process. The resulting ingot is being used for production of high purity material using vacuum-arc remelting process.

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) - основные материалы для изготовления дисков авиационных и ракетных двигателей. Отличаются достаточно сложной системой легирования. Благодаря своим свойствам никелевые сплавы чаще всего применяют для изготовления деталей, работающих при самых высоких температурах. Их гомологические рабочие температуры выше, чем у любой из распространённых систем, а в двигателях с повышенными техническими характеристиками их весовая доля превышает 50 %.

В погоне за постоянно повышающимися требованиями к изделиям аэрокосмической промышленности решается большое количество научных, технических и технологических задач. Последние десятилетия разработки жаропрочных никелевых сплавов велись в основном в направлении усложнения химических составов. Чрезмерная перелегированность очень сильно затрудняет и удорожает выплавку, что приводит к неоднородностям химического состава в объеме. Дополнительные трудности добавляет высокая способность никеля взаимодействовать с кислородом, азотом и водородом.

Связанные с этим проблемы позволяют решить использование технологий гранульной металлургии. Металлургия гранул – это современная технология, позволяющая получать детали сложной формы с высоким коэффициентом использования материала, а высокая точность при изготовлении заготовок позволяет существенно сократить операцию механической обработки. Суть технологии заключается в том, что торец быстро вращающегося слитка-электрода оплавляется плазмой в среде инертных газов. Расплав разбрызгивается под действием центробежных сил и затвердевает в полете, образуя гранулы. Исходным материалом в данном случае является слиток-электрод, к которому предъявляются требования не только к форме и точности изготовления, но и к химическому составу. Поскольку каждая гранула – это по сути микрослиток, соответствующий составу распыляемого электрода, необходимо обеспечить соответствие химического состава в исходном материале заданным требованиям. С этой целью процесс выплавки ведут в вакуумно-индукционных печах с последующим переплавом в вакуумно-дуговых печах.

Основная цель данной работы – проведение исследований влияния шихтовых материалов в процессе вакуумно-индукционной плавки на слиток-электрод из никелевого сплава повышенной чистоты для последующего вакуумно-дугового переплава.

В качестве исходного материала использовался жаропрочный никелевый дисковый сплав ЭП741НП. Этот сплав является одним из самых распространённых ЖНС конструкционного назначения, получаемых методами металлургии гранул.

В результате совместных работ с НИТУ «МИСиС» в вакуумно-индукционной печи проведены плавки и получены электроды никелевого сплава ЭП741НП.

На полученных электродах исследованы химический состав, микроструктура. Выявлено, что только чистые шихтовые материалы позволяют получать электроды годные для последующего вакуумно-дугового переплава.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ KF-KCL-K₂SIF₆-SIO₂ РАСПЛАВОВ

Лаптев М.В., Исаков А.В., Жук С.И., Аписаров А.П., Зайков Ю.П.

Россия, г. Екатеринбург, ИВТЭ УрО РАН

SYNTHESIS OF SILICON THIN FILMS BY ELECTROLYSIS OF KF-KCL-K₂SIF₆-SIO₂ MELTS

Laptev M.V., Isakov A.V., Zhuk S.I., Apisarov A.P., Zaikov Yu.P.

Method of production of silicon thin films by electrolysis of oxide-halide melts was developed. Silicon thin films were produced by galvanostatic electrolysis of KF-KCl-K₂SiF₆-SiO₂. The results of Raman spectroscopy shown, that the silicon films may be characterized as sp²-sp³ hybridized silicen.

Развитие технологий возобновляемой энергетики зависит от разработок в области получения новых конструкционных и функциональных материалов. Передовые разработки в этой области напрямую связаны с кремниевыми материалами. Перспективным способом получения кремния является метод электролитического осаждения в расплавленных солевых электролитах. Перспективными солевыми системами, с учетом необходимого задела, являются расплавы на основе системы KF-KCl-K₂SiF₆. Они имеют хорошую термическую стабильность [1]. Все компоненты данной системы растворимы в водных растворах, что является преимуществом при разделении солевой и кремниевой фаз катодных осадков. Исследования в области электролиза [2] и развитие представлений о зародышеобразовании [1] в этих расплавах позволяют направленно изменять морфологию электролитических осадков кремния и переходить к исследованию процессов протекающих при формировании наноматериалов близких к двумерным материалам и силицена.

Синтез тонкой пленки кремния проводили методом гальваностатического электролиза в расплаве KF-KCl(2:1)-K₂SiF₆-SiO₂. Электроосаждение проводили при плотности тока 5 мА/см² и температуре 750 °С в течение 4 часов. В работе [1] показано, что нуклеация кремния в расплавах KF-KCl-K₂SiF₆ происходит по механизму мгновенного зарождения с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Согласно этому, существуют условия для формирования пленки из зародышей на начальных стадиях кристаллизации. Диоксид кремния вводили в расплав KF-KCl-K₂SiF₆ для того, чтобы повлиять на структуру и морфологию продукта при длительном электролизе и сформировать плохо сцепленный с подложкой осадок в процессе массовой кристаллизации [2].

Установленные ранее закономерности позволили при осаждении сформировать слой из зародышей кремния и покрывающий его слой в виде порошкообразного осадка кремния. Порошкообразный слой кремния имел плохое сцепление с первичной пленкой и его удаляли механически после синтеза. Оставшийся слой из зародышей подвергали исследованию. Поверхность электрода изучали методом сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Типичные результаты представлены на рисунке 1.

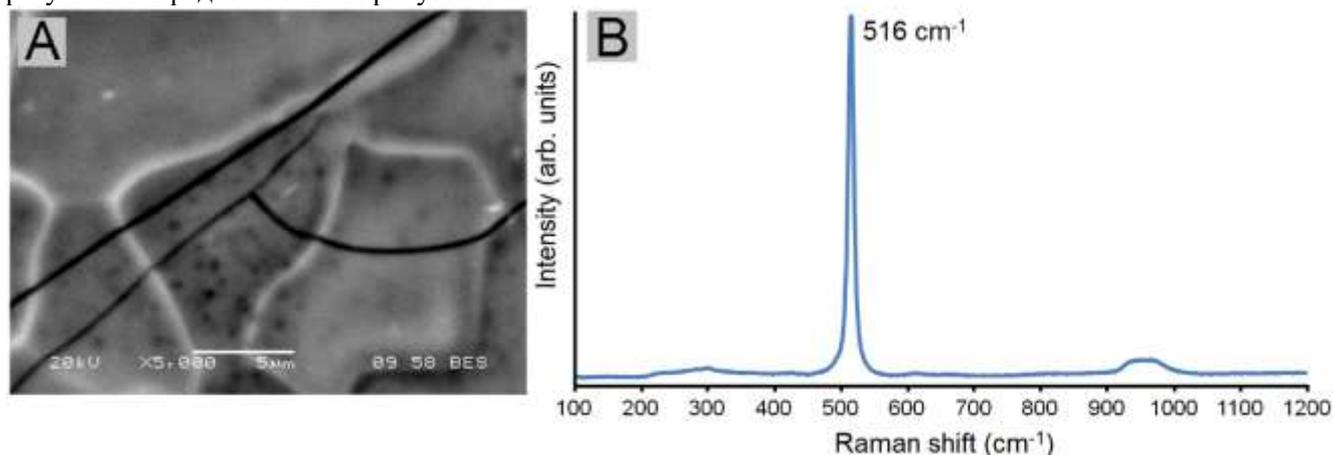


Рисунок 1 - Данные сканирующей электронной микроскопии и КР спектроскопии тонкой пленки кремния

Данные электронной микроскопии (Рисунок 1а) и результаты составления карт распределения элементов показали, что на поверхности электрода образовывалась пленка кремния. Пленка имела дефекты в виде трещин, которые образовались, по-видимому, вследствие разницы коэффициентов

теплового линейного расширения материалов. Тем не менее, были получены участки сплошных пленок площадью около 475 мкм².

На спектре (Рисунок 1b) зарегистрированы колебательная полоса с максимумом 516 см⁻¹ и растянутый пик с максимумом в районе 950-960 см⁻¹, которые по положению и полуширине соответствуют колебаниям первого и второго порядка связей Si-Si в решетке sp²-sp³ гибридного силицена [3]. Следует отметить, что в работе [4] для кремния установлены положения максимумов для колебаний связи Si-Si первичных (520,2±0,5 см⁻¹) и вторичных (950±0,5 см⁻¹). При этом для силицена наблюдается отклонение от положения максимума полосы первичных колебаний до 516 см⁻¹ и увеличение ширины полосы, отвечающей вторичным колебаниям. Данное изменение спектров можно использовать в качестве отличительной особенности для регистрации образования силицена.

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза тонких пленок кремния, основанного на электроосаждении кремния из оксидно-галогенидных расплавов KF-KCl-K₂SiF₆-SiO₂. Гальваностатическим электролизом получены тонкие пленки кремния. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света показывают, что полученные пленки соответствуют sp²-sp³ гибриднему силицену.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках Соглашения № 16-13-00061

Список литературы

1. Yu.P. Zaykov, S.I. Zhuk, A.V. Isakov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev J. Solid State Electrochem, 2015 V. 19, 1341-1345
2. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Apisarov A.P., Chemezov O.V. Non-Ferrous metals. 2014. №1. pp.33-36
3. A. Molle, C. Grazianetti, D. Chiappe, E. Cinquanta, E. Cianci, G. Tallarida, M. Fanciulli Advanced Functional Materials, 2013, V. 23 (35). 4340-4344
4. J. H. Parker, Jr., D. W. Feldman, and M. Ashkin. Phys. Rev., 1967, V. 155 (3), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.155.712>

ОБЪЕМНО-АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ ДЕФОРМАТИВНОСТИ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Лаушкина А.А., Лебедев А.А.

Россия, г. Москва, АО «Корпорация «МИТ»

E-mail: larkyann@gmail.com

DIMENSIONAL-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS OF RAISED DEFORMABILITY FOR THE AEROSPACE TECHNICIANS WORKING AT SUBZERO WEATHER

Laushkina A.A., Lebedev A.A.

Study the possibility of using dimensional-reinforced composite materials as mobile elements in the fabrication of the elastic hinges pivoting nozzle solid-propellant rocket engine to replace the existing rubber-to-metal bonded fabrication.

В ракетной и авиационной технике для обеспечения возможности регулирования положения управляющих элементов (сопел, векторов вертолетов) широко используются т.н. эластичные шарниры, представляющие собой конструкцию из чередующихся сферических слоев металла и эластомера, склеенных между собой. Недостатками подобных эластичных шарниров являются невозможность эксплуатации при отрицательных (до -50°C) температурах из-за резкого снижения деформативности эластомеров и клеев, обеспечивающих их соединение с металлическими элементами [1].

В АО «Корпорация «МИТ» проведены исследования по применению в качестве подвижных элементов эластичного шарнира объемно-армированных структур, полученных методом 3D-печати из нитей НСВМ и пропитанных силиконовыми герметиками. Работы выполнялись применительно к узлу подвеса поворотного управляющего сопла РДТТ.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Разработана методика оценки сдвиговой деформативности композиционного подвижного пакета ЭШ при одновременном воздействии осевой нагрузки. Испытания образцов различного плетения позволили определить структуру объемно-армированного пакета, близкую к величине сдвига к штатному резинометаллическому аналогу.

Подвижный пакет со сложным переплетением изготовлен на станке для 3D-ткачества фирмы Mageba из нити НСВМ-14,3 ГОСТ 28007-88 и пропитан силиконовым герметиком марки Makroflex SX-101 для обеспечения герметичности.

Изготовлен и испытан на стенде эластичный шарнир с композиционным подвижным пакетом. Результаты испытаний показали, что отклоняющие усилия на экспериментальном узле меньше, чем у штатного узла.

Применение объемно-армированных композиционных материалов, полученных методом 3D-ткачества, по своей деформативности не уступающие своему резинометаллическому прототипу позволит снизить вес эластичных шарниров и существенно уменьшить трудоемкость и длительность изготовления узла и обеспечить его работу в двигателях при отрицательных температурах.

Литература

1 Ошева К.И. Низкомолекулярные эластомеры и технологии их переработки в многослойных подвижных соединениях, Пермь, ОАО НПО «Искра», 2011.

ПРОЦЕССЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ КАК СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Дуб В.С.¹, Левков Л.Я.¹, Шурыгин Д.А.¹, Лазукин А.В.^{1,2}

¹Россия, г. Москва, ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ», ²Россия, г. Москва, НИУ "МЭИ"

E-mail:6758745@mail.ru

PROCESSES OF THE SEQUENCE MELTING-UP AS A WAYS TO PRODUCING COMPOSITE OF VARIOUS CLASSES

V.S. Dub, L.Ya. Levkov, D.A. Shurygin, A.V. Lazukin

The theoretical premises and experimental results of using the process of sequence melting-up as a ways to producing composites was presented. Possibilities of Russia's largest EBM furnace on receipt macrocomposite ingot for manufacturing various products by providing a minimum depth of two-phase area and the length of the transition layer are underlined. The possibilities of using ESR low frequency AC for controlling the solidification process are demonstrated.

Представлены теоретические предпосылки и экспериментальные результаты использования процессов последовательного наплавления (ППН): электронно-лучевого (ЭЛП), электрошлакового (ЭШП) и плазменного (ПП) перепадов как способов получения композитов. Принципиальные возможности ППН по управлению процессами кристаллизации и характеристиками двухфазной области, позволяют расположить их в ряд по возрастанию: ЭЛП – ЭШП – ПП. На основе теоретического анализа показателей, определяющих форму металлической ванны и связанную с ней форму и характеристики двухфазной области (ДФО), показано, что линейная скорость затвердевания (скорость продвижения фронта кристаллизации) обратно пропорциональна протяженности, то есть максимальной глубине ДФО. При плоской форме нижней границы металлической ванны и малой протяженности ДФО наплавленный металл будет минимально склонен к ликвации, то есть наиболее однороден.

Подчеркнуты возможности крупнейшей отечественной печи ЭЛП при получении макрокомпозитного слитка для производства замыкающих швов при сварке труб разного состава, роторов пиковых агрегатов (жаропрочные – хладостойкие композиции), плакированных (с одной или двух сторон) дисков и др. за счет обеспечения минимальной глубины ДФО и протяженности переходного слоя.

Продемонстрированы возможности ЭШП с использованием переменного тока пониженной частоты для управления процессом затвердевания, оптимизации формы ДФО, диспергирования дендритной структуры и снижения ликвации, отмеченные также авторами [1,2].

Установлено, что уменьшение частоты переменного электрического тока улучшает условия кристаллизации за счет влияния на теплофизические параметры перепада, в т.ч. значительно изменяет

характер протекания тока по электроду и слитку (скин-эффект). Глубина проникновения электромагнитной волны в металл может быть повышена на два порядка. При этом создаются условия уменьшения среднего расстояния между осями дендритов ($\bar{\lambda}$, мкм) в 3 - 4 раза, что описано уравнением:

$$\lg \bar{\lambda} = \lg \lambda_0 - m \cdot \lg \left(\frac{\Delta T \cdot V_3^2 \cdot f \cdot \alpha}{K_D} \right),$$

где ΔT - разница температур ликвидус и солидус, $^{\circ}\text{C}$; V_3 - линейная скорость кристаллизации, м/с; f - частота тока переплава, Гц; α - коэффициент, характеризующий изменение времени затвердевания при уменьшении температуры, определяемый эмпирически, $\text{с}/^{\circ}\text{C}$; $K_D = \frac{(jRT_v)^2}{2c^2 \cdot (n \cdot F)^4 \cdot \pi \cdot (U_{яч})^2}$ - показатель коэффициента диффузии, $\text{м}^2/\text{с}^2$ [3]; λ_0 - постоянная величина, характеризующая минимальное расстояние между осями первого порядка, мкм и m - безразмерный коэффициент, определяемые эмпирически.

Сравнительными исследованиями дисперсности дендритной структуры слитков ЭШП ферритных, мартенситно-ферритных и перлитных сталей в работах [4,5] показано повышение однородности металла, полученного при переплаве на переменном токе пониженной частоты в сравнении с применением промышленной частоты. В настоящей работе методами фракционного газового анализа (анализатор азота и кислорода ТС-600, Лесо) и рентгеноспектрального микроанализа (растровый электронный микроскоп JSM-6060A с энергодисперсионной приставкой JED-2300, JEOL) выявлены возможности переменного тока пониженной частоты для управления размерами, составом и распределением неметаллических включений. Показано, что при ЭШП на переменном токе пониженной частоты удается зафиксировать в металлической матрице частицы на основе корунда средним размером 1 мкм и менее (рис. 1).

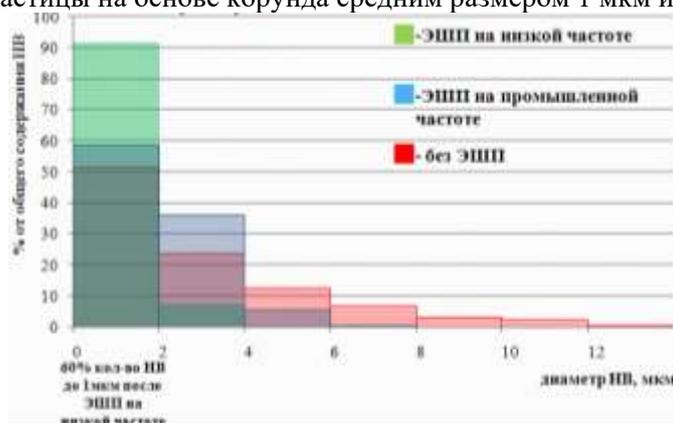


Рис. 1. Влияние частоты тока на размер неметаллических включений в металле ЭШП, сталь 10ГН2МФА-Ш.

На основе полученных экспериментальных результатов и теоретического анализа предложено применение установок ППН для реализации перспективных технологий получения литых композитов, т.е. технологий введения экзогенных частиц непосредственно в жидкую ванну.

Создание заданных режимов гидродинамического движения позволит эффективно распределить вводимые частицы, а малое время локального существования металлической ванны эффективно их фиксировать в затвердевающей матрице.

Литература:

L.-z. Chang, X.-f. Shi, H.-s. Yang, Z.-b. Li. Journal of Iron and Steel Research, International. 2009. № 16. P.7-11.

A.Kharicha, M.Wu, A.Ludwig, M.Ramprecht, H.Holzgruber. CFD Modeling and Simulation in Materials Processing TMS. 2012. P.139-148.

Шурыгин Д.А., Левков Л.Я., Дуб В.С. и др. II научно-техническая конференция «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники», 2015 г. Москва.

В.С. Дуб, Л.Я. Левков, Д.А. Шурыгин, Кригер Ю.Н. и др. Электрометаллургия. 2015. №1. С.10-19.

А.В. Дуб, В.С. Дуб, Л.Я. Левков, Д.А. Шурыгин и др. Тяжелое машиностроение. 2012. №6. С.2-6.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК, ВВОДИМЫХ В КАМЕННОУГОЛЬНЫЙ ПЕК, НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ НЕГО КОКСА

Лахин А.В., Ломтев Д.В.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: dmitrii.lomtev@mail.ru

IMPACT MODIFIERS INTRODUCED INTO COAL TAR PITCH ON THE PROPERTIES OF THE PRODUCED COKE FROM IT

Lakhin A.V., Lomtev D.V.

The purpose of the present work, the establishment of the relationship between the type of additives in the pitch and the characteristics of the coke produced at its carbonization. As a result of this work established the influence each of these modifiers on the characteristics of coke: coke output, sintering capacity, volumetric shrinkage, open porosity, hydrostatic and pycnometric density. Also, it was concluded on the need to develop methods of preparation of the modified samples are also taken for the investigation and the search for new modifier that will improve the physical, chemical and physico-mechanical properties of the carbon matrix.

Актуальность разработки углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), имеющих повышенную эрозионную и термическую стойкость при воздействии высокотемпературных газовых потоков, обусловлена выдвигаемыми техническими требованиями к элементам конструкций изделий, характеризующихся экстремальными условиями функционирования по температуре и давлению.

В качестве материала, удовлетворяющего этим требованиям, может быть предложен УУКМ, состоящий из армирующего каркаса – углепластиковых (УП) стержней, уложенных в нескольких направлениях, и углеродной матрицы, в качестве которой выступает кокс каменноугольного пека.

Уменьшение структурной ячейки армирующего каркаса и связанное с ним уплотнение армирующих УП стержней может привести к затруднению заполнения расплавом пека как системы элементарных ячеек каркаса, так и микроструктуры стержня. В связи с этим возникает проблема: с одной стороны, необходим мелкоячеистый УУКМ для повышения эрозионной стойкости материала, с другой – появляются трудности при пропитке каркаса связующим, связанные с недостаточной смачивающей способностью пека и невозможностью проникновения его в элементарные ячейки каркаса, а также в поры УП стержней.

Одним из путей повышения эффективности процессов пекопропитки и коксообразования является метод модифицирования углеродной матрицы УУКМ. Использование модификаторов, по-видимому, позволит: интенсифицировать процессы пекопропитки, уменьшить количество циклов «пропитка-карбонизация», что уменьшит длительность производственного цикла получения УУКМ, повысить плотность получаемого композита за счет повышения выхода коксового остатка при термообработке заготовки и улучшить контакт поверхности твердого наполнителя и жидкопластичного связующего за счет повышения текучести последнего и смачиваемости поверхности наполнителя связующим. В связи с этим тема данной работы, связанная с выяснением влияния модифицирующих добавок, вводимых в каменноугольный пек, на свойства получаемого из него кокса, является актуальным направлением исследования.

В качестве образцов для исследования выбраны пекококсовые композиции, представляющие собой «зеленые заготовки», с помощью которых предполагается смоделировать процессы, протекающие в порах заготовок УУКМ в ходе пекопропитки и карбонизации.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между типом вводимого модификатора и характеристиками кокса, на которые он оказал воздействие. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи: изготовление нескольких партий модельных пекококсовых композиций, проведение карбонизации образцов, проведение исследования физико-химических и физико-механических свойств образцов, прошедших термообработку.

В соответствии с поставленными задачами было изготовлено 11 партий пекококсовых композиций, основными компонентами которых являлись каменноугольный пек и пековый кокс. В состав некоторых партий образцов были введены модифицирующие добавки.

Полученные результаты исследований позволили установить взаимосвязь между свойствами композиций и типом вводимых модифицирующих добавок, проявляющуюся в различном характере изменения исследуемых свойств,

обусловленного различной направленностью и степенью выраженности составляющих механизмов модифицирующего воздействия этих добавок.

Установленные модифицирующие характеристики, такие как пластифицирующее действие, спекающая способность, смачивающая способность, в наибольшей степени присущие олеиновой кислоте, могут быть рассмотрены как преимущества, которые, по-видимому, обеспечат эффективность процесса пекопропитки и карбонизации УУКМ с уменьшенной структурной ячейкой, особенно на заключительных циклах.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего исследования влияния модифицирующих добавок, вводимых в углеродную матрицу, на физико-химические и физико-механические свойства УУКМ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ПРОСТРАНСТВЕННО АРМИРОВАННОМ УУКМ

Вагин В.П., Кладов М.Ю., Магнитский И.В., Пономарев К.А., Смирнов А.С., Ташчилов С.В.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

ANALYSIS OF SPECIFIC FEATURES OF THE TEMPERATURE FIELDS IN 3D REINFORCED C/C COMPOSITES

Vagin V.P., KladoV M.Y., Magnitsky I.V., Ponomarev K.A., Smirnov A.S., Tashchilov S.V.

A complex of experimental and computational means for C/C composite thermal behavior modeling has been developed. Some testing devices for thermal conductivity measurement have been improved to minimize the measurement error. Structural models for the C/C composite thermal conductance have been developed based on both analytical and numerical computation schemes. Based on the experimental data and the structural models, thermal conductivity values have been obtained for 4DL C/C composite components.

Одной из основных функций узлов из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) является обеспечение теплового режима менее термостойких и термопрочных элементов конструкции изделий, то есть данный класс материалов, как правило, может рассматриваться как теплозащитный. В связи с этим при проектировании изделий важно как можно точнее смоделировать поведение УУКМ при тепловом нагружении элементов конструкции из него, и в первую очередь, с максимально возможной точностью спрогнозировать температурные поля в нем. Для достижения этой цели важно, с одной стороны, получить достоверные экспериментальные данные о свойствах материала, в первую очередь теплопроводности, а с другой, корректно описать процесс распространения тепла в объеме узла. Решению этих двух задач применительно к модельному УУКМ со схемой армирования 4ДЛ и посвящена настоящая работа.

В рамках работ по уточнению значений теплопроводности материала был модернизирован прибор А-26М для проведения измерений при температуре 50 °С, при этом была существенно повышена его точность; разработан и реализован стационарный осесимметричный метод измерения теплопроводности в интервале температур от 100 °С до 1000 °С с пассивным нагревом образца; внесены коррективы в методику измерения теплопроводности при температурах до 2700 °С на установке λ -3000, позволившие снизить неисключенную систематическую составляющую погрешности. В результате проведенных экспериментов были измерены уточненные температурные зависимости теплопроводности исследуемого УУКМ вдоль осей X, Y и Z материала.

Была разработана структурная теория теплопереноса в материале со схемой армирования 4ДЛ. Показано, что результаты расчетов по аналитической ступенчатой модели, основанной на гипотезах совместности, хорошо согласуются с численными расчетами, а также удовлетворительно описывают имеющиеся экспериментальные результаты.

На основе разработанной структурной теории была реализована процедура идентификации, в ходе которой были оценены теплофизические характеристики компонентов УУКМ. Полученные данные не противоречат имеющимся в литературе сведениям.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Разработанный комплекс расчетно-экспериментальных средств позволит существенно повысить точность расчетов элементов конструкций из УУКМ и может быть полезен при проектировании перспективных изделий РКТ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ (ГИП)

Медведев Д.А., Денисов В.Н., Кляцкин А.С., Бутрим В.Н.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

INVESTIGATE OF DIFFUSION COMPOSITIONS OF HETEROGENEOUS METALS, PRODUCED UNDER CONDITIONS OF ULTRA-HIGH PRESSURE OF COMPRESSION IN HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)

Medvedev D. A., Denisov V. N., Klyatskin, A. S., Butrim V. N.

ABSTRACT

Developed technological methods create a diffusion of compositions of heterogeneous metals (aluminium - titanium, aluminium – steel, aluminium-Nickel, molybdenum-titanium, molybdenum – steel, titanium-steel, bronze-steel) in environment of ultra-high pressure of compression in the process of hot isostatic pressing (hip). Investigated the structure and properties of the obtained compositions, the peculiarities of their formation in diffusion welding under the conditions of the hip, the extent of influence of ultra-high pressure of compression on the character of diffusion processes.

АННОТАЦИЯ

Разработаны технологические приемы получения диффузионных соединений разнородных металлов (алюминий - титан, алюминий – сталь, алюминий-никель, молибден-титан, молибден – сталь, титан-сталь, бронза-сталь) в условиях сверхвысокого давления всестороннего сжатия в процессе горячего изостатического прессования (ГИП). Исследованы структура и свойства полученных соединений, выявлены особенности их формирования при диффузионной сварке в условиях ГИП, установлена степень влияния сверхвысокого давления всестороннего сжатия на характер диффузионных процессов.

В настоящее время в различных отраслях промышленности возрастает потребность в биметаллических материалах, в том числе, в связи с импортозамещением, предназначенных для изготовления переходных элементов в сварных конструкциях ответственного назначения.

Соединение разнородных металлических материалов осуществляют во многих случаях способами сварки в твердом состоянии, в том числе, диффузионной сваркой (ДС) в вакууме [1]. Традиционная ДС в зависимости от свойств свариваемых материалов ограничена верхним пределом сварочного усилия (до 40 МПа) и временем (до 60 мин), превышение которых приводит к макродеформации изделия, а также трудновыполнима для крупногабаритных, тяжелых, имеющих сложную форму деталей.

Высокое сварочное усилие при ДС обеспечивает создание надежного физического контакта между соединяемыми поверхностями и качество соединения, а реализовать его можно в газостате за счет высокого давления всестороннего сжатия инертного газа в процессе ГИП (до 200 МПа), обеспечивающего основные технологические эффекты и преимущества:

- одинаковое сварочное усилие в любой точке зоны соединения, независимо от ее геометрии и размеров;

- сохранение исходных геометрических размеров и формы обрабатываемого объекта и создание абсолютного физического контакта соединяемых поверхностей.

Кроме того, при изучении образования интерметаллических фаз между никелем и алюминием при давлении порядка 500 МПа было установлено, что фаза Al_3Ni_2 не возникает уже при давлениях 170-300 МПа, выше 300 МПа образуется лишь фаза Al_3Ni , а при давлении порядка 500 МПа интерметаллических фаз обнаружено не было [2].

Таким образом, повышая давление, можно достигнуть таких условий прохождения процесса ДС, при которых в зоне сварки будет подавляться зарождение и рост нежелательных интерметаллидных фаз, формироваться диффузионная зона с необходимой структурой и свойствами.

Целью настоящей работы является исследование влияния температурно-временных параметров режимов ГИП в условиях сверхвысокого давления всестороннего сжатия на характер диффузионных процессов и качество соединений разнородных металлов (алюминий - титан, алюминий – сталь, алюминий-никель, молибден-титан, молибден – сталь, титан-сталь, бронза-сталь), выявление технологических особенностей ДС в условиях ГИП.

Методика выполненных экспериментов разрабатывалась с учетом особенностей технологий ГИП и традиционной ДС. В результате этого были разработаны и опробованы новые технологические приемы ДС в условиях ГИП различных пар разнородных металлов, а полученные соединения исследовались с помощью оптической и электронной микроскопии, подвергались механическим испытаниям. Например, для пар титан-алюминий (BT23+AMг6) и сталь-алюминий (12X18H10T+AMг6) применили создание рельефа на поверхности стали и титана (рисунок 1а,б), что позволило разорвать плотную окисную плену при вдавливании алюминия в рельеф в условиях сверхвысокого давления и получить высокую прочность на сдвиг (120 МПа). Для пары титан-сталь (BT6C+12X18H10T), соединяемой через прослойки меди и ниобия, с целью предотвращения образования эвтектики титан-медь в процессе ГИП, опробовали с положительным результатом блокирование выдавливания меди из зазора с помощью технологической проточки в стальной заготовке (рисунок 1в). Для этой же пары, учитывая ничтожно малое количество воздуха в капсуле, а также способность титана растворять кислород в большом количестве при нагреве, осуществили ГИП без вакуумирования капсулы, получив при этом прочность соединения не меньше прочности соединения в вакууме.

Были исследованы структура и свойства диффузионных соединений различных пар разнородных металлов, полученных в диапазоне температур 570-950°C и времени сварки 12мин - 2,5 ч в условиях сверхвысокого давления всестороннего сжатия, с использованием промежуточных прослоек и без них, которые позволили выявить некоторые закономерности ДС в условиях ГИП.

Влияние давления всестороннего сжатия на характер диффузионных процессов исследовали в диапазоне значений от 30 МПа до 180 МПа при ДС соединений молибден-титан, образующих непрерывный ряд твердых растворов, определяя глубину диффузии титана и молибдена (рисунок 2а,б), а также при ДС соединений никель-алюминий и титан-сталь, образующих хрупкие химические соединения, определяя фазовый состав.



Рис.1а.Микроструктура диффузионного соединения BT23+AMг6



Рис.1б.Образец на сдвиг 12X18H10T+AMг6



Рис.1в.Проточка в стальной заготовке BT6C+12X18H10T

Ti

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

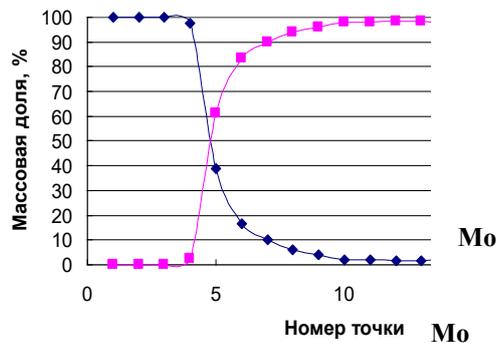
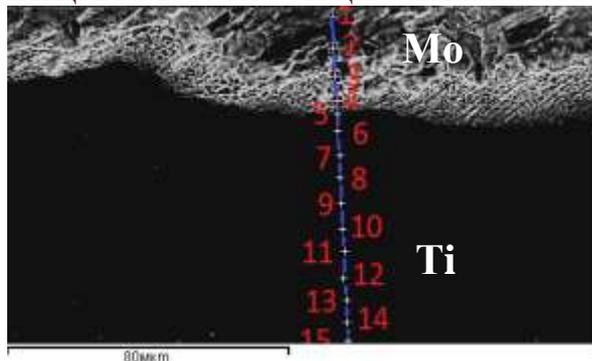


Рис.2а. Микроструктура соединения Mo+Ti.
Точки МРСА

Рис.2б. Содержание Mo и Ti в точках на рис.2а

Литература

1. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. Справочник. – М.: Машиностроение, 1981. – 271 с.
2. В. Зайт. Диффузия в металлах. – Москва: «Иностранная литература», 1958. – 381 с.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ КАК ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Менгель Я.С., Матюшина А.В., Головашова Е.С.

Россия, г. Иваново, ИГХТУ

E-mail: yanasm93@yandex.ru

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON OCTACARBOXYPHTHALOCYANINES AS HETEROGENEOUS CATALISTS IN OXIDATION REACTIONS

Mengel Y.S., Matyushina A.V., Golovashova E.S.

The main object of this work is to synthesis the new metal-organic frameworks based on phthalocyanines and to investigate their catalytic activity.

The main results: nanomaterials based on octacarboxyphthalocyanines were obtained, physical and chemical properties, spectral properties were examined. The kinetics of the interaction of obtained substances with ascorbic acid were study by spectrophotometrically.

В настоящее время внимание исследователей привлекают металлокомплексные каркасные соединения, полученные на основе порфиринов, содержащих в своем составе подходящие функциональные группы, например, карбоксильные. Фталоцианинаты металлов являются синтетически более доступными по сравнению с порфиринами, а так же отличаются повышенной стабильностью, что делает их перспективными веществами для создания новых материалов.

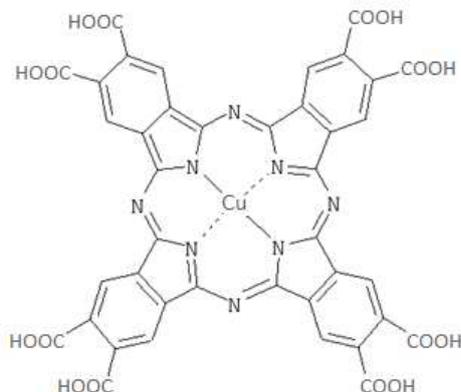


Рис.1 – Октакарбоксофталоцианинат меди

В данной работе были получены наноматериалы на основе октакарбокситфалочианинатов с различными лигандами. В работе исследованы физико-химические, спектральные свойства данных веществ. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика взаимодействия полученных веществ с аскорбиновой кислотой. Определены кинетические и активационные параметры реакции. На примере полученных соединений впервые показано, что комплексы с октакарбокситфалочианиновым лигандом могут быть использованы в качестве строительных блоков для получения новых высокопористых наноматериалов. Путем варьирования природы центрального и периферийного катионов металлов можно получить материалы с различными свойствами, в том числе и перспективные гетерогенные катализаторы реакций окисления.

СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ БЕРИЛЛИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ

Мильков А.В.¹, Сизенёв В.С.¹, Гитарский Л.С.¹, Казаков Д.С.¹, Вдовин А.И.¹, Гиниятулин Р.Н.²,
Герваш А.А.², Мазуль И.В.², Сайфутдинова С.Е.³, Жидилев А.А.³, Куприянов И.Б.³, Гончарова
Е.В.⁴, Федулаева С.С.⁴

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

²Россия, Санкт-Петербург, АО «НИИЭФА им.Д.В. Ефремова»

³Россия, г. Москва, ОАО «ВНИИИМ им.А.А. Бочвара»

⁴Россия, г. Саратов, ФГУП «Базальт»

E-mail: alexmilkov89@yandex.ru

SURFACE CLEANING OF BERYLLIUM PARTS FROM BE-CONTAINMENT DUST

Milkov A.V.¹, Sisenev V.S.¹, Ginarskiy L.S.¹, Kazakov D.S.¹, Vdovin A.I.¹, Giniyatulin R.N.²,
Gervash A.A.², Mazul I.V.², Saifutdinova S.E.³, Zhidilev A.A.³, Kupriyanov I.B.³, Goncharova E.V.⁴,
Fedulaeva S.S.⁴

¹Russia, Korolev, JSC "Kompozit", ²Russia, St-Petersburg, Efremov's Institute, ³Russia, Moscow, Bochvar
Institute, ⁴Russia, Saratov, FGUP Bazalt

The total area of the ITER First Wall (FW) panels is about 700 m² and 40% of them are obligation of Russian Federation (RF). About 180 FW panels should be produced by RF in which 7200 heat flux fingers will be coated by 325 000 beryllium tiles. It is well known that beryllium dust is a toxic material and that is why strong requirement for allowable level of Be-containment of FW panels was announced by ITER organization, the upper limit is 10 µg/m².

In order to get this goal it is necessary to develop a technique of cleaning completely finished beryllium products. This technique should provide the minimum surface contamination level of removable beryllium dust and the reproducibility of the cleaning results in a serial production conditions.

Different technics of cleaning beryllium tiles from Be-containment dust were tested. Ultrasonic cleaning with and without surfactant and with mechanical brushing were used. Surface contamination level was determined with a variety of methods such as colorimetric, atomic absorption spectroscopy and mass spectrometry. It was found that the complex cleaning in an ultrasonic bath with multistage rinsing provides best results. At the same time, different smear methods and different analysis methods give a diversity of results which are discussing in the paper.

Общая площадь первой стенки (ПС) Международного Исследовательского Термоядерного Реактора ИТЭР составляет 650 м², из которых 40% являются обязательствами РФ. В НИИЭФА будут изготовлены и испытаны 179 панелей ПС, для чего потребуются 7200 тепловоспринимающих элементов («пальцев») и 325 000 бериллиевых тайлов. Как известно, бериллий токсичный материал, в связи с этим к панелям ПС и бериллиевым облицовочным плиткам предъявляется жесткое требование по их отмывке от бериллийсодержащей пыли, образующейся в процессе производства: предельно допустимая концентрация бериллия на поверхности плиток не должна превышать 10 мкг/м² в соответствии с соглашением на поставку панелей ПС между Ю (ITER Organisation) и РФ домашним агентством

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

№1.6.P1A.RF.01.0 (в случае если это предельный уровень загрязнений достижим с помощью рациональных средств).

Для достижения поставленной цели необходимо разработать методику очистки окончательно обработанных изделий, которая будет обеспечивать, во-первых, минимальное содержание удаляемых бериллийсодержащих загрязнений на поверхности, а во-вторых, воспроизводимость результатов очистки в условиях серийного производства бериллиевой продукции.

Опробованы различные способы очистки бериллиевых облицовочных плиток от бериллийсодержащей пыли (с применением УЗ, ПАВ и механической очистки щетками) и определены концентрации загрязнений на поверхности различными методами (колориметрическим методом, атомно-абсорбционным и методом масс-спектрометрии). Установлено, что комплексная очистка в ультразвуковой ванне с многостадийным полосканием обеспечивает высокую степень очистки, однако поверхностная концентрация бериллийсодержащей пыли не снижается ниже установленного предела 10 мкг/м². При этом, главной задачей остается получение стабильно низкого содержания удаляемых бериллийсодержащих загрязнений в условиях серийного производства.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА

Манакова О. С., Левашов Е. А., Курбаткина В. В.

Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: manakova_ol@mail.ru

Разработка композиционных материалов, пригодных к эксплуатации в условиях одновременно высоких температур, механических нагрузок и коррозионных сред, является одной из главных задач современного материаловедения. Добиться увеличения физико-механических свойств материалов можно за счет дисперсионного твердения (ДТ) в процессе термообработки сплавов с метастабильной структурой, которую, за счет высоких скоростей протекания реакций и большого градиента температур, позволяет получать процесс СВС (СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез). К материалам с возможностью дисперсионного твердения относятся сплавы на основе карбида титана, легированные переходными металлами IV–VI групп Периодической системы элементов, обладающие значительными областями растворимости.

В работе изучены фазо- и структурообразование в волне горения СВС и после отжига в вакууме сплавов систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C со связкой на основе никеля.

Для системы Ti–Zr–C установлено, что в зоне горения образуются зерна (Ti,Zr)C. В зоне догорания наблюдается рост карбидных зерен и распад на две карбидные фазы (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C в сплавах с содержанием Zr > 11 %. В процессе охлаждения в связке кристаллизуется интерметаллидная прослойка в виде фазы Лавеса (Ni,Co)(Ti,Zr)₂ (сплав с 5 % связки) или Ti(Ni,Co) (сплавы с 20 и 30 % связки). С увеличением количества связки размер карбидных зерен уменьшается с 2,5-4,0 мкм (материал с 5 % связки) до 0,5-1,0 мкм (с 30 % связки).

После отжига количество (Zr,Ti)C и интерметаллидных фаз увеличивается за счет распада пересыщенного твердого раствора карбида (Ti,Zr)C. В образцах с содержанием Zr > 22 % после термообработки изменяется фазовый состав связки: помимо фазы Ti(Ni,Co), в небольшом количестве выделяется интерметаллид ZrCo₂ размером менее 0,1 мкм.

В системе Ti–Nb–C со связкой фазо- и структурообразование также проходит в несколько стадий: образование зерен (Ti,Nb)C в волне горения, в зоне догорания рост карбидных зерен, формирование внутри них градиента концентраций Ti и Nb и кристаллизация связки. Особенностью данной системы является выделение избыточного β-раствора (Ti,Nb) при малом содержании связки (5 %). В процессе отжига происходит выделение избыточного Nb из карбидной фазы и его взаимодействие со связкой с образованием наноразмерных фаз NbCo₂, Ni₃NbAl и Ni₂NbAl в материале с 30 % связки. Также в этом сплаве образуется «кольцевая» структура карбидных фаз с обогащенной Ti центральной частью и Nb – на периферии зерна. В образце с 20 % связки обнаружены выделения твердого раствора на основе (Cr,Al). Размер карбидной фазы в сплавах с 20 и 30 % связки не превышает 1,0 мкм.

Наличие связки позволило существенно снизить остаточную пористость образцов (до 1%) и тем самым повысить твердость в 2 раза по сравнению с материалом без связки, улучшив прочностные характеристики.

Разработанные композиционные материалы систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C с никелевой связкой рекомендованы к использованию в качестве электродов для электроискрового нанесения жаро- и износостойких покрытий.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ УПРУГИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПЫТАНИИ НА ИЗГИБ

Миронихин А.Н., Чеклецов А.А., Шаньгин К.В.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

SPECIAL ASPECTS OF EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE ELASTIC AND STRENGTH PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS UNDER FLEXURAL TESTS

Mironikhin A.N., Chekletsov A.A., Shangin K.V.

Effect of the “multi-modulus” nature of composite materials (CMs) on their strain-stress state under flexural loading is analyzed. Theoretical estimates obtained for the aforesaid effect on the CM flexural behavior are discussed against experimental results. Elastic properties of CCCM are investigated experimentally under 3-point flexural loading. A new method is suggested for determining (estimating) elasticity modulus E_F of thin-walled CMs.

В настоящее время композиционные материалы (КМ) находят широкое применение в ракетно-космической технике. При проектировании элементов конструкций из КМ, проведении прочностных расчетов рассматриваемых конструкций необходимо располагать набором упругих и прочностных свойств КМ [1, 2]. Это во многом обуславливает важность экспериментального исследования механических свойств КМ [3]. В то же время актуальными проблемами остаются разработка новых методов испытания КМ, совершенствование и оценка границ применимости уже существующих методов с учетом особенностей вновь разрабатываемых и перспективных КМ.

В данной работе проведено исследование влияния разномодульности ($E_P \neq E_C$) КМ на определяемые максимальные нормальные напряжения при изгибе: получены теоретические оценки, проведено сравнение с экспериментальными результатами. Также экспериментально исследовались упругие свойства некоторых углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) при 4-х точечном изгибе, деформации растяжения (сжатия) измерялись с помощью наклеенных на образцы тензорезисторов. Приведена функциональная зависимость $E_{II} = f(E_P, E_C)$ для модуля упругости E_{II} , определяемого через прогиб w при 4-х точечном изгибе, и модулей упругости растяжения E_P и сжатия E_C .

Также исследовались упругие свойства УУКМ при 3-х точечном изгибе: варьировалась база изгиба, определялись модуль упругости E_{II} и модуль сдвига G . На основании полученных экспериментальных результатов сделан вывод о корректности данного способа определения упругих свойств КМ.

Кроме того, для тонкостенных КМ исследована функциональная зависимость $F_{кр} = f(E_{II})$ критического усилия $F_{кр}$, соответствующего потере устойчивости, от изгибного модуля упругости E_{II} . Рассмотрена возможность использования зависимости $F_{кр} = f(E_{II})$ для определения E_{II} .

Литература

1 Расчет термонапряженных конструкций из композиционных материалов / В.В. Воробей, Е.В. Морозов, О.В. Татарников. – М.: Машиностроение, 1992. – 240 с.

2 Соколкин Ю.В. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций / Ю.В. Соколкин, А.М. Вотинов, А.А. Ташкинов, А.М. Постных, А.А. Чекалкин. – М.: Наука, Физматлит, 1996. – 239 с.

3 Тарнопольский Ю.М., Кинцис Т.Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 272 с., ил.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

АГРЕГАТИВНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ХИМОТРИПСИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Митусова К.А.², Титова А.В.^{1,2}, Боровикова Л.Н.¹, Писарев О.А.^{1,2}

¹Россия, г. Санкт-Петербург, ИВС РАН, ²Россия, г. Санкт-Петербург, СПбПУ

E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

THE AGGREGATIVE STABILITY OF THE NANOCOMPOSITES OF CHYMOTRYPSIN AND SILVER NANOPARTICLES

Mitusova K.A., Titova A.V., Borovikova L.N., Pisarev O.A.

Method of synthesis of the nanocomposites of chymotrypsin and silver nanoparticles was developed. The stability of obtained nanocomposites depending on pH and ionic strength of the medium was studied. The pH stability range was determined and the influence of the ionic strength of the medium on the stability of nanocomposite was shown.

Иммобилизованные ферменты находят широкое применение в медицине как в клинических исследованиях, так и в экстра- и интракорпоральной терапии различных патологий. Особое внимание уделяется созданию новых комплексных лекарственных форм, включающих модифицированные компоненты, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с нативными ферментами. Перспективной представляется идея модификации ферментов наночастицами: резкое увеличение удельной поверхности наночастиц (по сравнению с известными модификаторами) должно приводить к реализации многоточечного прочного взаимодействия фермента с наночастицей и, соответственно, к стабилизации его конформации. Использование для иммобилизации ферментов наночастиц биогенных элементов позволит создавать полифункциональные препараты, совмещающие в себе различные полезные биологические свойства.

Цель настоящей работы - исследование агрегативной стабильности наноконкомпозитов химотрипсина (ХТ) с наночастицами серебра (Ag) в зависимости от pH и ионной силы среды.

Гидролитический фермент ХТ был выбран в качестве матрицы, так как он широко применяется в медицине и пищевой промышленности. В качестве носителя - были выбраны наночастицы Ag, представляющее значительный интерес в связи с их антибактериальными свойствами.

Синтез наноконкомпозитов осуществлялся путем проведения реакции восстановления азотнокислого серебра боргидридом натрия в водной среде в присутствии ХТ при атмосферном давлении и температуре 4⁰C [1]:



Концентрация Ag (C_{Ag}) варьировалась от 0.001 до 0.05 масс. %, концентрация ХТ оставалась постоянной $C_{\text{ХТ}} = 0.1$ масс. %. Полученные таким образом наноконкомпозиты сохраняли стабильное состояние в течение шести месяцев. Растворы имели опалесцирующую окраску от светло до темно-коричневого.

Образование наноконкомпозитов было подтверждено спектрофотометрически. Показано увеличение абсолютного значения оптической плотности (гиперхромный эффект) наноконкомпозитов по сравнению с исходными компонентами – ХТ и золев Ag, а также батохромный сдвиг полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), соответствующего поглощению наночастиц Ag. Исходные компоненты наноконкомпозитов имели следующие характеристики: максимум ППР Ag приходился на $\lambda_{\text{макс.}} = 380-390$ нм, а максимум поглощения ХТ на $\lambda_{\text{макс.}} = 280$ нм. Основной максимум поглощения наноконкомпозитов приходился на интервал $\lambda_{\text{макс.}} = 420-430$ нм. Сдвиг максимума в длинноволновую область т. е. батохромный сдвиг, свидетельствовал об образовании наноконкомпозита.

Влияние pH и ионной силы среды на агрегативную стабильность наноконкомпозитов изучено двумя способами. В первом случае растворы наноконкомпозитов помещались в универсальный буфер УБ₃ [2] исследуемого диапазона pH. Во втором случае значение pH растворов наноконкомпозитов изменялось путем введения различного объема 1н. NaOH или 1н. HCl. При одинаковых значениях pH среды, достигнутых двумя способами, ионная сила полученных растворов различалась. Растворы выдерживались в течение месяца. Через 10 дней экспериментально наблюдались три случая: 1 – состояние наноконкомпозита

оставалось неизменным, он представлял собой молекулярный раствор; 2 – наблюдалось частичное разделение фаз (раствор над осадком сохранял окрашивание); 3 – полное разделение фаз (раствор над осадком становился бесцветным).

Наноконпозиты, помещенные в среду с одинаковым значением рН, но разной ионной силой, вели себя по-разному. В случае, когда наноконпозит был помещен в универсальный буфер, полное разделение фаз для растворов с $C_{Ag} = 0.01$ и $C_{Ag} = 0.05$ масс. % наблюдалось при рН 3-4; при рН 5-6 и 12 состояние системы было метастабильным. При понижении концентрации диапазон стабильности увеличивался и частичное разделение фаз наблюдалось только при рН 3-4. При других значениях рН исследованного диапазона системы были стабильны. При этом ионная сила изменялась в диапазоне от 0.097 до 0.125. В случае, когда рН растворов наноконпозитов задавалось щелочью или кислотой, то стабильность растворов менялась. Полное разделение фаз для растворов с $C_{Ag} = 0.01$ и $C_{Ag} = 0.05$ наблюдалось при рН 3-4; а при концентрациях $C_{Ag} = 0.001$ и $C_{Ag} = 0.005$ масс. % – только при рН 3. При других значениях рН растворы представляли собой молекулярный раствор. Ионная сила, в зависимости от концентрации Ag и рН растворов находилась в диапазоне от 0.000039 до 0.00254. Следует отметить, что системы наблюдались в течение месяца. Наноконпозиты, помещенные в буфер, по истечению этого времени не изменили свое состояние, а в растворах наноконпозитов без буфера независимо от рН среды наблюдалось частичное разделение фаз (раствор над осадком сохранял окрашивание). Кроме того, измерения рН спустя две недели показали изменение на 0.3-0.5 единиц относительно первоначальных величин. Подобное изменение рН растворов можно отнести за счет перезарядки молекулы ХТ.

Таким образом, определен рН диапазон агрегативной стабильности наноконпозитов Ag-ХТ. Показано, что в среде с относительно высокой ионной силой наноконпозит сохранял стабильное состояние более продолжительное время, чем в среде с низкой ионной силой. Это обстоятельство позволит в дальнейшем определить оптимальные интервалы рН использования иммобилизованного фермента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол_а № 16-33-00891).

Литература

Подлегаева Л.Н. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме / Л.Н. Подлегаева, Д.М. Руссаков, С.А. Созинов, Т.В. Морозова, И.Л. Швайко, Н.С. Звиденцова, Л.В. Колесников // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С.376-380.

ГОСТ 20264.2-88 Препараты ферментные. Методы определения протеолитической активности.

ОПЫТ СОЗДАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ВНЕДРЕННЫМИ ОПТОВОЛОКОННЫМИ ДАТЧИКАМИ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Михайловский К.В., Базанов М.А.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: konst_mi@mail.ru, info@kompozit-mv.ru

THE EXPERIENCE IN DEVELOPMENT OF SMART CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS WITH EMBEDDED OPTICAL FIBER SENSORS FOR AEROSPACE INDUSTRY

Mikhaylovskiy K.V., Bazanov M.A.

ABSTRACT: In this paper, some recent advances on development of carbon fiber reinforced plastics parts for aerospace industry with embedded fiber bragg gratings are given. Then, recent results in residual strain measurement during curing with fiber bragg gratings are presented. Finally, some data on static and dynamic loading of named materials is briefly discussed.

Перспективное развитие спутников дистанционного зондирования Земли, орбитальных космических станций, телескопов и космических обсерватории в рамках Федеральной космической программа России на 2016-2025 годы предусматривает создание современных, перспективных, многоцелевых КА негерметичного исполнения с длительным сроком службы. Кроме того, современные

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

проекты КА типа «Енисей–А2», «Электро–М2», «Спектр–ВКО», «Экспресс–4000» должны обладать не только массовой эффективностью конструктивных элементов, узлов и агрегатов за счет применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), но и значительной надежностью. Современные технологии изготовления деталей из ПКМ позволяют формировать требуемую схему армирования, адаптированную к действию эксплуатационных нагрузок, однако, в силу их анизотропии и существующего разброса физико-механических, теплофизических характеристик и сложной внутренней иерархии микроструктуры необходимо осуществлять контроль за уровнем остаточных технологических напряжений и деформаций, а также за накоплением деформаций и повреждений при действии эксплуатационных нагрузок. Существующие методы и алгоритмы контроля деформаций и температурных полей деталей из ПКМ основываются на применении стандартных датчиков и приборных блоков по обработке и передаче данных, причем контроль осуществляется лишь косвенным методом при размещении датчиков на поверхности с применением клеевых прослоек или за счет крепежных соединений. Очевидно, что данные подходы требуют применения множества массивных средств контроля и анализа информации, не обеспечивают непосредственное измерение необходимых параметров в объеме ПКМ. На протяжении ряда лет в США, Японии, ФРГ, Франции, Великобритании и Южной Кореи активно развивается направление создания средств контроля и датчиков на основе оптических волокон и уже существуют опытные и серийные образцы [1–3]. В России в направлении создания серийных средств контроля на основе оптических волокон проводятся работы в НЦВО РАН, АО «НИИФИ», НОЦ «Фотоника».

На основе вышесказанного, настоящая работа направлена на разработку интеллектуальных углепластиков с исполнительной функцией по контролю внутренних деформаций и температур, как при изготовлении ответственных деталей, так и при действии эксплуатационных нагрузок. В работе представлен опыт изготовления образцов и деталей из углепластика с внедренными оптоволоконными датчиками с нанесенными распределенными брэгговскими решетками. Представлены результаты контроля остаточных деформаций в образцах из углепластика на стадии отверждения полимерной матрицы и проанализирован характер их распределения. Отдельные результаты измерения остаточных деформаций с помощью внедренных ВБР представлены на рисунке.

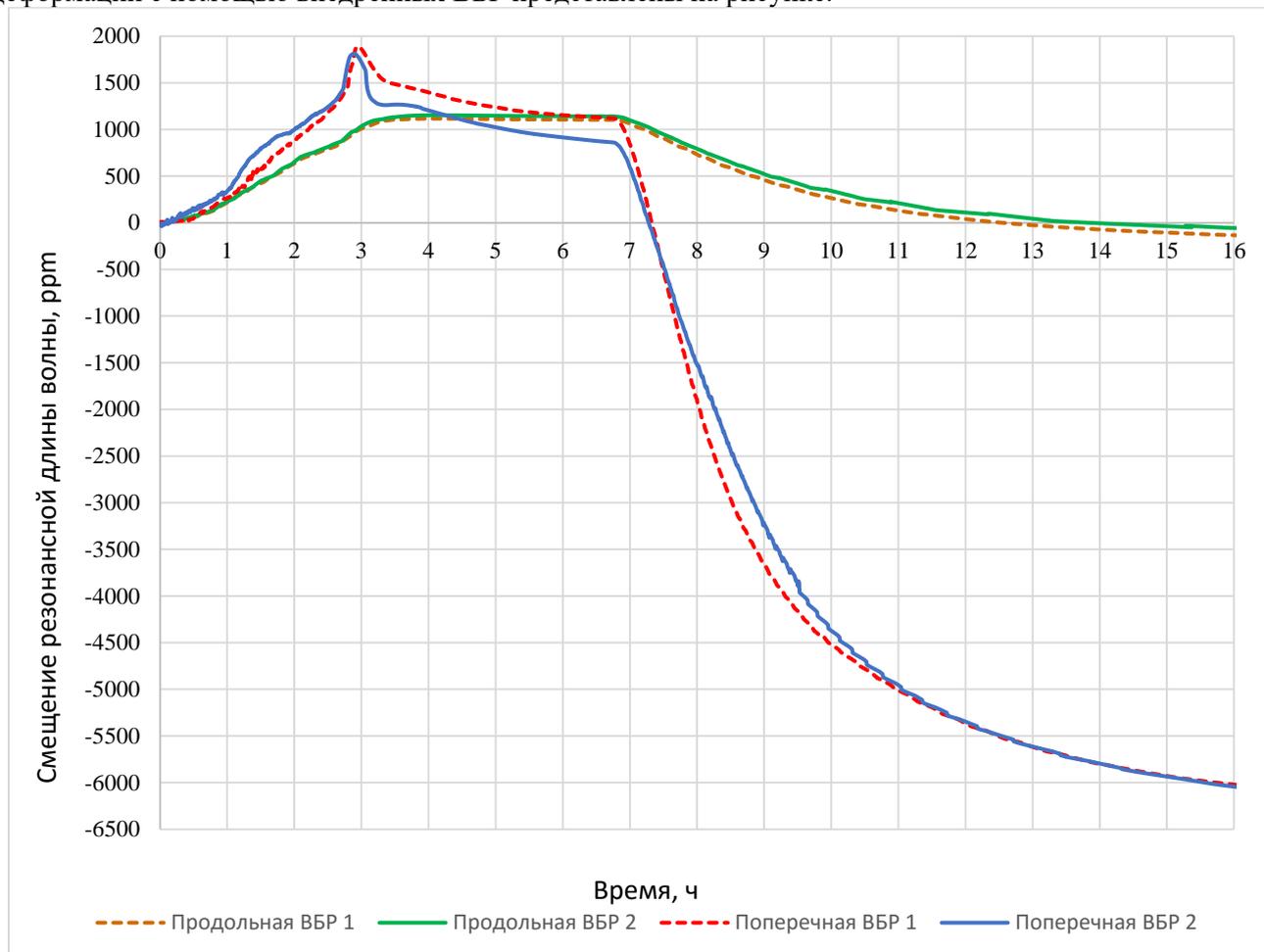


Рисунок – Остаточные деформации в пластине из однонаправленного углепластика в продольном и поперечном направлении

Приведены данные по работоспособности образцов из углепластиков с внедренными оптоволоконными датчиками с нанесенными распределенными брэгговскими решетками при однократном и многократном воздействии силовых нагрузок, эмитирующих эксплуатационные.

Литература

1. The embedment of fiber Bragg grating sensors into filament wound pressure tanks considering multiplexing / D.H. Kang and et al. // NDT & E International. – 2006. – Vol. 39, No. 2. – P. 109–116.
2. Entire Life Time Monitoring of Filament Wound Composite Cylinders Using Bragg Grating Sensors: III. In-Service External Pressure Loading / H. Hernández-Moreno and et al. // Applied Composite Materials. – 2009. – Vol. 16, No. 3. – P. 135–147.
3. Cure monitoring of carbon/epoxy composite by optical-fiber-based distributed strain/temperature sensing / Y. Ito and et al. // Advanced Composite Materials. – 2012. – Vol. 21, No 3. – P. 259-271.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОЗАЛИВОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Молодцова А.В., Глухов А.И., Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф., Сотскова Л.П.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

DEVELOPMENT AND RESEARCHING OF COMPOSITION THERMALPROTECTION COATING WITH USING OF LIQUID FLOWING.

Molodtsova A.V., Glukhov A.I., Dyakonov V.A., Kamalov A.D., Pronin B.F., Sotskova L.P.

In this report there are results of development of thermal protection coating with using of liquid flowing based on silicone-organic elastomers and thermoresistant dispersed fillers. Influence of filler quantity content on coating characteristics was under investigation. Selection of cold setting catalyst for thermal protection coating with using of liquid flowing was made. Technological parameters of application were determined and coating characteristics complex has been researched. Realized heating testing in high-enthalpy gas stream confirmed the working capacity of above-mentioned coating.

Развитие авиационной и ракетно-космической отраслей ставит перед разработчиками материалов новые задачи, связанные, во-первых, с увеличением скорости и дальности полета изделий, во-вторых, с отработкой наиболее технологичных процессов нанесения и формования композиционных теплозащитных материалов на защищаемые конструкции.

Для защиты как наружных, так и внутренних поверхностей элементов конструкций от тепловых и эрозионных воздействий широкое применение нашли эластичные теплозащитные покрытия на основе хлорсульфированных, этилен-пропиленовых, бутадиен-нитрильных, бутадиен-стирольных и кремнийорганических полимеров с различными функциональными наполнителями [1, 2].

Традиционные технологии нанесения покрытий на наружные поверхности методом пневматического распыления имеют слишком продолжительный цикл послыйного изготовления. Формование эластичных материалов на внутренние поверхности высокотемпературными методами, такими, как вулканизация в пресс-формах, с использованием гибкой диафрагмы внутри корпуса изделия, литьем под давлением, малоприменимы особенно к замкнутым малогабаритным изделиям сложной формы [2,3]. Технологические сложности так же возникают при изготовлении многослойных конструкций, требующих многостадийного нанесения теплозащиты с различными температурно-временными режимами формования. Так, например, при многократных нагревах материалов происходит термическое старение ранее изготовленных слоев, что приводит к снижению свойств покрытий и прочности клеящих составов между ними.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

В связи с перечисленными проблемами в ОАО «Композит» разработаны жидкозаливочные композиционные теплозащитные составы, в том числе и отверждающиеся при комнатной температуре, метод их формования имеет ряд преимуществ направленных на сокращение продолжительности технологического цикла, снижение энергозатрат, металлоемкости оборудования и технологических отходов.

На основании проведенных термогравиметрических, реологических и теплофизических исследований произведен выбор жидкого кремнийорганического связующего обладающего оптимальными свойствами. Проанализировано влияние различных типов катализаторов на реологические характеристики связующего с определением времени живучести композиции.

Для повышения эрозионной стойкости композиции при тепловых воздействиях был произведен выбор термостойкого дисперсного неорганического наполнителя [4]. Исследованы влияние гранулометрического состава и количественного содержания наполнителя на физико-механические, теплофизические и технологические характеристики получаемой жидкозаливочной композиции.

С целью подтверждения работоспособности покрытия в высокоэнтальпийных газовых потоках были проведены испытания, моделирующие натурные по тепловым и химическим воздействиям, с определением линейных и массовых уносов.

Отработаны технологические параметры изготовления и нанесения теплозащитного покрытия на поверхности конструкций сложной конфигурации, отверждающегося при комнатной температуре.

В докладе представлены результаты разработки жидкозаливочных теплозащитных композиционных материалов на основе кремнийорганических эластомеров.

Литература

1. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: Учеб. для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 516 с.
2. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ./Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
3. Дж.С. Дик. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
4. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. Учебник для вузов. – М.; НППА «Истек», г. Москва, 2009. – 504 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Беспалова Г.Н., Койфман О.И., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Морохина А.К., Моисеева К.Е.

*Россия, г. Иваново, ИГХТУ
E-mail:kraska@isuct.ru*

NATURAL METALLOPORPHYRINS AS CATALYSTS CURED ELECTRODEPOSITED COATINGS **Bespalova G.N., Larin A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I., Morokhina A.K., Moiseeva K.E.**

Water-thinnable composition for electrodeposition are colloidal nature. An indicator of the stability of colloidal systems and their electrophoretic activity is the magnitude of the zeta potential. Studies have shown that introduction of modifiers - porphyrins, the stability of colloidal systems is not reduced. Painting by electrodeposition of metals makes it possible to obtain coatings of high quality. This is achieved by reduction of curing temperature. Gel fraction coatings cured at lower temperatures than the same parameter values of the standard composition.

Одной из основных тенденций развития современной лакокрасочной промышленности является стремление уменьшить или полностью исключить применение токсичных, пожароопасных и достаточно дорогих органических растворителей. Это привело к созданию водоразбавляемых материалов, порошковых красок, лакокрасочных систем, полимеризующихся непосредственно на защищаемой поверхности.

Основные назначения полимерных покрытий – это защита от коррозии и придание изделиям красивого внешнего вида. Наиболее полно реализовать защитный, антикоррозионный потенциал

лакокрасочных покрытий можно при использовании современного метода окрашивания – электроосаждения.

Одним из серьезных недостатков предлагаемых на рынке материалов для электроосаждения является высокая температура формирования покрытий (180...200°C). Такие температуры обуславливают повышенную энергоемкость производства, и, с другой стороны, ограничивают область применения водоразбавляемых материалов светлых тонов, поскольку покрытия на их основе, отвержденные в таких условиях, приобретают желтый оттенок. [1]

В связи с этим снижение энергоемкости получения полимерных покрытий, улучшение их физико-механических показателей, расширение цветовой гаммы лакокрасочных материалов для электроосаждения является актуальной задачей современных технологий.

Одним из эффективных и малозатратных путей решения обозначенных проблем является введение в состав олигомерных водоразбавляемых композиций целевых модифицированных добавок. В качестве таких модификаторов нами были выбраны природные металлопорфирины. Наличие в составе их молекул двойных связей, хромофорных и ауксохромофорных групп указывает на способность окрашивать полимерные покрытия. Одновременно присутствие поливалентных металлов, таких как кобальт, медь и других дает основание предполагать, что металлопорфирины могут проявлять каталитическую активность в процессе окислительной полимеризации пленкообразователей при отверждении покрытий. [2]

Модельным пленкообразователем для анодного электроосаждения был выбран лак КЧ-0125, главным компонентом которого является олигомерный малеинизированный полибутадиев. В качестве модификаторов использованы такие металлопорфирины, как феофетин кобальта и феофорбид меди. Концентрация вводимой добавки не превышает 10^{-4} г/л.

Сравнительные спектры отражения, снятые на приборе SHIMADZU UV-2550 (Япония) показывают включение феофорбида меди ($\lambda=652$ нм) и феофитина кобальта ($\lambda=672$ нм) в состав пленкообразователя в рабочих композициях, используемых при электроосаждении.

Одним из важных показателей устойчивости коллоидных систем и их электрофоретической подвижности является величина ζ -потенциала.

При разбавлении раствора полимера происходит перестройка его мицеллы, вследствие чего диффузный слой расширяется. Это способствует переходу из адсорбционного слоя в диффузный всё большего числа противоионов, концентрация их в дисперсионной среде увеличивается, что способствует возрастанию величины рН и ζ -потенциала и свидетельствуют о высокой агрегативной устойчивости исследуемых систем.

Способность феофорбида меди и феофитината кобальта проявлять каталитическую активность при отверждении электроосажденных покрытий проводилось с использованием метода определения гель(г)-золь(z) фракций покрытий в аппарате Сокслета.

Сравнительные результаты определения величины гель-, золь-фракций покрытий, отвержденных при температурах 180 и 160 °С представлены в таблице.

Таблица

Сравнительные результаты определения гель-, золь-фракций в отвержденных покрытиях

	Режимы отверждения		Состав исходных композиций		
	Температура, °С	Время, мин	Раствор КЧ-0125	Раствор КЧ-0125 + феофорбид меди	Раствор КЧ-0125 + феофитинат кобальта
1	180	30	83,5	87,9	96,1
2	160	30	57,5	79,2	93,1

Исследования показывают возможность использования указанных металлопорфиринов в качестве катализирующих агентов при отверждении электроосажденных покрытий. При этом установлено, что наибольшую каталитическую активность проявляет феофитинат кобальта.

Процессы структурирования электроосажденных пленок, полученные из композиций с феофитинатом кобальта (II) при одинаковых условиях процесса отверждения, показывают значительное возрастание величины гель-фракции до значений 93...96 % против 57...84 % в покрытиях без катализирующей добавки (табл.).

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Введение медного комплекса феофорбида меди (а) придает прозрачным покрытиям изумрудно-зеленый цвет.

Модифицированные электроосажденные покрытия обладают высокими защитными и физико-механическими свойствами. [3]

Литература

Тагиров А.Р., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Лебеденко А.О. Модификация электроосажденных лакокрасочных покрытий макрогетероциклическими соединениями. Дизайн. Материалы. Технология. 2012. №5 (25). С. 30-33.

Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры. – М.: Издательство физико-математической литературы, 2006. – 194 с.

Морохина А.К., Моисеева К.Е. Модификация водоразбавляемых лакокрасочных материалов, наносимых методом электроосаждения. Лакокрасочная промышленность. 2015. №5. С. 42.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Мосягин И.П., Осипова О.М., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

Россия, г. Санкт-Петербург, СПбГУ

E-mail: mosiagin.ivan@inbox.ru

MODIFICATION OF HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES WITH DIFERENT ACRYLIC COMPOUND

Mosiagin I.P., Osipova O.M., Osmolowsky M.G., Osmolowskay O.M.

Tissue engineering is a very promising area of medicine. One of the most challenging fields is bone recovery. Hydroxyapatite is inorganic bone substance, so it is the most suitable object for this application. It is very important to modify nanoparticles by organic compounds to make composite. In our work we study interaction of different acrylic compound with hydroxyapatite nanoparticles by wide range of physicochemical analyses methods. Also we made composite with methyl methacrylate as good model object.

Тканевая инженерия является наиболее перспективным методом регенеративной медицины. В настоящее время восстановленная кожа является коммерчески доступной. Однако остальные органы и ткани человека практически не могут быть восстановлены. Одной из наиболее важных задач современной медицины является восстановление костей человека после переломов, так как, организм человека не может самостоятельно восстановиться после сложного перелома, особенно остро эта проблема стоит для пожилых людей.

Гидроксиапатит является перспективным материалом для тканевой инженерии кости, поскольку он является неорганическим компонентом природной кости, а значит, по определению совместим с ней. Поскольку создание композитов требует хорошего распределения различных компонентов друг в друге, а также, тесного их контакта, то логично исходить из наноразмерного гидроксиапатита.

Для создания композитов гидроксиапатит необходимо модифицировать различными органическими молекулами, для того чтобы производить дальнейшее связывание с другими компонентами. Эта область исследования очень широка и мало изучена. На данный момент практически нет методик прочной модификации наночастиц гидроксиапатита различными органическими молекулами.

Поэтому целью нашей работы являлось изучение возможности связывания наночастиц гидроксиапатита с различными производными акриловой кислоты (акриловой кислотой, метилметакрилатом и глицидилметакрилатом). Эти соединения являются распространенными модельными объектами, из них получают органические стёкла.

Связывание модификаторов с поверхностью гидроксиапатита было изучено с помощью методов твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , методом ИК, а также ИК спектроскопией неполного внутреннего отражения. Были определены размеры наночастиц с помощью метода ПЭМ, а также динамического светорассеяния. Удельная поверхность была рассчитана по данным ПЭМ, а также с

помощью метода БЭТ. Состав наночастиц был изучен методом рентгенофазового анализа. Дополнительно была исследована устойчивость суспензий наночастиц в различных растворителях. Также были получены полимерные плёнки из метилметакрилата и модифицированных наночастиц, были измерены их механические свойства.

Установлено наличие химического связывания модификаторов с поверхностью наночастиц гидроксиапатита, что является перспективным для дальнейшей функционализации. Также показано, что модификация заметно влияет на свойства наночастиц и композитных материалов на их основе.

СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ «СЕРЕБРО-НИТИНОЛ»

Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Леонова Ю.О.,
Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail:nacakina@mail.ru

LAYERED COMPOSITE MATERIALS "SILVER-NITINOL"

Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Leonova Yu.O., Sevostyanov
M.A., Kolmakov A.G., Simakov S. V.

*Russia, Moscow, Institution of Russian Academy of Sciences A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material
Science Russian Academy of Sciences*

E-mail:nacakina@mail.ru

Abstract. Nano- and microdimensional Ag surface layers were created by method of magnetron sputtering in vacuum on flat and wire NiTi and SiO₂ substrates. Structure and composition of samples were defined by SEM, AES and x-ray diffractometry. Thickness and structure of surface layers are influenced by a sputtering distance and time.

Keywords: composite, transition layer, surface layer, magnetron sputtering.

Хорошим примером биомеханически совместимых с живым организмом материалов является нитинол, проявляющий подобие живым тканям [1-3]. Но в состав этого материала в значительной степени входит токсичный никель, способный влиять на окружающие ткани прямо с поверхности имплантата или выделяться в агрессивные физиологические среды в результате коррозии, что ведет одновременно к разрушению изделия и поражению организма [4 -7].

В качестве защитной поверхности при использовании нитинола в роли основы слоистого композиционного материала, позволяющего эффективно сочетать желаемые эксплуатационные характеристики компонентов, должен выступать материал с высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью. Одним из подходящих кандидатов является серебро, кроме того проявляющее антибактериальную, противоопухолевую и т.д. активность [8]. Эффективным методом создания подобных композитов является физическое осаждение в вакууме, особенно разновидности магнетронного распыления [9 - 10].

Целью исследование закономерностей получения слоистых композиционных материалов с основой из нитинола и поверхностными слоями из серебра методом магнетронного распыления.

Одномерный композит «подложка – поверхностный слой», получали в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях $\sim 4 \times 10^{-4}$ и $\sim 0,4$ Па, соответственно. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона – предварительное ионное травление.

Получение поверхностных слоев проводилось при условиях процесса: магнетрон на постоянном токе, $I \approx 865$ мА, $U \sim 830$ В, время распыления 20 и 30 мин, дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 40 – 160 мм. Температура на поверхности подложек при любом режиме не достигала 150 оС.

Для отработки процессов создания слоистых композитов в качестве основы выступали пластины и проволоки из микро- и наноструктурного никелида титана и SiO₂. Кремниевые подложки также представляют интерес, как основа для получения функциональных материалов широкого спектра

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

назначения (в оптике, электронике и др.). Подложки из нитинола подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой от 180 до 1000 grit с конечной обработкой пастой ГОИ.

Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" в CuK α - излучении. Фазовый анализ осуществлялся в программном комплексе PDXL с использованием базы данных ICDD. Морфологию поверхности и исследования послойного элементного состава исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy и Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°.

Получены композиции «внешний оксидный слой – поверхностный серебряный слой – переходный слой – подложка». С увеличением времени напыления толщина поверхностного и переходного слоев возрастает, а с ростом дистанции напыления – уменьшается почти линейным образом. Отмечается напыления с обратной направленности осаждаемого потока стороны с таким же переходным слоем как на прямой стороне.

Исследование композитов после разрушения (статический растяжение металлической проволоки или хрупкий скол стекла) показали, что их компоненты (поверхностный слой и основа) не отслаиваются друг от друга.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 15-33-70006 «мол_a_мос» и 14-29-10208 «офи_м».

Литература:

1. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Shabalovskaya S. On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys // Bio-Medical Materials and Engineering (Bio Med Mater Eng), 1996. – Vol. 6. – P. 267 – 289.
3. Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review // Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 2010. - Vol. 24(1). – P. 69 – 82
4. Shabalovskaya S.A., He Tian, Anderegg J.W., Schryvers D.U., Carroll W.U., Van Humbeeck J. The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires. // Biomaterials, 2009. - № 30. – P. 468–477
5. Hu T., Chu C., Xin Y., Wu S., Yeung K.W.K., Chu P.K. Corrosion products and mechanism on NiTi shape memory alloy in physiological environment // Journal of Materials Research, 2010. – Vol.25. – P. 350–358.
6. Clarke B., Kingshott P., Hou X., Rochev Y., Gorelov A., Carroll W. Effect of nitinol wire surface properties on albumin adsorption. // Acta Biomaterialia, 2007. - № 3. – P.103–111.
7. Ryhanen J., Niemi E., Serlo W., Niemela E., Sandvik P., Pernu H., Salo T. Biocompatibility of nickel–titanium shape–memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. // Journal of Biomedical Materials Research, 1997. – Vol.35. – P. 451–457.
8. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
9. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008. – 244 с.
10. Bunshah R.F. et al. Deposition technologies for films and coating. – Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publications, 1982. 489 p.

**БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ**

**Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Леонова Ю.О.,
Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В.**

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail:nacakina@mail.ru

BIOCOMPATIBLE COMPOSITE MATERIALS WITH POLYMER SURFACE

**Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Leonova Yu.O., Sevostyanov
M.A., Kolmakov A.G., Simakov S. V.**

*Russia, Moscow, Institution of Russian Academy of Sciences A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material
Science Russian Academy of Sciences*

E-mail:nacakina@mail.ru

Abstract. Microstructural polymer layers with the drug content obtained by precipitation from solution. Methods of differential spectroscopy and SEM used, carried out static mechanical tests. Thickness and properties of surface layers depending on their composition.

Keywords: composite, surface layer, polymer, chitosan.

В случае широкого ряда социально значимых заболеваний необходимо восстановление просвета полых участков сердечно-сосудистой, дыхательной, пищеварительной и выделительной систем для возобновления нормальной циркуляции физиологических потоков. При этом все большее распространение приобретает процедура вмешательства без проведения полостной хирургической операции: путем установки в необходимом участке тела медицинских изделий типа «стент» и КАВА-фильтр, доставляемых простым катетером [1].

Целью данной работы было создание биосовместимого композита на основе нитинола, обладающего эффектом памяти формы (необходимым для создания самораскрывающихся стентов) и физико-механическими свойствами, подобными поведению живых тканей организма (сверхэластичность, соблюдение закона запаздывания), но содержащего токсичный никель [2], и биodeградируемого полимера хитозана, известного своей нетоксичностью, неиммуногенностью, антимикробными свойствами и т.д. и пригодного для закрепления и постепенного выделения лекарственных средств непосредственно в месте лечения [3-4].

Использовалась проволока диаметром 280-300 мкм из наноструктурного нитинола (поперечный диаметр зерна 30-70 нм). Наноструктурирование нитинола позволяет эффективно регулировать свойства сплава (изменение гистерезиса, металлоемкости материала и т.д.), приводит к более низкому по сравнению с микроструктурным нитинолом удельному весу и достаточно высоким параметрам формоизменения при наличии ЭПФ и сверхэластичности, лучшему совпадению изделия по геометрическим параметрам с изогнутыми участками протезируемого органа, уменьшению сечения в транспортном положении. Проволока подвергалась механической (последовательная полировка шкурками различной зернистости) и термической (отжиг при температуре от 400 до 500 °С в течение 15 минут) обработке. Поверхностный слой формировали методом осаждения из раствора. В качестве наполнителя полимерного слоя использовались антибиотики.

Методом дифференциальной спектроскопии была изучена кинетика выхода лекарственных средств из материала в растворы моделирующие внеклеточные жидкости организма. Исследования микроструктуры материала проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy. Проведены статические механические испытания и фрактографические исследования.

Растворы хитозана готовили на основе уксусной, соляной, фосфорной и глутаминовой кислот концентрацией от 1 до 4%, способствующей гомогенности полимерного слоя толщиной от 4 до 70 мкм. Оптимальной выбрана концентрация кислоты 3 %, способствующая формированию слоя толщиной 15-30 мкм с наилучшими механическими характеристиками и биodeградацией.. Скорость биodeградации покрытия при рН среды от 5,8 до 9,2 в зависимости от хитозана (высокомолекулярный или среднемолекулярный) и типа антибиотика (линкомицин, цефотоксим, гентамицин) составляла от 4 до 358

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

дней. В зависимости от вводимого антибиотика и его концентрации от 0,9 до 7% наблюдалось изменение скорости выхода от 100 % в течение первых суток до начала выхода только на 10 сутки. При разном составе и толщине покрытия можно получить различную биодegradацию покрытий в зависимости от необходимого применения.

Формирование поверхностного слоя не оказывало влияния на механические свойства подложки, при этом наблюдалась хорошее адгезионное сцепление между компонентами.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ 14-29-10208 «офи_м».

Литература:

D. Stoeckel, C. Bonsignore and S. Duda. A Survey of Stent Designs - Min Invas Ther & Allied Technol-11(4)- pp. 137-147- 2002

Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. — М.: Химия. — 1971

Stoeckel D., Pelton A., Duerig T. Self-expanding nitinol stents: material and design considerations. Eur Radiol 2004;14(2):292–301

Hu B., Wang S.S., Li J., Zeng X.X., Huang Q.R.. Assembly of bioactive peptide-chitosan nanocomplexes. J Phys Chem B 2011;115:7515–23

Singla A.K., Chawla M. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects—an update. J Pharm Pharmacol 2001;53:1047–67

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА ЭП202-ВД

Недашковский К.И.¹, Синельников С.И.², Моисеев Н.В.³, Абдрахманов Д.Р.¹, Галямов А.Л.²

¹Россия, г. Химки, ОАО «НПО «Энергомаш», ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ³Россия, г. Москва, ФГУП «ВИАМ»

E-mail: ins.energomash@yandex.ru; info@kompozit.ru; admin@viam.ru

THE RESEARCH OF THE EFFECT OF ISOTHERMAL STRAIN CONDITIONS AND FURTHER THERMAL TREATMENT ON EP202-VD ALLOY STRUCTURE AND PROPERTIES Nedashkovskii K.I., Sinelnikov S.I., Moiseev N.V., Abdrakhmanov D.R., Galyamov A.L.

Abstract

The research results have been given of the effect of isothermal strain, further thermal treatment on the ChN67MVTYu-VD (EP202-VD) alloy structure, mechanical properties, and weldability.

Жаропрочный сплав на никелевой основе ЭП202-ВД нашел широкое применение в корпусных деталях ЖРД. Изготавливаемые в настоящее время заготовки из данного сплава традиционным методом имеют крупнозернистую структуру и характеризуются значительной разнородностью, что приводит к образованию межкристаллитных трещин в околошовной зоне сварных соединений [1]. Перспективным методом обеспечения качества деформированных заготовок является изотермическая деформация, позволяющая в сочетании с последующей термообработкой получать регламентированную мелкозернистую структуру и стабильные механические свойства [2].

В данной работе приведены результаты исследования влияния изотермической деформации и последующей термической обработки на микроструктуру, механические свойства и свариваемость сплава ЭП202-ВД.

Изотермическую деформацию осуществляли осадкой на плоских бойках со скоростями нагружения 2,0 и 5,0 мм/с, степенями деформации от 30 до 70% при температурах от 960 до 1080°C. После осадки заготовки охлаждали на воздухе.

Исследование микроструктуры деформированных образцов показало, что непосредственно после изотермической деформации при температурах 1020-1080°C формируется рекристаллизованная структура с размером микрзерна 7-8 балл по ГОСТ 5639. При этом наряду с мелкими зёрнами 7-8 балла присутствует значительное количество нерекристаллизованных зерен.

Деформация при температуре 960°C приводит к формированию нерекристаллизованной структуры с исходными зёрнами, вытянутыми в направлении интенсивного течения металла. Доля рекристаллизованной мелкозернистой структуры при температуре 1000°C не превышает 10-20%.

Микроструктура образцов, вырезанных из центральной зоны изотермической поковки сплава ЭП202-ВД, деформированной при температуре 1020°C, практически полностью рекристаллизованная. Доля рекристаллизованной структуры в центральной части поковки составляет 90%, на расстоянии ½ радиуса – 80%, величина рекристаллизованного зерна составляет 7-9 балл.

Для получения полностью мелкозернистой структуры необходимо подобрать режим закалки, обеспечивающий протекание рекристаллизации во всём объёме изотермической поковки, но не приводящий к росту зерна. Были апробированы три режима закалки с 1050°C, 1060°C и 1070°C. После закалки с 1050°C и 1060°C полная рекристаллизация не прошла. Закалка с 1070°C показала, что рекристаллизация прошла во всём объёме поковки, микроструктура представляет собой равноосные зёрна 5-6 балла.

Для обеспечения требуемого уровня механических свойств сплава ЭП202-ВД были апробированы различные режимы термообработки. Полученные данные показали, что после закалки, оптимальной для получения мелкозернистой структуры, и стандартного режима старения механические свойства превышают требования ТУ14-1-592-2015 (таблица 1). Термообработка по стандартному режиму старения 850°C, 10 ч без предварительной закалки не привела к повышению прочностных характеристик. Дополнительное низкотемпературное старение при 750°C с выдержками 5 и 10 ч привело к увеличению прочностных характеристик на 100 МПа и незначительному снижению пластичности.

Таблица 1 – Механические свойства образцов из сплава ЭП202-ВД после изотермической деформации при температуре 1020°C и термообработки по различным режимам

Режим термообработки	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Закалка 1070°C, 1 ч, воздух + старение 850°C, 10 ч, воздух	1189	747	32,0	42,2
Старение 850°C, 10 ч, воздух	1189	808	28,8	37,8
Старение 850°C, 10 ч, воздух + старение 750°C, 5 ч, воздух	1293	883	23,4	37,9
Старение 850°C, 10 ч, воздух + старение 750°C, 10 ч, воздух	1292	890	22,2	39,7
Механические свойства по ТУ14-1-592-2015, не менее	930	550	16	18

Для проверки свариваемости образцов из сплава ЭП202-ВД, полученных методом изотермической деформации, были изготовлены жёсткие пробы, имитирующие сварные швы, подвергаемые упрочняющей термической обработке, и замыкающие сварные швы, не подвергаемые термической обработке. Сварка осуществлялась в несколько этапов с контролем на отсутствие дефектов с наружной и внутренней стороны проб методом цветной дефектоскопии и рентгеновским методом после каждого этапа. Трещин в околошовной зоне сварных проб не выявлено. Предел временного сопротивления разрыву замыкающих сварных соединений, выполненных с присадкой из сварочной проволоки ЭП367, несколько ниже, чем прочностные свойства сварных швов, выполненных с присадкой из сварочной проволоки ЭП642, а пластичность выше (таблица 2). Следует отметить благотворное влияние предварительной изотермической деформации на пластические свойства сварных соединений вследствие отсутствия трещин в околошовной зоне.

Таблица 2 - Механические свойства сварных проб из сплава ЭП202-ВД

Вид сварных проб	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
термически упрочняемые, с присадочной проволокой ЭП642	788	527	11,8	29,0
термически не упрочняемые, с присадочной проволокой ЭП367	782	499	17,4	55,6

Выводы

В процессе изотермической деформации прутков из сплава ЭП202-ВД и последующего охлаждения формируется рекристаллизованная структура. Доля динамически рекристаллизованной структуры в центральной части поволоков составляет ~ 90%.

Полностью рекристаллизованная мелкозернистая структура, с размером зерна не крупнее 5 балла по шкале ГОСТ 5639 формируется после закалки с температуры 1070°C.

Для сплава ЭП202-ВД разработан режим термообработки, обеспечивающий максимальный уровень прочностных характеристик: старение 850°C, 10 ч, воздух + старение 750°C, 5 ч, воздух.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Предварительная изотермическая деформация заготовок из сплава ЭП202-ВД обеспечивает высокое качество сварных швов и характеризуется таким критически важным показателем, как отсутствие трещин в околошовной зоне.

Литература

Лукин В.И., Семенов В.Н., Старова Л.П., Сорокин Л.И., Жегина И.П., Голев Е.В., Дмитриев В.В., Недашковский К.И. Образование горячих трещин при сварке жаропрочных сплавов. МиТОМ, 2001, №12, с. 7-10.

Лукин В.И., Семенов В.Н., Старова Л.П., Морозова Г.И., Жегина И.П., Моисеев Н.В., Голев Е.В., Дмитриев В.В., Козыков Б.А. Структура шва и околошовной зоны в никелевых сплавах ЭП202 и ЭК61. МиТОМ, 2001, №12, с. 14-18.

СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДАОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

Немерюк А.М.¹, Лылина М.М.²

¹Россия, г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт», ²Россия, г. Москва, ФГУП «ИРФА»

E-mail: amnamnl@mail.ru

SYNTHESIS OF THE CATALYTIC MATERIAL BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND NANOPARTICLES OF PALLADIUM AND PLATINUM

Nemeryuk A.M., Lylina M.M.

Studied material based on titanium dioxide, and platinum metal nanoparticles obtained through polycondensation of alkoxides of titanium and silicon in the presence of platinum group metals compounds. Chemical composition and morphology of the obtained samples was examined.

Высокая каталитическая активность диоксида титана привлекает внимание к изучению новых методов синтеза материалов, основанных на оксидных системах, содержащих диоксид титана и другие компоненты, влияющие на каталитическую активность и термическую стабильность.

Были исследованы образцы оксидных систем, полученных путем термической обработки продуктов поликонденсации алкоксидов титана и кремния в неводных средах в присутствии прекурсоров платиновых металлов.

В качестве исходных соединений для получения наночастиц платиновых металлов, входящих в состав каталитических материалов исследованы комплексные соединения палладия, среди которых особенный интерес представляет дихлорид ди(фенилацетонитрил) палладия (II), а также соединения платины, растворимые в полярных апротонных растворителях, например, тетрахлорплатоат (II) аммония.

Синтез проводился в условиях, описанных для получения гибридных органо-минеральных систем на основе диоксидов титана и кремния, содержащих органические фрагменты в среде безводного высококипящего растворителя в присутствии кислотных катализаторов. Термическая обработка полученных продуктов при 600-700оС в окислительной атмосфере в течение нескольких часов позволяет получить материал, содержащий минимальные количества остаточного углерода.

Исследование химического состава и морфологических характеристик полученных экспериментальных образцов было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol и аналитическими методами.

В составе образцов обнаружены частицы платины размером 50-80 нм, форма которых близка к сферической, палладий представлен агломератами частиц, имеющими неправильную форму. Зерна оксидного носителя имеют близкую к сферической форму.

Фазовый состав отвечает, преимущественно, структуре анатаза. Присутствие в составе оксидной системы небольшого количества диоксида кремния ведет к увеличению термической стойкости и препятствует фазовым переходам, что позволяет использовать полученные каталитические материалы в при температурах до 650 оС. Присутствие наночастиц платины отражается на каталитической активности в отношении реакций окисления, материалы на основе палладия несколько менее активны.

Рассматривается возможность применения полученных по разработанному методу каталитических материалов в системах снижения токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, для

обеззараживания сточных вод, содержащих органические примеси и для интенсификации газофазных реакций. Разработанный метод позволяет также получать каталитически активные покрытия на инертных материалах.

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.624.21.0006 от 8 сентября 2014 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI62414X0006).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОКРЫТИЙ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ИНСТРУМЕНТА ДЛЯ ФРИКЦИОННОЙ СВАРКИ

Никитина М.А.¹, Силис М.И.¹, Герасимов С.А.², Полунин В.И.³, Егоров А.В.³

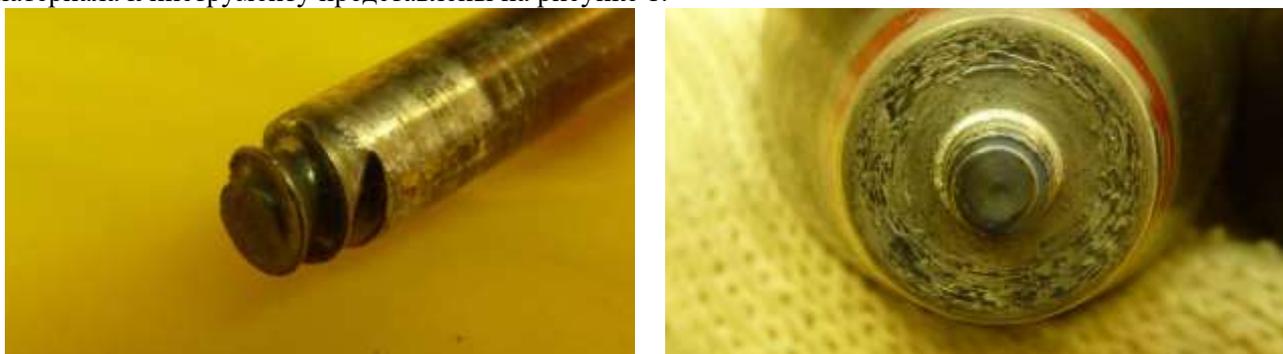
¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана, ³Россия, г. Москва, ФГУП «ГКНПЦ им. Хруничева» КБ «Салют»
E-mail: info@kompozit-mv.ru

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COATINGS ON THE CAPACITY OF WORK OF THE INSTRUMENT FOR FRICTION WELDING

Nikitina M. A., Silis M. I., Gerasimov S. A., Polunin V. I., Egorov A. V.

A comparative analysis of the behavior of nACrO and CrNmod coatings deposited on welding instruments was performed in the process of the friction welding of aluminum alloys

Одной из основных проблем фрикционной сварки алюминиевых сплавов является высокая адгезия свариваемого материала на поверхности сварочного инструмента. Примеры адгезии свариваемого материала к инструменту представлены на рисунке 1.



а) – сварочный стержень со слоем налипшего алюминиевого сплава

б) – собранный сварочный инструмент со слоем налипшего алюминиевого сплава

Рисунок 1 – Примеры налипания свариваемого материала

С целью уменьшения адгезии между свариваемым материалом и сварочным инструментом принято решение опробовать покрытия CrNmod, NaCrO. Они были нанесены на сварочной стержень из стали 4X5MФ1С и корпус из стали P18. nACrO – нанокompозитное покрытие, серо-голубого цвета, нанесённое на установке фирмы PLATIT методом физического осаждения. CrNmod - многослойное отличается тонким верхним покрытием, легированным специальными компонентами. Они формируют стеклоподобную структуру с очень низкой степенью поверхностной энергий. Покрытие радужного цвета. Наносилось на установке фирмы Sulzer Metco нанесенные методом физического осаждения из газовой фазы.

Покрытия были исследованы до и после сварки методами оптической и электронной микроскопии. Сварка была произведена в один проход, длина шва составила 750 мм. В процессе сварки было выявлено, что инструмент с покрытием CrNmod создаёт более качественный шов. При окончании сварки и осмотре инструмента было обнаружено, что на инструментах с покрытиями поверхность самого инструмента

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

менее развитая, чем поверхность инструмента без покрытия, что говорит о целесообразности применения покрытия для инструмента для фрикционной сварки. Покрытие стойки к технологической операции травления в щелочи для снятия слоя алюминия. Наилучшая сохранность формы инструмента и наименьший слой налипшего свариваемого материала обеспечивается покрытие CrNmod.

Литература

ОСТ 134-1051-2010 «Сварка фрикционная»;

2 Никитина М. А., Герасимов С. А., Гурбич А. Ф., Полуни В. И. «Исследование инструмента для фрикционной сварки алюминиевых сплавов», Сборник материалов молодежной конференции «Новые материалы и технологии для ракетно-космической и авиационной техники», Звёздный городок, 2015 г. с. 37

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ВЫТРАВЛИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛИКРИСТАЛЛА PCD

Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Кучина И.Ю.

¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: ovchmaria@mail.ru

THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL ETCHING OF METALS FROM THE SURFACE LAYER OF THE POLYCRYSTALLINE PCD

Polushin N.I., Ovchinnikova M.S., Kuchina I.Yu.

The presence on the surface of polycrystalline carbon PCD metal catalysts reduces their properties due to a difference in coefficient of thermal expansion between the diamond grains and a catalyst that can lead to cracking during use. High temperature of PCD polycrystalline sample at its operation in the cutting area leads to reverse phase transition diamond - graphite. This phenomenon decreases the mechanical properties of the tool. In order to improve the wear resistance characteristics of polycrystalline diamond produced using metal catalysts, metal etching process is investigated with the working surface area of the polycrystalline.

Алмазные композиционные материалы (PCD, polycrystalline diamond compact) находят широкое применение в инструментальной, буровой и строительной промышленности [1]. Наличие на поверхности алмазных поликристаллов PCD металлов-катализаторов снижает их свойства, поскольку разница в коэффициенте теплового расширения между алмазными зёрнами и катализатором может приводить к растрескиванию в процессе резки, а высокая температура при его эксплуатации в зоне резки - к обратному фазовому переходу алмаз – графит. Это ухудшает механические свойства инструмента. С целью повышения характеристик износостойкости алмазных поликристаллов, полученных с использованием металлов-катализаторов, исследуется процесс вытравливания металлов с поверхности рабочей зоны инструмента без снижения прочности сцепления алмазного и твердосплавного слоев. К тому же снижение концентрации связки из режущей поверхности композитов PCD является требованием достижения высокого качества обработки алмазной поверхности методом шлифования и полирования.

Были проведены эксперименты по двум типам травления: электрохимическое и химическое. Электрохимическое травление проводили в серной кислоте с заданными токовыми режимами и концентрацией, химическое - в царской водке и смеси плавиковой и азотной кислот. Проведен количественный и качественный анализ элементов полученных образцов по глубине от поверхности травления алмазного поликристалла с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сделаны выводы о наиболее оптимальных режимах травления.

Данная работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии изготовления высокоэффективных долот горизонтального и наклонного бурения для нефтегазовой отрасли» соглашения № 14.581.21.0012 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58115X0012) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации.

1. Новиков Н.В. Инструменты из сверхтвёрдых материалов. М.: Машиностроение, 2005.

**ГИБРИДНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОКСАЗИНА И
НАНОЧАСТИЦ МЕДИ****Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.***Россия, г. Москва, ИИХС РАН**E-mail: ozkan@ips.ac.ru***HYBRID COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYPHENOXAZINE AND COPPER
NANOPARTICLES****Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P.**

It is shown that, during the IR heating of polyphenoxazine in the presence of copper acetate monohydrate $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in an inert atmosphere at 250–450 °C, the dehydrogenation of phenoxazine structures accompanied by the formation of conjugated bonds $\text{C}=\text{N}$ and the reduction of Cu^{2+} to Cu^0 by the evolving hydrogen followed by the formation of copper nanoparticles occur simultaneously. As a result, a nanostructured hybrid composite material, in which Cu nanoparticles are dispersed in the polymer matrix, is formed. The material shows thermal stability and Cu nanoparticles have diameters of 5–40 nm.

Гибридные наноматериалы, содержащие наночастицы Cu в полимерной матрице, находят широкое применение в каталитических системах, сенсорах и биосенсорах, светоизлучающих структурах и др. Полимеры с системой сопряжения можно использовать как антистатические покрытия и материалы, поглощающие электромагнитное излучение в различных диапазонах длины волны, для создания компонентов электронной техники.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса формирования металлополимерных нанокомпозитов путем химических превращений полифеноксазина (ПФОА) в присутствии моногидрата ацетата меди $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в условиях ИК нагрева в атмосфере Ar при разных температурах получения образца $T = 250\text{--}450$ °C. Впервые разработан одностадийный метод синтеза гибридного нанокомпозита Cu/ПФОА.

ПФОА представляет собой электроактивный полулестничный гетероциклический полимер, в структуре которого содержатся, наряду с атомами азота, атомы кислорода, участвующие в общей системе полисопряжения [1]. Методом ИК-спектроскопии показано, что при ИК нагреве ПФОА в присутствии $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит дегидрирование феноксазиновых структур с образованием сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$ [2]. Данные элементного анализа подтверждают дегидрирование феноксазиновых структур. В ПФОА в присутствии $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит уменьшение содержания водорода при увеличении температуры образца. Выделяющийся при этом водород способствует восстановлению Cu^{2+} до Cu^0 с образованием наночастиц меди.

Образование наночастиц Cu подтверждено методом рентгенофазового анализа. На дифрактограммах нанокомпозита идентифицируются пики отражения наночастиц Cu в области дифракционных углов $2\theta = 66.69^\circ, 79.14^\circ$ (Рис. 1). По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов в наночастицах Cu. Около 91–95 % кристаллитов Cu имеют размеры $2 < d < 35$ нм с максимумом 12–14 нм.

Исследовано влияние условий синтеза (температуры образца и времени прогрева, а также концентрации Cu) на выход и структуру нанокомпозита Cu/ПФОА. Выход нанокомпозита достигает 77–95 %.

При исследовании влияния температуры образца на фазовый состав нанокомпозита Cu/ПФОА установлено, что при $T = 250\text{--}350$ °C в нанокомпозите наряду с наночастицами Cu, присутствуют наночастицы Cu_2O в области углов дифракции $2\theta = 55.4^\circ, 65.23^\circ$. Увеличение времени прогрева до 30 мин или температуры образца до 400 °C приводит к полному восстановлению Cu_2O до Cu. В инертной среде при температуре образца 400–450 °C и длительности ИК нагрева 2–5 мин при концентрациях меди по

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

загрузке [Cu] = 2–30 масс. % регистрируются только наночастицы Cu. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии содержание меди в нанокompозите, полученном при 400 °С, составляет 13.0 мас. %. По данным просвечивающей электронной микроскопии образуются наночастицы Cu сферической формы с размерами $5 < d < 40$ нм.

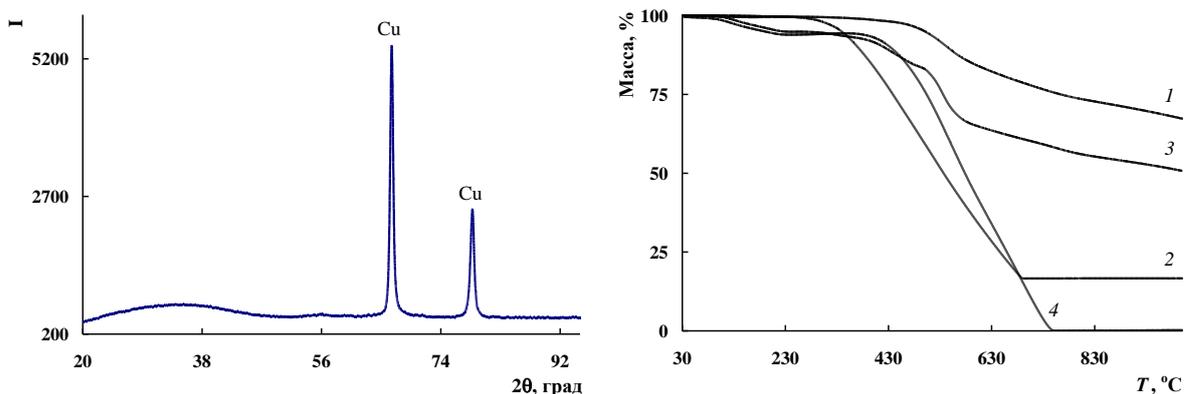


Рис. 1. Дифрактограмма и уменьшение массы нанокompозита Cu/ПФОА (1, 2) и ПФОА (3, 4) при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в токе азота (1, 3) и на воздухе (2, 4).

Термическая стабильность нанокompозита Cu/ПФОА исследована методами ТГА и ДСК. Масса нанокompозита Cu/ПФОА не изменяется вплоть до 280 °С, что также подтверждается данными ДСК. В отличие от нанокompозита в ПФОА наблюдается потеря массы при 230 °С, обусловленная разложением низкомолекулярной фракции, содержащейся в полимере [1]. В инертной среде в нанокompозите Cu/ПФОА наблюдается постепенная потеря массы и при 1000 °С остаток составляет 67 %. В ПФОА при 1000 °С остаток составляет 51 %. На воздухе нанокompозит менее термостабилен, чем ПФОА. Основные процессы термоокислительной деструкции ПФОА начинаются при 430 °С, а нанокompозита Cu/ПФОА – при 340 °С. Для ПФОА 5 %-ная потеря массы на воздухе наблюдается при 190 °С, а 50 %-ная потеря массы – при 580 °С. Нанокompозит Cu/ПФОА теряет половину первоначальной массы при 537 °С, тогда как 5 %-ная потеря массы в нанокompозите наблюдается при 340 °С на воздухе и 500 °С в инертной среде.

Таким образом, в результате исследования термических превращений ПФОА в присутствии моногидрата ацетата меди $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ под действием ИК-излучения установлено, что формируется гибридный наноматериал, в котором наночастицы Cu диспергированы в полимерной матрице ПФОА. Наночастицы имеют размеры $5 < d < 40$ нм. Показано, что нанокompозит Cu/ПФОА характеризуется более высокой термостабильностью, по сравнению с ПФОА.

Литература

1. С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко. Известия Академии Наук. Серия химическая, 2011, 8, 1625-1630.
2. С.Ж. Озкан, Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко, М.Н. Ефимов. Высокомолек. соед. Б, 2015, 57, 371-380.

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА,
АРМИРОВАННОГО ВОЛОКНАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

Олешко А.Ю., Щербаклова Е.Н., Лещев Н.Е., Потапова Т.К.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: korolev2005-06@mail.ru

**THE METAL COMPOSITE MATERIAL DERIVATION IS REINFORCED WITH FIBERS OF
CARBIDE SILICON**

Oleshko A.Y., Scherbakova E.N., Leshev N.E., Potapova T.K.

Research and development is domestic industry metal composites based on light alloys (Al, Ti) and non-metallic fibers silicon carbide for power heat-stressed structures to ensure weight loss, increase operating temperatures and dimensional stability.

Композиционные материалы на основе легких сплавов, армированные высокопрочными высокомодульными неметаллическими волокнами, имеют уникальные физико-механические характеристики и рассматриваются как перспективные конструкционные материалы при разработке изделий ракетно-космической техники нового поколения.

В нашей стране в штатных космических аппаратах применяется пока только боралюминий - металлокомпозит на основе алюминия, армированный борными волокнами, промышленный выпуск которых был освоен в СССР. За рубежом (США), начиная с 70-х годов, производятся волокна карбида кремния (SiC) различных модификаций. Наиболее широко используемым является волокно марки SCS-6 компании Specialty Materials Incorporated. Разработка аналогичного волокна в нашей стране в настоящее время только начинается. Для получения металлического композиционного материала в работе использовались опытные образцы волокон карбида кремния АО «ГНИИХТЭОС».

Отличительной особенностью волокон карбида кремния является высокая жаропрочность, они превосходят другие неметаллические волокна по прочности при температурах свыше 400 °С, при относительно невысокой плотности (3,2 г/см³), что обеспечит снижение веса и повышение жесткости несущих конструкций. Потенциальными металлическими матричными материалами для этих волокон являются алюминиевые (Al) и титановые (Ti) сплавы.

Для получения металлокомпозитов систем Al-SiC и Ti-Al-SiC использовалась технология, разработанная для боралюминия, которая включает предварительное изготовление монослойного полуфабриката, сборку многослойной заготовки и ее горячее прессование [1]. Существенным отличием является применение более жестких температурно-временных параметров прессования ввиду относительно слабого физико-химического взаимодействия карбида кремния с алюминием. Это позволило использовать жидкофазные технологии получения, не требующие применения высоких давлений, что особенно важно для получения крупногабаритных элементов конструкций [2].

Изготовлены опытные образцы металлокомпозитов систем Al-SiC и Ti-Al-SiC. Проведены исследования их физико-механических свойств [3,4,5], часть результатов представлена в таблице 1.

Таблица – 1 Физико-механических свойств металлокомпозитов

Металлокомпозиты	Физико-механические свойства		
	Предел прочности, σ_b , МПа	Плотность, ρ , г/см ³	ТКЛР в интервале температур 20÷100 °С, $10^{-6} K^{-1}$
Al-SiC	1 390 ± 35	3,0 ± 0,1	9,0 ± 0,2
Ti-Al-SiC	1 370 ± 35	3,9 ± 0,1	7,8 ± 0,2

Таким образом, металлокомпозиты систем Al-SiC и Ti-Al-SiC могут найти своё применение в составе материалов для несущих конструкций энергетических установок космических аппаратов, где необходим достаточно высокий уровень механических свойств при повышенных температурах эксплуатации.

Литература

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

1. М.Х. Шоршоров. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей [Текст] / А.И. Колпашников и др. - М., Машиностроение // - 1981. – 123 с.
2. Н. Ф. Казаков. Диффузионная сварка материалов [Текст] / - М., Машиностроение // - 1976. – 254 с.
3. МВИ № 026-17-90. Методика выполнения измерений температурного коэффициента линейного расширения твердых материалов.
4. ОСТ 92-1459-77 «Метод испытания на растяжение»
5. ОСТ 3-2336-74 «Метод определения объемной массы»

SYNTHESIS AND STUDY OF SORPTION AFFINITY OF GRANULAR ORGANIC-INORGANIC SURFACE MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS TO CHOLESTEROL

Osipenko A.A.¹, Polyakova I.V.², Borovikova L.N.², Pisarev O.A.^{1,2}

¹Russia, Saint-Petersburg, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Department of medical physics, ²Russia, Saint-Petersburg, Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences
E-mail: osipeno4kalexa@mail.ru

Novel granular organic-inorganic surface molecularly imprinted polymers (MIPs) based on 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) were prepared by co-polymerization on the surface of selenium (Se) nanoparticles stabilized with poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) at different concentrations of cholesterol as a template molecule. The obtained compounds are intended for use as selective hemosorbents in efferent therapy of hypercholesterolemia. The sorbents were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and sorption experiments. It was revealed that MIPs possess more pronounced porous structure as compared to that of the reference non-imprinted polymer (NIP). The influence of the amount of introduced cholesterol template on physico-chemical and sorption properties of MIPs was investigated [1].

IR spectroscopy and thermodynamic studies showed that the affinity of MIPs towards cholesterol is related to multi-point polyfunctional binding of adsorbate in complementary cavities or imprint sites; hydrogen bonds play the key role in recognition of the target molecule (Fig.1, 2).

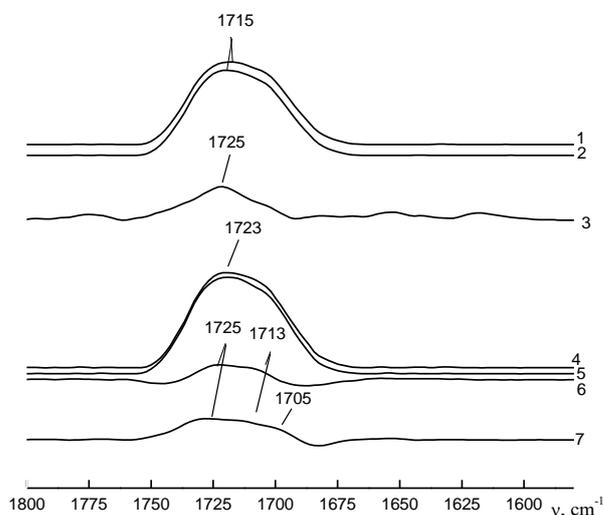


Fig. 1. Fragments of the IR spectra of granulated hybrid copolymers in the spectral range attributed to stretching vibrations of $>C=O$ groups. ν is the wave number; (1, 2) NIP and MIP before cholesterol sorption, respectively; (3) differential spectrum obtained by subtraction of 1 from 2; (4, 5) NIP and MIP after cholesterol sorption, respectively; (7, 8) differential spectra obtained by subtraction of 1 and 2 from 4 and 5, respectively

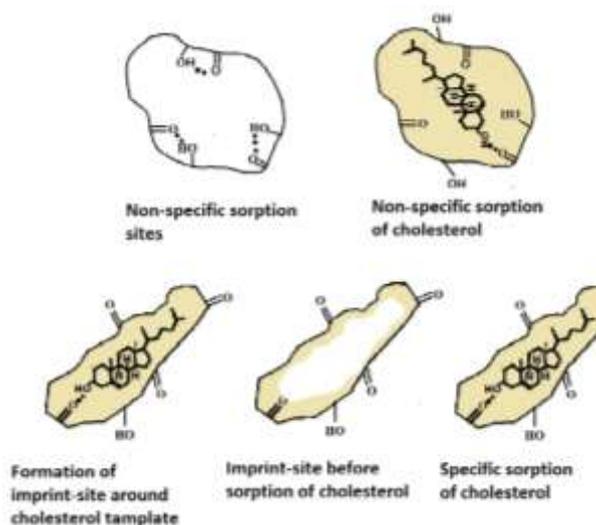


Fig. 2. Scheme of the formation of hydrogen bonds during cholesterol sorption in non-specific and specific sorption sites.

Sorption models such as the Freundlich isotherm [2], the Langmuir isotherm [3], the Temkin isotherm [4], and the Brunauer-Emmett-Teller isotherm (BET isotherm) [5] were used to fit the experimental data and evaluate the parameters of cholesterol adsorption by the hybrid surface-imprinted sorbents (Fig.3). In the non-linear regression method, sorption parameters were determined by the trial and error procedure with minimization of the respective determination coefficient (R^2) between experimental data and the predicted values.

The equilibrium sorption of cholesterol by the NIP was characterized by the extremal isotherm with a maximum (Fig. 3a). Apparently, this pattern results from the hindered heterogeneous mass transfer of cholesterol associates into the dense isoporous polymeric surface layer of the NIP. Thus, to evaluate the parameters and energy of direct binding of adsorbate with sorbent surface, the experimental data were processed within the concentration range up to the inflection point on the isotherm. The energetically heterogeneous distribution of the adsorbate conditioned the good fit of the Freundlich isotherm to the experimental data. The calculated from model isotherms parameters indicated cooperative adsorption [1]. Thus, energetically heterogeneous binding of cholesterol in the NIP network could result from both the “sorbent-adsorbate” and “adsorbate-adsorbate” binding. Networks of the MIPs were more porous and more permeable as compared to that of the NIP. The sorption of cholesterol by the MIPs proceeded in a wide range of concentrations, and no extremal isotherm including a maximum was observed. The sorption processes on MIP-4 were described by the isotherms that conformed well to the BET model (Fig. 3b).

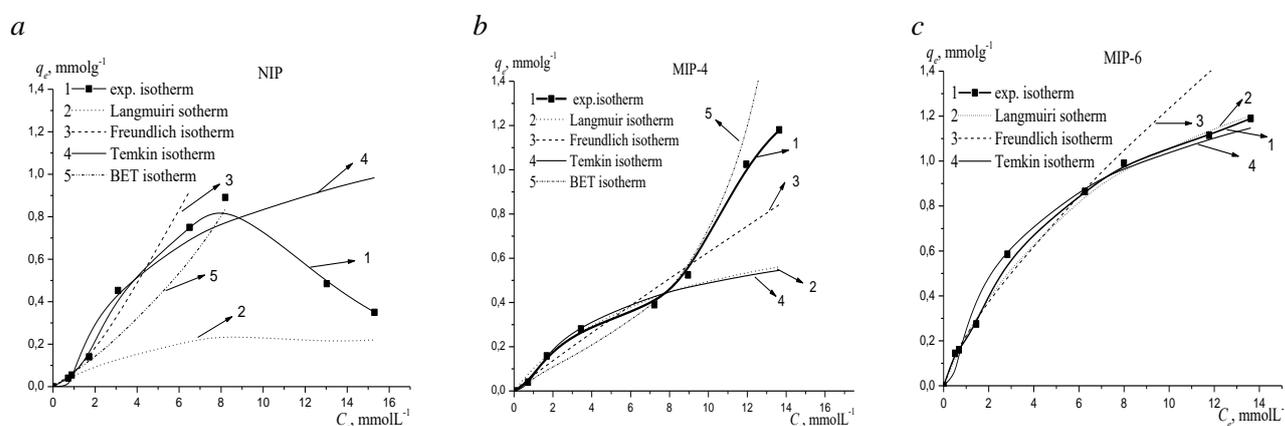


Fig. 3. Experimental (1) and model (2–5) sorption isotherms of cholesterol onto NIP (a), MIP-4 (b) and MIP-6 (c).

The initial parts of experimental isotherms describing the sorption in monolayer conformed well to the Langmuir isotherm. This indicated that the distribution of cholesterol becomes more homogenous in the MIP-4 matrix. With increasing amount of imprint sites, tendency for specific cholesterol binding in the monolayer also increases. As a result, in the case of MIP-6 (containing higher amount of imprint sites in its network), the sorption of cholesterol proceeded in the monolayer within a wide concentration range, and experimental data best conformed to the Langmuir isotherm (Fig. 3c). Thus, the formation of the surface sorption layer in the MIPs facilitates availability of imprint sites and enhances the efficiency of specific cholesterol binding.

The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects no. 15-03-07968; 16-03-00862).

References

1. I.V. Polyakova, A.A. Osipenko, L.N. Borovikova, N.M. Ezhova, O.A. Pisarev, E.N. Vlasova, B.Z. Volchek. *J. Appl. Chem.*, 2015, 88, 1617–1626.
2. H.M.F. Freundlich. *J. Phys. Chem. A*, 1906, 57, 385–470.
3. I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2221–2295.
4. M. Temkin, V. Pyzhev. *Acta Phys. Chim. USSR*, 1940, 12, 327–356.
5. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *Jour. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309–319.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Папина Ю.В.¹, Годымчук А.Ю.^{1,2,3}, Кутуков А.К.³

¹Россия, г. Томск, НИ ТПУ, ²Россия, г. Тамбов, ТГУ, ³Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: papinayuliya@gmail.com

ADSORPTION PROPERTIES OF INDUSTRIAL NANOPARTICLES IN ALIFATIC AMINOACIDES SOLUTIONS

Julia Papina, Anna Godymchuk, Anton Kutukov

Preparing suspensions of nanoparticles with targeted dispersity and electrokinetic properties can significantly expand the scope of industrial nanopowders. However, high reactivity, tendency to aggregation and sedimentation create difficulties in application and storage of nanoparticulate suspensions. Our work is focused on the experimental search of the conditions (acidity, particles concentration, nature and content of surfactant, pH, etc.) contributing to effective surfactant adsorption and creating aqueous suspensions of nanosized ZnO, TiO₂ and Y₂O₃ powders and ultradisperse ZnO powder with high coagulation and sedimentation stability. Glycine and Glutamine are used as a stabilizing component. Adsorption efficiency is measured via the transmittance change on the IR-spectrum in the range corresponding to the vibrations of amino-group bonds. The experimental have shown how aminoacids adsorption efficiency is effected by nanoparticles size and concentration, exposure time, and pH value of the dispersion medium. The work is supported by the Russian Fund for Basic Research (project # 15-03-06528_a)

В силу повсеместного применения неорганических нанопорошков в медицине, косметической и фармацевтической промышленности возрастает необходимость создания устойчивых гидрозолей наночастиц [1]. Однако, высокая реакционная способность, коагуляция и седиментация наночастиц создают трудности при их диспергировании в водной среде [2]. Добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве стабилизаторов является наиболее эффективным методом диспергирования твердых веществ, так как позволяет на все время эксперимента поддерживать дисперсность суспензий в золях со сложным составом [3].

На устойчивость гидрозолей влияют физические характеристики дисперсной фазы: состав, концентрация, заряд, распределение по размерам, площадь поверхности, структура и форма частиц [4], а также свойства дисперсной среды: кислотность среды, ионная сила раствора и электролиты, [5,6] ПАВы и другие [7].

В данном исследовании рассмотрено влияние различных факторов (состав, размер и концентрация нанопорошков, состав аминокислот, кислотность среды, время выдерживания суспензии) на степень адсорбции ПАВ, на степень диспергирования и электрокинетическую устойчивость суспензий наночастиц. В качестве стабилизаторов выбраны алифатические аминокислоты – глицин и глутаминовая кислота, которые применяются для дезагрегации наночастиц [8], входят в состав многих биологически активных компонентов и не являются токсичными.

В работе готовили водные суспензии на основе плазмохимических нанопорошков TiO₂, ZnO, Y₂O₃ со средним размером частиц менее 50 нм и на основе микроразмерного порошка ZnO (200 нм). Степень адсорбции рассчитывалась как количество адсорбированного из раствора ПАВ на единицу поверхности нанопорошка. Концентрацию ПАВ, оставшуюся в растворе, определяли из калибровочных графиков, построенных для растворов ПАВ разной концентрации, по изменению высоты пиков ИК-спектров, соответствующих колебаниям связей в аминогруппе (по пику 1330 см⁻¹ для глицина и 1440 см⁻¹ для глутаминовой кислоты).

Установлено, что увеличение концентрации порошков в суспензии в 6 раз приводит к уменьшению коэффициента адсорбции ПАВ. Так, с увеличением концентрации частиц от 0,02 до 0,12 г/мл в 2М растворе глицина через 3 часа степень адсорбции уменьшается в 20...6...3» раз в ряду порошков «Y₂O₃– TiO₂ – ZnO», соответственно. При этом в слабоконцентрированных суспензиях (0,02...0,04 мг/л) большую роль играет время выдерживания суспензии: за сутки наблюдается снижение коэффициента адсорбции на 83, 18 и 5 %, для наночастиц Y₂O₃, ZnO, TiO₂, соответственно. При увеличении концентрации частиц в суспензии до 0,12 мг/л время выдерживания не оказывает влияния на сорбцию на всех исследуемых частицах.

Показано, что нанопорошок TiO_2 обладает наиболее сильными адсорбционными свойствами по отношению к исследуемым аминокислотам, а в ряду « $\text{TiO}_2 - \text{ZnO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ » наблюдается тенденция к уменьшению коэффициента адсорбции выбранных аминокислот: «2,31...1,66...0,58 мМ/м^2 » и «1,36...1,22...0,92 мМ/м^2 », в Gly- и Glut-растворах, соответственно, при концентрации частиц 0,02 г/мл и 3-часовом выдерживании. При этом глицин адсорбируется в 1,3...1,7 раз более эффективно, чем глутамин.

На примере наноразмерных и ультрадисперсных частиц ZnO показано, что влияние увеличения pH на адсорбционные, дисперсионные и электрокинетические свойства частиц и усиливается с увеличением размера частиц и уменьшением концентрации частиц в суспензии. В суспензиях 2М раствора глицина и частиц с концентрацией 0,02 г/мл при переходе pH из области кислот в область оснований коэффициент адсорбции уменьшается: например, в ряду pH «2...4...6...8 уд.ед.» коэффициент адсорбции составляет «1,59...1,15...1,00...1,06 мМ/м^2 » и «7,33...6,5...4,59...4,52 мМ/м^2 » для нано- и микропорошка ZnO , соответственно. Предварительные эксперименты показали, что при уменьшении размера частиц адсорбция ПАВ протекает менее эффективно: в суспензии с концентрацией 0,02 г/мл при уменьшении размера частиц ZnO в 4,5 раз коэффициент адсорбции глицина уменьшается в среднем в 4,5 раза независимо от кислотности среды, что требует проведения дополнительных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-03-06528_a).

Литература

Шапоров А.С. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность нанодисперсных порошков ZnO // Сбор. тезисов докладов XIII Междунар. науч. конф. «Ломоносов» – М., 2006. – Т.4. – С. 478.

Годымчук А.Ю., Экология наноматериалов: учеб. Пособие / А.Ю. Годымчук, Г.Г.Савельев, А.П. Зыкова – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. – 272 с.

Karepina E., High Physicochemical Persistence of Aluminum Nanoparticles in Synthetic Body Fluids / E. Karepina, A. Godymchuk, D. Kuznetsov, A. Gusev // Advanced Materials Research. – 2014 – Vol. 872. – P.248-256.

Farre M., Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment / Farre M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barcelo D. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol.393. – P.81-95.

Карепина Е.Е. Агрегация наночастиц в растворах разной солености // Сбор. науч. трудов III Междунар. науч.-техн. конф. ВТЧНТ-2014, Томск. – 2014. – С.98-100.

French, R.A. Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles / R.A. French, A.R. Jacobson, B. Kim, S.L. Isley, R.L. Penn, P.C. Baveye // Environ. Sci. Technol. – 2009. – Vol.43(5). – P.1354–1359.

Romanello, B. An experimental study on the aggregation of TiO_2 nanoparticles under environmentally relevant conditions / B. Romanello, M.M. Fidalgo de Cortalezzi // Water Research. – 2013. – Vol.47. – P.3887-3898.

Barick, K.C. Glycine passivated Fe_3O_4 nanoparticles for thermal therapy / K.C. Barick, P.A. Hassan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol.369. – P.96-102.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НОВОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG-SI

Перминова Ю.С.¹, Силис М.И.¹, Никитина М.А.¹, Байдин Н.Г.², Филатов Ю.А.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, ОАО «ВИЛС»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF A NEW DEFORMABLE ALLOY OF THE AL-MG-SI SYSTEM

Perminova U. S., Silis M. I., Nikitina M. A., Baidin N.G., Filatov U.A.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

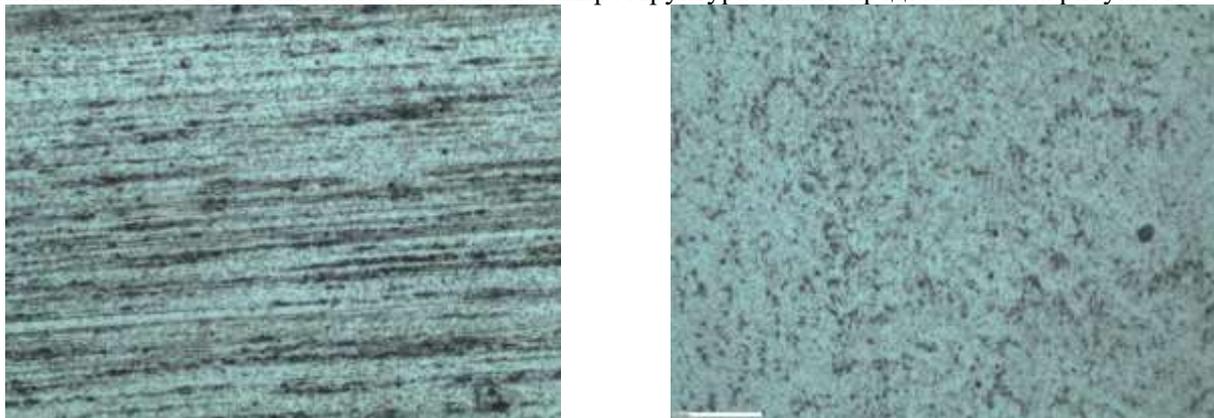
The aim of the present work consisted in the investigation of the structure, mechanical, and electrical properties of a new deformable alloy of the 01307 grade

В 2015 году ОАО «Композит» совместно с ОАО «ВИЛС» разработали и запатентовали новый алюминиевый деформируемый сплав системы Al-Mg-Si, марки 01307. Сплав предназначен для деформированных полуфабрикатов, преимущественно в виде прессованных прутков, в качестве электропроводного конструкционного материала преимущественно для токопроводящих элементов конструкции в авиакосмической технике, судостроении, транспортном машиностроении и других отраслях промышленности, а также в качестве заготовки для получения электропроводов.

Из данного сплава изготовлены слитки и прессованные прутки диаметром 110 мм для проведения дальнейших исследований структуры и свойств, а также для изготовления образцов биметаллической проволоки.

Сплав 01307 отличается от известных ранее тем, что он содержит цирконий, кальций, железо, кремний и неизбежные примеси, основными из которых являются медь, цинк, марганец и хром. Эти компоненты в сплаве образуют интерметаллиды типа $Al_3(Sc,Zr)$, а также образующиеся при кристаллизации расплава фаз включения Mg_2Si , $Ca-Si_2$ и $Al(Fe,Si)$, оказывающие непосредственное упрочняющее воздействие, благодаря чему достигается повышенный уровень прочностных свойств в состоянии после высокотемпературного отжига, обеспечивающего максимально возможный для данного химического состава уровень электропроводности. Повышение прочностных характеристик позволит снизить массу и габариты токопроводящих элементов, повышая тем самым характеристики весовой отдачи конструкции в целом.

Оценка структуры прутков показала, что структура соответствует структуре малолегированных алюминиевых сплавов в отожженном состоянии. Микроструктура сплава представлена на рисунке 1.



а) продольный шлиф

б) поперечный шлиф

Рисунок 1 - Типичные микроструктуры прутка сплава 01307

Физико-механические свойства сплава марки 01307 при комнатной температуре ($\sigma_B = 200$ МПа, $\sigma_{0.2} = 150$ МПа, $\delta = 18,5$ %, КСЧ = 61,5 Дж/см²; удельное электросопротивление $\gamma = 31,7$ мкОм·м).

Литература

Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. Справочное руководство. М.: Металлургия. 1972. С. 238

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Петухова Ю.В., Мезенов Ю.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

Россия, г. Санкт-Петербург, СПбГУ

E-mail: yulia.petukh.ova@yandex.ru

NUCLEATING AGENTS FOR VANADIUM DIOXIDE MORPHOLOGY AND FUNCTIONAL PROPERTIES REGULATION

Petukhova Yu.V., Mezenov Yu.A., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G., Osmolovskaya O.M.

Vanadium dioxide nanoparticles of varied morphology were synthesized by hydrothermal method in presence of nucleating agents with different structure. Samples obtained were characterized with different methods (i.e. SSA estimation, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy). It was shown that vanadium dioxide takes over from the structure of nucleating agents, size of particles decreases with concentration of these agent growing and SMPT temperature of the samples is related to its morphology as expected.

Диоксид ванадия обладает фазовым переходом полупроводник-металл (ФППМ), который сопровождается резким изменением оптических, электрических и магнитных свойств, что позволяет использовать его в качестве материала для термодатчиков, термopереключателeй, ИК лимитеров и «умных» покрытий для стекол. Также благодаря строению и проводимости VO₂ является перспективным электродным материалом для Li-ионных батарей. В массивном веществе ФППМ происходит при 68оС, что значительно выше температуры, при которой используется большинство устройств, поэтому основной целью исследователей является понижение температуры перехода с сохранением его выраженности в различных функциональных свойствах. Обычно уменьшение ТФППМ достигается путем легирования [1], но хорошо известно, что морфология оксида также оказывает значительное влияние на характеристики ФППМ [2].

Среди кристаллических структур диоксида ванадия моноклинная имеет самый выраженный фазовый переход. В связи с этим в данной работе для регулирования морфологии продукта был предложен новый подход, основанный на выборе зародышеобразователей с различной сингонией, элементарная ячейка которых схожа по параметрам с аналогичной структурой VO₂. В качестве зародышей были выбраны моноклинный CuO и тетрагональный SnO₂. Также были получены образцы в присутствии агента, контролирующего рост частиц, в качестве которого выступала ОЭДФ.

Исследование морфологии методами СЭМ и РФА показало, что продукт наследует структуру зародыша и при увеличении его концентрации размер частиц уменьшается. При введении в реакционную смесь ОЭДФ морфологический тип наночастиц меняется от стержнеобразного, характерного для диоксида ванадия без добавок, к сферическому.

Для измерения оптических характеристик на основе полученных частиц были созданы покрытия на поверхности стекла. Значительные изменения в спектрах наблюдались для частиц стержнеобразной формы, что подтверждает гипотезу о наследовании структуры с параметрами, отвечающими модификации с хорошо выраженным ФППМ.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 16-03-00167-а.

Литература

1. Yu.V. Petukhova, O.M. Osmolovskaya, A.V. Fedorova, M.G. Osmolowsky. Bull. Rus. Ac. Sci.: Phys., 2014, 78, 325-327.
2. Yu.V. Petukhova, O.M. Osmolovskaya, M.G. Osmolowsky. IOP J. of Phys.: Conf. Ser., 2015, 643.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ,
ПОДВЕРГНУТЫХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

Логачёва А.И.¹, Логачёв И.А.¹, Блесман А.И.², Постников Д.В.², Полонянкин Д.А.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Омск, ОмГТУ

E-mail: nano@omgtu.ru, blesm@mail.ru

**RESEARCH OF THE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF INTERMETALLICS
MACHINED**

Logacheva A.I.¹, Logachev I.A.¹, Blesman A.I.², Postnikov D.V.², Polonyankin D.A.²

Abstract. The model of mass transfer in the surface layers of intermetallics, including numerical calculation's schemes of chemical elements redistribution (carbon, oxygen) on the basis of kinetic equations of mass transfer was developed, as well as its verification carried out in experimental research. Mass transfer model allows offering recommendations on the optimal machining mode selection by its ingot grinding in dependence from thickness of the surface layer containing carbon and oxygen at not satisfying the casting quality requirement concentrations. Mass transfer model allows offering recommendations of the optimal machining mode selection by its ingot grinding in dependence from thickness of the surface layer containing carbon and oxygen at concentrations that don't satisfy the casting quality requirement.

Аннотация. Разработана модель массопереноса в поверхностных слоях интерметаллидов, включающая численные схемы расчётов перераспределения химических элементов (углерод, кислород) на основе кинетических уравнений массопереноса, а также проведена ее верификация в ходе экспериментальных исследований. Модель массопереноса позволяет предложить рекомендации по выбору оптимального режима механической обработки слитка методом его обтачивания в зависимости от толщины поверхностного слоя, содержащего углерод и кислород в концентрациях, не удовлетворяющих требованиям качества отливки.

Технологический процесс производства мелкодисперсных порошковых материалов, используемых в аддитивных технологиях селективного лазерного спекания [1, 2], включает изготовление и механическую обработку литой заготовки с ее последующим центробежным распылением и образованием гранул порошка. К параметрам качества каждого из этапов процесса формообразования порошковых материалов относятся химический состав, структура и физико-механические свойства основного объема и поверхностного слоя заготовки. В связи с этим одной из актуальных проблем производства стехиометрически однородных гранулированных порошков интерметаллидов является разработка режимов механической обработки заготовки, удовлетворяющих достижению необходимых параметров ее качества [3–5].

Требования, предъявляемые к структуре и составу заготовки, ее форме и размерам (соосность, конусность), микрогеометрии поверхности (шероховатость), обуславливают необходимость исследования влияния режимов механической обработки на параметры качества слитка с целью выбора оптимального режима обработки. Для достижения поставленной цели необходимо провести теоретическое и экспериментальное исследование физических процессов массопереноса и сегрегации малоразмерных примесей кислорода и углерода на этапе отливки заготовки в графитовой изложнице, оказывающих существенное влияние на параметры качества поверхностного слоя слитка.

В рамках совместной работы ОАО «Композит» и ОмГТУ разработана модель массопереноса в поверхностных слоях интерметаллидов, включающая численные схемы расчётов перераспределения химических элементов (углерод, кислород) на основе кинетических уравнений массопереноса, а также проведена ее верификация в ходе экспериментальных исследований. Модель массопереноса в поверхностных слоях интерметаллидов и проведенные на ее основе экспериментальные исследования включают:

- распределение малоразмерных примесей (углерод, кислород) по глубине поверхностного слоя слитка;
- распределение размеров и формы кристаллитов в поверхностном слое слитка, наличие в нем макроскопических включений;
- результаты исследования микроструктуры поверхностного слоя, наличия в нем субмикронных включений и неоднородностей;

– результаты элементного анализа концентрационных профилей в поверхностном слое (интегральное распределение элементов, распределение элементов по кристаллитам и глубине поверхностного слоя);

– результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа поверхностного слоя.

Разработанная модель позволяет предложить рекомендации по выбору оптимального режима механической обработки слитка методом его обтачивания в зависимости от толщины поверхностного слоя, содержащего углерод и кислород в концентрациях, не удовлетворяющих требованиям качества отливки.

Список литературы

1. M. Anderson, R. Patwa, Y.C. Shin. Int. J. Mach. Tool. Manuf., 2006, 46(14), 1879–1891.
2. P. Heyl, T. Olschewski, R.W. Wijnaendts. Microelectron. Eng., 2001, 57–58, 775–780.
3. B. Huang, W. Xiong, Q. Yang, Z. Yao, G. Zhang, M. Zhang, Ceram. Int., 2014, 40(9), 14073–14081.
4. D. B. Lee, M. L. Santella, Mater. Sci. Eng., A, 2004, 374(1–2), 217–223.
5. W. Zhao, Z. Sun, S. Gong, Intermetallics, 2015, 65, 75–80.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТА

Полунина И.А., Гончарова И.С., Петухова Г.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.

Россия, г. Москва, ИФХЭ РАН

E-mail: polunina@phycr.ac.ru

THE PREPARATION OF NEW SORPTION MATERIAL ON THE BASE OF MODIFIED SHUNGITE

Polunina I.A., Goncharova I.S., Petukhova G.A., Polunin K.E., Buryak A.K.

The modification procedure of shungite rock (shungite-III) was proposed that permits to obtain nanodispersed porous sorbent with the carbon content up to 75% and effective pore size near 19 nm. It was investigated the effect of physical and chemical modification procedures of shungite on its composition and sorption properties.

Уникальные шунгитовые породы Карелии содержат шунгитовый углерод (от 99 до 5%), минералы (кварц, полевой шпат, алюмосиликаты, карбонаты, пириты), небольшие количества битумоидной органики и воды. Наиболее ярко выраженной адсорбционной способностью обладает шунгит третьей разновидности (шунгит-III), содержащий 20–40% углерода [1]. Особенности этого минерального сырья являются дешевизна и большие природные запасы, возможность использования в процессах сорбции, очистки и обезвреживания жидких и газообразных продуктов, химическая и каталитическая активность, бактерицидные свойства [2].

Необработанные шунгиты имеют низкую удельную поверхность, слабо развитую пористость и, соответственно, низкую адсорбционную емкость, что объясняется насыщением поверхности шунгитов различными веществами в процессе их образования. Для повышения эффективности использования минерального шунгита в качестве сорбента целесообразно проводить модифицирование его поверхности различными физико-химическими методами. Наличие комплекса гидрофильных и гидрофобных сорбентов в составе шунгита, а также сильноокислотных центров, позволяет изменять его физико-химические свойства и получать новые экологически безопасные продукты и материалы.

Цель работы – получение нанодисперсного пористого шунгита с высоким содержанием ценного углеродного компонента путем модифицирования минерального шунгита-III, а также изучение состава и физико-химических свойств нового сорбционного материала.

В качестве объекта исследования был выбран минеральный шунгит-III из месторождения «Загогино» (Карелия, РФ). Дисперсность порошков шунгита определялась методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano S (Malvern Instrument Ltd., Великобритания). Исследование химического состава и текстуры поверхности шунгита проводили с помощью растрового электронного

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

микроскопа Quanta 650 FEG с полевым катодом (FEI, Нидерланды), оснащенного энергодисперсионным датчиком рентгеновского излучения (метод EDAX). Сорбцию азота на шунгите измеряли объемным статическим методом при -196°C с помощью автоматического анализатора **TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corp., США)**. Удельная поверхность шунгита определялась по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ), общий объем пор и их распределение по размерам рассчитывались по методу Баррета–Джойнера–Халенды (ВЛН).

Минеральный шунгит, взятый для исследования, представлял собой грубодисперсный порошок черного цвета, содержащий частицы размером 0,5–5,0 мм. Гранулометрический состав данного порошка доводился до размера менее 0,3 мм путем дезинтеграции породы в размольной мельнице со стальными шарами и последующим отсеиванием крупных частиц. Удельная поверхность полученного порошка, составляла 2 м²/г, суммарный объем пор – 0,046 см³/г. Это типичные физико-химические характеристики минерального шунгита-III. Для повышения дисперсности шунгита его порошок, содержащий частицы размером 0,1–0,3 мм подвергался последовательному размолу в планетарной шаровой монмельнице Pulverisette 6 (Fritsch, ФРГ) при скорости вращения 300 об./мин. и в бисерном диспергаторе Dyno-Mill (Multi Lab, Испания) по технологии мокрого размолу с гранулами циркония при скорости 700 об./мин. и температуре 40^oC. В результате дезинтеграции в ультразвуковом диспергаторе Ultrasonic Homogenizers (Hielscher Ultrasonics, ФРГ) водной суспензии и последующей дегидратации дисперсии при 100^oC удалось получить полидисперсный порошок, с преимущественной фракцией, содержащей частицы размером 20–50 нм.

Изучение адсорбции и десорбции газов твёрдыми телами может дать ценную информацию об их пористой структуре, объеме пор, распределении пор по размерам. Величина удельной поверхности модифицированного шунгита составила $S = 70,6$ м²/г, что в 35 раз выше величины удельной поверхности исходного сорбента. Полученные интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор в шунгите по размерам позволяют судить о характере пористости адсорбента: он преимущественно содержит поры размером 3–4 нм и мезопоры размером 5–50 нм. Весьма вероятно, присутствие и макропор, характерных для всех шунгитов. Для сравнения, 99% объема пор минерального шунгита приходится на макропоры размером 200 нм и более [1]. Таким образом, в результате механохимической и ультразвуковой дезинтеграции минерального шунгита был получен нанодисперсный сорбент с удельной поверхностью 70,6 м²/г и суммарным объемом пор 0,336 см³/г, значительную долю которых составляют поры размером 3–4 нм, что существенно для использования модифицированного шунгита с фильтрационными целями.

Исследование полученного сорбента методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа EDAX позволило установить, что в результате модифицирования произошло значительное обогащение исходного шунгита ценным углеродным компонентом – его доля увеличилась до 76%, что почти в 2 раза больше, чем в исходном образце. С увеличением концентрации углерода растет электропроводность шунгита, меняются физико-механические, физико-химические и сорбционные характеристики материала, в составе углерода которого было обнаружено присутствие фуллеренов, графенов и нанотрубок.

Попытка создания развитой системы микропор в нанодисперсном шунгите по схеме активации углей привела, однако, к полному выгоранию всего углерода в результате его окисления водяным паром при 800^oC. По-видимому, механохимическое разрушение структуры шунгита, его силикатного каркаса и связей углеродной матрицы с минералами при дезинтеграции породы привело к появлению большого количества несвязанного углерода, дефектных структур и активных центров, повысило химическую и поверхностную активность шунгита.

Таким образом, в результате многократной дезинтеграции шунгита-III и отделения фракции трудноизмельчаемых частиц твердых минералов удалось получить обогащенный углеродом нанодисперсный порошок пористого шунгита. Обнаруженные в шунгите микропримеси переходных металлов (W, Cr, V, Mo, Co, Ga, Mn) сказываются на его каталитических свойствах. Все это позволяет использовать модифицированный нанодисперсный пористый шунгит как сорбент, наполнитель и пигмент композиционных материалов различного назначения, катализатор и перспективный материал для развития нанотехнологий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-08-08006 и 14-08-00780).

Литература

Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В. А. Соколова, Ю. К. Калинина, Е. Ф. Дюккиева. Петрозаводск: Карелия, 1984, 182 с.

Березкин В. И. Углерод. Замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. С-Пб.: АтрЭрго, 2013, 520 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА И ОСОБЕННОСТЕЙ НЕЛИНЕЙНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ СЖАТИИ ПРОСТРАНСТВЕННО АРМИРОВАННОГО УУКМ

Воронин А.В., Магнитский И.В., Пономарев К.А.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

INVESTIGATION ON THE SCALE FACTOR AND NONLINEAR BEHAVIOR OF 3D REINFORCED CARBON C/C COMPOSITE UNDER COMPRESSIVE LOADS

Voronin A.V., Magnitsky I.V., Ponomarev K.A.

General results of the experimental study on the C/C composite behavior under compressive loads are discussed. Strength values and elastic modulus scale factors has been obtained for the high-density 4DL-reinforced C/C composite with a cell of about 1.5 mm. Strain-stress curves, as well as strength and modulus dependencies on the specimen cross-area, has been obtained. Structural changes in material components under compressive loads has been investigated.

Актуальной задачей при проектировании элементов конструкций авиационной и космической техники является моделирование механического поведения применяемых материалов [1, 2]. В ряде случаев для теплонагруженных элементов таких конструкций применяются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Отличительной особенностью ряда материалов данного класса является гетерогенность внутренней структуры на масштабах, сравнимых с характерными размерами узлов изделий. Следствием этого становится наличие ярко выраженных масштабных эффектов прочности и жесткости. Помимо этого, интерес при моделировании также представляет и учет нелинейности диаграммы деформирования таких материалов и структурные изменения, происходящие в процессе нагружения.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования масштабных эффектов прочности и жесткости для пространственно армированного УУКМ со стержневым каркасом при проведении механических испытаний при нормальной температуре. Рассмотрено влияние геометрических размеров и формы на предел прочности материала, его модуль упругости и вид диаграммы деформирования. Исследованы особенности нелинейного деформирования материала, влияние многократного нагружения. С использованием методов неразрушающего контроля проведен анализ процессов, происходящих в структурных компонентах материала.

Литература

1 Расчет термонапряженных конструкций из композиционных материалов / В.В. Воробей, Е.В. Морозов, О.В. Татарников. – М.: Машиностроение, 1992.– 240 с.

2 Соколкин Ю.В. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций / Ю.В. Соколкин, А.М. Вотинов, А.А. Ташкинов, А.М. Постных, А.А. Чекалкин. – М.: Наука, Физматлит, 1996. – 239 с.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
ЧИСЛЕННАЯ СХЕМА РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ ЧАСТИЦ
СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ СПЕКАНИИ**

Логачёва А.И.¹, Логачёв И.А.¹, Блесман А.И.², Постников Д.В.², Полонянкин Д.А.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Омск, ОмГТУ

E-mail: dypostnikov@mail.ru, blesm@mail.ru

**NUMERICAL SCHEMES FOR THE HEAT EQUATION SOLUTION FOR SPHERICAL PARTICLES
AT THE SELECTIVE LASER SINTERING**

Logacheva A.I.¹, Logachev I.A.¹, Blesman A.I.², Postnikov D.V.², Polonyankin D.A.²

Abstract. A numerical calculation schemes for temperature field redistribution in a spherical particle upon exposure to laser radiation was investigated. The proposed numerical schemes is verified for 3-dimensional heat equation with no restrictions on the convergence and stability of numerical solution at low exposure times, take into account the phase transition.

Аннотация. Разработана численная схема расчета перераспределения температурного поля при воздействии лазерного излучения на частицу сферической формы. Предложенные численные схемы верифицированы для 3-х мерного уравнения теплопроводности без ограничений на сходимость и устойчивость численного решения при кратковременных воздействиях и с учетом фазовых переходов.

Технология послойного построения моделей при селективном лазерном спекании предполагает использование лазерного излучения высокой мощности для плавления небольших частиц пластика, металла, керамических порошков в изделие с необходимой трехмерной формой. Лазер избирательно спекает порошкообразный материал посредством сканирования поверхности порошка и последовательной сверки его с генерируемой в памяти компьютера 3D моделью детали (например, файлов САД или сканированных данных другого формата). После того как сечения детали закончено, емкость с порошком погружается на один слой ниже и процесс повторяется.

Для разработки технологии лазерного спекания требуется разработка модели, и точные численные расчеты температурных полей при воздействии лазерного излучения. Это позволяет определить узкий диапазон значений лазерного излучения, скорости обработки спекаемого материала и служит для отработки технологии создания СЛС-изделий. В основе модели используется уравнение теплопроводности. Для подбора методов решения уравнения теплопроводности рассмотрим разработанные к данному времени численные методы. Условно все существующие численные схемы решения можно разделить на 3 большие группы: решения методом конечных разностей, решение методом граничных элементов, решение методом конечных элементов. Обозначим основные принципы каждого метода:

Метод конечных разностей при использовании неявных схем обладает абсолютной устойчивостью численной схемы [1], самой высокой точностью. К недостаткам метода можно отнести значительный объем вычислений и сложности применения граничных условий на границах сложной формы.

Метод граничных элементов задает первоначально поле всех температур на границе тела, затем тело разбивается на участки и с помощью решения линейных уравнений определяется температура во всех остальных точках. К недостаткам можно отнести необходимость подбора соотношения шага координаты и времени. К преимуществам метода можно отнести, достаточной простой способ введения граничных условий для изделий сложной формы.

Фундаментальный принцип МКЭ заключается в разбиении изучаемой области на элементарные области конечных размеров (конечные элементы). В каждом таком элементе неизвестная функция аппроксимируется полиномом, степень которого меняется в зависимости от задачи, но остается обычно невысокой (от 1 до 6). Для каждого элемента аппроксимирующий полином определяется его коэффициентами. Коэффициенты могут быть определены значениями функции в частных точках, называемых узлами элемента. К достоинствам метода можно отнести относительно малый объем вычислений, простоту введения сложных границ. К недостаткам низкую точность по сравнению с предыдущими методами и зависимость результата от выбора решения уравнения и аппроксимирующих функций.

Для решения поставленной задачи по моделированию тепловых процессов при спекании металлических частиц сферической формы лазерным излучением выбран метод конечных разностей с помощью неявных схем, как обладающей абсолютной устойчивостью и более высокой точностью.

Предложенная численная схема основывается на методе прогонок при решении системы линейных уравнений.

Следующим важным шагом является сравнение с динамическим аналитическим решением. Как показывает сравнительный анализ численного и аналитического решения, наблюдается хорошее соответствие результатов.

Список литературы

1. V.A. Grigor'ev, V.M. Zorin Heat and mass transfer: thermal-engineering experiment, 1982, Moscow, Energoizdat, 512.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИП ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

Потапкин П.А.¹, Григорович К.В.², Логачев А.В.¹, Сульман Э.М.³.

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ³Россия, г. Тверь, ТвГУ

E-mail: imet@imet.ac.ru, info@kompozit-mv.ru

ANALYZE OF HIP-PROCESS FOR NIOBIUM-BASED POWDER ALLOYS

Potapkin P.A., Grigorovich K.V., Logachev A.V., Sulman E.M.

There were made some investigations of compact samples made from Nb/Nb₃Al powder alloys using HIP technology. Structural determination and mechanical properties have presented.

Развитие современной техники требует создания материалов, способных длительно работать в условиях воздействия нагрузок (в т.ч. циклических) при высокой температуре. Одним из таких материалов являются ниобиевые сплавы, способные эффективно работать в термонагруженных деталях и узлах. Чистый ниобий не обладает высокой прочностью, поэтому для ее повышения используют легирующие элементы. Наиболее эффективно прочность ниобия повышают вольфрам, молибден, цирконий, титан.

Легирование ниобия приводит к существенному повышению температуры его перехода из пластичного состояния в хрупкое, поэтому суммарное содержание легирующих элементов обычно не превышает 10-12%. В этом случае высокая прочность достигается за счет создания твердых растворов. При введении в сплавы, содержащие карбидообразующие (титан, цирконий) легирующие элементы, небольшого количества углерода (до 0,3% масс) образуются карбидные фазы TiC, ZrC, сильно упрочняющие объем и границы зерен.

Для получения максимального эффекта упрочнения необходимо применять комплексное легирование. Примером комплексного легирования является сплав ВН4, имеющий предел прочности при температуре 1200 °С 550МПа.

Еще одним способом повышения жаропрочности ниобиевых сплавов может быть получение композиционных материалов методом порошковой металлургии. В данной работе компактные образцы получили горячим изостатическим прессованием порошковых смесей Nb/Nb₃Al. Приведены и обсуждаются результаты структурных исследований и определения механических свойств.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
АНАЛИЗ РАБОТОСПОСОБНОСТИ КРЕПЕЖНОГО ЭЛЕМЕНТА ИЗ ЦЕЛЬНОТКАНОЙ
УГЛЕРОДНОЙ ПРЕФОРМЫ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМ СВЯЗУЮЩИМ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ
ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Прокопенко А.В.¹, Тимофеев И.А.¹, Смердов А.А.², Александров Н.Г.³

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, ЗАО «Институт композитных технологий»

³Россия, г. Москва, ФГУП ГКНПЦ им. М.В. Хруничева

E-mail:al.prokopenko@mail.ru

**PERFORMANCE ANALYSIS OF FASTENING ELEMENT FROM BRAIDED CARBON PREFORM WITH
THERMOPLASTIC BINDER FOR COMPOSITE STRUCTURES**

Prokopenko A.V., Timofeev I.A., Smerdov A.A., Aleksandrov N.G.

При использовании сложных составных конструкций из композиционных материалов для изделий авиационной и ракетно-космической техники остро стоит проблема рационального выбора крепежных изделий. Применение традиционного металлического крепежа ограничено рядом факторов, например, массовыми характеристиками и различием в коэффициентах линейного термического расширения.

В данной работе проведен обзор мирового опыта в разработке крепежных изделий из композиционных материалов и предложена схема соединения с крепежным элементом из композиционного материала на основе углеродной цельнотканой преформы с термопластичным связующим. Проведена предварительная оценка напряженного состояния модельного соединения.

**ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ NI-AL МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ ГЕНЕРАТОРА ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ**

Шиляев А.С.¹, Тармосин Е.В.², Логачев А.В.²

¹Россия, г. Москва, ЗАО «Руднев-Шиляев», ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail:aliskinfull@gmail.com, dvojnik@list.ru.

**TREATMENT OF SURFACE LAYER MATERIALS INTERMETALLIC NI-AL BY PLASMA ION
IMPLANTATION BASIS USING COLD PLASMA MICROWAVE OSCILLATOR**

Shilyaev A.S., Tarmosin E.V., Logachev A.V.

Intermetallic compounds have a unique set of physical and mechanical features and are widely used in a heavy-duty exploitation including space technology. This article examines the processes of elemental and phase-structural states formation and ion-implanted layers features using microwave atmospheric plasma.

Интерметаллидные соединения обладают комплексом уникальных физико-механических свойств: низкой плотностью, высокой износостойкостью, высокими жаропрочностью и жаростойкостью, а также высокой коррозионной стойкостью. Это единственный вид материалов, у которых обнаруживаются температурные аномалии в деформационном поведении, например, с ростом температуры наблюдается увеличение сопротивления деформированию. Для разработки жаропрочных конструкционных материалов на основе интерметаллидных соединений наибольший интерес представляют системы Ni-Al. [1]

Увеличение прочностных свойств материалов за последние десятилетия был обусловлен в основном разработкой сплавов с новым химическим и фазовым составом. В последние годы наметились новые пути повышения свойств конструкционных материалов за счет целенаправленного формирования микро- и нанокристаллической структуры.

Современные представления о процессах формирования элементных и фазово-структурных состояний и свойств ионно-имплантированных слоев, а также применяемые на практике для обработки металлоизделий способы ионной имплантации с установками низких и средних энергий (от 1 до 100 кэВ) при больших дозах облучения интенсивными ионными потоками (≥ 1 мА/см²), получили название имплантационной металлургии. Основные положения сущности метода имплантации выражаются в том, что при упругих столкновениях ионов с атомами твердого тела расстояние проникновения легирующих элементов не превышает десятых долей микрометра, увеличение температуры подложки в процессах

имплантации не превышает 100 °С и при энергиях ионов в десятки кэВ набираются дозы облучения от 10^{16} до 10^{18} ион/см². Радиационные дефекты и радиационно-ускоренная диффузия способствуют атомному перемешиванию, и в слое 0,01÷0,1 мкм происходит изменение химического состава (легирование), что позволяет улучшать свойства конструкционных материалов.

В связи с этим особый интерес представляет исследование свойств интерметаллидных материалов подвергнутых ионно-плазменной обработке в СВЧ генераторе атмосферной низкотемпературной плазмы.

Объектом исследования в работе являлись интерметаллидные гранулы на основе Ni-Al диаметром 50-150 мкм и поверхности заготовок из интерметаллидных материалов на основе Ni-Al. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон с чистотой 99,9%. Использовались распыляющие электроды на основе нихрома и вольфрама. Обработанные плазмой гранулы подвергались спеканию при температуре 1350 °С в течение 3 часов, горячему изостатическому прессованию (ГИП). Полученные образцы исследовались качественно на растровом электронном микроскопе, наличие кислородосодержащих образований контролировалось методом обратно отраженных электронов.

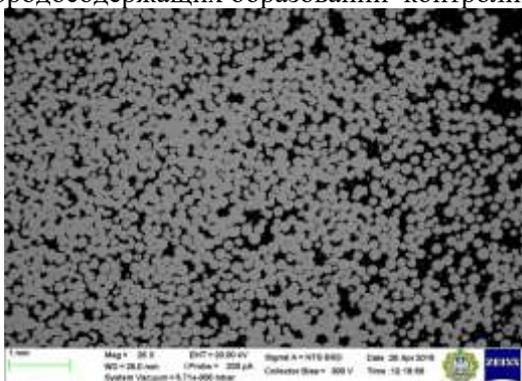


Рис.1 Микроструктура (РЭМ) спеченных гранул без воздействия плазмы

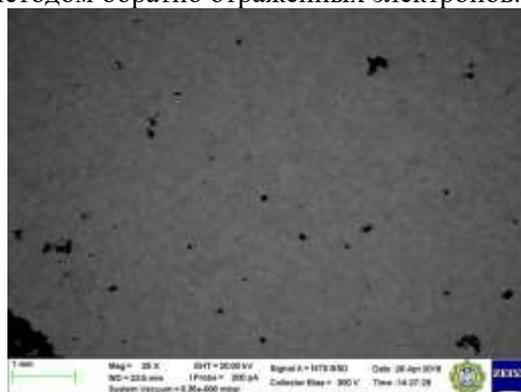


Рис.2 Микроструктура (РЭМ) спеченных гранул после воздействия плазмы

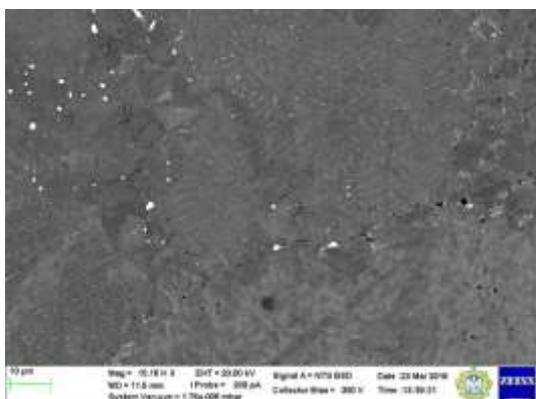


Рис.3 Микроструктура (РЭМ) образцов после ГИП без воздействия плазмы

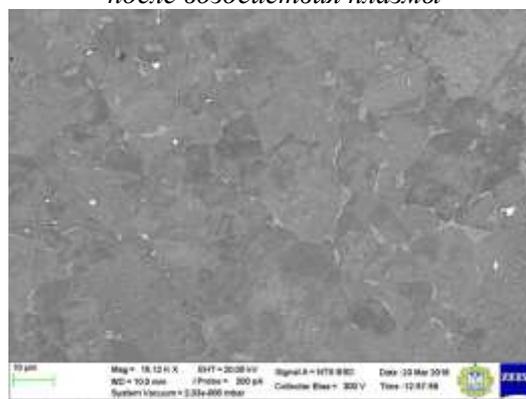


Рис.4 Микроструктура (РЭМ) образцов после ГИП после воздействия плазмы

В работе получены экспериментальные данные о влиянии СВЧ атмосферной плазмы на интерметаллидные соединения на основе Ni-Al. Можно выделить следующие основные эффекты обработки плазмой: возможность управления процессом спекания гранул путем изменения типов распыляющих электродов и изменением воздействующей мощности; уменьшение полей напряжения на границе стыков спекаемых гранул; уменьшение содержание кислородосодержащих образований на поверхности образцов после ГИП; получение равномерного распределения микротвердости по поверхности образцов ГИП.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
ПРИМЕНЕНИЕ ВРЕМЕННОГО МЕТОДА УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ
УУКМ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ И ОЦЕНИВАНИЯ ИХ РАЗМЕРОВ**

Шипша В.Г., Прохорович В.Е., Васильев В.А.
Россия, г. Санкт-Петербург, ООО «НТЦ «Эталон»
E-mail: shipshavg@yandex.ru

**THE USE TEMPORARY METHOD OF ULTRASONIC INSPECTION OF PRODUCTS FROM CCCM
FOR IDENTIFYING DEFECTS AND ESTIMATING THEIR SIZE**

Shipsha V.G., Prohorovich V.E., Vasilyev V.A.

This article presents the possibility of using temporary methods to determine sizes of planar defects in products from CCCM. This method is based on measuring the speed of the traversing ultrasonic wave. In case existence a defect in the material the speed is reduced, which allows to estimate size of the defect.

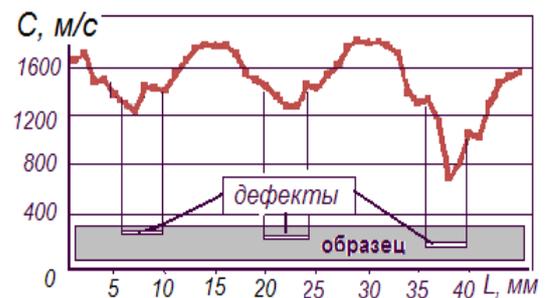
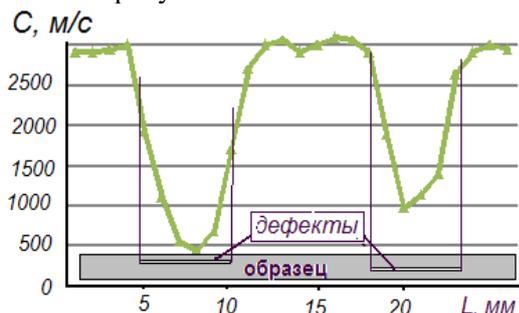
Одним из дефектов изделий из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), является нарушение внутренней сплошности типа расслоений, трещин. Эти дефекты необходимо выявлять с помощью неразрушающего контроля, в частности ультразвукового контроля (УЗК). Известно, что сложная внутренняя структура УУКМ [1] приводит к сильному затуханию УЗ импульса в результате рассеивания, дифракции и дисперсии. Поэтому практическое применение находит низкочастотный теневой метод [2,3]. В качестве информативного параметра признака наличия дефекта используется амплитуда прошедшего сигнала A , которая при наличии дефекта снижается. В ряде случаев необходимо проводить оконтуривание дефектов и определение их площади [3,4].

Применение для этих целей амплитуды прошедшего сигнала приводит к значительным погрешностям в оценке площади дефекта, в частности для дефекта 50x50 мм погрешность может достигать (20..30)%. Это обусловлено структурной неоднородностью УУКМ, и, как следствие, значительными вариациями амплитуды A даже на бездефектных участках. Вместе с тем авторы предположили, что время (скорость C) прохождения сигнала между акустическими преобразователями [2] менее зависима от структурной неоднородности УУКМ, и применение параметра C позволит надежно выявлять расслоения и уменьшить погрешности в оценке их площади.

Для проверки этой гипотезы и разработки технологии выявления расслоения в КМ и оценивания их площади выполнены исследования на плоских образцах УУКМ толщиной 10мм с заложенными на разных уровнях имитаторами расслоений (дефектов). УЗК проводился путем сканирования образцов с шагом 7 мм (0,5Ø преобразователя П111-06), при этом регистрировались амплитуда A и время (скорость C) прохождения УЗВ между двумя соосно расположенными датчиками. Кроме того, были выполнены измерения указанных параметров на бездефектных участках с определением средних значений АСР и ССР, а также их размах вариаций RA и RC . Для исследуемых образцов получены: $RA=6$ дБ и $RC=200$ м/с.

При наличии дефекта в контролируемой зоне образца наблюдалось изменение амплитуды и скорости прошедшей продольной волны. Показано, что при использовании в качестве информативного параметра скорости C надежно выявляются имитаторы расслоений с размерами 25x25 мм и более, что показано на рисунке 1 и 3.

Оценивание размеров имитаторов расслоений проводилось на образце с имитатором размером 50x50 мм с использованием параметров A и C . Подтверждение наличия имитатора и его размеров проводилось радиографическим методом, результаты которого показаны на рисунке 2. Зависимости скорости C и амплитуды A прошедшей УЗ волны при сканировании образца с имитатором дефекта показаны на рисунке 3.



а)

б)

Рисунок 1 - Зависимость скорости УЗК вдоль траектории сканирования образца УУКМ с имитаторами дефектов: а) 50x50 мм; б) 25x25 мм

Оценивание размера имитатора дефекта по скорости прошедшей волны C проводилась по линии оценки, которая была принята на 100 м/с меньше нижней границы размаха вариации скорости RC на бездефектном участке образца. При этом оценка линейного размера имитатора дефекта по скорости составила ~ 48 мм

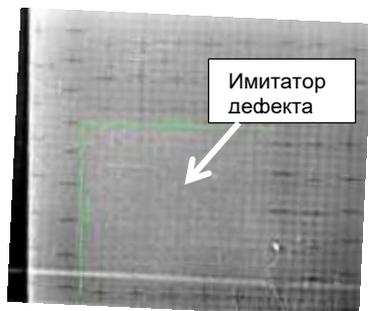


Рисунок 2 – Рентгенограмма образца с имитатором дефекта 50,8x50,4 мм

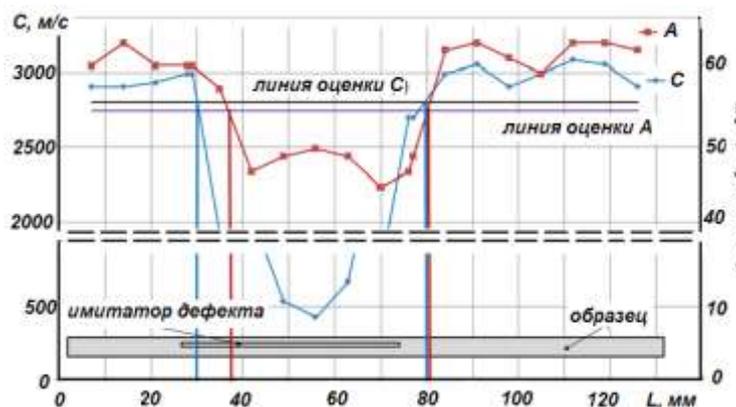


Рисунок 3 – Оценка линейного размера имитатора дефекта по скорости C и амплитуде A прошедшей УЗ волны

Оценка размера имитатора дефекта по амплитуде A прошедшей волны проводилась по линии оценки, которая была принята на 3дБ больше верхней границы размаха вариации изменения амплитуды RA на бездефектном участке образца. Оценка линейного размера имитатора дефекта по амплитуде составила ~ 43 мм

Погрешность оценивания площади имитатора дефекта при использовании скорости прошедшей волны C составляет ~ 10%, а при использовании амплитуды A погрешность составляет ~ 25%.

Таким образом, экспериментально показано, что применение временного метода УЗК позволяет надежно выявлять дефекты типа расслоения в УУКМ и проводить оценивание их размеров с меньшей погрешностью, чем при использовании амплитудного метода.

Литература:

1. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы. - Москва: «Металлургия», 1994.
2. ГОСТ Р 56542-2015 Контроль неразрушающий. Классификация видов и методов.
3. Барынин В.А., Будадин О.Н., Кульков А.А. Современные технологии неразрушающего контроля конструкций из полимерных композиционных материалов. - М.: «Спектр», 2013.
4. Рыков А.Н. и др. Вопросы точности определения площадей дефектов при автоматизированном контроле цилиндрических изделий// Сб. тр. 1-й дистанционной научно-техн. конф. НККМ-2014 «Приборы и методы неразрушающего контроля качества изделий и конструкций из композиционных материалов». — Санкт-Петербург: Свен, 2015.- С.184-195.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ ОЦЕНКА ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЗАГОТОВКИ КАМЕРЫ СГОРАНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛЕТЕНОГО УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА И УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Разина А.С., Богачев Е.А., Сердюк Е.А.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

EVALUATION OF THE POROUS STRUCTURE OF PREFORM OF COMBUSTION CHAMBER BASED ON BRAIDED CARBON PREFORM AND CARBON-CERAMIC MATRIX

Razina A.S., Bogachev E.A., Serdyuk E.A.

В ОАО «Композит» в настоящее время ведется разработка камер сгорания (КС) жидкостных ракетных двигателей малой тяги (ЖРД МТ) из углерод-керамического композиционного материала (УККМ) типа C-SiC. Использование УККМ для изготовления КС позволяет значительно улучшить массово-энергетические характеристики ЖРД МТ.

УККМ типа C-SiC получают методом газофазного осаждения карбида кремния с использованием монометилсилана в качестве исходного реагента [1], в котором, в качестве заготовки используется углерод-углеродная заготовка с обеспеченной пористой структурой транспортного типа. В [2] проведена систематизация факторов влияющих на порообразование в заготовке на основе тканого наполнителя, разработаны методы организации пористой структуры.

В данной работе проведена оценка пористой структуры заготовки КС на основе плетеного углеродного каркаса. Использование плетено-намоточного способа изготовления углеродного каркаса КС позволило избежать появления крупных несплошностей и закрытых пор и создать равномерно распределенную углерод-керамическую матрицу в заготовке КС.

Литература

1. Тимофеев А.Н., Богачев Е.А., Габов А.В., Абызов А.М., Персин М.И., Смирнов Е.П. Способ получения композиционного материала. – Патент РФ №2130509, приоритет от 26.01.1998.

2. Разина А.С. Выявление факторов, влияющих на порообразование при получении УУКМ-заготовки на основе волокнистого каркаса и полимерного связующего для последующего уплотнения карбидом кремния. - Молодежная школа-конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 03.10.2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕЗВИЙНОЙ ОБРАБАТЫВАЕМОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Реченко Д.С.¹, Титов Ю.В.¹, Артеменко Н.С.¹, Логачева А.И.², Сентюрина Ж.А.², Тимофеев А.Н.²

¹Россия, г. Омск, ОмГТУ, ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: tyrin-88@mail.ru

INVESTIGATION OF CUTTING WORKABILITY INTERMETALLIC COMPOUNDS

Rechenko D.S., Titov Y.V., Artemenko N.S., Logacheva A. I., Senturina J.A., Timofeev A.N.

The main purpose of this work - to explore a variety of intermetallic compounds for turning different plates. After conducting many experiments it was found that the compound based on nickel-chromium and molybdenum had a better surface finish. Just turning plate with cubic boron nitride showed the best results in resistance.

Интерметаллидными соединениями или интерметаллидами называют соединения металлов между собой.

Общая классификация интерметаллидов включает в себя дальтониды, бертоллиды и фазы Курнакова.

Свойства интерметаллидов [1]:

- высокая прочность, которая не деградирует с возрастанием температуры;
- аномальная зависимость предела текучести;
- низкая плотность интерметаллидов, что приводит к высокому отношению прочность/плотность;
- высокие упругие модули;
- высокая стойкость к окислению.

Области использования материалов на никелевой основе: авиационная и аэрокосмическая техника; для изготовления деталей машин, работающих длительное время при повышенных температурах в окислительных средах; для работы при высоких температурах; сплавы с эффектом памяти формы; биологические имплантаты; новые материалы в стоматологии; пружины различного назначения; тепловые двигатели, манипуляторы и др. [2–4]

Использование интерметаллидов и сплавов на их основе в качестве конструкционных материалов тормозится по следующим причинам [5]:

1. свойственна интерметаллидам хрупкость, особенно, при комнатной температуре
2. недостаточное в некоторых случаях сопротивление окислению;
3. недостаточная надежность методов проектирования и предсказания продолжительности эксплуатации изделий из интерметаллидов;
4. отсутствие поставщиков качественной продукции с интерметаллидами;
5. высокая стоимость изделий.

В настоящей работе для исследования процесса обработки были выбраны следующие труднообрабатываемые сплавы:

- 1) «сплав 1» – соединение на никелевой основе с включением хрома и кобальта;
- 2) «сплав 2» – соединение на никелевой основе с хромом;
- 3) «сплав 3» – соединение на никелевой основе с хромом и молибденом.

Заготовки получены при спекании порошковых материалов.

Промерили твердость сплавов по шкале Роквелла. В результате получили следующие значения: сплав 1 – HRC 37,2...43,5; сплав 2 – HRC 43,3...45,3; сплав 3 – HRC 54,9...43,3.

В настоящей работе для исследования процесса обработки интерметаллидов использовались режущие следующие пластины:

- 1) Твердосплавная пластина (твердый микрозернистый сплав, Ti-Al-Si-N покрытие - наноламинат);
- 2) Пластина с кубическим нитридом бора;
- 3) Пластина с алмазом;
- 4) Пластина с кубическим нитридом бора.

В результате проведённых испытаний, были получены следующие значения шероховатости обрабатываемой поверхности

Номер сплава	Твердосплавная пластина CNMG 120408	Пластина с КНБ CNGA 120412	Пластина с алмазом CNGA 120408	Пластина с КНБ CNGA 120408
1	Ra = 4,153 мкм	Ra = 0,535 мкм	Ra = 4,133 мкм	Ra = 1,431 мкм
2	Ra = 4,151 мкм	Ra = 2,856 мкм	Ra = 4,890 мкм	Ra = 4,920 мкм
3	Ra = 0,795 мкм	Ra = 0,451 мкм	Ra = 0,621 мкм	Ra = 0,647 мкм

При токарной обработке всех трёх сплавов ближе к оси вращения детали получились раковины 0,5–1 мм и мелкие трещины.

В результате опытов получили износ кромки на пластинах.

Номер сплава	Износ h =			
1	0,03...0,05 мм	0...0,02 мм	0,1...0,15 мм	0,05...0,1 мм
2	0,05...0,08 мм	0...0,02 мм	0,1...0,15 мм	Полный (1...1,5 мм)
3	0,05...0,08 мм	0...0,03 мм	0,1...0,15 мм	0,05...0,1 мм

После проведения множества экспериментов было выявлено, что соединение на никелевой основе с хромом и молибденом имело лучшую шероховатость обработанной поверхности. Так же токарная пластина с кубическим нитридом бора показала наилучшие результаты по стойкости. [6,7]

Список литературы:

Интерметаллические соединения : сб. ст. / под ред. И. И. Корнилова ; пер. с англ. В. А. Брыксина [и др.]. – М. : Металлургия, 1970. – 440 с.

Effect of composition on mechanical properties of newly developed Ti₂AlNb-based titanium aluminide / L. Germann [et. all] // Intermetallics. – 2005. – № 13. – P. 920–924.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications / Ed. by C. Leyens, Peters M. Wiley. – VCH, Germany, 2003. – 51 p.

Пути оптимизации эксплуатационных свойств сплавов на основе интерметаллидов / Н. А. Ночовная [и др.] // Авиационные материалы и технологии : юбилейн. науч.-техн. сб. – М., 2012. – С. 196–205. – (приложение к журналу "Авиационные материалы и технологии").

Материаловедение : учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов [и др.] ; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

Монахов, Г. А. Обработка металлов резанием. Справочник технолога / Г. А. Монахов, В. Ф. Жданович, Э. М. Радинский. – изд. 3-е – М.: Машиностроение, 1974. – 600 с.

Фещенко, В. Н. Токарная обработка: Учебное пособие для сред. Проф.-техн. училищ / В. Н. Фещенко, Р. Х. Махмутов. – М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Родиновский Ю.В.¹, Дьяконов В.А.¹, Строителев В.Н.², Камалов А.Д.¹, Пронин Б.Ф.¹

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Королёв, ГБОУ ВО МО «Технологический Университет»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

STUDIES OF INFLUENCE OF IMPURITIES OF ALKALINE AND EARTH METALS ON DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITE

Rodinovsky Yu.V., Dyakonov V.A., Stroitelev V.N., Kamalov A.D., Pronin B.F.

The report presents the results of spectral and ion-selective potentiometric studies of the chemical composition of raw materials used in the production of dielectric composite. The authors make comparison of qualitative and quantitative composition of the impurities contained in the raw material of various manufacturers. The article gives a detailed analysis of chemical, structural interactions of the reduced impurities with the basic components of materials and the influence of these processes on the main characteristics of dielectric materials. The authors offer techniques and technical means of effective quality control of the raw materials used at production of dielectric composite.

Стремительное развитие современной техники диктует необходимость разработки новых композиционных материалов с высокими и стабильными эксплуатационными характеристиками, простой технологией изготовления, возможностью изготовления крупногабаритных изделий сложной геометрической формы. Все более широкое применение находят композиционные диэлектрические материалы в современных летательных аппаратах с повышенными скоростями и дальностью полета и, соответственно, к материалам предъявляются все более высокие требования и стабильные эксплуатационные свойства. Постоянно повышающиеся требования к стабильности основных свойств материалов, в том числе в условиях воздействия высоких температур, ставит перед разработчиками задачи, связанные с обеспечением качества выпускаемой продукции.

ОАО «Композит» является ведущим разработчиком композиционных материалов различного применения. В настоящее время активно ведутся разработки новых диэлектрических композиционных материалов различных классов, что в свою очередь требует разработки новых методов контроля качества, как готовых материалов, так и применяемого при их изготовлении сырья.

Для обеспечения стабильности качества производства композиционных материалов разработано и применяется большое количество методов проверки готовой продукции, которые можно условно разделить на разрушающие и неразрушающие методы.

Определение основных свойств диэлектрических материалов в готовых изделиях разрушающими методами контроля не представляется возможным, а современные методы неразрушающего контроля не дают достаточной информации об основных свойствах, соответственно и о качестве готовой продукции. Более того, современные методы неразрушающего контроля требуют сложного специального оборудования и испытательных стендов, моделирующих натурные условия эксплуатации [1].

Распространенное решение данной проблемы заключается в проведении параллельного с основным технологическим режимом, процесса изготовления образцов-свидетелей, предназначенных для контроля основных свойств материала различными методами контроля в соответствии с требованиями технологической документации.

Указанный способ контроля имеет ряд недостатков, связанных с необходимостью проведения параллельного процесса изготовления, увеличением расхода компонентов и трудовых ресурсов, а также последующий контроль основных свойств материалов может не выявить влияние нежелательных примесей в его структуре. Влияние вредных примесей, например некоторых соединений щелочных и щелочноземельных металлов, может проявиться только при длительном хранении или условиях высокотемпературной эксплуатации изделий.

С целью исследования влияния различных примесей на свойства диэлектрических композиционных материалов были проведены исследования включающие спектральные и потенциметрические анализы химического состава сырья, применяемого при изготовлении материалов. Были определены количества содержащихся в сырье катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также сопутствующие им анионы.

Полученные результаты исследований позволили выявить и, в последующем оценить влияние соединений щелочных и щелочноземельных металлов на диэлектрические свойства материалов. Исследования химических взаимодействий при повышенных температурах, а также их влияние на конечные свойства материалов, производились методами дифференциальной термогравиметрии, рентгенофазового анализа, а также контролем диэлектрических и теплофизических свойств конечных материалов.

Анализ литературных данных [2,3] и проведенные в ОАО «Композит» исследования состава исходных компонентов для изготовления диэлектрических материалов, позволили установить возможные и наиболее вредные примеси, влияющие на диэлектрические, прочностные теплофизические характеристики готовых материалов.

В докладе представлены результаты спектральных и ионселективных потенциметрических исследований химического состава сырья применяемого при изготовлении композиционных диэлектрических материалов. Произведено сравнение качественного и количественного состава примесей содержащихся в сырье различных производителей. Изучены химические, структурные взаимодействия выявленных примесей с компонентами материалов и влияние этих процессов на основные характеристики диэлектрических материалов. Предложены способы и технические средства эффективного контроля качества сырья применяемого при изготовлении диэлектрических композиционных материалов.

Литература

Неповинных В.И. Совершенствование качества изготовления радиопрозрачных стеклокерамических обтекателей летательных аппаратов: дис. канд. технических наук: 05.07.02, 05.02.23/ Неповинных, Виктор Иванович; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева. - Самара., 2006.-159л.

Гуртовник, И.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник и др. / под общ. ред. В.И. Соколова. М.: Мир, 2003. - 368 с.

Ромашин А.Г., Гайдачук В.Е., Карпов Я.С., Русин М.Ю. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов.//Учебн. Пособие. Харьков "ХАИ", 2003. 238с.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Рябиков Ю.Л., Логачев И.А., Логачева А.И., Сентюринна Ж.А.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

THE RESEARCH OF CHEMICAL COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF NICKEL-BASED ALLOY DURING SLM PROCESS

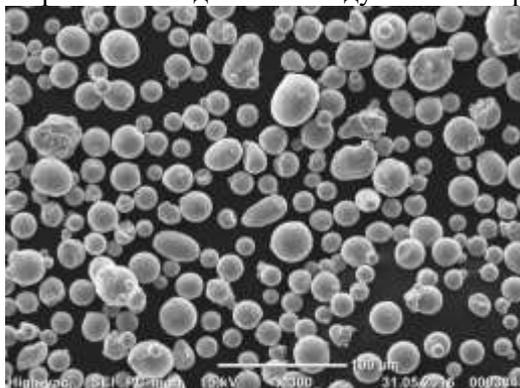
Ryabikov Y.L., Logachev I.A., Logacheva A.I., Sentyurina Zh.A.

Selective Laser Melting is a method of additive manufacturing, which builds metal parts from powder materials in a layer by layer procedure based on a CAD template. The main goal of research is to determine the influence of the SLM-process of nickel-based alloy on properties of resulting component.

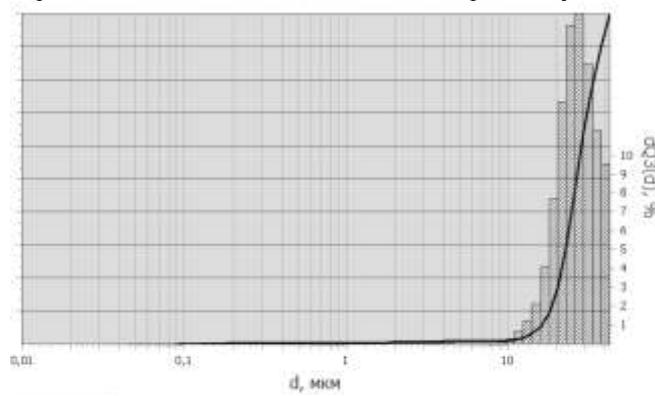
Селективное лазерное плавление (СЛП) - один из видов аддитивного производства, при котором деталь изготавливается согласно трехмерной математической модели из порошкового материала. В процессе изготовления на плиту слой за слоем наносится исходный материал, впоследствии сплавляемый лазером высокой мощности согласно поперечным сечениям требуемой модели. Данная технология позволяет создавать детали сложных форм без применения специализированных оснасток, необходимых, например, при производстве литых деталей, что в итоге сокращает длительность производственного цикла и суммарные капитальные затраты.

Металлургические процессы быстрого расплавления и кристаллизации в процессе СЛП являются в основном неравновесными. В процессе работы температура материала в фокусе лазерного луча достигает 10^5 К, а последующее охлаждение происходит со скоростями, достигающими 10^{6-7} К/с. Высокие температуры нагрева интенсифицируют реакции окисления, а также вызывают ускоренное испарение (возгонку) металла. В процессе данных реакций может происходить изменение химического состава материала, что вызвано различным сродством легирующих элементов сплава кислороду, а также различными значениями упругости пара для данных элементов. Изменение содержания легирующих элементов в сплаве может вызвать отклонение прочностных характеристик получаемых изделий от требуемых значений, снизить усталостную прочность, стойкость к высокотемпературной коррозии, а также другие параметры, от которых напрямую зависит надежность узлов и механизмов, в которых применяются данные детали.

Основной целью данной работы являлось исследование изменения химического состава, микроструктуры и свойств материала в процессе СЛП. В качестве объекта исследования использовали никелевый суперсплав Инконель 718. На рисунке 1 а представлена морфология и гранулометрический состав исходного порошка, полученного методом газовой атомизации расплава. В ходе работы были выращены образцы с различной ориентацией по отношению к платформе построения (0 и 90°). Методом растровой электронной микроскопии исследована микроструктура полученных образцов в продольном и поперечном сечениях (рисунок 2). Проведен химический анализ исходного порошка и образцов после СЛП на содержание основных компонентов и газовых примесей (O, N). По результатам работы выявлены закономерности поведения исследуемого материала в процессе его взаимодействия с лазерным лучом.



а)



б)

Рисунок 1 – Морфология и гранулометрический состав исходного порошка из никелевого сплава Инконель 718

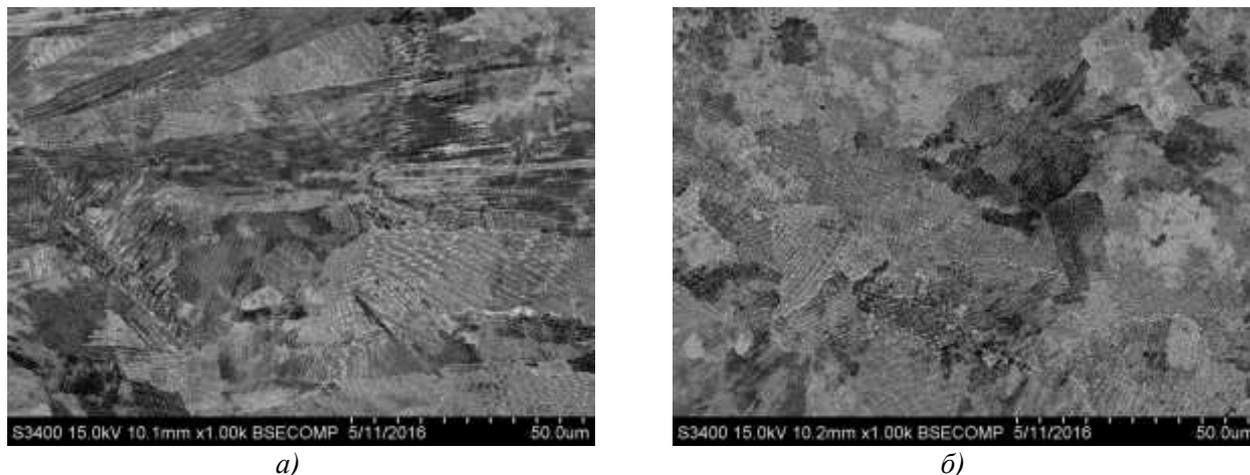


Рисунок 2 – Микроструктура продольного (а) и поперечного (б) сечения образца после СЛП

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА NiAl ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Сафронова В.М.¹, Логачева А.И.¹, Тимофеев А.Н.¹, Логачев И.А.¹, Гусаков М.С.¹, Сентюринна Ж.А.¹, Кандыба А.А.¹, Швагирев М.В.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, ГК «Роскосмос»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

MECHANICAL ALLOYING – METHOD OF NiAl INGOTS PRODUCTION FOR PREP-TECHNOLOGY

Safronova V.M., Logacheva A.I., Timofeev A.N., Logacheva I.A., Gusakov M.S., Sentyurina Zh.A., Kandiba A.A., Shvagirev M.V.

The work presents research results of the development of technology for obtaining the cylindrical ingots on the basis of intermetallic NiAl. The possibility of effective application of mechanical alloying and hot isostatic pressing. The obtained cylindrical ingots are used to produce small granules (less than 200 microns) using PREP-technology.

Основными факторами, лимитирующими освоение сплавов на основе β -фазы системы Ni-Al в промышленности, являются их плохая механическая обрабатываемость, неоднородность структуры, практически нулевая пластичность и недостаточный запас прочности. В основном, причинами низких технологических свойств, помимо природной хрупкости интерметаллида, служат недостатки литейного производства подобных сплавов. Отсутствие возможности микролегирования, неравномерность химического состава, укрупнение структуры и наличие внутренних дефектов в большинстве случаев являются непреодолимыми проблемами литейных технологий в контексте получения интерметаллидов рассматриваемой системы.

Однако, современные реалии ставят перед отечественным материаловедением задачи по разработке новых высокотемпературных металлических материалов, решать которые невозможно без использования потенциала интерметаллидных соединений.

Одним из направлений повышения технологических свойств сплавов на основе β -фазы системы Ni-Al является использование технологий гранульной металлургии, которые характеризуются минимальным механическим воздействием на стадии конечной обработки, равномерностью химического состава и

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

микроразмерностью структуры получаемых изделий. Базовым процессом гранульной металлургии является центробежное плазменное распыление вращаемого прутка, к которому предъявляются ряд строгих требований по геометрии и шероховатости, обусловленные особенностями технологии. Без должного уровня пластичности получить пригодную по свойствам заготовку не представляется возможным. Ввиду вышесказанного, актуальной задачей является поиск альтернативных классическим литейным технологиям способов изготовления прутковых заготовок на основе интерметаллида NiAl для проведения центробежного плазменного распыления.

Наиболее простым и реализуемым способом повысить уровень пластичности является создание мелкодисперсной, вплоть до наноразмерной, структуры материала. Эффективным в этом плане методом является механохимический синтез (МХС) – процесс образования интерметаллидных соединений в условиях интенсивной пластической деформации.

Фазообразование при МХС обеспечивается за счет давления мелющей среды на исходную порошковую смесь необходимого химического состава. Первоначально происходит измельчение частиц до крупности менее 15 мкм, сопровождающееся незначительной диффузией компонентов и образованием твердого раствора на основе никеля. Последующий помол приводит к образованию интерметаллидной фазы, в зависимости от энергетике помола образование 90-95 % β -фазы достигается за 3-8 часов.

Проводимая работа по отработке оптимального химического состава сплава на основе β -NiAl позволила в рамках данной работы предложить следующую экспериментальную систему Ni-Al-Co-Cr-V-Nf.

В исследованиях для помола использовалась планетарная мельница Fritsch P4 и атритор UnionProcess SD-1, в которых достигается наибольшее давление мелющей среды на единицу массы порошка. Крупность готового МХС-порошка не превышает 8 мкм, что обеспечивает формирование равномерной дисперсной структуры компактов при дальнейшем компактировании (рисунок 1).



Рисунок 1 – Структура компактного образца МХС-порошка NiAl

Конечное формообразование порошка проводилось методом горячего изостатического прессования в специальной капсульной оснастке, изготовленной из стали 12Х18Н10Т. Геометрические размеры капсулы рассчитывались исходя из ориентировочной усадки порошка, уровень которой составляет порядка 70-75%. Компактирование проводилось при температуре 1250°C и выдержке 3 часа. После проведенного процесса прессования элементы капсулы удалялись механической обработкой. Общий вид прутковой заготовки из МХС-порошка NiAl представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Общий вид прутковой заготовки из МХС-порошка NiAl

Дисперсность структуры позволяет обеспечить высокие для данного класса интерметаллидных соединений механические свойства получаемой заготовки. В таблице 1 представлены результаты испытаний на сжатие полученных компактных образцов МХС-порошка NiAl.

Таблица 1 – Механические свойства МХС-образцов сплава системы NiAl-Cr-Co-Nf-V

Наименование	$\sigma_{\text{ж.в}}$, МПа	$\sigma_{\text{ж.0,2}}$, МПа	ϵ , %
МХС-образец	1382	694	8,8

Центробежное плазменное распыление полученной заготовки проводилось на установке УЦР-2, входящей в технологическую цепочку «металлургия гранул» ОАО «Композит». Скорость вращения

заготовки составляла 20×10^3 об/мин, что обеспечивает получение гранул менее 200 мкм. Полученные гранулы характеризуются идеальной сферической формой, низким уровнем газовой пористости и отсутствием сателлитов. Имеют мелкозернистую дендритную микроструктуру с равномерным распределением всех легирующих компонентов.

Таким образом, показано, что применительно к получению заготовок из сплавов на основе β -NiAl механохимический синтез является работоспособной альтернативой классическим литейным технологиям. Полученные заготовки могут быть использованы в том числе для получения гранул методом центробежного плазменного распыления, пригодных по фракционному составу для получения изделий методом металлургии гранул.

**МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА VT6S,
ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО
СПЛАВЛЕНИЯ**

Сентюринна Ж.А., Логачев И.А., Усов П.А., Логачева А.И., Тимофеев А.Н.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: sentyurina_misis@mail.ru

**MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOY VT6S
FABRICATED BY SELECTIVE ELECTRON BEAM MELTING**

Sentyurina Zh.A., Logachev I.A., Usov P.A., Logacheva A.I., Timofeev A.N.

This work presents the experience of JSC "Kompozit" in production of parts from VT6S alloy using electron beam melting technology. Cylindrical specimens oriented in the three different build direction were produced using an Arcam A2 system. As-fabricated specimens were annealed under vacuum and hot isostatic pressed (HIP) in argon. Both the as-fabricated and HIP/annealed samples were characterized by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy to determine the microstructure and composition. Tensile testing was performed in Universal Testing machine at room temperature for as-fabricated in all build orientation and HIP/annealed samples. Fracture surface examination was also performed by SEM. The results of this investigation demonstrate a good homogeneous microstructure, minimal defects and fine grains caused by EBM, as well as excellent mechanical properties of VT6S. Various details of the aerospace appointment were produced based on the research of this alloy.

Селективное электронно-лучевое сплавление (СЭЛС) – перспективная технология аддитивного производства, в процессе которой изготовление детали осуществляется путем послойного избирательного сплавления предварительно нанесенного слоя порошка. При этом энергетическим источником служит мощный электронный луч, траектория движения которого соответствует поперечному сечению изделия, сгенерированного из САД-модели.

Технология СЭЛС, разработанная в 2009 году шведской компанией Arcam AB, имеет ряд преимуществ перед лазерными аддитивными технологиями (прямое лазерное нанесение материала и селективное лазерное спекание/сплавление). Процесс построения детали проходит в условиях глубокого вакуума (10^{-5} Па), что создает благоприятные условия для работы с высокоактивными материалами, в первую очередь, промышленными титановыми сплавами. В рабочей зоне установок СЭЛС производится постоянный подогрев до температуры 700-1000 °С, что способствует уменьшению термических напряжений в изделии и оказывает положительное влияние на микроструктуру образца. Также возможность подогрева до таких высоких температур позволяет использовать данную технологию для высокотемпературных сплавов, например интерметаллидов и тугоплавких соединений. Кроме того относительно большинства лазерных технологий СЭЛС технология имеет достаточно высокую производительность процесса (до 80 см³/ч).

В качестве прекурсора в технологии СЭЛС используют порошковые материалы со сферической формой частиц и фракционным составом 40-110 мкм. Объектом исследования данной работы являлся титановый ($\alpha+\beta$)-сплав VT6S. На рисунке 1 представлены гранулы из исследуемого сплава, полученные

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

на ОАО «Композит» методом плазменного центробежного распыления расходуемой заготовки. Для полученных гранул произведена оценка следующих характеристик: морфология, фракционный состав, внутренняя микроструктура, содержание газовых примесей, а также текучесть и насыпная плотность. Выявлено, что гранулы имеют необходимый гранулометрический состав, идеальную сферическую форму, низкий уровень дефектности и удовлетворяют требованиям процесса СЭЛС.

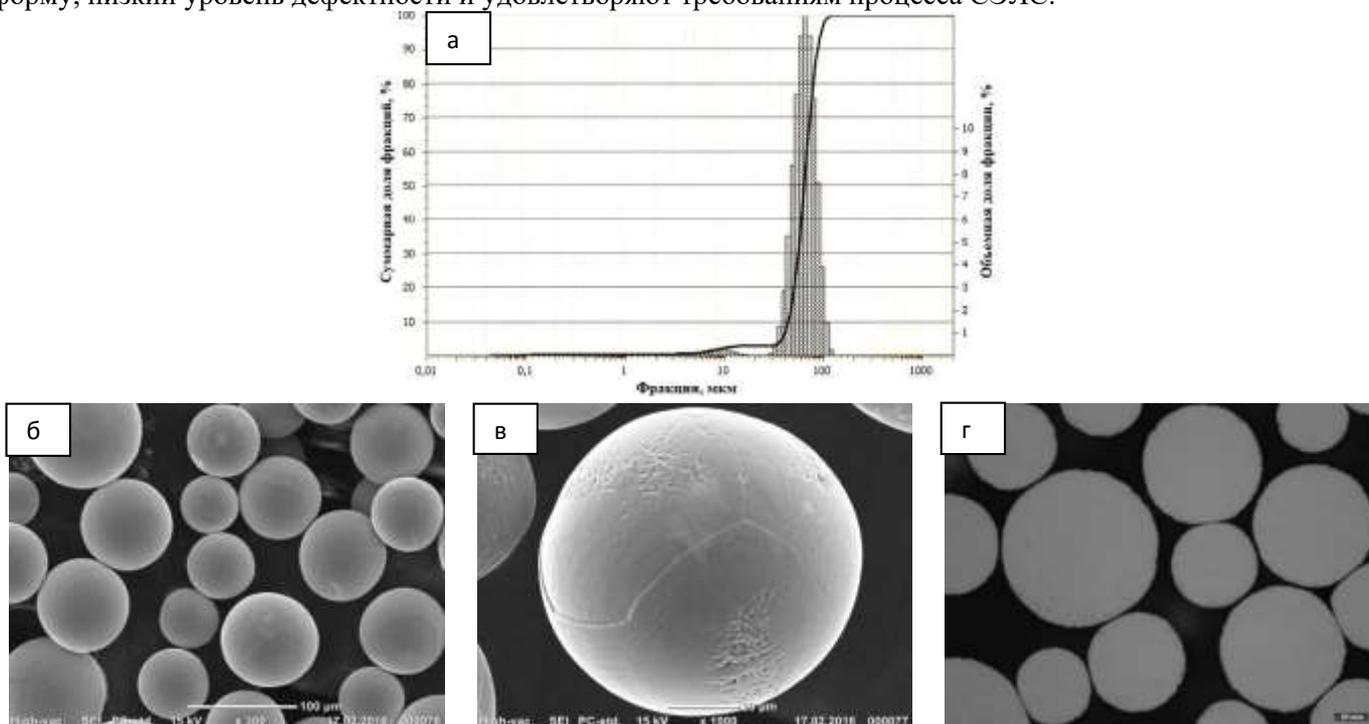


Рисунок 1 – Гранулометрический состав (а), морфология (б, в) и внутренняя структура (г) гранул из сплава VT6С

В ходе данной работы на установке Arcam A2 (Швеция) выращены образцы с различной ориентацией по отношению к платформе построения (0, 45 и 90°). Все полученные образцы исследованы методами растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа для оценки микроструктуры и химического состава сплава после процесса СЭЛС. В качестве примера на рисунке 2 представлен внешний вид и микроструктура вертикальных образцов (90°) в различных сечениях. Сплав VT6С после СЭЛС имеет видманштеттовую ($\alpha+\beta$)-структуру и отличается достаточно низкой структурной анизотропией.

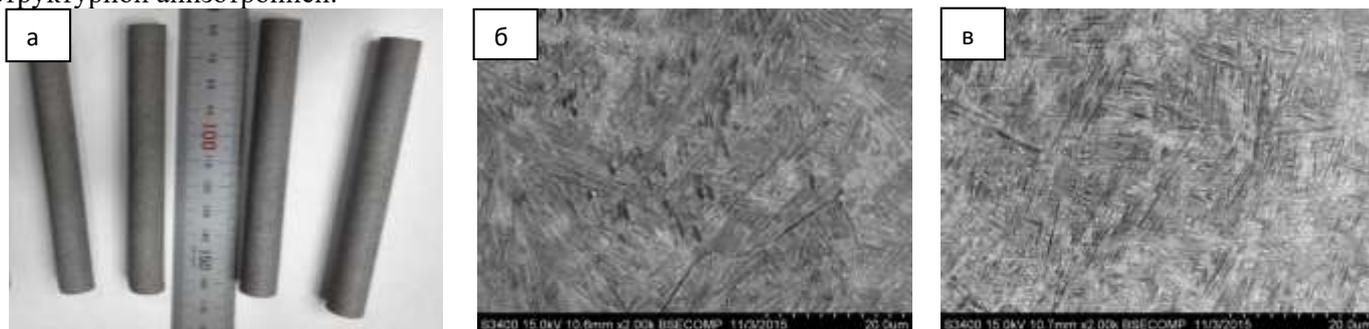


Рисунок 2 – Внешний вид вертикальных образцов (а) и их микроструктура в продольном (б) и поперечном (в) сечениях

Все виды образцов после СЭЛС были подвергнуты горячему изостатическому прессованию и термической обработке при стандартных режимах. Проведены сравнительные исследования прочностных свойств при испытаниях на растяжение при комнатной температуре. Методом СЭМ исследована фрактография изломов. По результатам исследований из сплава VT6С выращены различные детали аэрокосмического назначения.

**АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ TiAl ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО
ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

**Сентюринна Ж.А.^{1,3}, Зайцев А.А.¹, Погожев Ю.С.¹, Левашов Е.А.¹, Юхвид В.И.², Андреев Д.Е.²,
Логачев И.А.³, Константинов А.В.⁴, Логачева А.И.³, Тимофеев А.Н.³**

¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ²Россия, г. Черноголовка, ИСМАН, ³Россия, г. Королев, ОАО
«Композит», ⁴Россия, г. Ржев, ПАО «Электромеханика»
E-mail:sentyurina_misis@mail.ru

**ALTERNATIVE TECHNOLOGY OF TiAl-BASED BLANKS PRODUCTION FOR PLASMA
ROTATING ELECTRODE PROCESS**

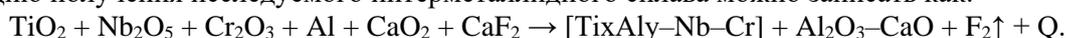
**Sentyurina Zh.A., Zaitsev A.A., Pogozhev Y.S., Levashov E.A., Yukhvid V.I., Andreev D.E., Logachev
I.A., Konstantinov A.V., Logacheva A.I., Timofeev A.N.**

Proposed the technology of the production TiAl-based blanks which include synthesis of semi-product by centrifugal SHS casting and its subsequent vacuum induction remelting (VIR). The chemical composition, microstructure and mechanical properties of synthesized alloys after the SHS-casting and VIR were studied. The obtained cylindrical electrodes have a homogeneous structure, compressive strength at room temperature of 1760 MPa and fulfill requirements for rotation electrode process (PREP).

Технология плазменного центробежного распыления (ПЦР) является перспективным методом получения порошков (гранул) высокоактивных интерметаллидных сплавов на основе TiAl, так как полностью исключает контакт расплава с тиглем или разливочными устройствами в процессе распыления расплава. Порошковые материалы, полученные по технологии ПЦР, характеризуются высокой степенью сферичности, низким уровнем газовой пористости и отсутствием сателлитов.

Производительность процесса ПЦР и характеристики получаемых гранул напрямую зависят от качества расходуемой заготовки, к которой предъявляется ряд требований, обусловленных особенностями технологии. Исходная заготовка должна иметь цилиндрическую форму с характерными габаритными размерами $d = 55-80$ мм и $l = 400-700$ мм, равномерный по всей длине химический состав, гомогенную микроструктуру, отсутствие внутренних дефектов и необходимый запас прочности, чтобы выдерживать высокие центробежные нагрузки и значительные термические напряжения в процессе распыления. Для получения таких заготовок классическими литейными технологиями используют высокочистые компоненты, которые подвергают многократному гомогенизирующему переплаву.

В рамках данной работы предлагается альтернативная технология получения прутковых заготовок, включающая получение полуфабриката сплава (рис. 1, а) методом центробежной СВС-металлургии и последующий его вакуумный индукционный переплав с целью получения крупногабаритной заготовки (рис. 1, б) для процесса ПЦР. Объектом исследования являлся интерметаллидный сплав марки 4822 системы Ti-47Al-2Nb-2Cr. Преимуществом метода СВС-металлургии является использование относительно дешевого оксидного сырья и низкие энергетические затраты. В общем виде химическую реакцию получения исследуемого интерметаллидного сплава можно записать как:



CaO₂ добавляется в исходную смесь в качестве энергетической добавки для повышения температуры горения, CaF₂ – в качестве флюса для снижения вязкости оксидной фазы продуктов горения. Полученный СВС-полуфабрикат имел литую гомогенную структуру (рис. 2, а) с небольшим количеством оксидных включений.



СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Рисунок 1 – СВС- полуфабрикат (а) и полученная из него прутковая заготовка (б)

Переплав СВС- полуфабриката осуществлялся в вакуумной индукционной печи, оснащенной медным водоохлаждаемым тиглем, при температуре 1600-1650°C с разливкой расплава в стальную изложницу, предварительно нагретую до 800°C. Микроструктура сплава после переплава (рис. 2, б) качественно совпадает со структурой сплава после СВС- литья, из чего можно заключить, что переплав не влечет за собой серьезного изменения состава сплава по основным компонентам и легирующим добавкам. Однако в процессе переплава происходит рафинирование расплава от газовых примесей (O, N) и оксидных включений, приводящее к уменьшению их концентрации почти в 1,5 раза.

Значительное уменьшение газовых примесей, измельчение примесных фаз и получение беспористой структуры отливки в процессе переплава привело к повышению прочности сплава при сжатии от 1400 МПа до 1640 МПа, а дополнительная термообработка отливки позволила достигнуть прочности 1760 МПа. На рисунке 3 представлены морфология и микроструктура гранул после ПЦР заготовки, полученной по предложенной технологии.

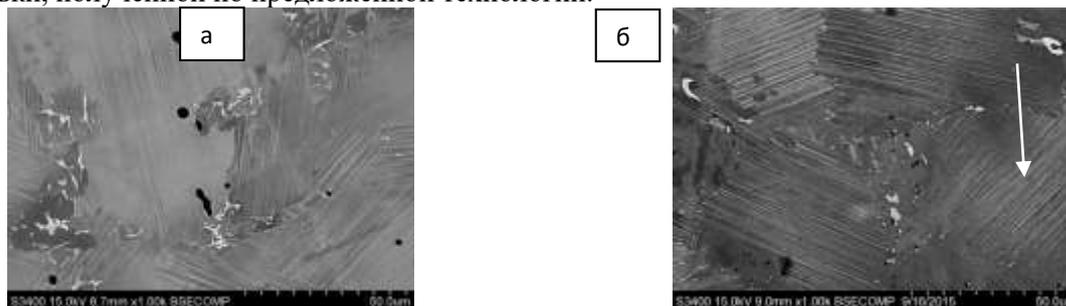


Рисунок 2 – Микроструктура сплава 4822 после СВС- литья (а) и ВИП с последующей ТО (б)



Рисунок 3 – Морфология (а, б) и микроструктура (в) гранул из сплава 4822

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI 57814X0040.

МОНОЛИТНОСТЬ ТОЛСТОСТЕННЫХ НАМОТОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Сергеев А.Ю.¹, Турусов Р.А.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, ИХФ РАН

E-mail: sergeevandrey89@gmail.com

THE SOLIDITY OF THICK-WALLED WOUND COMPOSITES

Sergeev A.Yu., Turusov R.A.

Abstract: Model elastic problems of a thick-walled coil-processing composite cooling on a mandrel and in case of mandrel absence are solved. The elastic problem of connection strength of a ring and a mandrel in the axis of symmetry direction is solved. Technologies of manufacturing coil-processing composites with the use of hot and cold binder type are compared. The influence of a thick-walled coil-processing composite thickness on residual stresses is shown. Experimental results of adhesive strength of steel specimens with epoxy binder with the use pull-out method and a normal separation specimens method are given.

Намоточные волокнистые композиционные материалы нашли широкое применение при производстве труб нефте- и газопроводов, емкостей для хранения газов под давлением, топливных баков для самолетов, баллонов для газообразного топлива автотракторной техники, железнодорожных цистерн, а также при ремонте роторов генераторов тока, стояков нефтяных платформ, металлических трубопроводов, выхлопных систем грузовых и легковых автомобилей [1]. Высокая популярность композитных материалов связана, прежде всего, с сочетанием в них высоких прочностных свойств и стойкости к коррозионным и химически агрессивным средам с низкими удельным весом.

Однако процесс создания намоточного композита связан с рядом решений физических и технологических задач. В первую очередь, это задачи, связанные с выбором типа связующего и отвердителя, определяющего технологию полимеризации и последующей термообработки формируемого изделия, а также с выбором армирующих волокон и дисперсных наполнителей; введением последних возможно некоторое регулирование механических и тепловых свойств композиционного материала. Во-вторых, задачи, связанные с выбором схемы армирования и использования типа армирующего материала (волокна, нити, жгута, ленты или ткани). И, наконец, класс задач, связанный с технологическими трудностями в процессе получения намоточного композитного изделия.

Первой стадией формирования соединения композитной оболочки с оправкой (или лейнером) является намотка [1,2]. На этапе намотки армирующего материала к нему прикладывается нагрузка, создающая натяжение. Оно необходимо для формирования заданной ориентации волокон и плотной структуры материала. Следует отметить, что увеличение натяжения наматываемого волокна в случае мокрой намотки благоприятно сказывается на прочности изделия. Оно способствует уменьшению количества дефектов в изделии, распрямлению укладываемых витков волокна и увеличению задаваемого натяга оболочки на оправку. Варьирование натяжением волокна в процессе намотки теоретически позволяет получать требуемое распределение напряжений в формируемом изделии. Однако существенные ограничения возможности намотки вносит фильтрация связующего сквозь пористую структуру арматуры и потеря устойчивости сжатых слоев намотанных волокон (образование свилей) [1,3]. Вторым этапом получения намоточного изделия обычно является его разогрев до температуры полимеризации связующего и последующая полимеризация. В процессе разогрева связующее претерпевает падение вязкости, что сопровождается еще большей его фильтрацией через наполнитель под действием градиента давления. В процессе полимеризации композит «набирает» свои свойства. Значительное изменение макронапряжений на этом этапе обычно не обнаруживается. Однако именно на этом этапе возможно зарождение дефекта из-за локальных разрывов сплошности жидкого связующего при движении фронта полимеризации [4]. Этапом охлаждения и удалением оправки (если это необходимо) заканчивается процесс создания намоточного изделия. На этапе охлаждения наиболее сильно изменяются остаточные напряжения в изделии, созданные на ранних стадиях, из-за анизотропии температурных свойств изделия. Именно по окончании этого этапа проявляется дефектность изделия – образование межслоевых трещин. В процессе охлаждения композитного материала значительно изменяются и релаксационные параметры, которые во многом определяют поведение материала в дальнейшем (при эксплуатации и хранении). Отметим, что исследования различных способов охлаждения кольца привели к созданию оптимальных режимов, позволяющих получать монолитные намоточные конструкции в кратчайшие сроки [5]. Процесс снятия изделия с оправки связан с падением созданных напряжений натяга композита на оправку.

В настоящей работе решены модельные задачи отверждения и охлаждения композитного кольца однонаправленной структуры на цилиндрической оправке. Введен критерий гарантированной монолитности, позволяющий выделить область толщин колец, обеспечивающую отсутствие межслоевых трещин в толстостенных намоточных конструкциях. Решена модельная задача термоупругости взаимодействия намоточного композита с цилиндрической оправкой при изменении температуры. Решена задача термовязкоупругого поведения намоточного композита, находящегося на цилиндрической оправке под действием остаточных напряжений. Приведены экспериментальные результаты исследования остаточных напряжений в намоточной конструкции при использовании горячего и холодного типов связующего и, следовательно, при различных технологиях полимеризации связующего. Получены зависимости влияния толщины толстостенного намоточного композита на величину натяга его на оправку. Приведены результаты эксперимента по определению адгезионной прочности соединения эпоксидного связующего с металлической подложкой при сдвиге (методом pull-out) и нормальном отрыве

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

склеенных встык цилиндрических образцов. На основании экспериментальных данных получены основные параметры адгезионного соединения эпоксидный полимер - стальная подложка, позволяющие прогнозировать прочность намоточных конструкций при различных условиях нагружения.

Литература:

A.Yu. Sergeev, R.A. Turusov, N.I. Baurova. Strength of the joint of an anisotropic composite and a cylindrical element of the exhaust system of road vehicles, *Mechanics of Composite Materials*, 2016, №1, P. 1-14.

A.Yu. Sergeev, R.A. Turusov, N. I. Baurova. A. M. Kuperman Stresses arising during cure of the composite wound on the cylindrical surface of an element of exhaust system, *Mechanics of Composite Materials*, 2015, Vol. 51, No. 3, P. 321—33.

V.V. Bolotin, A. N. Vorontsov, R. Kh. Murzakhanov. Analysis of the technological stresses in wound components made out of composites during the whole duration of the preparation process // *Mechanics of Composite Materials*, 1980, Vol. 16, No. 3, P. 361—368.

R.A. Turusov, A. Rouabhi Capillary model of a wound thick-walled cylinder, *Mechanics of Composite Materials*, 2014, Vol. 50, No. 1, P. 65—70.

R.A. Turusov, V.N. Korotkov, A.K. Rogozinskii etc. Technological monolithic character of shells formed from polymeric composition materials, *Mechanics of Composite Materials*, 1987, Vol. 23, No. 6, P. 773—777.

COATING OF DIAMOND GRAINS DURING SINTERING PROCESS OF MMCM WITH WC NANOADDITIVES

Sidorenko D., Levashov E., Loginov P., Shvyndina N.

Russia, Moscow, National University of Science and technology MISiS

E-mail: dsidorenko@inbox.ru

Diamond cutting tools with metal binders are widely used to machine the most difficult to work with materials, such as reinforced concrete, stone and ceramics. The working layer of the tool contains diamond grains embedded in a metal matrix (binder). The role of the matrix is to retain the diamond grains until they are completely worn out. The grain retention strength depends on the strengths of the matrix material and its interface with diamond, which is influenced by chemical interactions between the two phases.

The iron triad metals (Ni, Co, Fe) are usually added to the binder composition to increase its mechanical properties. However, these metals have a negative effect on diamond retention, as they catalyze the diamond (sp^3) – graphite (sp^2) phase transition at elevated temperatures. As a result, a low-strength graphite layer is formed on the diamond surface when a tool is manufactured and/or used, which causes diamonds to prematurely chip off the metal matrix. More than that, graphitizing leads to erosion of diamonds at areas that contact with metal catalyst. This process leads to destruction of diamond grains.

The mechanism of spontaneous formation of WC-based layer on diamond surface during sintering with metal binder in the presence of WC nanopowder as a reinforcing additive is studied. This intermediate layer provides a good adhesion between matrix and diamond. The layer is formed via a gas-phase transport mechanism leading to chemisorption of volatile tungsten oxide WO_3 onto diamond surface followed by WO_3 reduction and carbide formation.

The simultaneous increase of the binder mechanical properties and formation of a protective WC-based layer on the diamond surface provide a synergistic effect, leading to the enhancement in operation performance of the diamond tool, in particular increasing productivity and cutting speed.

РАСЧЕТНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕТЕННЫХ И ОБЪЕМНО-ТКАНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Смердов А.А.¹, Таирова Л.П.¹, Тимофеев И.А.², Грачев Ф.А.²

¹Россия, г. Москва, ЗАО «Институт композитных технологий», ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»
E-mail: asmerdov@mail.ru

CALCULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF BRAIDED AND 3D WOVEN STRUCTURES BASED ON CARBON FIBERS

Smerdov An.A., Tairova L.P., Timofejev I.A., Grachev F.A.

The objective of the study is experimental and calculation investigation of mechanical properties of composites based on the UKN-M-6K carbon fibers and the ENFB binder, which were fabricated with the aid of braiding and 3D weaving processes. It is important to determine the effect of technological parameters (such as winding pitch and winding angle as well as their real scatter, the number of repeated layers, the degree of impregnation) on mechanical properties of examined structures. In the calculations, one estimates the dependence of average composite properties on the strand path over the thickness and the properties of these strands. The experiments are performed with the aid of braided specimens that were the tubes 270 mm in internal diameter; tubular specimens with 45 mm and 60 mm internal diameters are also tested. Obtained results enables one to elaborate recommendations on improving the manufacturing process and the procedures for calculating average material properties.

Целью работы является экспериментальное и расчетное исследование механических характеристик композитов на основе углеродных волокон, изготовленных с применением технологий плетения и объемного ткачества. Эти исследования направлены в конечном счете на разработку алгоритмов и программного обеспечения для расчетного анализа схем армирования и физико-механических характеристик полимерных, углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов на основе цельнотканых (многослойных плетенных) преформ.

Для этого необходимо выявление степени влияния на характеристики материалов таких технологических параметров, как шаг и углы укладки прядей с учетом реальных разбросов этих величин, количество повторяющихся слоев и уровень пропитки связующим. Эти сведения могут быть получены в результате экспериментальных исследований.

На первом этапе исследований для проведения испытаний из композитов на основе углеродных волокон УКН-М-6К и связующего ЭНФБ были изготовлены плетением цилиндрические оболочки с внутренним диаметром 270 мм, состоящие из прядей, уложенных по винтовым линиям и в направлении продольной оси. Изготовлено пять вариантов таких оболочек: с номинальными углами укладки винтовых прядей $\pm 65^\circ$, $\pm 80^\circ$, $\pm 45^\circ$ и продольными пряжами, с номинальными углами укладки винтовых прядей $\pm 65^\circ$, $\pm 45^\circ$ без продольных прядей. Из этих оболочек были вырезаны образцы-полоски в направлении продольной оси для испытаний на растяжение и поперечный изгиб и кольцевые образцы для испытаний на растяжение полудисками. Во время испытаний измерялись деформации либо по перемещениям в контрольных точках, либо по показаниям тензодатчиков на поверхности образца. По результатам испытаний определены средние характеристики жесткости и прочности материала. Анализ экспериментальных данных проведен с использованием предположения, что толщина условного слоя, соответствующего каждому из направлений волокон, пропорциональна объему волокон в этом слое. По результатам проведенного анализа дана оценка характеристик упругости и прочности такого условного слоя.

Далее были изготовлены методом плетения и испытаны на растяжение и внутреннее давление трубчатые образцы с подкреплением кольцевой намоткой на концах. Эти образцы имели внутренние диаметры 45 мм, 60 мм и номинальные углы укладки прядей в винтовых слоях $\pm 65^\circ$. Половина этих образцов изготовлена без продольных прядей, а остальные – с продольными пряжами. По результатам испытаний проведена оценка масштабного эффекта и способа нагружения на экспериментальные значения характеристик жесткости и прочности.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

На завершающем этапе работ были изготовлены и испытаны полногабаритные цилиндрические плетеные элементы диаметром 270 мм. Были проведены испытания на растяжение и внутреннее давление. Для этих испытаний была спроектирована и изготовлена специальная оснастка.

Полученные экспериментальные результаты дают основу для разработки теоретических моделей плетеных структур. Некоторые особенности таких моделей обсуждаются в докладе.

Кроме того, были разработаны расчетные алгоритмы и составлена программа компьютерного моделирования композиционных материалов на основе цельнотканых (объемно-тканых) преформ и типовых несущих элементов из таких материалов. С помощью этой программы можно быстро дать оценку различных вариантов армирования при проектировании силовых элементов из композитов на основе объемно-тканых преформ.

На следующем этапе работ планируется продолжение расчетных и экспериментальных исследований.

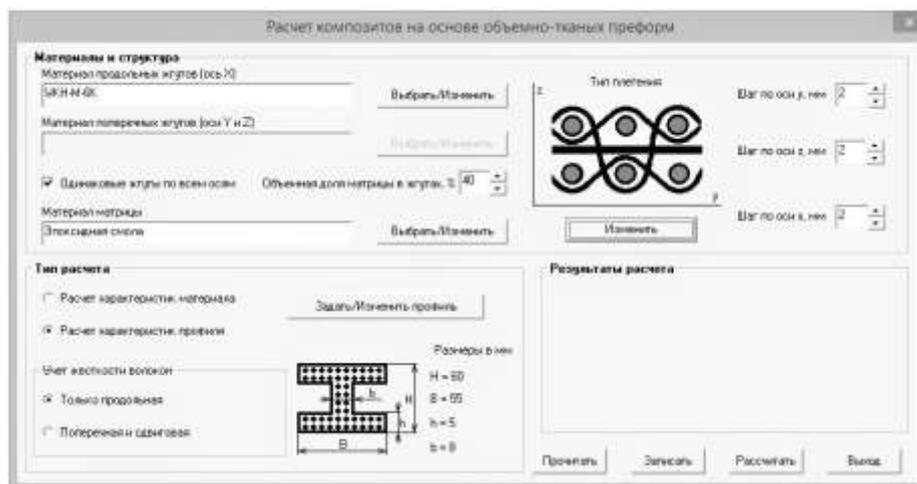


Рисунок 1 – Вид рабочего окна программы компьютерного моделирования несущих элементов из композитов на основе объемно-тканых преформ

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ И СВОЙСТВАХ УККМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

Ташев В.П., Тимофеев И.А., Дворецкий А.Э., Тащилов С.В., Вагин В.П.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: info@kompozit-mv.ru

ON THE ISSUE OF OXIDATION STABILITY AND PROPERTIES OF CMCM UNDER EFFECT OF HIGH ENTHALPY GAS FLOWS

Tashev V.P., Timofeev I.A., Dvoretzky A.E., Taschilov S.V., Vagin V.P.

The experiments to evaluate oxidation stability under effect of high enthalpy on different carbon-carbon materials were conducted. Thermal-physical effects were revealed in relation to CMCM oxidation process due to introduction of high temperature ablators into different types of carbon preforms. Significant decrease of heat flux into carbon materials has been observed. A multilayer thermal protection model has been propounded.

С появлением современных технологий изготовления высокотемпературных материалов, а также новыми методами их испытаний появилась возможность разработки и создания принципиально новых видов теплозащитных материалов, способных препятствовать их окислению и разрушению при воздействии высокотемпературных газовых потоков. Актуальность таких исследований диктуется высокими требованиями к окислительной и тепловой стойкости композиционных материалов для перспективных высокоскоростных ЛА.

На экспериментальном стенде газодинамических испытаний УПИМ-200 ОАО "Композит" был проведен ряд экспериментов по исследованию окислительной стойкости разрабатываемых УККМ с на различных типах каркасов. При анализе результатов испытаний были обнаружены эффекты,

блокирующие интенсивное окисление материала, а также в значительной степени уменьшающие тепловой поток внутрь материала.

Обнаруженные эффекты блокировки процессов объемного окисления материала проявляются за счет образования в приповерхностных слоях материала жидкофазной, непроницаемой для диффузии кислорода пленки. Изменение структуры и фазового состава поверхностных и приповерхностных слоев материала приводит к уменьшению теплового потока внутрь материала. Предложен предварительный механизм обнаруженных эффектов. В процессе функционирования материала возникает многослойная структура в поверхностном слое материала, предположительно состоящая из: 1) - высокотемпературных низкопроницаемых оксидов; 2) - высокопористого слоя с низкой теплопроводностью; 3) - жидкой фазы расплава окислов.

При создании такой структуры тепловой конвективный поток в значительной степени экранируется из-за того, что поверхностная твердофазная пленка оксида имеет низкую интегральную степень черноты (около 0,4), а тепловой поток внутрь материала складывается из радиационной составляющей и составляющей теплопроводности в высокопористом подслое, что приводит к значительному уменьшению теплового потока в структуре материала по отношению к конвективному потоку на внешней его границе.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРА ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ КРЕПЕЖНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Смердов А.А.¹, Таирова Л.П.¹, Смердов А.А.¹, Тимофеев И.А.², Михайловский К.М.²

*¹Россия, г. Москва, ЗАО «Институт композитных технологий», ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»
E-mail: com-or@yandex.ru*

STUDYING THE DEFORMATION AND FAILURE MODES OF CARBON FIBER COMPOSITE FASTENERS

Smerdov An.A., Tairova L.P., Smerdov Al.A., Timofejev I.A., Mihailovski K.M.

The objective of the study is designing the joints in which both connected elements and fasteners are made of composites. The following materials are used for the joints: carbon fibers UKN-6K and carbon fabric UT900-3K-240 with the ENFB binder as well as carbon-carbon composites and carbon-ceramic composites based on the UT900-3K-340 fabric. The paper presents the properties of composites experimentally determined with the aid of specimens, the results of numerical calculations, and the results of the tests of several types of fastener elements and joints. Composite bolts and pins with the nuts are examined. The joints are tested under tension and shear; the diagrams are recorded of the displacement of test machine grips versus the applied load. The paper also presents the results of numerical calculations and test results for several types of model joints with several fasteners. Obtained results demonstrate the abilities of applications of fasteners made of carbon fiber composites.

Целью работы является исследование возможностей использования композитного крепежа при соединении деталей из композитов. При этом материал крепежных элементов должен быть максимально близок к материалу соединяемых элементов (например, углепластиковый крепеж при соединении листов углепластика).

В работе исследованы соединения углепластиков на основе нитей УКН-6К и ткани УТ900-3К-240 со связующим ЭНФБ, а также УУКМ и УККМ на основе ткани УТ900-3К-240.

Исходными данными при проектировании крепежных соединений являются характеристики упругости и прочности в плоскости однонаправленного слоя для углепластика на основе нитей и в плоскости ткани для композитов на основе ткани, а также характеристики в направлении, перпендикулярном плоскости ткани, из которых наиболее важными являются характеристики при межслойном сдвиге. Поэтому первым этапом исследований явилось экспериментальное определение характеристик материалов на образцах с последующим анализом полученных результатов с использованием методов идентификации характеристик слоя [1]. Основные особенности испытаний и полученные результаты представлены в работе.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Затем были проведены испытания на растяжение и срез крепежных элементов двух видов: болты и шпильки с гайками из композитов с размерами метрической резьбы М8, М10, М12. В процессе испытаний получены зависимости перемещений захватов от приложенной нагрузки, которые и при растяжении, и при срезе оказались существенно нелинейными. Основными причинами этой нелинейности является постепенное накопление повреждений как в крепежных элементах, так и в скрепляемых композитных пластинах.

Заключительным этапом экспериментальных исследований явились испытания модельных соединений с несколькими крепежными элементами.

Все этапы экспериментальных исследований сопровождались также численными расчетами. Конечно-элементное моделирование проводилось с использованием комплекса Ansys 15. При этом изучались разные варианты размещения композитного крепежа и его армирования.

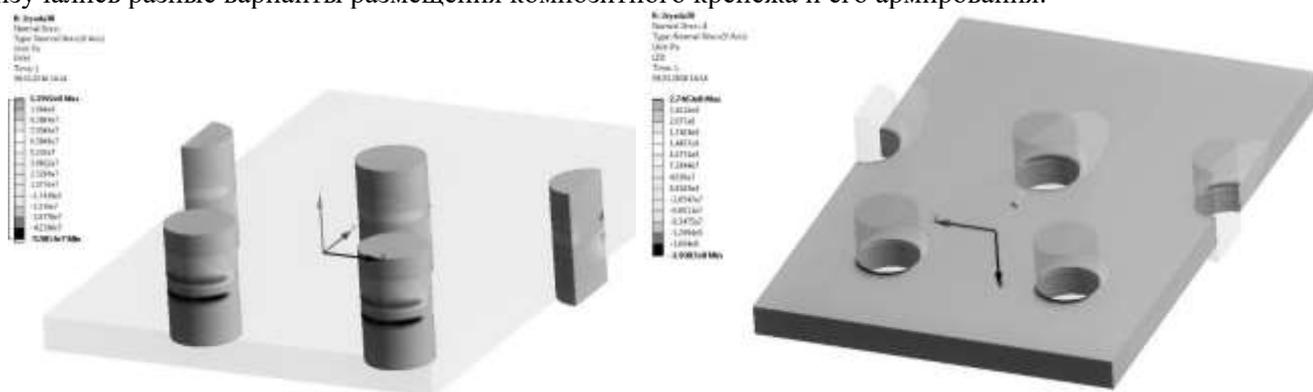


Рисунок 1 – Результаты расчета двухрядного соединения с крепежными элементами из композитов

По результатам компьютерного моделирования сформулированы рекомендации к проектированию групповых соединений композитов с помощью композитных крепежных элементов.

Полученные результаты показывают особенности работы крепежных соединений из композитов исследованных типов и дают материал для дальнейшего совершенствования таких соединений.

Литература

1. А.А. Смердов, Л.П. Таирова. Ж. Констр. из композ. матер., 2015, №2, 52-58

ИЗГОТОВЛЕНИЕ УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ КМ С МАТРИЦЕЙ СОСТАВА SI-B-C-N КОМБИНИРОВАННЫМ ЖИДКОФАЗНО-ГАЗОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Тимофеев П.А.¹, Резник С.В.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана

E-mail:pa.timofeev@gmail.com

PRODUCING CMC WITH SI-B-C-N MATRIX BY COMBINATION PIP-CVI METHODS

Timofeev P.A., Reznik S.V.

Как известно, наибольшее распространение интеграции матрицы в пористый каркас имеют технологии химического газофазного осаждения (CVI) и жидкофазной пропитки расплавом (LSI). В то же время все большую популярность в мировой практике набирает жидкофазный способ насыщения каркасов с помощью предкерамического полимера (PIP). У каждого из этих трех способов есть свои достоинства и недостатки. Работа с CVI методами неразрывно связана с большими временными ресурсами, однако качество получаемой матрицы композиционного материала изделий является наилучшим, по сравнению с другими способами. Жидкофазные методы пропитки расплавами позволяют быстро формировать матрицу материала, однако, зачастую, этот процесс связан с деградацией физико-механических свойств композита в целом. Метод пропитки полимерным прекурсором с последующим пиролизом позволяет заравнивать поры быстрее, чем газофазные технологии, однако качество самой матрицы ниже.

В докладе приведены данные о скорости формирования керамической матрицы PIP и CVI методами. Полученные материалы сравнивают по физико-механическим характеристикам, величинам

открытой пористости, времени получения материалов и стойкости соответствующих материалов к высокотемпературному окислительному набегающему потоку.

Представлены результаты комбинированного процесса уплотнения, в котором часть матрицы формируется с помощью полимера, а остальная часть – с помощью метода химического осаждения керамики из газовой фазы. Приводится кинетика роста матричного материала и сравнивается с каждым методом в отдельности, также представлены графики зависимости пористости (интегральной и дифференциальной) по мере насыщения каркасов, проведено сравнение микроструктуры получаемых различными методами образцов материала и сделаны выводы об оптимальном соотношении матрицы, получаемой PIP и CVI методами.

ВЛИЯНИЕ PH И КОНЦЕНТРАЦИИ СЕЛЕНА НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ КИНЕТИКУ НАНОКОМПОЗИТОВ ХИМОТРИПСИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА

Титова А.В.^{1,2}, Митусова К.А.², Боровикова Л.Н.¹, Писарев О.А.^{1,2}

¹Россия, г. Санкт-Петербург, ИВС РАН, ²Россия, г. Санкт-Петербург, СПбПУ

E-mail: anutta999@mail.ru

EFFECT OF PH AND SELENIUM CONCENTRATION ON ENZYME KINETICS OF THE NANOCOMPOSITES OF CHYMOTRYPSIN AND SELENIUM NANOPARTICLES

Titova A.V., Mitusova K.A., Borovikova L.N., Pisarev O.A.

The enzyme kinetics of nanocomposite of proteolytic enzyme chymotrypsin (CT) with selenium (Se) nanoparticles was studied in comparison with the native CT. The time dependences of the product concentration for the enzymatic reaction of CT and Se-CT nanocomposite at different pH values were obtained for nanocomposites with different Se concentrations.

Активность ферментов в большой степени определяется условиями проведения реакции, в частности величиной pH среды. Максимальную активность фермент проявляет при соответствующей ему оптимальной величине pH. При повышении или понижении pH относительно оптимума активность фермента обычно резко снижается. Однако в медицине и в различных биотехнологических процессах имеется необходимость применения ферментов при неоптимальных величинах pH среды. В связи с этим, разработка новых методов иммобилизации, позволяющих сохранить активность фермента при условиях среды, отличных от оптимальных, является одной из важнейших задач современной биотехнологии.

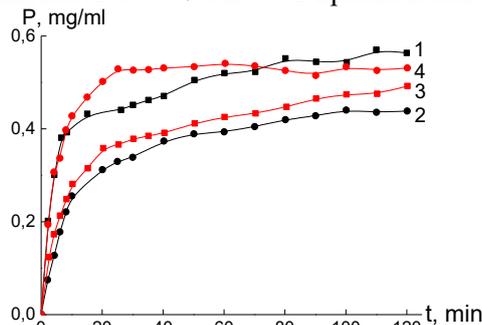
В работе исследована ферментативная кинетика наноконкомпозита протеолитического фермента химотрипсина (ХТ) с наночастицами селена (Se) в сравнении с нативным ХТ. Синтез наноконкомпозита Se-ХТ осуществлялся путем проведения окислительно-восстановительной реакции между селенистой и аскорбиновой кислотами в присутствии ХТ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Концентрация ХТ ($C_{ХТ}$) составляла 2 мг/мл, концентрация Se (C_{Se}) варьировалась. Для удобства представления результатов был введен параметр $v = C_{Se}/C_{ХТ}$. Были исследованы системы с $v = 0.1$ и $v = 1$.

Для проведения экспериментов по ферментативной кинетике готовились 70 мл раствора белка-субстрата (казеината натрия) с концентрацией 10 мг/мл. pH раствора изменялось путем добавления различного количества 1н. NaOH. Растворы термостатировались при 37⁰C. Из полученных растворов 2 мл отбирались в качестве контрольных проб. В оставшиеся 68 мл раствора белка добавлялись 3.4 мл раствора фермента (наноконкомпозита). Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирались пробы по 2 мл. Для прерывания реакции путем денатурации белка каждая проба (в том числе и контрольные) смешивались с 3 мл 0.5н. трихлоруксусной кислоты. Затем пробы фильтровались, и измерялась при $\lambda=280$ нм оптическая плотность надосадочной жидкости, характеризующая количество расщепленного белка.

На рисунке 1 представлены результаты исследования ферментативной кинетики наноконкомпозита с $v = 1$ при pH 8 и 11 в сравнении с нативным ферментом. Как видно из рисунка, активность наноконкомпозита при pH 8 снижается по сравнению с активностью нативного ХТ. Однако, при pH 11 активность наноконкомпозита превышает активность ХТ и мало отличается от активности ХТ при pH 8.

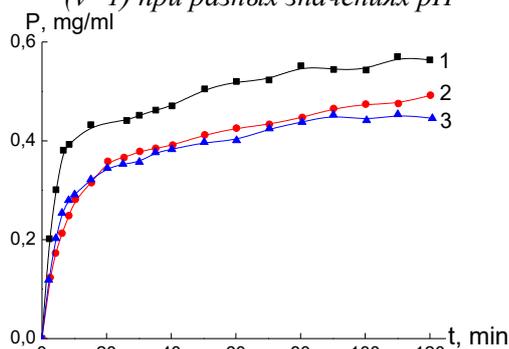
СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Изучение влияния содержания Se в нанокompозите показало, что при pH 8 кривые накопления продукта от времени для нанокompозитов с $\nu = 0.1$ и $\nu = 1$ практически совпадают (рисунок 2).



1 – XT (pH 8); 2 – XT (pH 11); 3 – Se-XT (pH 8); 4 – Se-XT (pH 11)

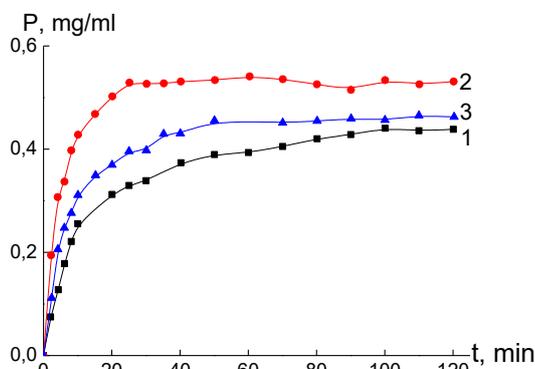
Рисунок 1 – Зависимость концентрации продукта от времени ферментативной реакции для XT и Se-XT ($\nu=1$) при разных значениях pH



1 – XT; 2 – Se-XT ($\nu=1$); 3 – Se-XT ($\nu=0.1$)

Рисунок 2 – Зависимость концентрации продукта от времени ферментативной реакции для XT и Se-XT при pH 8

В случае pH 11 нанокompозит при исследованных значениях ν проявляет большую активность по сравнению с нативным XT. При этом активность нанокompозита с $\nu = 1$ выше активности нанокompозита с $\nu = 0.1$.



1 – XT; 2 – Se-XT ($\nu=1$); 3 – Se-XT ($\nu=0.1$)

Рисунок 3 – Зависимость концентрации продукта от времени ферментативной реакции для XT и Se-XT при pH 11

Таким образом, при иммобилизации XT на наночастицах Se наблюдался сдвиг оптимума pH фермента в щелочную область. Увеличение содержания Se в нанокompозите приводило к повышению гидролитической активности фермента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол_a № 16-33-00891).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКЕ**Бахтеева Н.Д.¹, Васильев А.Л.², Канныкин С.В.³, Колобылина Н.Н.², Тодорова Е.В.¹**¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт», ³Россия, г. Воронеж, ВГУ

E-mail:nbach@imet.ac.ru

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE AMORPHOUS ALLOY $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ AS A RESULT OF PULSE PHOTON PROCESSING**Bakhteeva N.D., Vasiliev A.L., Kannykin S.V., Kolobylyina N.N., Todorova E.V.**

For the purpose of optimum technologies developing for amorphous and nanocrystalline structures producing in initially amorphous alloys possibilities of impulse photon processing by the radiation of gas discharge tubes on $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ alloy after amorphicity were investigated. The radiant energy dose, directed on a sample, was changed from 10 to 30 J/cm². As a result of processing the multiphase polycrystalline coating with variable grains size, depending on the enclosed energy, was created.

Анализ многочисленных работ, в том числе работ авторов, по исследованию структуры и свойств алюминиевых сплавов свидетельствует о том, что повышенные прочностные характеристики демонстрируют сплавы с аморфно-нанокристаллической структурой [1, 2]. Легирование алюминия переходными и редкоземельными металлами позволяет при разумных величинах скорости охлаждения (до 10⁶ град/мин), которые реально достижимы на практике, получить в сплавах аморфную структуру. Рентгеноаморфная структура в алюминиевых сплавах уже в исходном состоянии обеспечивает повышенную твердость и прочность при низких значениях пластичности. Одним из способов комплексного повышения и прочности и пластичности является создание аморфно-нанокристаллических многофазных структур, в которых наряду с кристаллическим алюминием выделяются наноразмерные кристаллические интерметаллидные фазы, в том числе и эвтектики на их основе.

С целью поиска оптимальных технологий получения аморфно-нанокристаллических структур в сплавах на алюминиевой основе исследованы возможности импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением ксеноновых газоразрядных ламп. Дозу энергии излучения, поступающего на образец, изменяли от 10 до 30 Дж/см². Структурные превращения в сплаве $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ после закалки со скоростью 10⁶ °/мин и ИФО изучали методами рентгеноструктурного (РСА) и электронномикроскопического (ЭМ) анализов, а также энергодисперсионного микроанализа. Микротвердость образцов до и после обработки оценивали на микротвердомере 402 MVD – Wolpert Wilson Instruments.

Сплав в исходном после закалки состоянии имеет рентгеноаморфную структуру. После облучения с дозой энергии 10 Дж/см² рентгено-структурный анализ существенных изменений структуры сплава не выявил. Электронно-микроскопически в поверхностных облученных слоях ленты наблюдали начальную стадию частичной кристаллизации с образованием зерен алюминия размером 6,5 нм. Объем кристаллизации мал, что объясняет отсутствие дифракционных максимумов на дифрактограммах при РСА.

После ИФО с энергией 15 Дж/см² на рентгеновских дифрактограммах появляются пики только от кристаллического алюминия. Электронно-микроскопически обнаружена сквозная градиентная кристаллическая структура в которой размер зерен увеличивается от 11,5 до 120 нм от необлученной стороны к облученной. Обработка образцов в интервале доз энергии облучения 20-30 Дж/см² приводит к появлению на дифрактограммах, полученных методом РСА, множественных пиков, свидетельствующих о многофазной кристаллизации с образованием как кристаллического алюминия, так и интерметаллидов - $Al_9Fe_{2-x}Ni_2$, $Al_{11}La_3$. В сплаве развивается сквозная кристаллизация по всей толщине ленты с увеличением размера зерен интерметаллидов. Максимальный размер зерен, существенно возрастающий при повышении дозы облучения до 30 Дж/см², имеет интерметаллид $Al_9Fe_{2-x}Ni_2$. В зернах указанного интерметаллида наблюдается ярко выраженное твердофазное превращение с выделением частиц интерметаллида $Al_{11}La_3$.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

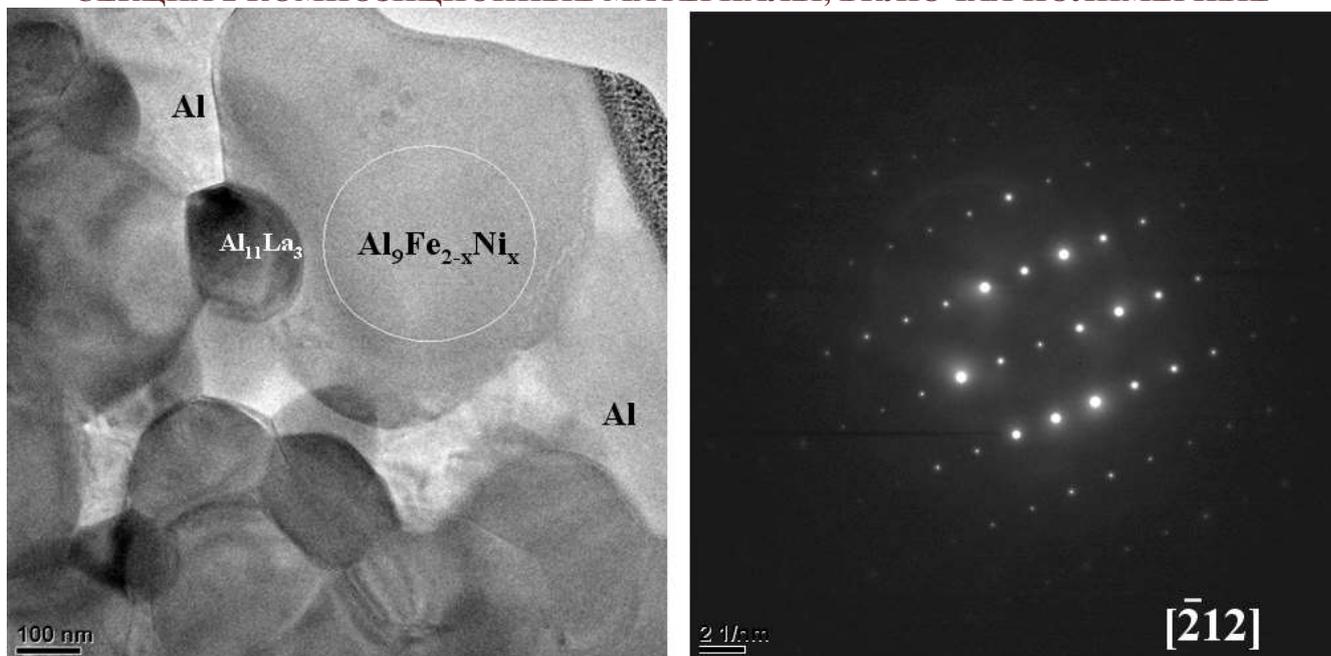


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры и дифракционная картина сплава $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ после облучения с дозой энергии 30 Дж/см².

В результате ИФО в исходно аморфном сплаве сформирована многофазная композитная структура с переменным размером зерен в зависимости от дозы энергии при ИФО. Повышенная объемная доля интерметаллидных фаз, и, в частности, $Al_9Fe_{2-x}Ni_x$, в результате дает высокие значения микротвердости (до 617 HV), что в полтора раза выше микротвердости исходного аморфного сплава (456 HV). В работе также было проведено сравнение структур и фазового состава сплава после импульсной фотонной и термической обработок для идентификации температурного режима при ИФО. После указанных доз энергии излучения выполнены измерения нанотвердости, модуля упругости и доли упругой составляющей.

Таким образом, на примере исходно аморфного сплава $Al_{85}Ni_5Fe_7La_3$ показано, что ИФО позволяет получить градиентные структуры с изменяющимся составом и контролируемым размером зерен, а также создавать многофазные нанокристаллические покрытия заданной толщины на объектах сложной конфигурации. Указанная обработка дает возможность регулировать соотношения объемных долей кристаллической и аморфной составляющей, что определяет механические свойства нанокompозита после обработки.

Литература

1. Иевлев В.М., Активация твердофазных процессов излучением газоразрядных ламп, Успехи химии 82 стр. 1-5 (2013).
2. Васильев А.Л., Иванова А.Г., Бахтеева Н.Д. и др. Микроструктура системы Al-Ni-Fe-La, Кристаллография, 2015, т.60, № 1, с. 28-34.

АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ИСХОДНЫХ ЗАГОТОВОК И ПРОДУКТОВ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Трандина Н.А.¹, Марьин С.С.¹, Логачева А.И.¹, Матвеева В.Г.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Тверь, ТГТУ

E-mail: info@kompozit-mv.ru

RESEARCH OF QUALITY PROPERTIES OF INGOTS FOR PREP TECHNOLOGY AND PRODUCED GRANULES

Trandina N.A., Marin S.S., Logacheva A.I., Matveeva V.G.

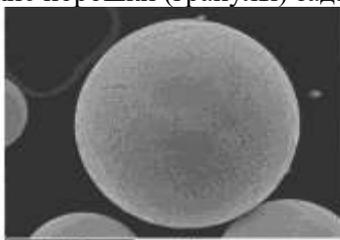
Result of the work is analysis of quality control method for primary ingots and products of PREP-technology. Conformities in quality parameters of PREP-technology products during the process were found.

Все стали и сплавы представляют собой структурированную кристаллическую смесь фаз различного химического состава и размеров. В классической металлургии необходимую смесь фаз получают из расплава, в котором растворены химические элементы соответствующего состава. Фазы выделяются как при кристаллизации слитка, так и при последующих термомеханических операций. Получение методом классической металлургии сложнопрофильных изделий может сопровождаться образованием большого количества дефектов, таких как усадочная раковина, литейная пористость и др.

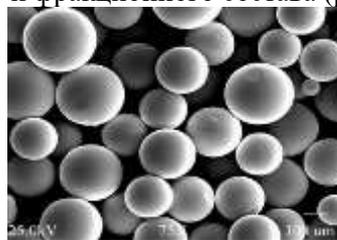
Избежать вышеперечисленные проблемы возможно применением гранульной металлургии, которая является одним из основных направлений развития современного, высокоэффективного производства технологически развитых стран мирового сообщества.

Наиболее широкое распространение в отечественной порошковой (гранульной) металлургии для жаропрочных сплавов никеля и титана получил метод вращающегося электрода с плазменным нагревом (PREP), при котором вращающийся электрод подается в камеру распыления, где в результате оплавления плазменной дугой на торце электрода образуется жидкая пленка металла. Отделение частицы от электрода происходит с торцевого жидкого венца, диаметр которого больше диаметра электрода.

Метод центробежного распыления быстровращающегося электрода позволяет получать сферические порошки (гранулы) заданного химического и фракционного состава (рисунок 1)



а



б

а – гранул никелевого сплава АЖК

б – гранул титанового сплава ВТ1-0

Рисунок 1 – Общий вид гранул полученных методом PREP

Получаемы методом PREP гранулы применяются при изготовлении заготовок изделий заданной прочности, точных размеров, в том числе сложной формы без дополнительной или минимальной механической обработки.

Мелкодисперсные порошки (размером менее 100 мкм) нашли свое применение в развивающемся в настоящее время направлении аддитивных технологий, где они являются исходным сырьем для получения готового изделия.

Технологический процесс получения гранул методом центробежного распыления можно разделить на следующие этапы:

- входной контроль электродов;
- получение гранул методом центробежного распыления вращающейся заготовки;
- рассев и магнитная сепарация полученных гранул;
- электростатическая сепарация;
- контроль полученных гранул.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

К основным показателям контроля процесса центробежного распыления относятся: контроль качества исходного сырья (электродов), контроль показателей самого процесса плавки, контроль фракционного состава, контроль насыпной плотности и текучести гранул.

Особое внимание уделяется входному контролю качества слитков-электродов, при котором проверяются сопроводительная документация, маркировка, наличие внешних дефектов, контролируются геометрические размеры электродов в соответствии с чертежом.

Основной стадией входного контроля электродов является измерение радиального биения электродов, поскольку при отклонении от допустимых значений происходит неправильное формирование капли расплава, а также может произойти поломка узлов и агрегатов установки центробежного распыления.

Учитывая высокие требования к химическому составу титановых и никелевых сплавов в процессе плавки контролируют наличие кислорода в полученных гранулах. Стабильный процесс распыления обеспечивает полное соответствие химического состава исходных слитков-электродов и получаемых гранул. Причиной превышения установленных норм зачастую являются нарушение герметичности установки и брак исходных заготовок.

Контроль фракционного состава гранул проводят методом ситового анализа, используя вибросита и лазерным анализатором частиц ANALYSETTE 22 фирмы FRITZSCH (рисунок 2).

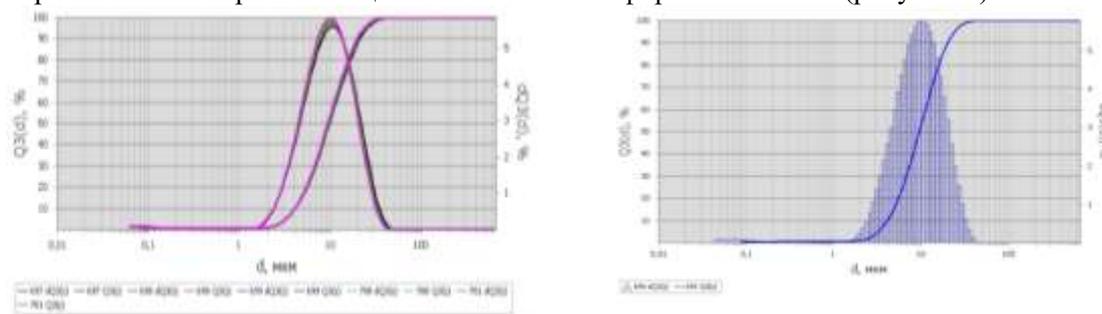


Рисунок 2 -Результат измерений фракционного состава никелевого порошка

Морфология гранул и первичный анализ состояния поверхности определяется сканирующей электронной микроскопией являющейся неотъемлемым этапом контроля качества.

Реологические свойства порошков, имеющие важное технологическое значения, из которых относятся насыпная плотность и текучесть определяются по ГОСТ 19440.

Также текучесть, угол естественного откоса насыпанного конуса, насыпная плотность определяются при помощи фармацевтического аналитического оборудования Pharma Test –многофункциональным автоматическим анализатором сыпучести (текучести) порошков и гранул PTG-S4.

В результате проделанной работы проведен анализ методов контроля качества исходных заготовок и продуктов центробежного распыления. Выявлены закономерности формирования основных свойств продуктов центробежного распыления в ходе всего технологического процесса.

МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Миронов В.В., Волкова Л.И., Волков Н.Н., Добряннов С.К., Баскаков В.Н., Соколова Н.А.,
Турутько А.И.

Россия, г. Москва, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»
E-mail: superplume@mail.ru, dobriyanov88@gmail.com

THE MODEL OF C/SiC COMPOSITES DESTRUCTION IN HIGH-TEMPERATURE OXIDIZING MEDIUM

Mironov V.V., Volkov N.N., Volkova L.I., Dobriyanov S.K., Baskakov V.N., Sokolova N.A., Turutko A.I.

The main purpose of this work was to build a model of destruction of C/SiC composites at temperatures up to 1900K. In terms of this model a calculation of flow and evaporation of silicon dioxide films of the samples was carried out.

По своей структуре углерод-керамические композиционные материалы представляют композицию из углеродной и керамической составляющих в объеме материала, поэтому окислитель, поступающий через покрытие, может вступать в химическую реакцию как с углеродом с образованием газообразных продуктов реакции, так и с карбидом кремния с образованием твердой пленки диоксида кремния на керамической составляющей.

По результатам анализа основных физических процессов, определяющих разрушение материалов УККМ после теплоэрозионных испытаний в окислительном потоке, разработана модель разрушения УККМ с покрытием из карбида кремния.

Основными физическими процессами, определяющими разрушение материалов УККМ типа C/SiC в окислительных средах при температуре поверхности до 1950К, давлении среды выше 0,01 МПа, и толщине покрытия 10-100 мкм, являются:

диффузия окисляющих компонентов газовой среды к поверхности материала

отток газообразных продуктов реакции с поверхности материала

образование и рост толщины пленки диоксида кремния на рабочей поверхности образца из-за окисления карбида кремния;

течение и испарение пленки диоксида кремния;

подвод окислителя к углеродной составляющей материала посредством диффузии через трещины в покрытии, образование которых происходит как при изготовлении, так и при нагревании материала, что является следствием различия коэффициентов термического расширения карбида кремния и углеродного материала;

химическое взаимодействие углеродной составляющей материала с окисляющими компонентами газовой среды.

В рамках модели проведен численный расчет течения и испарения пленки диоксида кремния с поверхности образца УККМ.

Литература

Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич — Тепловая защита — М. «Энергия», 1976

В.И. Елчин, Б.В. Лукин, А.Е. Раутборг и др. - Исследование поведения конструкционного материала с высоким содержанием карбида кремния в различных газовых средах при высоких температурах - «Материалы для канала МГД-генератора». М., Наука, 1969

Процессы в гибридных ракетных двигателях – под ред. А.С. Коротеева - М., Наука, 2008

Jorgensen P.J. - Effects of oxygen partial pressure on oxidation of SiC – Ibid, vol. 43, №4, p. 209-212, 1960

Справочник: Коррозия конструкционных материалов - Т.1 М., «Интермет инжиниринг», 2000

Nathan S.Jacobson – Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments – J.American Ceramic Society, 76, 3-28,1993

В.И. Бояринцев, Ю.В. Звягин — Исследование разрушения углеграфитовых материалов при высоких температурах. - Теплофизика высоких температур, т.13, №5, 1975.

Глушко В.П., Гурвич Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ - М.: Наука, 1978

Самарский А.А. Теория разностных схем - М., Наука, 1989 – с. 616.

В.В. Горский, А.Н. Гордеев, Т.И. Дудкина - Аэротермохимическая деструкция карбида кремния, омываемого высокотемпературным потоком воздуха - Теплофизика высоких температур, т.50, №5, 2012.

О.В. Александров, А.И. Дусь — Модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции — Физика и техника полупроводников, т.42, вып.11, 2008

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТРЕХФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
NiAl-Ni₃Al-TiB₂ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Евдокимов В.Ю., Тютюкова Ю.Б., Пруцков М.Е., Овсянников Н.А., Баринов С.М., Аладьев Н.А.,
Лысенков А.С., Смирнов В.В., Егоров А.А., Фомин А.С.**

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail:acd313@imet.ac.ru

THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF THE THREE-PHASE COMPOSITE MATERIALS NiAl-Ni₃Al-TiB₂ ON MECHANICAL PROPERTIES

V.Yu. Evdokimov, Yu.B. Tyutkova, M.E. Prutskov, N.A. Ovsyannikov, S.M. Barinov, N.A. Aladyev, A.S. Lysenkov, V.V. Smirnov, A.A. Egorov, A.S. Fomin

Fracture toughness and strength levels of composite materials based on aluminide nickel phases NiAl-20 vol.%Ni₃Al, reinforced by dispersed TiB₂ (5-40vol.%) particulates were investigated. Samples of materials were obtained from powder mixture by pressing and sintering in vacuum at 1500°C or by hot pressing at temperatures from 1300 to 1570°C. Fracture toughness (20°C) of samples based on [NiAl-20vol.%Ni₃Al]-(5-40vol.%)TiB₂ obtained by hot pressing at 1570°C varied from 14 to 33 MPa·m^{1/2} (when TiB₂ content in NiAl two-phases powders increased from 5 to 40 vol.%, respectively). Strength values changed from 300 MPa (5vol.% TiB₂) to 700 MPa (20vol.% TiB₂). Maximum value of fracture toughness was 33 MPa·m^{1/2} during the tests (500°C) for samples [NiAl-20vol.%Ni₃Al]-20vol.% TiB₂.

В работе изучено влияние включения керамической составляющей – частиц TiB₂ в конструкционные композиционные материалы (КМ) на основе алюминидов никеля, которые, как известно, обладают комплексом высоких механических свойств в условиях высоких температур и нагрузок [1,2].

Из исходных материалов – порошковых соединений алюминидов никеля - NiAl, Ni₃Al- и TiB₂ получены КМ: [NiAl-20 об.%Ni₃Al]-(5-40 об.%)TiB₂. В порошковую матрицу NiAl-20 об.%Ni₃Al вводили порошки TiB₂ (5-40 об.%), измельченные в планетарной мельнице до 1÷5 мкм. Полученные смеси состояли из порошков матрицы NiAl-20 об.%Ni₃Al и дисперсных порошковых частиц TiB₂ в количестве 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 об. %. Дисперсные частицы TiB₂ вводили в состав двухфазной интерметаллидной матрицы механическим смешиванием порошковой шихты. Далее образцы материалов получали двумя способами: спеканием в вакууме и горячим прессованием (ГП). Образцы КМ (балочки 5×5×20мм) прессовали при давлении 100 МПа. Спекание в вакууме проводилось при 1500°C, выдержка – 2 ч. Установлено, что данный процесс является спеканием системы с нерастворимыми компонентами. ГП (30 МПа) образцов проводилось в вакууме при температурах 1500, 1550 и 1570°C в графитовых пресс-формах.

Оценка трещиностойкости проведена на образцах SENB-типа с прямым боковым надрезом. Величина трещиностойкости спеченных в вакууме образцов составляла 11,6 МПа·м^{1/2} при содержании TiB₂ - 20 об.%, а при 40 об.% TiB₂ - 12,9 МПа·м^{1/2}. При увеличении содержания TiB₂ наблюдался рост пористости (10-15%). Для образцов материалов, полученных ГП, характерны более высокие значения трещиностойкости. Наибольшая трещиностойкость при 20°C получена для образцов КМ состава [NiAl-20 об.%Ni₃Al]-20 об.% TiB₂. Для температуры ГП 1500°C она составила 15,0 МПа·м^{1/2}, для 1550°C-16,0 МПа·м^{1/2}, для 1570°C-20,0 МПа·м^{1/2}. Повышение трещиностойкости соответствовало понижению пористости материалов, которая составляла - 11; 6 и 1% при температурах ГП 1500, 1550, 1570°C соответственно. Содержание TiB₂ в КМ оказывает влияние на трещиностойкость – при повышении содержания TiB₂ от 5 до 40 об.% при температуре ГП 1570°C, трещиностойкость образцов возрастала от 13 МПа·м^{1/2} (5 об.%TiB₂) до 16 МПа·м^{1/2} (40 об.%TiB₂). Более выраженная зависимость трещиностойкости материалов от содержания TiB₂ наблюдается для образцов КМ, содержащих 20 об.%TiB₂ при температуре испытаний 500 °C. В данном случае происходит резкое увеличение величины трещиностойкости от 13 МПа·м^{1/2} (5 об.%TiB₂) до 33,0 МПа·м^{1/2} для образцов КМ [NiAl-20об.%Ni₃Al]-20об. %TiB₂ (Рис. 1), что более чем в 1,5 раза превышает трещиностойкость интерметаллидных матриц при 20°C. Для образцов КМ с большим содержанием TiB₂ (20-40 об.%) высокая трещиностойкость обусловлена наличием TiB₂, повышающим величину критического коэффициента интенсивности напряжений при разрушении.

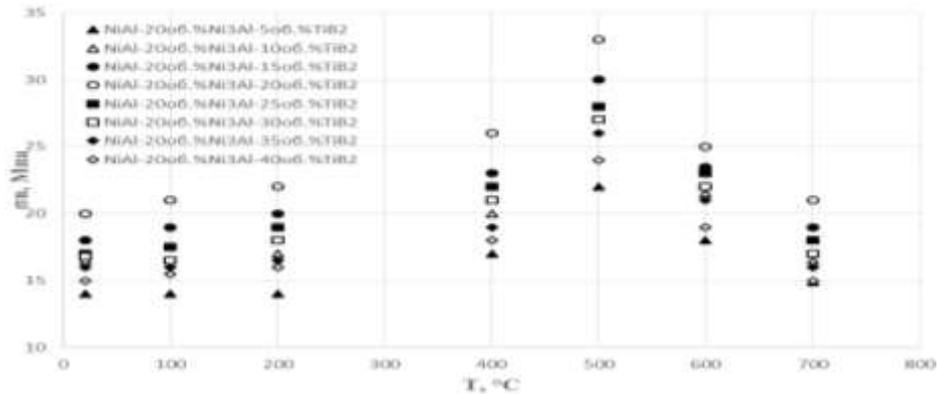


Рис.1. Температурная зависимость величины трещиностойкости образцов композиционных материалов $[NiAl-20об.\%Ni_3Al]-20 об.\%TiB_2$ после испытаний на трехточечный изгиб (ГП 1570 °С).

После проведения высокотемпературного спекания прочность при изгибе образцов КМ на основе NiAl-20 об.%Ni₃Al при изменении содержания TiB₂ от 5 до 40 об.% составила от 180 до 290 МПа (при 20°С). Максимальную прочность при изгибе при 20°С - 290 МПа - показали образцы $[NiAl-20 об.\%Ni_3Al]-20 об.\%TiB_2$. Образцы материалов, полученные ГП, имеют более высокую прочность при изгибе: КМ на основе NiAl-20 об.%Ni₃Al, полученные при 1570°С - при содержании TiB₂ от 5 до 15 об.% – от 300 до 425 МПа, соответственно, - при 20°С, и от 400 до 615 МПа - при 500°С. КМ с содержанием 40 об.% TiB₂, полученные ГП при 1570°С, имеют прочность при изгибе до 330 МПа (20°С) и до 460 МПа (500°С). Наибольшее упрочнение – 720 МПа (500°С) – получено для КМ с содержанием TiB₂ в количестве 20 об.%, в матрице NiAl – 20 об.%Ni₃Al (рис. 2).

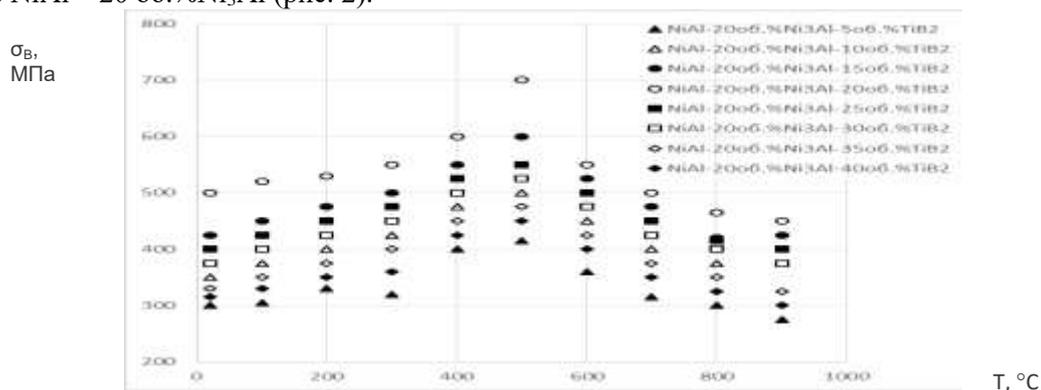


Рис.2. Температурная зависимость величины прочности после испытаний на трехточечный изгиб образцов композиционных материалов $[NiAl-20об.\%Ni_3Al]-20 об.\%TiB_2$.

Литература.

1. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Казанская Н.К., Морозов А.Е., Антонова А.В. Физико-химические подходы к разработке сплавов на основе NiAl для высокотемпературной службы// Металлы. №2. 2011. С. 48.

2. Евдокимов В.Ю., Тютюкова Ю.Б., Пруцков М.Е. Овсянников Н.А., Баринов С.М., Аладьев Н.А., Лысенков А.С., Смирнов В.В., Егоров А.А., Фомин А.С. Композиционные материалы двухфазной системы алюминидов никеля NiAl-20 об.% Ni₃Al, упрочненных дисперсными частицами корунда и молибдена // Сборник материалов VI Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» М.: ИМЕТ РАН. 2015. С. 572-574.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ ПРИБОР ДИНАМИЧЕСКОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Федоров А.В.¹, Крень А.П.²

*¹Россия, г. Санкт-Петербург, ООО «НТЦ «Эталон», ²Беларусь, г. Минск, ИПФ НАНБ
E-mail: afedor62@yandex.ru*

DEVICE OF DYNAMIC INDENTATION TO CONTROL THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS

Fedorov A.V., Kren A.P.

Report is devoted to designing the device for dynamic indentation to control mechanical properties composite materials. Substantiates the prospects of applying the method of dynamic indentation. A brief description of the structure of the sensor the device. Experimental testing of the device showed the possibility of its use for the control of the mechanical characteristics of the elements composite materials.

Сегодня композиционные материалы (КМ) находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности, особенно в авиационной и ракетно-космической. КМ, армированные высокопрочными волокнами, позволяют обеспечивать значительно большие механические характеристики по сравнению с однородными некопозиционными материалами. Однако, в отличие от однородных материалов, КМ обладают сложной гетерогенной структурой, наличием нескольких направлений армирования, разными свойствами матрицы и волокна, большим количеством границ их раздела. Наличие столь сложной структуры, с одной стороны, позволяет достигать высоких свойств, с другой стороны, обуславливает необходимость контроля их механических характеристик (например, твердости и модуля упругости) как на всех этапах их изготовления, так и эксплуатации.

В настоящее время для определения твердости и модуля упругости поверхностных слоев материалов широко используется метод непрерывного измерительного индентирования (ИИ) [1], основы которого были разработаны в конце прошлого века в Советском Союзе и он был более известен как метод «кинетической твердости» [2]. Однако следует обратить внимание на ограниченность метода ИИ в области безобразцового и оперативного контроля механических характеристик. Одним из перспективных направлений развития неразрушающих методов безобразцовой оперативной оценки механических характеристик является метод динамического индентирования (ДИ) [3,4], разработанный и развиваемый в лаборатории контактно-динамических методов контроля Института прикладной физики Национальной академии наук Беларуси. В основе метода ДИ лежит непрерывная регистрация процесса ударного локального контактного взаимодействия индентора с испытываемым материалом, а именно регистрация текущей скорости движения индентора.

Контроль механических свойств компонентов КМ методом динамического индентирования, осложнен их геометрическими размерами, и требует разработки прибора ДИ, включающего средства визуализации и прецизионного позиционирования. Для контроля механических свойств компонентов КМ методом ДИ был разработан прибор с специальным датчиком (рисунок 1).

Конструкция датчика (см. рисунок 1) включает следующие узлы: корпус, измерительное устройство и механизм нагружения. Основными элементами корпуса являются стойки 1, основание 2 и крышка 3 с закрепленным на ней несущей втулкой 4 и опорой 5. Втулка 4 предназначена для фиксации датчика в системе его перемещения относительно образца КМ 24. Внутреннее пространство корпуса защищено от попадания пыли и посторонних предметов стенками 7, 8. Измерительное устройство состоит из видеокамеры 9, катушки индуктивности 10 и индентора, включающего корпус 11 с запрессованными в него постоянным магнитом 12 (на рисунке 1 не показан) и индентором 13. Закрепленная на основании 2 катушка индуктивности 10 и магнит 12 образуют магнитоиндукционный сенсор. Видеокамера 9 устанавливается в опору 5 и фиксируется винтом 6. Механизм нагружения состоит из рычага 14, на котором закреплен корпус индентора 11; оси 15, вокруг которой вращается рычаг 14; опоры 16 и прижима 17, фиксирующих ось 15; закрепленных на опоре 16 двигателей 18 и 19 с рычагами 20, 21, упором 22 и зацепом 23. Двигатель 19, рычаг 21 и зацеп 23 предназначены для подъема рычага 14 на заданный угол, двигатель 18, рычаг 20 и упор 22 – для ограничения этого угла.

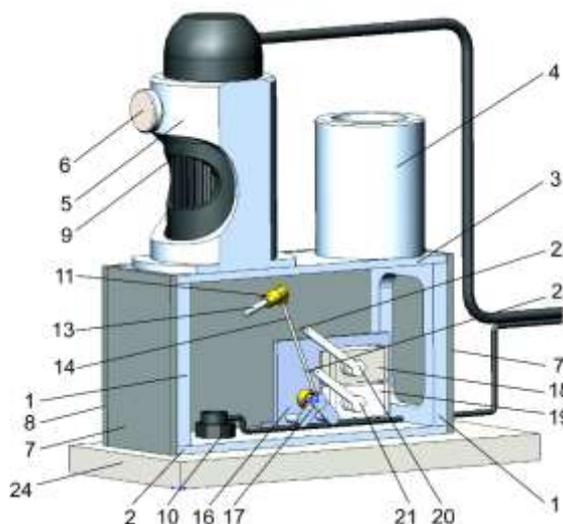


Рисунок 1 – Датчика прибора ДИ

При проведении измерения рычаг 21, установленный на валу двигателя 19, вращается по часовой стрелке, при этом закрепленный на рычаге 21 гибкий зацеп 23 поднимает рычаг 14 до контакта с жестким упором 22. При дальнейшем вращении рычага 21 зацеп 23 деформируется, высвобождая рычаг 14, который под действием силы тяжести вращается против часовой стрелки. Закрепленный на рычаге 14 индентор наносит по изделию 24 испытательный удар. В момент удара магнит 12 наводит в катушке индуктивности 10 измерительный сигнал, пропорциональный скорости индентора. обработанный по специальным алгоритмам, этот сигнал несет информацию о механических характеристиках компонент КМ.

Для обработки измерительной информации и отображения информации о позиционировании датчика относительно объекта контроля было разработано программное обеспечение проведения измерений в заданной локальной «точке» образца КМ.

Экспериментальная отработка прибора ДИ показала возможность его использования для оперативного и безобразцового контроля механических характеристик компонентов КМ.

Литература

1. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992, P. 1564.
2. Булычев С.И., Алехин В.П.. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора: - М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
3. Рудницкий В.А., Рабцевич А.В. Метод динамического индентирования для оценки механических характеристик металлических материалов//Дефектоскопия. – 1997. – № 4. – С. 79–86.
4. Vriend N. M., Kren A. P. Polymer Testing. 2004. Vol. 23. № 4. P. 369 – 375.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL – CE С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Фигуровский Д.К.¹, Первухин М.В.², Тимофеев В.Н.², Роберов И.Г.¹

¹Россия, г. Москва, ФГУП НИИСУ, ²Россия, г. Красноярск, НПП МГД

CONTROL STRUCTURE FORMATION EUTECTIC ALLOY BASED AL-CE SYSTEM USING ELECTROMAGNETIC FIELD

Figurovskiy D.K., Pervuhin M.V., Timofeev V.N., Roberov I.G.

В работе представлены результаты воздействия электромагнитного поля на формирование структуры эвтектики сплава на основе системы Al-Ce. Диспергирование эвтектической составляющей сплава и обеспечение однородности ее распределения по сечению и длине литой заготовки сплава Al-Ce является приоритетной задачей для изготовления токоведущих элементов бортовой электроники.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Перспективным решением поставленной задачи является использование метода литья слитков малого поперечного сечения (диаметром до 25 мм) в электромагнитный кристаллизатор, обеспечивающий управление кристаллизацией и формирования структуры сплава за счет изменения параметров электромагнитного поля [1,2,3].

Показано, что частота тока индуктора является одним из важнейших параметров электромагнитного поля, оказывающего влияние на диспергирование эвтектической составляющей сплава. Электромагнитные силы, действующие на расплав, приводят к его интенсивному перемешиванию. В расплаве возникает два вихря, один из которых располагается непосредственно у фронта кристаллизации и оказывает на него как тепловое так и механическое воздействие, другой располагается над первым и оказывает влияние лишь на распределение температуры в расплаве. Одним из основных факторов, оказывающих влияние на характер и скорость циркуляции металла в жидкой фазе слитка является частота электромагнитного поля, определяющая глубину проникновения электромагнитных сил в расплав. Уменьшение частоты тока индуктора с 60 до 20 кГц приводит к диспергированию микроструктуры и повышению однородности распределения эвтектической составляющей по сечению и длине литой заготовки.

Получены зависимости глубины проникновения электромагнитных сил, скорости движения металла в жидкой фазе слитка, размеры формирующихся элементов структуры эвтектики от частоты электромагнитного поля.

Рассмотрен механизм формирования и морфологические особенности эвтектики сплава системы Al-Ge при воздействии электромагнитного поля в процессе кристаллизации.

Литература

Д.К. Фигуровский, М.В. Первухин, Е.В. Романова. *Металловедение и термическая обработка металлов*. МиТОМ, №4, 2011 г., с.19-23.

М.В. Первухин, Н.В. Сергеев, М.Ю. Хацаюк. *Известия академии наук. Энергетика*. №3 – 2013. С 121 – 129.

Д.К. Фигуровский, М.В. Первухин, Е.В. Романова. *Научно-технические технологии в машиностроении*, №9, 2013, с. 12-18.

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ЛЕНТЫ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СПЛАВА CU(68.4%)NI(30.0%)FE(1.6%)

Харченко А.В., Маклаков А.С., Григорьев А.Н.

Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: kharchenko.andrey@gmail.com

SECOND GENERATION HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTING TAPES ON ALLOY CU(68.4%)NI(30.0%)FE(1.6%)

Kharchenko A.V., Maklakov A.S., Grigoriev A.N.

Second generation high temperature superconducting tapes on alloy Cu(68.4%)Ni(30.0%)Fe(1.6%) are promising materials. The first this substrate has sharp texture. The second is non magnetic. The third is a cheaper than alloys based on nickel. We studied crystallization process and repeat already known procedure of buffer layer and superconductor layer deposition processes.

Двумерные материалы (или пленки) сегодня используются повсеместно: как в быту, так и в составе сложных инженерных устройств. Применение «пленочных» технологий не просто позволяет уменьшить размер, но и получить принципиально новые соединения, обладающие уникальными свойствами. Примером последних служат текстурированные высокотемпературные сверхпроводники (в составе ВТСП-лент второго поколения [1]) и двумерные структуры, в которых реализован эффект эпитаксиальной стабилизации (оксид с температурным переходом «металл-диэлектрик» SmNiO₃ [2] и др.).

В работе выбран химический метод нанесения в приложении к получению протяженных пленок. Для этого, помимо химической основы, необходимо рассмотрение течения жидкости, которое изучено в общем виде для процесса dip coating [3]. В качестве объекта выбран компонент ВТСП-ленты второго поколения – тонкая пленка текстурированного оксида La₂Zr₂O₇ на поверхности подложки из перспективного сплава Cu(68.4%)Ni(30.0%)Fe(1.6%) (массовые проценты) [4]. Выполнен весь путь

получения ВТСП-ленты второго поколения: от получения и изучения металлического сплава до нанесения буферного слоя и высокотемпературного сверхпроводника. Особое внимание уделено самой первой стадии – получению металлической ленты. Для этого в институте физики УрО РАН был выплавлен тройной сплав Cu(68.4%)Ni(30%)Fe(1.6%). Его ковали в прутки при нагревании, затем отжигали для снятия напряжения, остужали и выполняли холодную прокатку. Уже полученная лента поступила к нам, и мы изучали ее кинетику кристаллизации, варьируя температуру и время отжига в вакуумной печи.

Для характеристики металлической ленты использовали растровую электронную микроскопию. Анализировали размер зерен в зависимости от условий термообработки. В проделанной работе удалось оценить интервалы первичной и вторичной кристаллизации, а также определить константы скорости этих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-03-00981.

Литература

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гояла А. Перевод. с англ. под ред. Кауля А.Р. / М.: ЛКИ. 2009. 397 с.
2. Makarevich A.M., Kharchenko A.V., Mankevich A.S., Tymbarenko D.M., Korsakov I.E., Grigoriev A.N. / Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 4696-4700.
3. Groenveld P. Dip-coating by withdrawal of liquid films. / Graad van Doctor in de Technische Wetenschappen ann de Technische Hogeschool Delft. Delft. 1970. P. 121.
4. Хлебникова Ю. В. / ЖТФ. 2015. Т. 85. №3. С. 73-83.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОСТРОЕНИЕ КРИТЕРИЯ ПРОЧНОСТИ УУКМ ТИПА 4Д-Л ПРИ ТРЕХОСНОМ НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

**Барышев А.Н.¹, Кулиш Г.Г.¹, Смердов А.А.¹, Цветков С.В.¹, Ташилов С.В.², Магнитский И.В.²,
Пономарев К.А.²**

¹Россия, г. Москва, ЗАО «Институт композитных технологий», ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»
E-mail: asmerdov@mail.ru

EXPERIMENTAL STUDY AND DEVELOPMENT OF FAILURE CRITERIA FOR 4D-L CARBON- CARBON COMPOSITE IN TRIAXIAL STRESS STATE

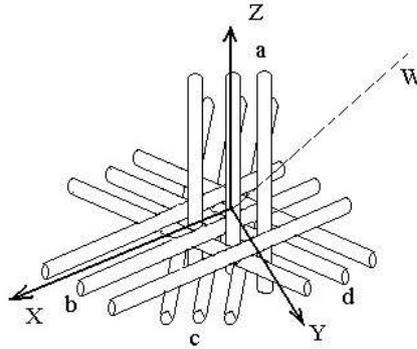
**A.N. Baryshev¹, G.G. Kulish¹, A.A. Smerdov¹, S.V. Tsvetkov¹, S.V. Tashilov², I.V. Magnitskiy², K.A.
Ponomarev²**

¹Russia, Moscow, Institute of composite technologies,

²Russia, Korolev, JSC «Kompozit»

The paper presents the analysis of the symmetry type for the structure of 4D-L carbon-carbon composite material (CCCM). It is shown that the second order criterion cannot be used to describe the strength of the material. To develop a phenomenological criterion for the 4 D-L type CCCM, it is necessary to have experimental data on the material strength under combined state of stress. Experimental set-ups are described which enable one to obtain necessary data. The problems are discussed arising at implementation of various types of combined state of stress with specialized set-ups. Obtained experimental results are also discussed.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ



В докладе представлены результаты исследований, конечной целью которых являлось построение критерия прочности пространственно армированного углерод-углеродного композита (УУКМ) при произвольном трехосном напряженном состоянии.

Структура углерод-углеродного материала типа 4Д-Л показана на рисунке 1 и состоит из четырех семейств углеродных волокон, соединенных углеродной матрицей. Структура материала имеет три взаимно перпендикулярные оси симметрии второго порядка. Если считать толщину армирующих волокон малой по сравнению с представительным элементом материала, то три направления вдоль семейств волокон b, c и d равноправны. Поэтому к элементам симметрии структуры материала добавляется вертикальная ось симметрии шестого порядка. Таким образом, структура УУКМ типа 4Д-Л относится к классу симметрии D_6 (в обозначениях Шенфлиса) [1]. Феноменологический критерий прочности анизотропного материала строится по результатам испытаний образцов материала и в соответствии с инвариантно-полиномиальной формулировкой имеет вид [2]

$$A_i I_i + A_{ij} I_i I_j + A_{ijk} I_i I_j I_k + \dots = 1,$$

где производится суммирование по повторяющимся индексам, и I_1, I_2, \dots, I_n – набор инвариантов тензора напряжений σ_{ij} , составляющих полиномиальный базис для группы симметрии структуры материала. Количество слагаемых в выражении для критерия выбирается исходя из необходимой точности для описания данных прочностных испытаний образцов. Константы $A_i, A_{ij}, A_{ijk}, \dots$ находятся из данных прочностных испытаний.

Для группы симметрии D_6 полиномиальный базис состоит из следующего набора инвариантов [3]:

$$I_1 = \sigma_{33}, I_2 = \sigma_{11} + \sigma_{22}, I_3 = \sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}^2, I_4 = \sigma_{11}(\sigma_{11}^2 + 6\sigma_{11}\sigma_{22} - 12\sigma_{12}^2 + 9\sigma_{22}^2),$$

$$I_5 = \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2, I_6 = \sigma_{31}^2(\sigma_{31}^2 - 3\sigma_{23}^2), I_7 = \sigma_{11}\sigma_{23}^2 + \sigma_{22}\sigma_{31}^2 - 2\sigma_{12}\sigma_{31}\sigma_{23},$$

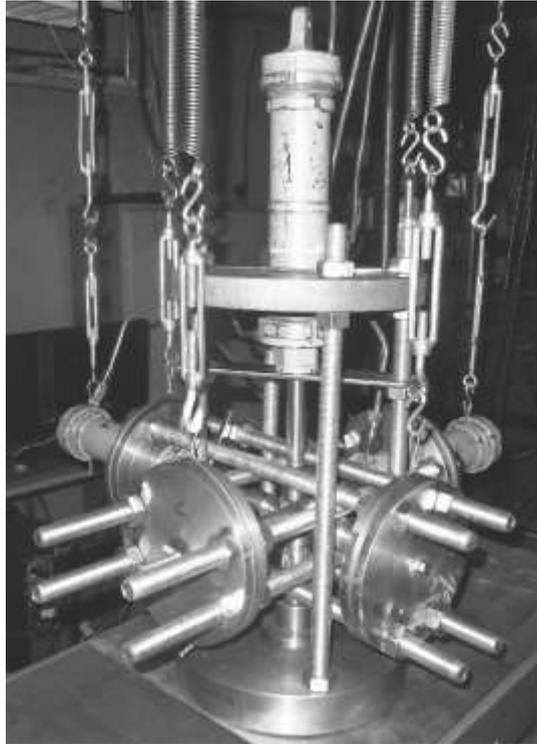
$$I_8 = \sigma_{11}\sigma_{31}^4 + 3\sigma_{11}\sigma_{23}^4 + 2\sigma_{22}\sigma_{31}^4 + 6\sigma_{22}\sigma_{31}^2\sigma_{23}^2 - 8\sigma_{12}\sigma_{31}^3\sigma_{23},$$

$$I_9 = (\sigma_{11}^2 + 2\sigma_{11}\sigma_{22} - 3\sigma_{22}^2 + 4\sigma_{12}^2)\sigma_{31}^2 - 2(\sigma_{11}^2 + 3\sigma_{11}\sigma_{22})(\sigma_{31}^2 + \sigma_{23}^2) + 8\sigma_{11}\sigma_{12}\sigma_{31}$$

Из особенностей свойств материала 4Д-Л показано, что критерий прочности должен иметь порядок не ниже четвертой степени.

Для построения критерия проведена серия испытаний образцов при простейших напряженных состояниях: одноосного сжатия, одноосного растяжения по осям X, Y и Z, чистого сдвига в плоскостях XY, XZ и YZ. Таким образом, получены инженерные пределы прочности:

- предел прочности при растяжении по оси X $F_{+X}=80,8$ МПа
- предел прочности при растяжении по оси Y $F_{+Y}=64,3$ МПа
- предел прочности при растяжении по оси Z $F_{+Z}=112,7$ МПа
- предел прочности при сжатии по оси X $F_{-X}=132,3$ МПа
- предел прочности при сжатии по оси Y $F_{-Y}=116,8$ МПа
- предел прочности при сжатии по оси Z $F_{-Z}=210,0$ МПа
- предел прочности при сдвиге по оси X $F_{XY}=48,7$ МПа
- предел прочности при сдвиге по оси X $F_{XZ}=35,6$ МПа
- предел прочности при сдвиге по оси X $F_{YZ}=34,4$ МПа



Для построения критерия прочности также необходимо получить данные по прочностным испытаниям образцов при сложном напряженном состоянии. Многие методы испытаний образцов композитов из армированных пластиков при сложном напряженном состоянии не подходят для испытаний образцов УУКМ. По этой причине для испытаний образцов УУКМ при сложном напряженном состоянии разработаны новые методики, учитывающие особенности материала 4Д-Л. Разработаны: установка для испытаний образцов материала 4Д-Л на совместное действие сдвиговых и растягивающих напряжений, установка для испытаний образцов на двухосное и трехосное растяжение, установка для испытаний образцов на двухосное и трехосное сжатие.

Одна из этих установок - установка на трехосное сжатие - показана на рисунке 2 и предназначена для испытаний кубических образцов. Установка состоит из трех нагрузочных устройств, в каждое из которых входит гидроцилиндр на 50 кН. Вертикальное нагрузочное устройство закреплено стационарно на станине. Два других нагрузочных устройства подвешиваются на пружинных подвесах, имеющих небольшую жесткость. Такая конструкция установки обеспечивает то, что линии действия сил, приложенных к образцу, всегда проходят через его центр.

Литература

Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.

Зиновьев П.А., Цветков С.В. Инвариантно-полиномиальный критерий прочности анизотропных материалов// Изв. РАН. Механика твердого тела. 1994. №4. С. 140-147

Грин А., Адкинс Дж. Большие упругие деформации и нелинейная механика сплошной среды. М. Мир, 1965. 455 с.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИТЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
САМОРАЗВОРАЧИВАЮЩИХСЯ КОНСТРУКЦИЙ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Чернышенко А.О., Аристов В.Ф.

Россия, г. Переславль-Залесский, ООО "НИИКАМ"

E-mail: ashen80@yandex.ru

**COMPOSITES WITH SHAPE MEMORY EFFECT TO CREATE SELF-DEPLOYING STRUCTURES
FOR SPACE APPLICATIONS
Chernyshenko A.O., Aristov V.F.**

New shape memory copolymer resin designed for cosmic application with “tunable” temperature of shape transformation from 80 to 160°C. This work show the possibility of creating a self-deploying space-related constructions of carbon composites with shape memory effect.

Полимерные материалы, обладающие памятью формы, являются очень привлекательными материалами для создания конструкций способных самостоятельно разворачиваться из компактной транспортабельной формы. Материалы с памятью формы совмещают функцию конструкционного материала с функцией накопителя энергии и привода. Основой функционирования таких полимерных материалов является наличие эластомерной и стеклуемой фаз образующих сшитую структуру. Причем основная форма запоминается в виде сетки связей в стеклуемой фазе, а энергия необходимая для восстановления формы накапливается в виде напряжений в эластомерных сегментах полимера. Основой функционирования таких полимерных материалов является наличие эластомерной и стеклуемой фаз образующих сшитую структуру. Причем основная форма запоминается в виде сетки связей в стеклуемой фазе, а энергия необходимая для восстановления формы накапливается в виде напряжений в эластомерных сегментах полимера. При воздействии, которое приводит к размораживанию подвижностей стеклуемой фазы происходит восстановление запомненной формы. Для применения в условиях космоса особенно интересны материалы, обладающие эффектом памяти формы, но при этом показывающие высокие физико-механические показатели конструкционных материалов. Поэтому основные усилия посвящены разработке углеродных композиционных материалов, обладающих эффектом памяти формы и изделиям из них [1].

Следует отметить, что американская фирма Composite Technology Development (CTD) уже разработала описываемые материалы и провела испытания изделий на космических аппаратах. Так петли с памятью формы были испытаны в составе космического аппарата TacSat-2 (16.12.06 по 05.02.2011) и успешно развернули панель фотоэлектрических преобразователей [2].

В НИИКАМ ведутся работы по созданию отечественных полимерных композиционных материалов обладающих памятью формы и пригодных к эксплуатации в условиях космоса. В литературе описаны различные материалы с памятью формы на основе эпоксидных и уретановых матриц[1], однако такие полимерные материалы не обладают долговечностью в космических условиях. Гораздо более привлекательными для применения в космосе являются полимеры на основе полиэфиркетона [3] и эфирцианатных смол. В нашей лаборатории разработаны новые связующие и углепластики на их основе, обладающие эффектом памяти формы и настраиваемой температурой срабатывания. Возможность использования новых материалов была показана на примере конструкции самораскрывающихся петель с интегрированными пленочными нагревателями, которые могут служить, например, для развертывания панелей солнечных фотоэлектрических преобразователей.

В результате проведенных в НИИКАМ работ по созданию задела в области полимерных композиционных материалов, обладающих эффектом памяти формы мы можем с уверенностью сказать, что возможно создание отечественных материалов и производство изделий. К таким изделиям следует отнести не только самораскрывающиеся петли для раскрытия панелей батарей фотоэлектрических преобразователей, но и саморазворачивающиеся антенны и ферменные конструкции, элементы тепловых экранов и другие крупногабаритные элементы космических аппаратов. Применение композитов с эффектом памяти формы открывает совершенно новые возможности в конструировании и сборке космических аппаратов, так например плоские листы материала могут превращаться непосредственно на орбите в различные объёмные детали несущих конструкций. Так несущие штанги (например трубчатой формы) могут быть свернуты в компактный рулон, который уже на орбите вновь превратится в несущий

элемент конструкции[4]. Следует отметить, что композит с памятью формы по своим прочностным показателям не уступает традиционным углепластикам.

Литература

Yanju Liu, Haiyang Du, Liwu Liu, Jinsong Leng. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review // Smart Mater. Struct. 23 (2014) 023001 (22pp)

Rory Barrett, Will Francis, Erik Abrahamson, Mark S. Lake. Qualification of Elastic Memory Composite Hinges for Spaceflight Applications // 47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference Proceedings, 1 – 4 May 2006, Newport, RI

Ying Shi, Mitra Yoonessi, R. A. Weiss. High Temperature Shape Memory Polymers // Macromolecules 2013, 46, 4160–4167

Witold M. Sokolowski, Seng C. Tan. Advanced Self-Deployable Structures for Space Applications // Journal of spacecraft and rockets, Vol. 44, No. 4, July–August 2007

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ
ПРОИЗВОДСТВА, РАЗРАБАТЫВАЕМЫЕ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

Чесноков А.В.¹, Тимофеев А.Н.², Тимофеев И.А.²

¹Россия, г. Королёв, ГБОУ ВО МО «Технологический Университет», ²Россия, г. Королев, ОАО
«Композит»

E-mail: solis@ua.fm, timofeev.ivan@mail.ru, atimofeev@kompozit-mv.ru

**PERSPECTIVE COMPOSITE MATERIALS AND THEIR PRODUCTION TECHNOLOGY,
DEVELOPED AT THE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Chesnokov A.V., Timofeev A.N., Timofeev I.A.**

This article provides information on some of the current results of the engineering center "High-temperature composite materials" and the direction of development. Most attention in the work of the engineering center is given to the development of technologies for the production of composite materials based on high-temperature thermoplastic polymer - polyether ether ketone, braiding technology, rod assembly automation processes, studies of the microstructure of different composite materials and semi-finished products, the gas-phase synthesis technology of refractory materials.

В Московском областном технологическом университете совместно с ОАО «Композит» создан инжиниринговый центр «Высокотемпературные композиционные материалы». В состав центра входят кафедра «Управление качеством и исследования в области новых материалов и технологий» и две учебно-научные лаборатории: «Лаборатория гетерогенного синтеза перспективных материалов» и «Лаборатория новых способов формообразования тугоплавких материалов и армирующих каркасов».

Наибольшее внимание в работах инжинирингового центра, в т.ч. в рамках договоров с ОАО «Композит», уделяется разработке технологий получения композиционных материалов на основе высокотемпературного термопластичного полимера – полиэфирэфиркетона, технологиям контурного плетения, автоматизации процессов стержневой сборки, исследованиям микроструктуры различных композиционных материалов и полуфабрикатов, газофазных технологий синтеза тугоплавких материалов.

Для проведения работ в инжиниринговом центре имеется технологическое и исследовательское оборудование: радиально-плетельная машина РП64-1-130 лабораторного класса, установка автоматизированной стержневой сборки каркасов, высокотемпературный пресс и высокотемпературный термопластавтомат, эталонный контактный поромер и различного типа печное оборудование.

В статье представлена информация о некоторых текущих результатах деятельности лабораторий и направления её развития.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОНСТРУКЦИОННЫЙ КЕРАМОМАТРИЧНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА,
АРМИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ**

Шавелкина М.Б.¹, Амиров Р.Х.¹, Исхаков М.Э.², Долгобородов А.Ю.¹, Акопов Ф.А.¹

¹Россия, г. Москва, ОИВТ РАН, ²Россия, г. Махачкала, ДГУ

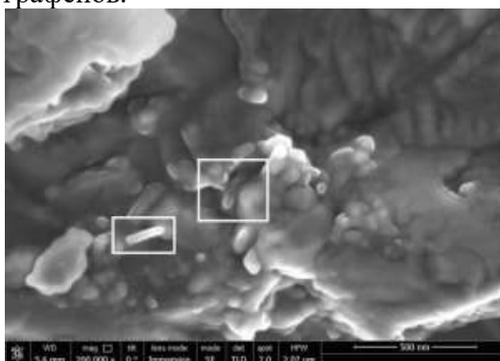
E-mail: mshavelkina@gmail.com

**STRUCTURAL CERAMIC MATRIX COMPOSITE BASED ON BORON NITRIDE REINFORCED
WITH CARBON NANOMATERIALS**

Shavelkina M.B., Amirov R.H., Iskhakov M.E., Dolgoborodov A.Yu., Akopov F.A.

Carbon nanomaterials– cubic boron nitride ceramic has been fabricated by the hot-press method. The results show that carbon nanotubes can be obtained in BN ceramic under the specific hot-press conditions (1450 K and 5,5 GPa in a high-pressure atmosphere) employed by adding of the plasma jet graphene. The effect of a nano-size reinforcement in ceramic matrix composite was observed.

Изделия из высокотемпературной керамики на основе нитрида бора имеют высокую термостойкость и теплопроводность, низкий температурный коэффициент линейного расширения, химическую стойкость к расплавам многих металлов, хорошую механическую обрабатываемость. Такие материалы в виде 2D- и 3D-изделий находят применение в авиационной и космической технике, химическом машиностроении, в создании индивидуальной бронезащиты и других областях. Вместе с тем, керамические материалы имеют низкое значение трещиностойкости. Для повышения трещиностойкости и модуля упругости применяют керамоматричные композиты, армированные волокнами. Целью работы является разработка новых конструкционных высокотемпературных керамоматричных композитов на основе кубического нитрида бора (КВН), когда в качестве волокон были использованы графены. Для проведения исследований была выбрана система BN-Al-TiC с высоким содержанием (более 70 масс. %) КНБ β-BN, аналогичная типовой массе используемой в серийном производстве режущей керамики 7010М ООО «Микробор Композит». Графеновые материалы, предназначенные для перемешивания с порошками β-BN, Al и TiC, были получены в плазмоструйном реакторе при пиролизе ацетилена в атмосфере аргона. Согласно Раман-спектроскопии материалы обладают характерными тремя пиками для малослойных графенов (1360, 1567 и 2685 см⁻¹). Идентификация проводилась по 2D-моду. Одноосное прессование крупноразмерных цилиндрических заготовок композита размером 42×20 мм проводили в стальных пресс-формах при давлении 300 МПа на промышленном гидравлическом прессе. Микроструктуру полученных образцов, средний размер частиц, характер и величину закрытой пористости исследовали методами сканирующей электронной микроскопии. На рисунке представлена поверхность разрушения образца с матрицей КНБ, содержащей 1% графенов.



Обнаружено, что в результате горячего прессования происходит образование нитевидных наноструктур, армирующие межзеренные границы, т.е. получен эффект самоармирования.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОСВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ****Шавелкина М.Б.¹, Амиров Р.Х.¹, Катаржис В.А.¹, Келина И.Ю.², Голубева Н.А.²**¹Россия, г. Москва, ОИВТ РАН, ²Россия, г. Обнинск, АО «ОИПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»
E-mail: mshavelkina@gmail.com**MODIFICATION OF REACTION RELATED SILICON CARBIDE BY CARBON NANOMATERIALS
Shavelkina M.B., Amirov R.H., Katarzhis V.A., Kelina I.Yu., Golubeva N.A.**

Carbon nanotubes—SiC ceramic has been produced by the reaction-bonded silicon carbide method. Stages of preparation procedure involved the fabrication of carbon nanotubes gathered in clusters, and the introduction and fixation of clusters in nanocomposite matrix. The optimum content of the batch process and operating parameters were determined for forming a ceramic material. Physical and mechanical properties of the nanocomposites were investigated.

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств высокотемпературная керамика на основе карбида кремния широко востребована в машиностроении, атомной энергетике, на предприятиях оборонной, металлургической, пищевой, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Наличие в керамической матрице углеродных материалов может значительно повысить прочностные характеристики композиционных материалов с керамической матрицей, значительно улучшить их стойкость к термоудару, скомпенсировать локальные расширения внутри материала.

В докладе представлены результаты по приготовлению и свойствам карбидкремниевых композитов, содержащих углеродные наноматериалы. Наноматериалы получены разложением ацетилен в плазмоструйном реакторе при атмосферном давлении. Найдены режимы, при которых синтезированные нитевидные структуры собраны в жгуты, диаметром не более 100 нм. По технологии реакционно-связанного карбида кремния были изготовлены образцы карбидкремниевой керамики с добавкой углеродных жгутов в 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 масс.%. Показано, что ввод специальной добавки dolapix (2 масс %), повышает химическую совместимость между наноматериалами и SiC и увеличивает прочность границы раздела между ними.

По данным электронной микроскопии скола модифицированной керамики, содержащей 1 масс. % УНТ, не происходит разматывания и вытягивания нанотрубок, что является ключевым моментом в возможности получения композита, обладающего и высокой трещиностойкостью, и высокой прочностью – нетипичной комбинации для керамических материалов. Это объясняет достаточно высокий уровень физико-механических свойств модифицированного композита. Его плотность изменяется в интервалах от 2,857 до 2,881 г/см³, открытая пористость 0,27 – 0,43%, водопоглощение 0,05-0,1%. С увеличением содержания добавки УНТ с 0,01 до 0,5 % наблюдается увеличение значений предела прочности при статическом изгибе с 290 до 345 МПа.

Таким образом, по технологии реакционносвязанного карбида кремния получены опытные образцы композиционной керамики карбид кремния – углеродные наноматериалы с улучшенными физико-механическими свойствами. Повышение трещиностойкости (в 1,5 раза) нанокompозита обеспечивают находящиеся на периферии зерен SiC пиролитические углеродные наноструктуры в виде жгутов с высокой гидрофобностью из-за способа получения. В целом была получена структура композита с сетчато-каркасным распределением углеродных жгутов, что способствует улучшению структуры карбидкремниевой матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ № 16-08-00057а.

**СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ И ЭРОЗИОННОСТОЙКИХ
МАТЕРИАЛАХ**

Шайдунова Г.И., Шатров В.Б., Гатина Е.Р.

Россия, г. Пермь, ПАО НПО «Искра»

E-mail:sgi615@iskra.perm.ru

**FORMATION OF NANOSTRUCTURES IN A HEATPROOF AND EROSION MATERIALS
Shaydurova G.I., Shatrov V.B., Gatina E.R.**

Nanostruktur formation and study their impact on the physical and mechanical properties of polymer composites and thermal protection materials. Use of surfactants in the fibers and fabrics.

Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящие традиционные по прочностным и специальным свойствам, что требует системного подхода к их усовершенствованию. Полимерно-композиционные материалы все более занимают лидирующее положение при проектировании аэрокосмической техники. Волокнистые органические и неорганические наполнители нашли широкое применение в стекло-, органико- и углекомпозиатах. Однако, обращает на себя внимание актуальность необходимости рассмотрения процессов взаимодействия на границе с полимерными матрицами. Изменение поверхностной энергии субстратов может в значительной мере повлиять на межфазное взаимодействие и изменить структуру композита в сторону существенного улучшения.

Выбор направлений для изменения поверхностной энергии с целью улучшения лиофильных свойств зависит от класса материала как объекта исследований. Разнообразие технологических приемов, экспериментально рассматриваемых для технологий производства композитов, сводится к изучению угла смачивания субстратов в исходном состоянии и после выбранного метода обработки. Применение поверхностно-активных веществ, например, для углеродных волокон и тканей, хотя и приводит к повышению физико-механических характеристик на 20-30%, но самое большое влияние оказывает эффективное формирование наноструктур, а это на данном этапе становится реальным. Работы в НПО «Искра» по данному направлению проводились целенаправленно с использованием различных методов обработки:

- электрохимическое осаждение меди;
- пропитка роданидом железа;
- осаждение нанотрубок и нанопорошков.

Обработка полученных результатов позволяет рассматривать это направление, как определяющее для современного материаловедения в композитах. Превалирующим является технологический прием относительно низкотемпературного осаждения наноструктур из органических продуктов, для которых свойственна деградация при температурах, не оказывающих повреждение субстратов как армирующих наполнителей. Предварительно должны быть изучены процессы высокотемпературных физико-химических превращений армирующих наполнителей для установления ограничений по температурному воздействию на поверхность на этапе поверхностной обработки.

Достаточно проблематично вписаться в схемы реальных технологических процессов, осуществляемых намоткой как с использованием препрегов, так и в сухих волокон (жгутов), но достижение более высоких характеристик в изделиях – задача исключительной важности для аэрокосмической техники и должна последовательно решаться с помощью соответствующего дооснащения.

**РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КЛЕЕВ С УГЛЕРОДНЫМИ
НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Щеглов П.А., Гладких С.Н., Башарина Е.Н.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail:p.a.sheglov@gmail.com

DEVELOPMENT AND TESTS OF CONDUCTIVE ADHESIVES WITH CARBON EXCIPIENTS

Shcheglov P.A., Gladkikh S.N., Basharina E.N.

New conductive epoxy structural adhesives have been developed in JSC Kompozit. Adhesives have high conductivity, stable results by physicommechanical characteristics of wide temperature range. These characteristics have increased according to results of Speed-Up Climatrical Tests (27 years).

В ОАО «Композит» был разработан токопроводящий полиуретановый клей холодного отверждения ПУ-ТК-18, работоспособный в интервале температур $\pm 80^{\circ}\text{C}$ ($\pm 150^{\circ}\text{C}$ кратковременно), для наклеивания алюминиевой фольги, металлизированных тканей, пленочных материалов для обеспечения отвода зарядов статического электричества с антеннофидерных устройств (АФУ), бортовой кабельной сети (БКС) и т.п. Но так как в результате ускоренных климатических испытаний (УКИ) установлено падение его проводимости после имитации 20 летнего хранения (по-видимому, из-за окисления порошка никеля) проводилась разработка токопроводящих клеящих материалов, содержащих смесевые углеродные наполнители. Разработаны:

Склеиваемые материалы	$\tau_{\text{сдв}}$, МПа, при температуре, $^{\circ}\text{C}$					$\sigma_{\text{отр}}$, МПа, при температуре, $^{\circ}\text{C}$			
	- 60	-196	20	100	150	- 60	20	100	150
Сталь нержавеющая	7,65	7,45	6,34	1,57	1,58	12,8	5,15	1,68	1,62
Алюминиевый сплав АМгб	6,5	6,33	5,70	1,32	1,31	7,0	5,13	1,35	1,29
Органопластик	3,85	3,66	5,15	1,3	1,24				

- клей ТК-1 - на основе эпоксифенольной смолы, модифицированной низковязкими олигоэфирэпоксидами, смесового амидаминного отвердителя;

- герметик ТГ-1 - на основе смеси низковязких олигоэфирэпоксидов, смесового аминного отвердителя.

Механические характеристики разработанных клеящих материалов представлены в таблицах 1-3, электрические - в таблице 4.

Таблица 1 - Прочности при сдвиге ($\tau_{\text{сдв}}$), отрыве ($\sigma_{\text{отр}}$) соединений на клее ТК-1 при температурах от минус 196 до 150°C

Таблица 2 - Прочности при сдвиге герметика ТГ-1 от минус 196 до 150°C

Склеиваемые материалы	Прочность при сдвиге, МПа, при температуре, $^{\circ}\text{C}$				
	Плюс 20	Минус 60	Минус 196	Плюс 100	Плюс 150
Сталь нержавеющая	3,9	9,1	7,7	1,54	1,2
Алюминиевый сплав марки АМгб	3,9	5,8	6,5	1,45	1,15
Органопластик	3,15	4,5	4,0	1,7	1,04

Таблица 3 - Показатели при растяжении герметика ТГ-1 от минус 60 до 150°C

Температура испытаний, $^{\circ}\text{C}$	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
Плюс 20	4,7	10,0
Минус 60	19,0	1,0
Плюс 100	1,5	4,2
Плюс 150	1,2	3,2

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Таблица 4 – Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) токопроводящих материалов через 2-90 суток после изготовления

Шифр композиции	ρ_v Ом·м, $\cdot 10^{-2}$ после выдержки в течение суток				
	2	5	30	60	90
ТК-1	6,7	1,1	1,5	0,67	0,58
ТГ-1	2,1	2,0	0,71	0,32	0,35

Из результатов испытаний, представленных в таблицах 1, 2, 3, 4 видно:

- разработанные материалы имеют высокую адгезию к нержавеющей стали, алюминиевому сплаву, органопластику;
- герметик ТГ-1 имеет относительное удлинение при растяжении $\geq 10\%$;
- оба материала имеют высокую проводимость $\rho_v = (0,32-0,6) \cdot 10^{-2}$ Ом·м.

Из показателей электрического сопротивления материалов после УКИ, представленных в таблице 5, видно сохранение проводимости $(0,6-1,0) \cdot 10^{-2}$ Ом·м разработанных клея и герметика после имитации их 27 летнего хранения. По результатам УКИ, установлено, что герметик ТГ-1 вызывает коррозию на алюминиевом сплаве АМг6 в процессе хранения.

Таблица 5 – Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) материалов после УКИ

Шифр материала	ρ_v Ом·м, $\cdot 10^{-2}$ после съёмов				
	Исходное	1 (3 года)	2 (11,5 лет)	3 (16,5 лет)	4 (27 лет)
ТК-1	0,4	0,7	0,62	0,59	0,58
ТГ-1	1,7	1,0	0,98	0,52	0,95

Таблица 6 - Прочности соединений на клеи ТК-1, герметике ТГ-1 после УКИ

Материал	Склеиваемые материалы	Показатели прочности, МПа									
		На сдвиг					На отрыв				
		Исходные	после съёмов УКИ				Исходные	после съёмов УКИ			
			1	2	3	4		1	2	3	4
ТК-1	АМг6	5,8	4,1	3,3	7,2	5,3	5,6	1,9	3,0	1,8	3,3
	Нерж. Ст.	6,1	7,4	9,1	10,1	9,6	5,2	4,4	3,7	3,7	5,2
ТГ-1	Нерж. Ст.	3,9	5,9	12,0	8,8	7,2	-	-	-	-	-

Из результатов испытаний клеевых соединений после УКИ, представленных в таблице 6 видно, что для образцов из нержавеющей стали с клеем ТК-1 прочность при сдвиге возрастает на 50%, прочность при отрыве практически не снижается. На образцах из алюминиевого сплава АМг6 прочность склеивания при сдвиге мало изменяется, при отрыве снижается на $\sim 40\%$. На образцах из нержавеющей стали с герметиком ТГ-1 прочность клеевых соединений при сдвиге возрастает почти на 100%.

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ КЛЕИ ДЛЯ СБОРКИ ЭЛЕКТРОИЗДЕЛИЙ БОРТОВОЙ АППАРАТУРЫ

Гладких С.Н., Шестаков А.С.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: kompolit@yandex.ru, info@kompozit-mv.ru

ELECTRICALLY CONDUCTIVITY ADHESIVES FOR ONBOARD EQUIPMENT

Gladkikh S.N.; Shestakov A.S.

JSC Kompozit has developed the new electrically conductivity and thermal conductivity adhesives. Which full powder silver for aero-space application.

На предприятии ОАО "Композит" разработаны токопроводящие клеи на основе эпоксидных смол и порошков серебра, предназначенные для низкоомного контактного соединения элементов

электроизделий (ЭРИ), так как применение токопроводящих клеев взамен пайки является перспективной технологией на операциях монтажа элементов, интегральных схем, кристаллоносителей, самих кристаллов и т.п. в производстве изделий микроэлектроники, полупроводниковых и других электронных приборов.

В таблице 1 представлены разработанные эпоксидные токопроводящие клеи серии ЭТК - двухупаковочные токопроводящие клеи холодного и горячего отверждения, их эксплуатационные и технологические характеристики. Клей ЭТК-6 применяется для наклеивания крышек приборов с целью их электрогерметизации, наклеивания микросхем на корпуса приборов в изделиях, эксплуатирующихся в условиях вибраций и ударных нагрузок. Токопроводящий клей ТТК с удельным объемным электрическим сопротивлением не более $2,5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, имеет прочность на сдвиг соединений алюминиевого сплава АМг6 при 20 °С не менее 8,3 МПа, работоспособный при температурах от минус 196 °С до плюс 250 °С, в условиях воздействия вибраций, повышенной влажности, паров топлива, бензина. Применяется при изготовлении датчиковой аппаратуры. По минимальным показателям газовыделения клеи ЭТК-6, ЭТК-15, ТТК соответствуют требованиям ГОСТ Р 50109-92.

Таблица 1. Характеристики двухкомпонентных клеев ЭТК

Наименование показателя	Марка клея					
	ЭТК-6	ЭТК-10	ЭТК-12	ЭТК-13	ЭТК-15	
Жизнеспособность в массе 100 мг при (25±10) °С, мин, не менее	30	50	30	30	60	
Режим отверждения: температура, °С / время, ч	60*/6	100/3	120/2	120/2	120/3	80/8
Удельное объемное электрическое сопротивление $\times 10^{-4}$, Ом·см, не более	5,0	2,0	1,5–3,0	3,0	3,0	
Прочность на сдвиг соединений сплава АМг6 при (25±10) °С, МПа, не менее	3,0	4,0	4,5-6,0	5,0	3,5	3,8

*Примечание. Клей ЭТК-6 может отверждаться при (25±5) оС в течение не менее 5 суток.

В таблице 2 представлены характеристики одноупаковочных клеев, разработанных для технологий микросборочного производства, не содержащих растворителей, со сроком хранения не менее 6 месяцев при температуре (1-5)°С. Некоторые из разработанных клеев являются аналогами импортных клеев по технологическим свойствам, электрическим и прочностным характеристикам.

Таблица 2. Характеристики однокомпонентных (одноупаковочных) клеев

Наименование показателя	Марка клея			
	ОТК-С	ЭТК-9С	ОТК-Н	ЭТК-9Н
Режим отверждения: температура, °С / время, ч	175/2	120/1-2 затем 150/1	175/2	120/2
Удельное объемное электрическое сопротивление $\times 10^{-4}$, Ом·см, не более	2,5	2,0	250	640
Прочность на сдвиг соединений сплава АМг6 при (25±10) °С, МПа, не менее	11,7	8,0	14	8,0
Наполнитель	порошок серебра		карбонильный никель	

В настоящее время в ОАО "Композит" проводятся поисковые исследования в части токопроводящих серебросодержащих клеев с коэффициентом теплопроводности 8–15 Вт/(м·К) и выше,

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

потребность в которых значительно увеличилась в связи с задачами миниатюризации электронных компонентов и обеспечением их надежной работы в теплонагруженных узлах.

Миниатюризация ЭРИ ограничена проблемой рассеяния большой выделяемой тепловой мощности. В частности, при разработке миниатюрных вторичных источников питания бортовой аппаратуры космических аппаратов одной из главных задач, наряду с получением требуемых характеристик, является уменьшение массогабаритных показателей до уровня ведущих зарубежных аналогов. Известно так же, что для снижения массогабаритных характеристик изделий микросборочного производства особенно эффективным является применение склеивания вместо других способов соединения. Для обеспечения надежной работы таких изделий применяемые в них клеящие материалы должны иметь максимально достижимые эксплуатационные характеристики в части теплопроводности, электропроводности, прочности, стабильности в условиях воздействия спецфакторов космического пространства и т. д.

Разработаны образцы однокомпонентных токопроводящих клеев двух типов:

- с содержанием 80–82% порошков серебра, с коэффициентом теплопроводности 6–8,0 Вт/(м·К), электрическим сопротивлением $\rho_v (5-8) \cdot 10^{-5}$ Ом·см, отверждающиеся при ступенчатом нагреве от 120°C до 175°C с усадкой до 5%, которые могут применяться для элементов со значительными склеиваемыми поверхностями;

- с содержанием 89–90% порошков серебра, с коэффициентом теплопроводности 10–17 Вт/(м·К), электрическим сопротивлением $\rho_v (0,6-8) \cdot 10^{-5}$ Ом·см, отверждающиеся в два этапа: 1 ч при 100°C и 1 ч при 175°C. К сожалению, эти клеи, как и некоторые зарубежные с высокой теплопроводностью, могут применяться только для наклеивания небольших элементов.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТОВ УУКМ МЕТОДОМ КИНЕТИЧЕСКОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ

Шипша В.Г., Васильев В.А., Регер А.В.

Россия, г. Санкт-Петербург, ООО «НТЦ «Эталон»

E-mail: shipshavg@yandex.ru

DETERMINATION OF THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE COMPONENTS OF THE CCCM BY THE METHOD OF KINETIC INDENTATION

Shipsha V.G., Vasilyev V.A., Reger A.V.

This article the authors present a method of measuring the modulus of elasticity of the components of the CCCM by using the indenter in the shape of a truncated cone. Taking into account the particular structure of the components of the CCCM.

Пространственно армированные углерод-углеродные материалы (УУКМ) (с 3D- , 4D – армированием) представляют собой каркас из углеродных стержней, совмещенный с углеродной матрицей [1]. Сложная внутренняя структура УУКМ во многом определяет их служебные свойства. Физико-механические характеристики компонентов (стержней и матрицы) УУКМ, используемые при проектировании и прочностных расчетах, могут отличаться от таковых в реальных изделиях. Для подтверждения соответствия физико-механических характеристик компонентов в составе УУКМ требованиям конструкторской документации, необходимо определять эти характеристики методами неразрушающего контроля. В качестве такой характеристики рассматривается модуль упругости (модуль Юнга).

С учетом масштаба компонентов УУКМ (диаметр армирующего стержня $\sim(0,5...0,7)$ мм) для определения модуля упругости приемлемым является метод инструментального индентирования в микродиапазоне (ИИ) [2,3]. Метод ИИ, заключается во вдавливании индентора в поверхность образца до достижения заданной нагрузки F_{max} или глубины вдавливания h_{max} с последующей разгрузкой. При этом регистрируется зависимость «нагрузка F – внедрение h » (рис.1,а), которая анализируется по методу Оливера-Фарра [2].

При адаптации метода ИИ для определения модуля упругости ЕИТ компонентов УУКМ были выполнены систематические исследования морфологии и дефектности компонентов УУКМ, а также обоснования основных параметров методики измерений при использовании микро/нано-твердомера МНТ-КМ [4].

Основные выводы этих исследований заключаются в следующем:

- в структуре УУКМ неизбежно присутствуют дефекты, соизмеримые с размерами отпечатков инденторов (пирамиды Виккерса, Берковича), применяемых при ИИ. Структурная неоднородность и дефектность стержней существенно влияет на результаты измерений при ИИ;
- получаемые при ИИ значения модуля упругости характеризуют малые микрообъемы материала и не могут быть корректно распространены на весь стержень УУКМ;
- сравнение полученных результатов ЕИТ стержней УУКМ с данными других авторов[5] показали значительные различия в их значениях.

Анализ схемы нагружения стержня и получаемого отпечатка при использовании пирамид Берковича (ПБ) показывает, что филаменты стержня испытывают как сжимающие, так и изгибающие нагрузки, что приводит к разрушению их касательными напряжениями и уплотнению фрагментов совместно с матрицей. Рассмотренные представления показаны на рисунке 1. С учетом этого определение модуля упругости ЕИТ стержня по кривой разгрузки на диаграмме «F - h» является не вполне корректным.

Для уменьшения влияния структурной неоднородности и дефектности стержней, а также реализации более корректной схемы нагружения при ИИ предложено использовать индентор в виде усеченного конуса (УК) с диаметром контактирующей поверхности 100мкм. В этом случае участок индентирования испытывает в основном сжимающие напряжения, и при используемых нагрузках (до 1,5 Н) деформация является упругой, что подтверждается отсутствием на исследуемой поверхности видимого отпечатка (см. рисунок 1) и диаграммой индентирования «F - h» (см. рисунок 2)

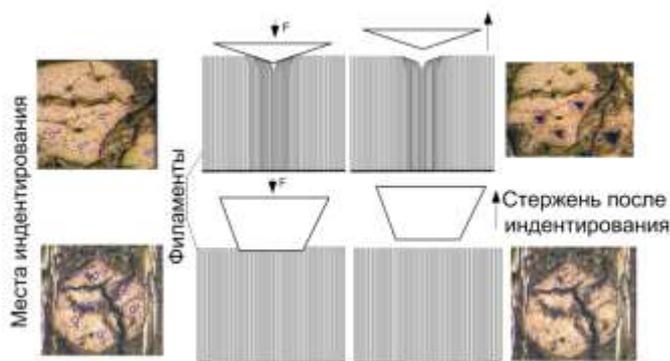


Рисунок 1- Схема индентирования армирующих компонентов

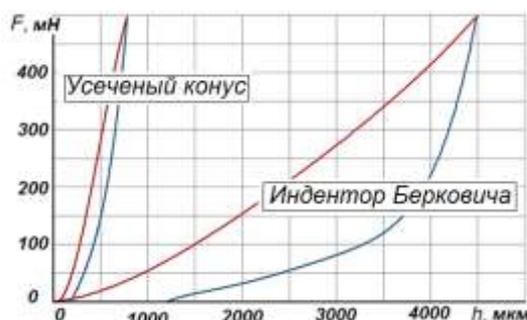


Рисунок 2-Диаграммы индентирования стержня УУКМ усеченным конусом и индентором Берковича

Результаты определения ЕИТ стержней УУКМ с использованием индентора в виде УК показали следующее. Диаграмма индентирования «F - h» (см. рисунок 2) усеченным конусом демонстрирует практически упругие деформации, что позволяет более корректно определять модуль упругости ЕИТ стержней. Достаточно большое пятно контакта (порядка 100 мкм) позволяет проводить измерения с учетом имеющихся дефектов структуры стержней и получать интегральные по площади сечения стержней значения ЕИТ.

Обнаруженная зависимость $EIT = f(F)$ при использовании ПБ[4] наблюдается и для УК. Этот факт необходимо учитывать при выборе параметров ИИ в НД на контроль УУКМ методом ИИ.

Результаты проведенных исследований легли в основу проекта «Методики определения микротвердости и модуля упругости компонентов УУКМ методом кинетического индентирования», который проходит опытную апробацию в ОАО «Комполит».

Литература:

1. Бушуев Ю.Г., Персии М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы. - Москва: «Металлургия», 1994. - 127 с.
2. Материалы металлические. Определение твердости и других характеристик материалов инструментальным методом вдавливания. ISO 14577-1:2002. 2002.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

3. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Част 1. Метод испытаний. ГОСТ Р 8.748 - 2011. – М.: Стандартинформ, 2013. - 28 с.

4. Шипша В.Г. и др. Особенности неразрушающего контроля физико-механических характеристик компонентов УУКМ материалов методом инструментального индентирования // Сб. тр. 1-й дистанционной научно-техн. конф. НККМ–2014 «Приборы и методы неразрушающего контроля качества изделий и конструкций из композиционных материалов». — Санкт-Петербург: Свен, 2015.- С.77-86.

5. Вагин В.П. и др. Проблемы и задачи неразрушающего контроля деталей, узлов и сборочных единиц из углерод-углеродных и керамоматричных КМ нового поколения// Сб. тр. 1-й дистанционной научно-техн. конф. НККМ–2014 «Приборы и методы неразрушающего контроля качества изделий и конструкций из композиционных материалов». — Санкт-Петербург: Свен, 2015.- С.4577-56.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА УУКМ СТРУКТУРЫ 2-D РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Широян Д.С., Лахин А.В.

Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: shiroyan01@yandex.ru, pyrocarbide@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE PROPERTIES OF 2-D STRUCTURE OF CARBON-CARBON COMPOSITES OF VARYING DENSITY

Shiroyan D.S., Lakhin A.V.

OJSC «Kompozit»

Based on the results of this work revealed that higher values of the compressive strength and a high density can be achieved by using a modified regime impregnation matrix of fiber preforms

На основании требований заказчика разрабатываемые углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) должны обеспечить работоспособность изделий на их основе, в качестве которых могут выступать критически нагруженные элементы конструкций ракетной техники. Актуальность разработки УУКМ, имеющих стабильные и более прогнозируемые эксплуатационные свойства при воздействии высокотемпературных газовых потоков, обусловлена выдвигаемыми техническими требованиями к элементам конструкций изделий. Кроме того, повышение качества изготавливаемых материалов необходимо для их высокой конкурентоспособности в данной отрасли.

Одним из применяемых методов получения УУКМ является пропитка армирующих каркасов расплавом каменноугольного пека, с последующей термообработкой под высоким давлением с образованием кокса [1].

В настоящее время на ОАО «Композит» выпускается УУКМ марки «Арголон» на основе ткано-прошивного каркаса структуры 2-D и кокса каменноугольного пека. В зависимости от количества циклов, производится материал с различными сдаточными характеристиками. На первом цикле применяется, так называемая «бесконтейнерная пропитка».

В промышленно-реализованном процессе перед началом проведения стадии пропитки пек загружают, расплавляют и хранят в расплавленном виде. Со временем происходит «старение» связующего, сопровождающееся ухудшением его пропиточных свойств, что связано с изменением группового состава. Также процесс пропитки является трудоемким и энергозатратным, в связи с потребностью поддержания пека в расплавленном состоянии круглосуточно, а также утилизацией остатков расплава пека.

Целью настоящей работы являлось:

- установление влияния фактора использования нового пека, а не его расплава, оставшегося после предшествующих циклов пропитки, на качество изготовленного материала;
- изучение возможности производства УУКМ марки «Арголон» в измененном аппаратурном оформлении для повышения экономической эффективности производства;
- установление фактора влияния контейнерной пропитки каркаса, начиная с 1 цикла, на свойства получаемого материала.

На основании вышеперечисленного, проведен эксперимент с различным количеством циклов пропитки тканно-прошивного армирующего каркаса структуры 2-D пеком, при условии использования перед каждым циклом нового пека. Для насыщения углеродной матрицей использовали каменноугольный пек, отвечающий стандартным свойствам [2]. Каркас помещали в металлический контейнер, производили засыпку пеком с последующей установкой в автоклав. Таким образом, в эксперименте была осуществлена схема стадии «пропитка-карбонизация» за один процесс. Первые 2 стадии насыщения углеродной матрицей производили при засыпке гранулированным пеком, а перед 3 стадией пек измельчали в порошок. В ходе работы был получен УУКМ, свойства которого представлены в таблице. Помимо этого в таблице приводится для сравнения характеристики УУКМ, полученного по промышленному режиму.

Таблица. Характеристики УУКМ марок «Арголон» структуры 2-D различной плотности, полученных по промышленному и измененному режимам уплотнения углеродной матрицей на различных стадиях

Показатель	Одностадийный процесс производства «Арголона» низкоплотного		Трехстадийный процесс производства «Арголона» с повышенной плотностью	
	Промышл.	Измен.	Промышл.	Измен.
Плотность, г/см ³	1,1	1,09	1,39	1,52
Предел прочности при сжатии, МПа	67,5±3	108±4	138±5	190±7
Теплопроводность при 50 ОС, Вт/(м·К)	0,41±0,03	0,55 *±0,03	1,17 *±0,04	1,78*±0,05

*- данные получены на таблетках $\varnothing 12 \times 4$ мм.

По результатам проведенной работы установлено, что при использовании измененного режима уплотнения каркасов матрицей могут быть достигнуты более высокие значения прочности при сжатии как для УУКМ марки «Арголон» с низкой плотностью, так и для УУКМ марки «Арголон» с повышенной плотностью. Для УУКМ с повышенной плотностью при этом достигается более высокое значение плотности.

Список использованной литературы:

Углерод-углеродные композиционные материалы: Справ. Изд. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А.: Металлургия, 1994, 128 с.

ГОСТ 10200-83. Пек электродный среднетемпературный. Технические условия

ОПЕРАТОРЫ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ЛОКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Яковлева Е.Н., Яковлев В.Б.

Россия, г.Москва, НИУ «МИЭТ»

E-mail: elizaveta.miet@gmail.com

CONCENTRATION OPERATORS OF ELECTRIC FIELD FOR THE ANALYSIS OF LOCAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS

Yakovleva E.N., Yakovlev V.B.

A method of prediction of distributions of local electric fields in composite media based on analysis of the tensor operators of the concentration of intensity and induction as functions of volume concentrations and average distance between inclusions is proposed. The analytical expressions are obtained for the operators of the concentration of electric fields in various types of inclusions (spheres, fibers, layers) of composite materials. Diagrams for these values from volume concentration and average distance are presented for spherical inclusions.

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

Для разработки и внедрения композиционных материалов, особенно в электронике и радиотехнике, огромную роль играют методы теоретического исследования и математического моделирования их поведения при внешних воздействиях различного рода. Подобный анализ позволяет существенно сократить сроки проектирования, заранее оценить сложности технологического процесса, уменьшить трудозатраты и, соответственно, стоимость разработки композита с заданными свойствами. Существуют два вида свойств композиционного материала, подлежащих анализу, – материальные (эффективные), характеризующие поведение композита как целого, и полевые, связывающие внешние (или средние по материалу) электрические воздействия на материал с локальными значениями напряженности и индукции электрического поля внутри элемента неоднородности (включения). Представленная работа посвящена теоретическому решению второй проблемы.

Для матричного статистически однородного композиционного материала с шарообразными включениями, а так же включениями в виде волокон и слоев, разработан метод вычисления локальных значений электрического поля при различных внешних воздействиях [1]. Проведены расчеты и получены аналитические выражения для изотропных значений диэлектрических характеристик матрицы и включений. В основе метода расчета лежит определение оператора концентрации электрического поля $E_i(r) = K_{ij}^E(r) \langle E_j(r) \rangle$, где угловые скобки определяют операцию усреднения по объему (аналогичное выражение можно записать и для компонент вектора индукции $D_i(r) = K_{ij}^D(r) \langle D_j(r) \rangle$).

Операторы концентрации электрического поля были получены в результате решения уравнения Пуассона с кусочно-однородными коэффициентами с помощью введения параметров вспомогательного однородного тела сравнения. Данная задача представляет собой задачу многих тел, которая не имеет точного решения. В качестве приближения был использован метод обобщенного сингулярного приближения теории случайных полей, позволяющий учитывать взаимодействия включений друг с другом. [2] При этом значения напряженности и индукции электрических полей внутри элементов неоднородностей являются однородными, но отличаются друг от друга.

В рамках данной работы производится расчет зависимости значений операторов концентрации электрического поля от объемной концентрации включений в материале. В свою очередь, объемная концентрация может быть связана со средним расстоянием между включениями, что дает возможность построить зависимости операторов концентрации полей и от среднего расстояния между включениями. На рисунках 1а и 1б представлены зависимости операторов $K^E(r)$ и $K^D(r)$ от объемной концентрации шарообразных включений v_2 и от соотношения h/R , где $2h$ – среднее расстояние между включениями, а R – радиус включения.

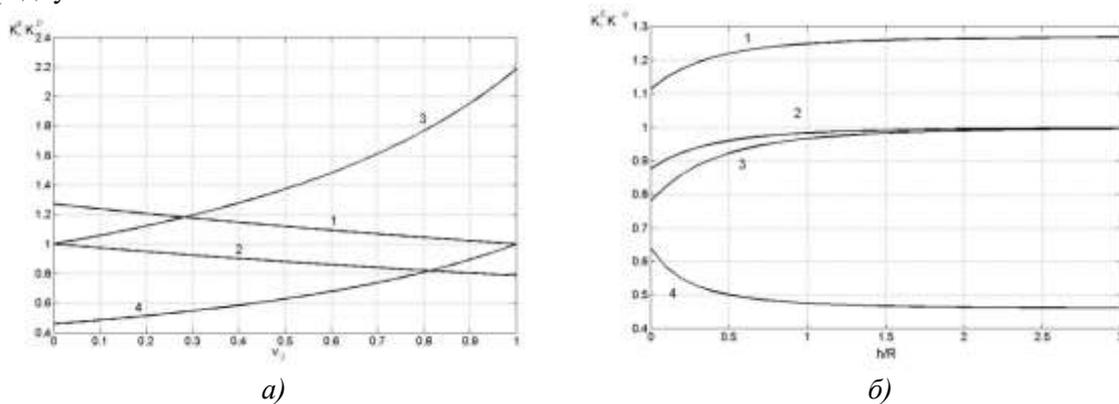


Рисунок 1. Зависимость операторов $K^E(r)$ (кривые 1, 2) и $K^D(r)$ (кривые 3, 4) от объемной концентрации шарообразных включений v_2 (а) и от соотношения h/R (б). Кривые 2 и 3 соответствуют случаю $r \in V_{\text{включения}}$, а 1 и 4 - $r \in V_{\text{матрицы}}$. В качестве матрицы рассматривается эпоксидная смола ($K = 10$), а в качестве включения – стекло ($K = 3.6$)

Аналогичные вычисления проводится для волокнистых и слоистых композиционных материалов. Следует отметить, что выход значений на постоянную величину с ростом h/R свидетельствует о

нивелировании влияний включений при их малой концентрации (соответственно, большом расстоянии друг от друга). Однако при малых расстояниях между включениями зависимость является существенно нелинейной.

Литература

Колесников В. И., Яковлев В. Б., Бардушкин В. В., Лавров И. В., Сычев А. П., Яковлева Е. Н. О методе анализа распределений локальных электрических полей в композиционном материале // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 467. – № 3. – С. 275–279.

Колесников В. И., Яковлев В. Б., Бардушкин В. В., Лавров И. В., Сычев А. П., Яковлева Е. Н. Об объединении методов оценки эффективных диэлектрических характеристик гетерогенных сред на основе обобщенного сингулярного приближения // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452. – № 1. – С. 27–31.

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭФФЕКТИВНЫХ И ЛОКАЛЬНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**

Яковлев В.Б.

Россия, г.Москва, НИУ «МИЭТ»

E-mail:yakovlev@miee.ru

**MATHEMATICAL METHODS OF ANALYSIS OF EFFECTIVE AND LOCAL CHARACTERISTICS
OF DIELECTRIC COMPOSITES**

Yakovlev V.B.

Mathematical methods of analysis of local and effective properties of composites and polycrystals are developed. In the framework of the general singular approximation the analytic expressions for the calculation of effective dielectric parameters and operators of the concentration of electric fields, connecting the external electrical loadings on the material with local significance within a single inclusion, are obtained. Comparison with known methods and the analysis of limiting condition are realized.

При поиске новых, обладающих нужными свойствами неоднородных материалов, большое значение приобретают фундаментальные теории прогнозирования и расчета свойств поликристаллов и композитов. Это обусловлено тем, что в многокомпонентных системах приходится проводить экспериментальную работу, которая требует колоссальных затрат времени, материальных и финансовых ресурсов. При этом нет уверенности, что будет получено оптимальное решение. Фундаментальные теории обеспечивают качественную оценку и позволяют производить количественные расчеты основных определяющих свойств многокомпонентных поликристаллов и композитов, к которым относятся эффективные и локальные характеристики.

Несмотря на обилие работ в области диэлектрических материалов и разнообразие моделей неоднородных сред, ощущается недостаток теорий, в которых с единой точки зрения рассматриваются известные методы вычисления их характеристик, а так же учитывается форма компонентов и различие физических свойств, определяются границы применимости таких методов. При этом ключевой проблемой и отличительной чертой этих методов является способ учета в той или иной форме взаимодействия элементов неоднородности друг с другом. Описание такого взаимодействия с теоретической точки зрения требует использования интегральных операторов, однако при этом решение будет иметь вид некоторого функционала. Для получения расчетных соотношений требуется введение ряда ограничений, например, однородности полей в пределах отдельного элемента неоднородности.

В настоящей работе выведены точные операторные выражения для эффективных $\langle D_i(r) \rangle = \varepsilon_{ij}^* \langle E_j(r) \rangle$ и локальных $E_i(r) = K_{ij}^E(r) \langle E_j(r) \rangle$ характеристик композита, а затем в обобщённом сингулярном приближении получены расчётные формулы общего вида в предположении, что среда состоит из зёрен эллипсоидальной формы. При этом удалось показать, что ряд известных приближений получаются как частные случаи обобщённого сингулярного приближения при соответствующем выборе параметра среды сравнения или способа получения расчетных формул

СЕКЦИЯ 2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

(приближения Максвелла-Гарнетта, Винера, Бруггемана, корреляционные приближения, приближение Ландау). На основе предложенного подхода для двухкомпонентной среды со сферическими изотропными зёрнами, строится дифференциальный процесс, приводящий к принципиально новому уравнению, обладающему высокой степенью общности и в предельных частных случаях совпадающему с уравнением Максвелла-Гарнетта, симметричным или асимметричным уравнениями Бруггемана. Особенность дифференциального процесса состоит в том, что введение параметров в дифференциальный процесс позволило получить уравнение, сочетающее в себе и черты исходного приближения, на основе которого строился процесс, и черты дифференциального приближения. Проведено сравнение предложенного подхода и обобщённого подхода эффективной среды Страуда. Показано, что они являются родственными.

Для получения расчетных соотношений локальных характеристик был использован подход, основанный на определении операторов концентрации электрических полей в композите, связывающих локальные и средние значения электрического поля. Представленные задачи используют один и тот же математический аппарат и отличаются только процедурой выражения необходимых величин. Показано, что в предельном случае, выражение переходит в известное для единичного включения. Получен ряд приближений, аналогичных приближениям для эффективных характеристик.

Построенные в настоящей работе модели случайно-неоднородных сред и разработанные методы расчёта представляют собой математический аппарат для прогнозирования свойств композитов и поликристаллов, что может быть использовано в микро- и наноэлектронике при конструировании материалов с желаемыми физическими характеристиками, анализе процессов поляризации сегнетокерамики, прогнозирования оптических и СВЧ свойств, например, спектров поглощения, отражения и пропускания в тонких пленках.

Литература

Колесников В. И., Яковлев В. Б., Бардушкин В. В., Лавров И. В., Сычев А. П., Яковлева Е. Н. Об объединении методов оценки эффективных диэлектрических характеристик гетерогенных сред на основе обобщенного сингулярного приближения // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452. – № 1. – С. 27–31.

Колесников В. И., Яковлев В. Б., Бардушкин В. В., Лавров И. В., Сычев А. П., Яковлева Е. Н. О методе анализа распределений локальных электрических полей в композиционном материале // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 467. – № 3. – С. 275–279

***СЕКЦИЯ 3
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ
ВЫСОКОЧИСТЫЕ***

RESEARCH OF SiC CVD TECHNOLOGY AND EQUIPMENT

Dai Yu, Hu Xianglong, Ma Weidong

China, Changsha, «Advanced Corporation for Materials & Equipments»

E-mail: daiyu@vip.163.com

CVD process is one of the main method of SiC coating. This paper is on the basis of SiC CVD coating process features, research on equipment structure optimize through controlling of temperature uniformity, gas flow distribution, reaction gases and cover gas ratio, thus to control the structure, morphology and phase composition of SiC coating. In application of materials, carbon fiber with strengthen phase is easily react with oxygen, water and corrosive salts, and spoil the whole material quality. Now, protection coating is the most effective way for materials in such applications, and CVD(Chemical Vapor Deposition) is the major method to do the coating. Lots of research showing that during CVD of SiC process, the deposition temperature, reaction material concentration and gases ratio are the key factors to influence the SiC coating quality. In this paper, it states how to optimize the structure of equipment temperature field and gases field, and how to precise control the temperature, gas flow, reaction gas and cover gas, thus to create a good control condition of SiC coating structure, morphology and phase composition.

Аннотация: Технология химического газофазного осаждения является одним из основных методов изготовления карбидокремниевого покрытия. Технологические особенности изготовления карбидокремниевого покрытия по технологии химического газофазного осаждения в основном сводятся к контролю равномерности температурного поля, контролю однородности поля потока, контролю соотношения реакционного газа и несущего газа и т.д. Производится оптимизация проектирования конструкции оборудования химического газофазного осаждения карбида кремния для того, чтобы осуществить эффективный контроль структуры карбидокремниевого покрытия, морфологии организации и фазного состава.

Теоретические основы химического газофазного осаждения

Факторов, влияющих на качество покрытия CVD карбида кремния, очень много. В основном, они включают в себя температуру осаждения, концентрацию реагирующего вещества, соотношение реакционного и несущего газа, давление осаждения, и т.д. (1) Температура осаждения (2) Концентрация реагирующего вещества (3) Соотношение реакционного газа и несущего газа

Оборудование химического газофазного осаждения

При приготовлении карбида кремния с помощью метода химического газофазного осаждения в качестве прекурсора используется MTS, и предоставляются источник кремния и источник углерода реакции осаждения; при использовании H₂ в качестве несущего газа и реакционного газа вносится MTS в камеру реакции посредством барботажного метода, Ar является разреженным газом. Конструкция оборудования химического газофазного осаждения показана на рисунке 1.

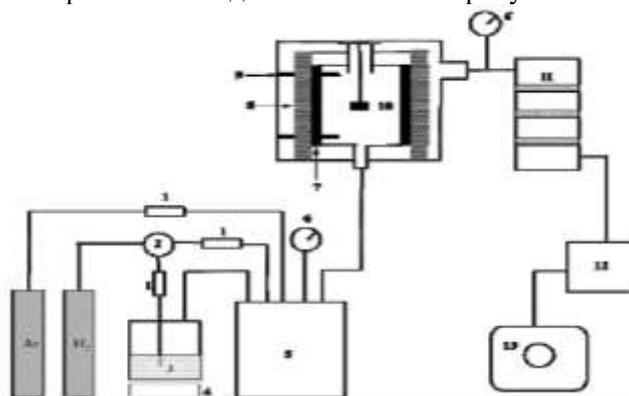


Рис. 1. Схема конструкции оборудования химического газофазного осаждения

1- Расходомер; 2- Трёхходовой клапан; 3- Барботажная ёмкость; 4- Электронные весы; 5- Бак для смешивания газа; 6- Вакуумный манометр; 7- Графитный нагревательный элемент; 8- Теплоизоляционный углеродный войлок; 9- Термопара; 10- Образец; 11, 12, 13- Специальные системы обработки выхлопных газов.

Контроль равномерности температурного поля

Для одной и той же системы реакции температура осаждения оказывает сравнительно большое влияние на скорость химической реакции в процессе осаждения, поэтому температура осаждения является одним из самых важных факторов, влияющих на морфологию и структуру покрытия. Состояние распределения температуры в рабочей области оборудования химического газофазного осаждения непосредственно влияет на скорость химической реакции всех зон в рабочей области, затем оказывает влияние на структуру, организацию, фазный состав покрытия. Равномерность температуры оборудования может быть повышена через рациональное проектирование зоны компенсации температуры, рациональное проектирование расположения и формы нагревателей, использование технологии независимого многозонного контроля температуры и т. д.

Контроль равномерности поля потока

В процессе CVD концентрация реакционного газа тесно связана со скоростью осаждения. Равномерность поля потока в рабочей области оборудования химического газофазного осаждения определила равномерность осаждения каждой точки на обрабатываемой детали. Это требует сначала определить режим контроля расхода, давления и скорости потока технологического газа, режим размещения впускного газа и структуры впускного сопла и выпускного сопла.

Контроль соотношения реакционного газа и несущего газа

Выводы

В настоящее время изготовление защитной системы карбидокремниевого покрытия с помощью метода химического газофазного осаждения является самой эффективной мерой для решения проблем, связанных с применением композитного материала на основе неоксидной керамики, армированного углеродным волокном и других высокотемпературных конструкционных материалов в суровых высокотемпературных условиях. Многочисленные исследования показывают, что в процессе химического газофазного осаждения карбида кремния температура осаждения, концентрация реагирующего вещества, соотношение реакционного газа и несущего газа и другие факторы являются ключевыми факторами, влияющими на качество карбидокремниевого покрытия. Конструкция в качестве носителя реализации технологических параметров, и характеристики оборудования химического газофазного осаждения карбида кремния определяют качество карбидокремниевого покрытия. В данной статье за счёт оптимизации проектирования системы реализации температуры, системы реализации атмосферы, системы труб технологического газа и других конструкций оборудования химического газофазного осаждения карбида кремния осуществлен точный контроль температурного поля, поля потока, соотношения реакционного газа и несущего газа, и других технологий в процессе эксплуатации оборудования. Созданы условия для эффективного контроля структуры, морфологии организации и фазного состава карбидокремниевого покрытия.

FUNCTIONAL TUNGSTEN DISULFIDE NANOPARTICLES: FROM HYDROGEN STORAGE MEDIA TO ELECTRONIC APPLICATIONS

Laikhtman A.¹, Zak A.¹, Sezen M.², Alonso J.A.³, Martinez J.I.⁴, Enachescu M.⁵

¹Israel, Holon, Holon Institute of Technology (HIT)

²Turkey, Istanbul, Sabanci University Nanotechnology Research and Application Center (SUNUM)

³Spain, Valladolid, Department of Theoretical, Atomic and Optical Physics, University of Valladolid

⁴Spain, Madrid, Institute of Material Science of Madrid (ICMM-CSIC)

⁵Romania, Bucharest, Center for Surface Science and Nanotechnology (CSSNT), University Politehnica of Bucharest

E-mail: alexl@hit.ac.il

Inorganic nanotubes and inorganic fullerene-like nanoparticles (NP) of WS₂ are exploited as porous media for hydrogen storage [1]. A new approach of using hydrogen activated by radiofrequency plasma dramatically increased the efficiency of its absorption on the NP surface as compared to hydrogenation by high pressure molecular unactivated hydrogen. The chemical configuration of the absorbed hydrogen is of primary importance as it affects its absorption stability and possibility of release. For this purpose we applied both the experimental

analysis methods by using various spectroscopy and microscopy techniques and the theoretical model. Micro-Raman spectroscopy was used as a primary tool to elucidate chemical bonding of hydrogen and to distinguish between chemi- and physisorption. To provide stronger confirmation for hydrogenation by plasma treatment, also deuterium was used instead of hydrogen. In all plasma-hydrogenated samples of WS₂ NP molecular form of the absorbed hydrogen (H₂) was clearly identified: in the frame of this study we did not find any experimental evidence for intercalation of atomic hydrogen. In addition, it was shown that hydrogen is generally stable under high vacuum conditions at room temperature, which implies its stability at the ambient atmosphere. A model based on the density functional theory (DFT) was developed to simulate the absorption of hydrogen in the WS₂ NP. The DFT model considers various absorption sites and defines the preferential locations of the absorbed hydrogen in several WS₂ structures, like this shown in Fig. 1. It demonstrates good concordance between theory and experiment and providing tools for optimization of hydrogen exposure conditions and the type of substrate materials.

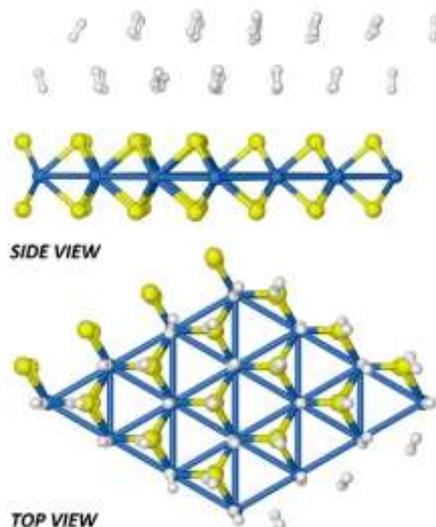


Fig.1. Optimized structure for two monolayers of H₂ molecules adsorbed on top of a WS₂ layer.

Another possible application of WS₂ NP is based on the fact that they conserve their semiconductor and diamagnetic behavior of bulk WS₂ material. Implantation of metal atoms like Ga, Nb, Cl, Re, etc. into the crystal structure of these NP can change their electronic (semiconductor to metal transfer), magnetic (diamagnetic to paramagnetic transfer), and optical properties, surface characteristics, and chemical behavior. These parameters are of extreme interest during the last few decades as could be useful in many nanotechnology applications, like photovoltaics and optoelectronics, catalysts and sensors preparation, and even tribology and lubrication. For example, doping of WS₂ fullerene-like NP with Re atoms resulted in their improved lubrication properties due to increase in electrical conductivity which led to electrostatic mutual repulsion [2].

Focused ion beam (FIB) etching was already applied for ion implantation into different materials with the objective to apply this technology as an alternative method for fabricating semiconductor devices [3]. For WS₂ NP, the previously used Ga⁺ doses of $\sim 10^{17}$ cm⁻² induced damage and amorphization. However, when decreasing the Ga⁺ ion dose to $1-3 \times 10^{15}$ cm⁻², the resultant structural damage was minor and the characteristic bands in the micro-Raman spectra taken from the ion-exposed WS₂ samples were mostly identical to the pristine WS₂ NP. Nevertheless, even at these low ion doses FIB irradiation, Ga⁺ atoms penetrated to the NP to the concentrations of 0.2-0.6 at.%, (dependent on the dose and the NP type), as measured by EDS. Micro-Raman spectra of the FIB-treated materials showed appearance of a number of additional small peaks in the 180-300 cm⁻¹ region. These features can be attributed to the formation Ga-Ga and Ga-S bonds.

FIB-induced implantation of Ga to WS₂ NP to the concentrations listed above may considerably affect their electronic and electrical properties. In order to determine the modifications induced by the Ga⁺ FIB irradiation in the WS₂ NP, various measurements will be applied like four point probe I-V electrical measurements, scanning tunneling spectroscopy, SQUID magnetometry (superconducting quantum interference device), etc.

References

1. A. Laikhtman, S. Michaelson, A. Hoffman, T.K. Kim, H.R. Moon, A. Zak. Int. J. Hydrogen Energ., 2014, 39, 9837.

2. L. Rapoport, A. Moshkovich, V. Perfileyev, A. Laikhtman, I. Lapsker, L. Yadgarov, R. Rosentsveig, R. Tenne. Trib. Lett., 2012 45, 257.
3. C.A. Volkert, A.M. Minor. MRS Bulletin, 2007, 32, 389.

**ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРОКАТКИ В ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ
ВАЛКАХ И ПОСТРОЕНИЕ ЕГО МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ В ПРОГРАММЕ DEFORM-
3D**

Акопян К.Э., Карелин Ф.Р., Карелин Р.Д., Просвирнин В.В., Юсупов В.С.
Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН
E-mail: kaakopyan@yandex.ru

**PROSPECTS OF HELICOIDAL ROLLING PROCESS AND DEVELOPMENT OF IT'S
MATEMATICAL MODEL IN DEFORM-3D**

Akopyan K.E., Karelin F.R., Karelin R.D., Prosvirnin V.V., Yusupov V.S.

Annotation.

In this study, mathematical model of helicoidal rolling were built. Obtained results defined that helicoidal rolling provides additional melting of cast macrostructure due to appearance of macroshear deformation. It leads to the increase of technological plasticity and decrease the energy-power parameters of longitudinal rolling. These effects enable deformation of hard-rolled materials without crack formation. Also it leads to the reduction of transverse anisotropy.

Методом математического моделирования в программе DEFORM-3D был исследован характер распределения интенсивности напряжений и деформации при продольной прокатке в геликоидальных валках. Данный метод прокатки был впервые предложен и описан в работах [1-5] ИМЕТ РАН.

Следует отметить особенность нового конструктивного решения изготовления прокатных валков. Геликоид наносится только на половину длины бочки валка. Другая половина этого валка остается гладкой, и на ней происходит раскатка ранее полученного рельефа до гладкой поверхности полосы (рис.1). Такой подход позволяет увеличить производительность процесса из-за сокращения числа перевалок на дуореверсивном стане.

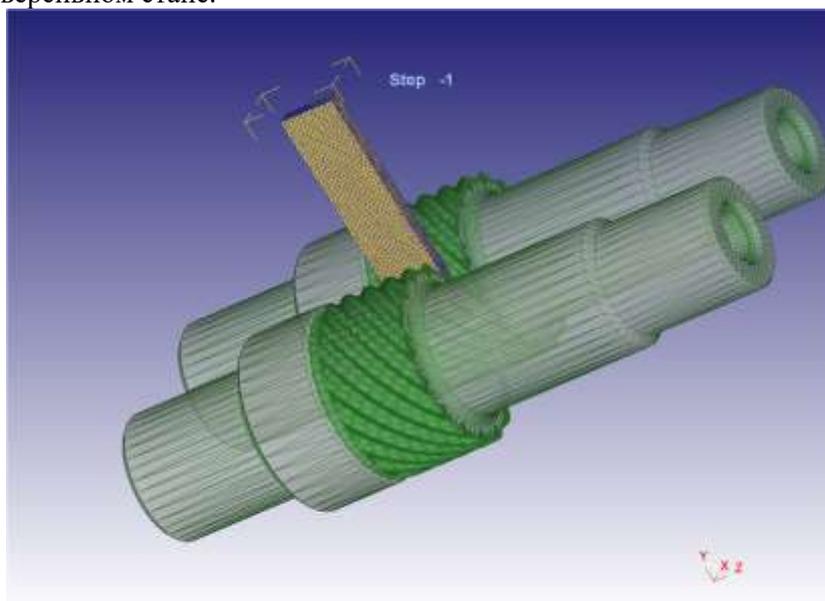


Рисунок 1 – Внешний вид рабочей поверхности прокатных валков

В результате расчета были получены поля деформаций, интенсивности деформации, напряжений и др. В ходе проведения работы установлено, что интенсивность напряжений изменяется по всей глубине

заготовке и распространяется за пределы очага деформации. Интенсивность деформации достигает максимального значения в месте контакта выступа с полосой и образует сетку, окружающую недеформированные зоны.

Величину макросдвигов наилучшим образом отражает интенсивность деформации (рис.2), которая пропорциональна второму инварианту тензора конечных деформаций. Она характеризует наколенную деформацию в заданной материальной точке в процессе прокатки [5].

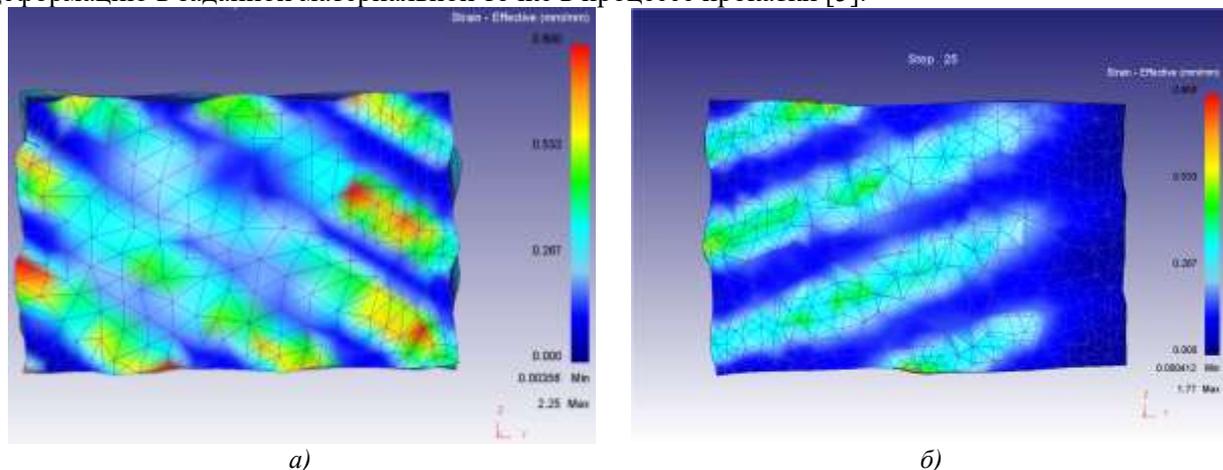


Рисунок 2 – Поле интенсивности деформации (мм/мм) при прокатке заготовки 8x60x100 мм из алюминиевого сплава АД1 в геликоидальных валках $\varnothing 110$ мм с глубиной внедрения 2 мм с разными углами наклона спирали захода к оси валка: а) $\alpha=45^\circ$; б) $\alpha=60^\circ$.

Полученные в работе результаты подтверждают перспективность развития данного способа прокатки и дают возможность выявить основные его преимущества по сравнению с продольной прокаткой только в гладких валках, а именно:

- обеспечение дополнительной проработки литой макроструктуры сплава за счет макросдвиговой деформации;

- повышение технологической пластичности и снижение энергосиловых параметров продольной прокатки, что позволяет прокатывать труднодеформируемые материалы без разрушения;

- улучшение свойств листовой продукции за счет уменьшения анизотропии механических свойств;

Литература

Патент № 2407605, Российская Федерация. Геликоидальный прокатный валок / Карелин Ф.Р., Чопоров В.Ф., Юсупов В.С., Трайно А.И., Губанова Н.В. Бюлл. № 36. 2010 г.

Патент РФ № 2427434, Российская Федерация. Способ получения листового проката / Юсупов В.С., Карелин Ф.Р., Трайно А.И., Чопоров В.Ф., Губанова Н.В., Лайшева Н.В., Мариев С.А. Бюлл. № 24, 2011 г.

Карелин Ф.Р., Юсупов В.С., Чопоров В.Ф. и др. Продольная прокатка в геликоидальных валках. Сталь, 2011, №3, с. 31-33.

Карелин Ф.Р. Математическое моделирование процесса прокатки в геликоидальных валках / Карелин Ф.Р., Чопоров В.Ф., Юсупов В.С. и др. // Сб. «Инновационные технологии обработки металлов давлением». 18-20 октября 2011. г. Москва, МИСиС. С.239-245.

Губанова Н.В., Карелин Ф.Р., Чопоров В.Ф., Юсупов В.С. Исследование процесса прокатки в геликоидальных валках методом математического моделирования в программе Deform 3D, Металлы, 2011, №2, с.24-30.

ДЕТЕКТОР РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТИОГАЛЛАТА СЕРЕБРА

Асадов С.М.

Азербайджан, г. Баку, ИКНХ НАНА

E-mail: salim7777@gmail.com

X-RAY DETECTOR BASED ON THE SILVER THIOGALLATE

Asadov S.M.

Set high values for X-ray conductivity and sensitivity coefficients at room temperature of grown AgGaS₂ single crystals, enables to recommend these materials for creation of uncooled and virtually inertialess X-ray detecting devices on their base.

Монокристаллы AgGaS₂ со структурой халькопирита являются одним из материалов для применения в оптических устройствах, работающих в ИК-диапазоне благодаря высоким нелинейным оптическим коэффициентам и соответствующего двулучепреломления. Они также являются перспективными материалами для изготовления квантовых генераторов, предназначенных к применению в нелинейной оптике, спектроскопии и связи. Анализ литературных данных указывает на то, что известные физические параметры AgGaS₂, в частности, оптические свойства, температура плавления, параметры кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, сопротивление при 298 К, отличаются друг от друга. Это различие в характеристиках AgGaS₂ можно связать с технологией получения монокристаллов.

Одним из эффективных методов кристаллизации монокристаллов является применение метода химических газотранспортных реакций (ХТР). Это одна из исследовательских методик, которая и в настоящее время с успехом используется для решения задачи роста кристаллов. Использование ХТР позволяет существенно снизить температуру процесса кристаллизации, в частности, неорганических веществ.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов рентгенопроводимости и рентгеночувствительности при комнатной температуре полученных методом ХТР монокристаллов AgGaS₂.

Структуру синтезированных из элементов кристаллов AgGaS₂ идентифицировали рентгенографическим методом. Параметры кристаллической решетки AgGaS₂ определяли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK α -излучения. Погрешность определения параметров кристаллической решетки составляла 0.001 Å. Установлено, что структура кристаллов AgGaS₂ (a = 5.757 Å, c = 10.311 Å) соответствует устойчивой при комнатной температуре тетрагональной сингонии (пространственная группа I24d) типа халькопирита.

Методом ХТР из синтезированных поликристаллических слитков AgGaS₂ в кварцевой ампуле, вакуумированной до остаточного давления 1.33×10^{-3} Па, были выращены монокристаллы.

При изготовлении образцов из AgGaS₂ для рентгендозиметрических измерений контакты к ним были созданы нанесением серебряной пасты на боковые торцы образцов монокристалла. Рентгеновское излучение в процессе измерений направлялось в межконтактную область изготовленных детекторов рентгеновского излучения.

С целью изучения рентгендозиметрических характеристик полученных монокристаллов AgGaS₂ в качестве источника рентгеновского излучения использована установка типа УРС с трубкой БСВ-2(Cu). Интенсивность рентгеновского излучения регулировалась посредством вариации тока в трубке при каждом заданном значении ускоряющего потенциала на ней. Абсолютные значения доз рентгеновского излучения измерены рентгендозиметром ДРГЗ-02. Изменение величины тока в исследованных образцах под действием рентгеновского излучения регистрировалось в режиме малого нагрузочного сопротивления ($R_n \ll R_{\text{крист.}}$) с помощью электрометрического усилителя типа У5-9.

Исследуемые монокристаллы AgGaS₂ проявляли высокую чувствительность к рентгеновскому излучению. Коэффициент рентгенопроводимости, характеризующий рентгеночувствительность монокристалла, определяли по формуле: $K_{\sigma} = \sigma_E - \sigma_0 / \sigma_0 \cdot E$

где σ_E – проводимость образца под действием рентгеновского облучения мощностью дозы E (Р/мин); σ_0 – темновая удельная проводимость монокристалла.

Рентгенчувствительность монокристалла определяли по формуле: $K = \Delta I_{E,0} / U \cdot E$, где $\Delta I_{E,0} = I_E - I_0$; I_E – величина тока в образце при мощности дозы рентгеновского облучения E (Р/мин); I_0 – темновой ток; U – внешнее приложенное к образцу электрическое напряжение.

Определены значения коэффициентов рентгеночувствительности монокристаллов AgGaS₂ при различных значениях ускоряющего потенциала на рентгеновской трубке V_a (или эффективной жесткости излучения) и соответствующих дозах рентгеновского излучения.

Установлено, что коэффициент рентгеночувствительности AgGaS₂ изменяется в интервале 1.16×10^{-13} – 1.66×10^{-12} (А·мин)/(В·Р). Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что при $V_a = 25$ кэВ имел место довольно крутой рост K от E . При $V_a = 30$ кэВ после небольшого роста K наблюдался его спад, а с дальнейшим увеличением эффективной жесткости рентгеновского излучения вплоть до 50 кэВ зависимость $K(E)$ при всех дозах излучения носила спадающий характер и слабо зависела от E .

Аналогичные закономерности были получены и для дозовой зависимости коэффициента рентгенопроводимости K_σ монокристаллов AgGaS₂. Установлено, что с увеличением V_a рентгеночувствительность монокристалла AgGaS₂ уменьшается.

Изучены также рентгенамперные характеристики монокристаллов AgGaS₂, из которых следует, что зависимость стационарного рентгенотока от дозы рентгеновского излучения носит степенной характер: $\Delta I_{E,0} = I_E - I_0 \sim E^\alpha$. При $V_a = 25$ кэВ рентгенамперная характеристика исследованного монокристалла при малых дозах излучения была квадратичной, а затем значение α составляло 0.85. При сравнительно больших дозах значение показателя степени α по мере увеличения эффективной жесткости рентгеновского излучения уменьшалось до 0.6.

Нами изучена также кинетика рентгенотока в образцах AgGaS₂. Было обнаружено, что при отключении рентгеновского излучения уровень темнового тока в образце устанавливался почти сразу, в отличие от монокристаллов CdIn₂S₄ [1] и CdGa₂S₄ [2] со структурой халькопирита.

Таким образом, установлено, что коэффициент рентгеночувствительности (K) выращенных методом ХТР монокристаллов AgGaS₂ варьируется в пределах 1.16×10^{-13} – 1.66×10^{-12} (А·мин)/(В·Р) при эффективной жесткости излучения $V_a = 25$ – 50 кэВ мощностью дозы $E = 0.75$ – 78.05 Р/мин. Из рентгенамперных характеристик монокристалла AgGaS₂ установлено, что зависимость стационарного рентгенотока от дозы рентгеновского излучения носит степенной характер: $\Delta I_{E,0} \sim E^\alpha$. Обнаружено, что показатель степени α по мере увеличения V_a уменьшался от 2 до 0.6.

Литература

1. С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов. Перспективные материалы. 2010. № 1. С.45–48.
2. С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов. Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 663–665.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ В-ФАЗЫ В СПЛАВЕ PD60-CU40 (МАСС. %).

Ашмарин А.А.¹, Рошан Н.Р.¹, Чистова Т.В.¹, Бурханов Г.С.¹, Коновалов А.А.¹, Ризаханов Р.Н.²

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»

E-mail:ashmarin_artem@list.ru

Наиболее эффективный способ получения высокочистого водорода - его извлечение из газовой смеси через мембраны [1]. Наиболее перспективным для промышленного применения материалом мембран является сплав на основе палладия с 40 масс. % Cu, встречающийся в двух модификациях ГЦК

и типа CsCl. Наилучшим функциональным свойствам отвечает β -фаза существующая у сплава Pd-40Cu до температуры порядка 600°C , получаемая путем холодной пластической деформации. В работе была построена и применена на практике зависимость параметра решетки ГЦК тв. р-ра. PdCu от содержания Pd [2] и предложен механизм фазового перехода ГЦК в CsCl.

Литература.

[1] Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, М. А. Тылкина «Сплавы палладия» Москва. Наука 1967 г. С. 199-201.

[2] Лякишев Н.П. (Ред.). « Диаграммы состояния двойных металлических систем»: Справочник М.:Машиностроение, 2001 Т. 3. С. 290-291.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Дергунова Н.Н., Пенкина Т.Н., Фомина А.А.
Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН
E-mail:kazenas@imet.ac.ru

APPLICATION OF ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA METHOD FOR DETERMINATION OF ZIRCONIUM FORMS IN ALLOYS ON BASIS OF NICKEL

Kazenas E.K., Volchenkova V.A., Andreeva N.A., Dergunova N.N., Penkina T.N., Fomina A.A.

Using AES-ICP were developed methods for determination of zirconium forms in nickel-based alloys without prior separation of the matrix in a wide range of concentrations from $n \cdot 10^{-4}$ to n% with good metrological characteristics. The relative standard deviation (S_r) is less then 0,2.

Для изучения физико-химических основ извлечения металлов из комплексных руд разработана методика раздельного определения количества циркония, растворенного в металле, и, циркония, находящегося в виде наночастиц ZrO_2 .

Для исследований использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA JOBIN YVON» (Франция-Япония). Высокое разрешение (5рм) спектрометра обеспечивает лучшее соотношение сигнала к фону, что приводит к низким пределам обнаружения элементов. Выбраны оптимальные аналитические параметры определения циркония: длина волны - 339,198 нм; мощность разряда – 1,2 кВт; охлаждающий поток аргона – 14 л/мин; транспортирующий – 0,80 л/мин; плазмообразующий – 0,5 л/мин; высота наблюдения – 14 мм над верхним витком индукционной катушки; скорость подачи образцов – 1,0 мл/мин. Изучено влияние матричного элемента (никеля) и способы его устранения. На рис. 1 представлены зависимости аналитических сигналов различных концентраций циркония от величины концентрации никеля. Содержание никеля до 10 г/л не оказывает влияния на аналитические сигналы растворов, содержащих более 2 ppb циркония. Это делает возможным прямое, без отделения никелевой матрицы определение Zr, начиная от $2 \cdot 10^{-4}\%$. В случае меньших концентраций циркония необходимо проводить предварительное отделение матрицы или использовать методы математического моделирования.

Для перевода в раствор Zr, растворенного в металле, использовали царскую водку: смесь $HCl_{\text{конц}} + HNO_{3\text{конц}}$ (3:1). Оксид циркония (ZrO_2) является одним из самых трудно вскрываемых соединений. Растворение ZrO_2 проводили в системе микроволновой пробоподготовки MARS 5 (SEM Corporation, США) при разных режимах (P, T) различными смесями кислот. Результаты представлены в таблице 1. Изучена степень извлечения ZrO_2 в зависимости от природы растворителя и времени обработки. Оксид циркония растворялся в смеси: $Hf + HNO_{3\text{конц}} + HCl_{\text{конц}}$ (4:3:1) в течение 40 минут при температуре 210°C .

Полноту перевода в раствор оксида циркония найденной смесью контролировали классическим методом: переводением ZrO_2 в раствор после сплавления образцов с солями щелочных металлов. Получены достаточно близкие результаты определения циркония. Использование современной автоклавной пробоподготовки для растворения образцов кислотами предпочтительнее классического сплавления, так как уменьшается время проведения анализа, а самое главное, улучшаются метрологические характеристики определения циркония. При использовании сплавления с оксидами и солями щелочных металлов ухудшаются пределы обнаружения элементов по двум причинам: резко возрастает величина холостого опыта и присутствие больших концентраций щелочных металлов в растворе неблагоприятно сказывается на аналитических сигналах определяемых элементов в спектроскопических методах анализа. В этом случае элементы реально определять, начиная с сотых долей процента.

Разработанные методики позволили определять содержания различных форм циркония, начиная от $n \cdot 10^{-4} \%$ и выше. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,2.

Раздельное определение содержаний циркония и оксида циркония в модельном расплаве Ni-Sn- ZrO_2 позволило оценить количество наночастиц, участвующих в гетерофазном взаимодействии с оловом, и удалившихся на границу раздела фаз в виде ансамблей и количество наночастиц, присутствующих в расплаве и влияющих на процесс кристаллизации и структуру металла.

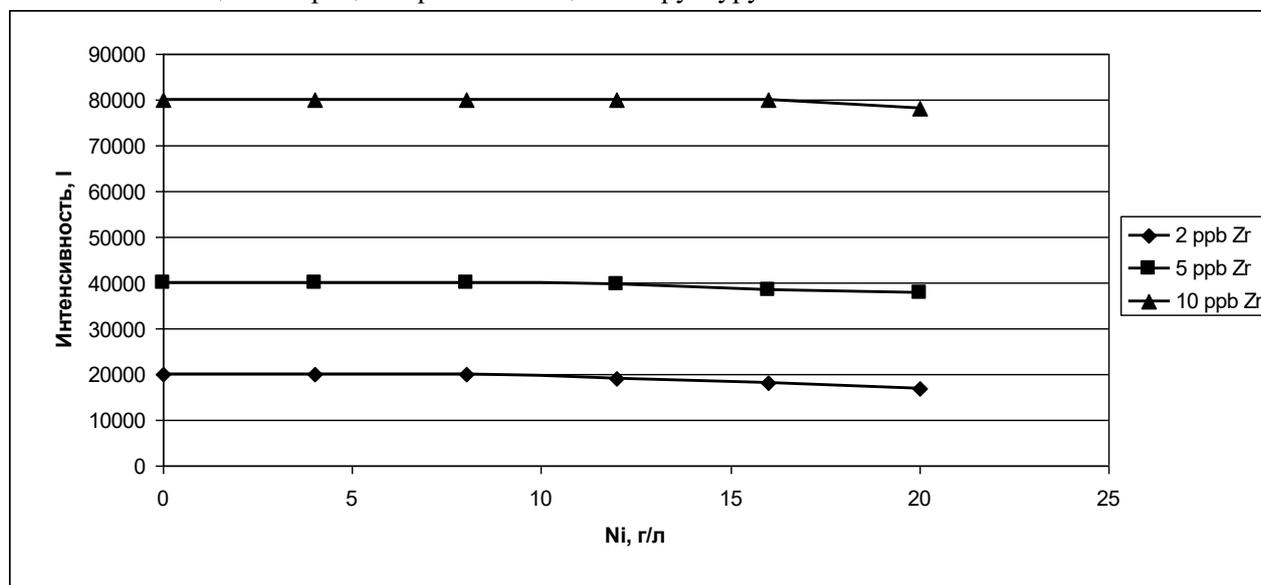


Рисунок 1 - Матричное влияние никеля на АЭС с ИСП определение циркония

Таблица 1 - Результаты АЭС с ИСП определения циркония при использовании различных способов растворения

Метод вскрытия проб	Смеси для растворения	Условия растворения	Содержание Zr, %	S_r
Растворение в открытых сосудах	$HCl_{конц}$	Нагревание в термостойкой стеклянной посуде	0,0008	0,2
	$HNO_{3конц}$		0,0009	0,2
	$H_2SO_{4конц}$		0,0008	0,2
	$HCl_{конц} + HNO_{3конц} (3:1)$		0,0030	0,2
	$HCl_{конц} + HNO_{3конц} (3:1) + H_2O_2$		0,0029	0,2
	$H_2SO_{4конц} + HNO_{3конц} (1:1)$		0,0030	0,2
Растворение в закрытой системе Mars 5	$HCl_{конц} + HNO_{3конц} + HF_{конц} (1:3:4)$	210 °C 45 минут	0,29	0,04
	$H_2SO_{4конц} + HNO_{3конц} (1:1)$		0,0030	0,2
	$HCl_{конц} + HNO_{3конц} (3:1) + H_2O_2$		0,0030	0,2
Сплавление	Na_2CO_3	Pt посуда 1000-1200 °C	0,22	0,06
	$Na_2CO_3 + Na_2BO_4$		0,30	0,05

	LiBO ₂	10-20 мин.	0,28	0,05
--	-------------------	------------	------	------

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНОГО ЛИТЕЙНОГО СПЛАВА ДЛЯ ТЕРМОРАЗМЕРОСТАБИЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ

Гвоздков И.А.¹, Беликов Б.А.¹, Сизенев В.С.¹, Брянцев П.Ю.²

¹Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ²Россия, г. Москва, НИТУ «МИСИС»

E-mail:beryllium@kompozit-mv.ru

INVESTIGATING OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF CASTING ALLOY FOR THERMAL-DIMENSIONAL STABLE PARTS

Gvozdkov I.A., Belikov B.A., Sisenev V.S., Bryantsev P.U.

Reviewed requirements to materials for space-based optoelectronic devices (OED). Observed the prospects of using beryllium-silicium alloys to develop thermal-dimensional stable casting alloy: alloy with composition close to the eutectic point will provide thermal-dimensional agreement of parts in OED.

The experimental alloys were made by investment casting, with beryllium content from 34 to 44% by weight. The microstructure was investigated by optical and scanning electron microscopy, hardness determined at room temperature and the linear coefficient of thermal expansion (CTE) in the temperature range from 20 to 500 °C.

The microstructure of eutectic alloy consist of eutectic and primary beryllium dendrites. The eutectic phase has both a columnar and plate structure. Primary dendrites surrounded by pure silicon, which is formed by forming a degenerate eutectic. Pores detected in the microstructure of alloys, pore distribution is diffuse in nature, and the shape is mainly spherical, which indicates the gas-shrinkage porosity. The presence in the structure of hypereutectic alloy primary silicon crystals leads to embrittlement.

The measured hardness of the alloys is between 450 and 550 HV, which are characterized as intractable alloys.

The coefficient of linear thermal expansion of experimental alloys is reduced to 50% in the temperature range 20-500 °C, compared with technical sintered beryllium. Detected weak CTE dependence on temperature: the value of the CTE of the experimental alloys increases by only 12 % in the temperature range 100-500 °C, while the CTE of beryllium is changed to 48 %. Reduced CTE of alloys provides thermal-dimensional agreement to optical glasses used in the OED.

Рассмотрены требования к материалам для оптико-электронных приборов (ОЭП) космического базирования. Показана перспективность использования сплавов системы бериллий-кремний для разработки терморазмеростабильного литейного сплава: сплав близкий по составу к эвтектической точке обеспечит термосогласованность деталей и узлов ОЭП.

Получены экспериментальные отливки двойных сплавов, выполненные литьем по выплавляемым моделям, с содержанием бериллия от 34 до 44 % масс. Исследована микроструктура методами оптической и электронной микроскопии, определена твердость при комнатной температуре и коэффициент термического линейного расширения в интервале температур от 20 до 500 °C.

В микроструктуре сплава эвтектического состава обнаружены первичные дендриты бериллия. Эвтектическая фаза имеет как столбчатый, так и пластинчатый вид. Первичные дендриты окружены чистым кремнием, который образуется в результате формирования вырожденной эвтектики. В структуре сплавов обнаружены поры, распределение пор имеет рассеянный характер, а сами поры преимущественно сферическую форму, что говорит о газо-усадочном характере происхождения пористости. Наличие в структуре заэвтектического сплава первичных кристаллов кремния приводит к охрупчиванию.

Измеренная твердость сплавов равна от 450 до 550 HV, что характеризует сплавы как труднообрабатываемые.

Термический коэффициент линейного расширения опытных сплавов снижен до 50 % в интервале температур 20-500 °C, по сравнению с техническим спеченным бериллием, при этом отмечена слабая зависимость ТКЛР от температуры: значение ТКЛР сплавов увеличивается всего на 12 % в диапазоне

температур 100-500 °С, в то время как ТКЛР бериллия изменяется на 48 %. Пониженный ТКЛР сплава обеспечивает термосогласованность с оптическими стеклами применяемыми в конструкциях ОЭП.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ «МЕТАЛЛ-НЕМЕТАЛЛ», ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Геращенко Д.А.

Россия, г. Санкт-Петербург, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»

E-mail: gda.crism@mail.ru

INVESTIGATION OF ADHESION STRENGTH OF COMPOSITE COATINGS BASED ON “METALL-NONMETALL” SYSTEMS, MADE BY THE COLD GAS-DYNAMIC SPRAYING METHOD.

Gerashchenkov D.A.

FSUI CRISM “Prometey”, Saint-Petersburg, Russia

Abstracts

The present study is dedicated of obtaining of antifrictional composite coating for engine slide bearings, made of aluminum alloy by the CGDS method.

As a matrix material, a powder from the Al-Sn-Zn system was chosen, and the reinforcing component was alumina Al₂O₃.

Experimental results of coatings (based on Al-Sn-Zn system) and reinforced coatings (obtained from powder compositions of Al-Sn-Zn and Al₂O₃ system by different methods) adhesion strength are shown.

Тезисы

В настоящее время предъявляются всё более жесткие требования к узлам трения, а именно: повышение физико-механических свойств, таких как, адгезия и микротвердость при одновременном сохранении или уменьшении коэффициента трения.

Традиционным исходным материалом для получения вкладышей подшипников скольжения являются биметаллические листы, например, сталь-алюминий (АО9-1, АО3-1, АО20-1 и др.), однако применение технологии нанесения покрытий может значительно повысить эксплуатационные возможности пар трения за счет создания градиентной структуры с переменными свойствами по толщине покрытия.

В соответствии с правилом Шарпи повышение физико-механических свойств антифрикционного слоя возможно при введении в мягкую матрицу твердых включений. Реализовать это возможно при создании композиционного покрытия, содержащего в своем объеме твердую компоненту в требуемом количестве.

Данная работа посвящена получению антифрикционного композиционного покрытия для подшипников скольжения двигателей внутреннего сгорания на основе алюминиевого сплава методом ХГДН.

В качестве материала матрицы обоснован выбор системы Al-Sn-Zn, армирующей компонентой является оксид алюминия Al₂O₃.

В докладе приводятся результаты влияния концентрации армирующей компоненты и способа получения порошковой композиции на адгезионную прочность композиционных покрытий системы «металл-неметалл».

Представлены результаты экспериментальных исследований адгезионной прочности и микротвердости покрытий, полученных из порошка матричного материала системы Al-Sn-Zn, а также из композиционного порошка системы Al-Sn-Zn-Al₂O₃.

СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Чистов Е.М., Кореновский Н.Л., Горбунов С.В., Чистова Т.В.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: roshanat@mail.ru

**PALLADIUM BASED ALLOYS ARE PROMISING MATERIALS FOR HYDROGEN ENERGY
G.S. Burkhanov, N.R. Roshan N, E.M. Chistov, N.L. Korenovskii, S.V. Gorbunov, T.V. Chistova.**

The article contains a review of our developments of palladium alloys, the study of complex membrane properties, membrane elements and opportunities of their industrial applications.

В связи с быстрым развитием водородной энергетики и целого ряда наукоемких технологий резко растет потребность в водороде высокой чистоты (99,9999 об.% и более).

Единственным способом получения такого высокочистого водорода является выделение водорода из водородосодержащих газовых смесей в результате его селективной диффузии через мембраны из сплавов палладия.

Большой объем исследований за рубежом привел в результате к тому, что изготавливается все больше эффективных селективных мембран и мембранных элементов и расширяется область их использования. Но почти все мембранные аппараты – это экспериментальные аппараты малой производительности и пока нет крупных промышленных установок.

Задача получения дешевого высокочистого водорода в промышленном масштабе в первую очередь требует разработки широкой номенклатуры высокопроизводительных мембранных сплавов палладия, которые должны обладать целым комплексом мембранных характеристик: высокими водородопроницаемостью, прочностью и пластичностью, низкой термоконцентрационной дилатацией в водороде, высокими коррозионной стойкостью и каталитической активностью в различных газовых средах [1].

Учитывая требования, предъявляемые к функциональным мембранным материалам, поиски эффективных сплавов ограничиваются областями твердых растворов на основе палладия.

К настоящему времени нами разработаны эффективные сплавы палладия с элементами I, III, IV и VIII групп ПС. Из сплавов получены фольги толщиной 50 мкм с использованием стандартных и оригинальных методик исследован комплекс их мембранных характеристик.

Исследованы механические свойства, удельная водородопроницаемость в зависимости от температуры, коэффициенты термоконцентрационной дилатации в водороде, коррозионная стойкость в различных газовых средах.

Проведена аттестация опытных мембранных элементов по важнейшей ключевой характеристике - коррозионной стойкости при работе в газовых средах, а так же определена их производительность по водороду.

Перспективы промышленного использования мембранных элементов и модулей для получения дешевого высокочистого водорода будет определяться решением конкретной фундаментальной задачи – оптимизацией процесса извлечения водорода для каждого конкретного состава газовой смеси на мембранах с высокой производительностью, стабильностью и длительным ресурсом работы.

Литература

G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina, N.R. Roshan, D.I. Slovetskii and E.M. Chistov, Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High-Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures, Platinum Metals Rev., 2011, 55(1), 3-12.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Григорович К.В.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: grigorov@imet.ac.ru

NEW OPPORTUNITIES FOR METHODS OF ANALYSIS OF FUNCTIONAL NANOMATERIALS AND HIGH- SUBSTANCES

Grigorovich K.V.

In the report discusses the advanced features and the main directions of development of methods for determining of gas-forming impurities in metals, alloys, nano-sized powders and coatings. The possibilities of these methods for determining of inclusions and layers composition will be presented. Modern techniques of heat extraction in the carrier gas to selectively determine the presence of forms of light elements (C, O, N, H) in the powders will be presented.

Технологические и эксплуатационные свойства функциональных наноматериалов во многом зависят от содержания в них газообразующих примесей (ГП), которые попадают в металл из окружающей нас среды. Легкие элементы в силу своего расположения в Периодической системе элементов, валентности и размеров атомов образуют в металлах растворы внедрения, обладают значительной растворимостью в металлических расплавах и в процессах кристаллизации выделяются в виде соединений – гидридов, карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов которые неравномерно распределяются в объеме металла и существенно влияют на свойства.

Метод вакуумной ионно-плазменной (ВИП) обработки обладает значительными технологическими возможностями по формированию многослойных, многокомпонентных, градиентных, наноструктурированных покрытий на функциональных металлических материалах. Создаваемые, при этом, новые эксплуатационные свойства существенно отличаются от свойств материала основы, а формируемые композиты «металл - поверхностный слой» позволяют обеспечивать работоспособность изделий в различных условиях эксплуатации. В основе технологических процессов ВИП обработки лежат процессы генерации плазменных потоков, их ускорение в рабочем объеме вакуумных камер и процессы взаимодействия, ускоренных высокоэнергетических потоков газовой и металлической плазмы, с обрабатываемой поверхностью. Результатом такого взаимодействия является: изменение морфологии исходного поверхностного слоя, осуществляемое в нанометрическом диапазоне, изменение его фазового и структурного состояния, изменение микротвёрдости, величины и знака остаточных напряжений, химического состава поверхности, величины приведённого поверхностного потенциала и вольтамперных характеристик поверхностного слоя. Особое значение при этом приобретает формирование нитридных и оксидных слоев.

Важнейшей особенностью наноразмерных порошков является величина удельной поверхности достигающая 100 м²/г. и высокая химическая активность. Содержание газообразующих примесей, например кислорода в металлических нанопорошках на порядок превышает содержание всех остальных примесей и определяет общую чистоту материала, что существенно влияет на его технологические и эксплуатационные свойства. Именно поэтому газообразующие примеси в порошках находящиеся в различных формах, подлежат обязательному контролю.

Для определения ГП в металлах и сплавах применяются различные инструментальные методы: методы высокотемпературной экстракции в несущем газе, атомно -эмиссионная и масс-спектрометрия с различными источниками возбуждения, ИК- спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, активационный анализ заряженных частиц, оже- электронная спектрометрия. Рассмотрены преимущества и недостатки методов определения, приведена оценка пределов достоверного определения по данным литературы и результатам собственных исследований.

Бурное развитие микроэлектроники и вычислительной техники открыло новые возможности для обработки аналитических кривых и привело к радикальным изменениям метрологических характеристик методов определения. Появились новые методы определения газообразующих примесей – оптическая эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда по Гриму, оптическая эмиссионная PDA спектрометрия,

спектрометрия лазерного пробоя (LIBS), методы определения диффузионно-подвижного и связанного водорода и фракционный газовый анализ.

В докладе обсуждаются современные возможности и основные направления развития методов определения газообразующих примесей в металлах, сплавах, наноразмерных порошках и покрытиях. Обсуждаются возможности методов в определении вещественного состава включений и слоев образуемых легкими элементами. Представлено развитие современных методов термической экстракции в несущем газе для избирательного определения форм присутствия легких элементов (С,О,Н,Н) в порошках, в том числе наноразмерных порошках, металлов, сплавов и соединений. Обсуждается проблемы анализа, методик определения, метрологии и стандартных образцов. Показано, что особое внимание должно быть уделено разработке способов пробоотбора, пробоподготовки и хранения образцов, с учетом природы и состояния поверхности порошков.

Показано, что применение разработанного метода (ФГА) и оригинального программного обеспечения для обработки результатов позволяют определять количественно содержание кислорода и азота связанных с поверхностью образца, растворенных в матрице и связанных в различные типы соединений -неметаллических включений. Это проиллюстрировано на примерах анализа образцов модельных сплавов, наноразмерных порошков и покрытий.

Обсуждаются оригинальные методики анализа наноразмерных порошков тугоплавких металлов, карбидов на содержание кислорода в разных химических формах. Методики позволяют определить, как общее содержание кислорода в нанопорошках так и содержание кислорода в форме оксидов, в форме воды, хемосорбированный на поверхности частиц кислород. Показано, что содержание кислорода в форме сорбированной на поверхности наноразмерных порошков H₂O может достигать 50 % от общего содержания кислорода. Правильность идентификации форм присутствия кислорода в исследуемых материалах подтверждена термодинамическими расчетами и методом рентгенофазового анализа.

Продемонстрировано применение методов оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда по Гриму и Оже –электронной спектроскопии при изучении механизмов формирования наноразмерных износостойких поверхностных слоёв с повышенной твердостью и низкой химической активностью на металлических материалах при ионно-вакуумной химико-термической обработки для обеспечения их повышенной работоспособности.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПОД
ДАВЛЕНИЕМ**

М.С. Денисов

*Россия, г. Владимир, ВлГУ
E-mail:denisovmaxim90@mail.ru*

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF FORMATION OF QUASICRYSTAL STRUCTURE OF
ALUMINIUM ALLOYS BY THE MOULDING METHOD WITH CRYSTALLIZATION UNDER
PRESSURE
Denisov M.S.**

Annotation

The results of researches directed to formation of uniform quasicrystal structure in the course of crystallization under pressure are presented. Control of formation of nonequilibrium structure is exercised due to imposing of pressure upon liquid metal.

Object of research is process of receiving cast preparations of higher level of mechanical properties, by formation of nonequilibrium structure of an alloy in preparations of Ø80x70 of mm.

В настоящее время металлические функциональные материалы практически полностью исчерпали свои возможности применения в современных технических системах, по причине резко возросших требований к комплексу эксплуатационных характеристик. Их специальные свойства могут находиться

на уровне, соответствующим требованиям, но комплекс сопутствующих физико-механических свойств не обеспечивает требуемой работоспособности [1,2,6].

Эффективным путем повышения комплекса свойств алюминиевых сплавов является их опрессовка методом литья с кристаллизацией под давлением. Схема технологической оснастки представлена на рис.1. Поставленная задача решается за счет использования комплекса для литья с кристаллизацией под давлением (ПЛД-300) [4].

Управление формированием однородной квазикристаллической структуры металла в процессе кристаллизации под давлением [3,7], включает заливку жидкого металла, находящегося при температуре выше ликвидуса на 150-200 К, которая осуществляется в вакуумируемую полость формы через заливочную чашу. На кристаллизующийся металл накладывают давление пресс-плунжерами со скоростью 120-125 МПа/с, в течение 4 с до величины 500 МПа, тем самым уплотняя металл до равновесного состояния. Микроструктуры сплава Al 99 представлены на рис. 2, а, б, в.

Такой подход при получении функциональных материалов отличается важной особенностью – свойства получаемого металла можно изменять в широких пределах в зависимости от величины, скорости наложения давления, времени выдержки металла под давлением [5]. Таким образом, возможно прогнозирование свойств получаемого сплава, максимально соответствующего условиям эксплуатации с новыми функциональными возможностями.

Использование данной технологии литья алюминиевых сплавов для получения квазикристаллической структуры приводит к повышению физико-механических свойств сплавов и к появлению у них возможности использования в качестве конструкционного материала, непосредственно интегрированного в конструкцию или механизм. Кривые деформации сплав представлены на рис. 3. В результате возникает сплав конструкционно-функционального назначения.

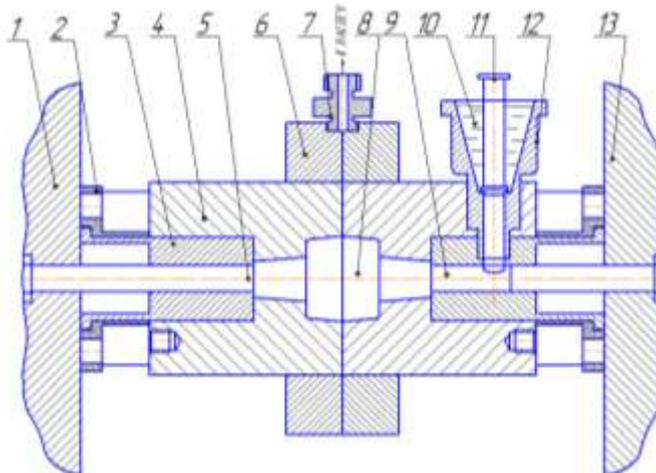


Рис. 1 Схема технологической оснастки

1 – левая подвижная плита, 2 – упор левый, 3 - камера прессования левая, 4 – левая полуформа, 5 – левый прессующий плунжер, 6 – бандаж, 7 – штуцер для связи с вакуумным насосом, 8 – полость формы, 9 – правый прессующий плунжер, 10 – жидкий металл, 11 – стопор, 12 – заливочная чаша, 13 правая неподвижная плита.

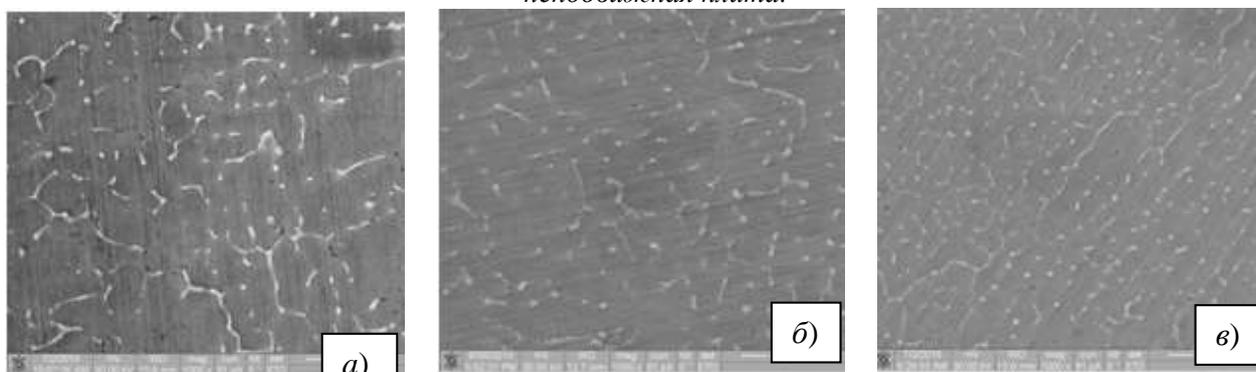


Рис.2 Микроструктура чистого алюминия AL 99 после опрессовки $\times 1000$:
а – $P=200$ МПа, б – $P=400$ МПа, в – $P=500$ МПа

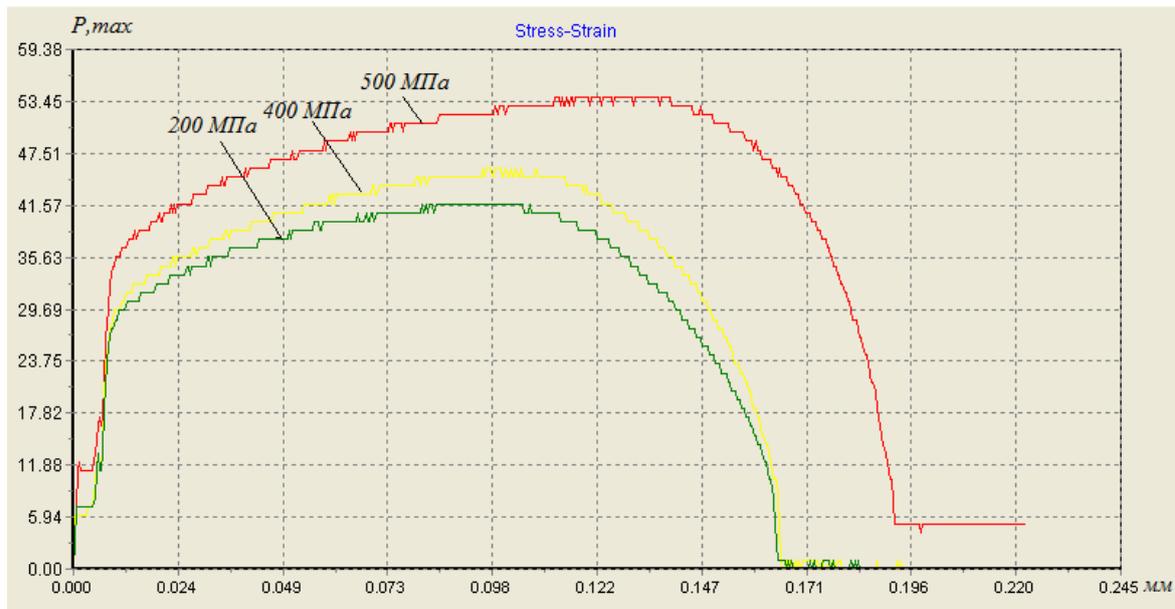


Рис. 3 Кривые деформации сплава после приложения разных величин давления

Литература

Коростелев В.Ф. Поверхностное и объемное упрочнение сплавов. М.: 2013 г. Издательство «Новые технологии» - 208 с.: ил. ISBN 978-594694-022-1

Коростелев В.Ф., Хромова Л.П. Управление формированием квазикристаллической структуры и свойств сплавов специального назначения. М.: 2015 г. Издательство «Новые технологии» - 208 с.: ил. ISBN 978-5-94694-028-3

Денисов М.С. Разработка управляющей программы для процесса опрессовки поршней двигателей внутреннего сгорания // Computational nanotechnology. 2015. № 2 С. 46 – 50.

Коростелев В.Ф., Денисов М.С. Задачи теоретических и экспериментальных исследований процесса кристаллизации металлов и сплавов. Теория и практика современной науки, том 1, 2012г. – с. 124 – 127 .

Денисов М.С. Исследование процессов сжимаемости алюминиевых сплавов в процессе наложения давления на кристаллизующийся металл // “Машины, Технологии, Материалы” 2014. №3. С 46 – 49.

Yu, H. et al. A new insight into ductile fracture of ultrafine-grained Al-Mg alloys. Sci. Rep. 5, 9568; DOI:10.1038/srep09568 (2015).

Коростелев В.Ф., Килин В.М., Хромова Л.П., Денисов М.С., Большаков А.Е. Устройство для изготовления поршней двигателя внутреннего сгорания. Патент РФ, №2563398, В22D17/00. Опубликовано 12.11.2013 (2006.01).

ОЦЕНКА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ (ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ) ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВА ЦМ-2А МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Ермишкин В.А., Севостьянов М.А., Минина Н.А., Кириллова В.М.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail:eva@imet.ac.ru

EVALUATION OF FRACTURE TOUGHNESS OF THE MO – ALLOY SHEETS BY THE PHOTOMETRIC ANALYSIS OF THE STRUCTURAL IMAGING

Ermishkin V.A., Sevost'yanov M.A., Minina N.A., Kirillova V.M.

The paper presents the technique of determining the cold brittleness temperature according to test samples of sheet material for the eccentric tension patterns, supplemented by the study of the structural mechanisms with the help of the photometric analysis of the structural imaging.

Традиционно склонность металлов к хрупкому разрушению оценивается по результатам испытаний на ударную вязкость. Однако такой способ не лишен ряда трудно устранимых недостатков. Во-первых, ударная вязкость - это не характеристика механических свойств конструкционных материалов, а технологическая проба для выбора оптимальной технологии их обработки; она не используется в расчетах на прочность металлических изделий. Во-вторых, для получения корректных результатов образцы должны иметь площадь поперечного сечения не менее $\sim 10 \times 10 \text{ мм}^2$. Поэтому она не пригодна для оценки свойств тонколистовых материалов. Ее достоинство заключается в способности оценить критическую температуру вязко-хрупкого перехода материалов, которая играет роль критерия для оценки хладноломкости материалов.

В настоящей работе предпринята попытка использовать для количественной оценки сопротивления материалов хрупкому разрушению механику разрушения в сочетании с фотометрическим анализом структурных особенностей материала у фронта трещины (ФАСИ). Такой подход дает возможность рассматривать процесс разрушения в рамках расчетных схем, уже изученных в механике, и использовать ее критерии для оценки условий перехода трещин к нестабильному росту. Применение ФАСИ позволяет найти структурные признаки такого развития трещин. В качестве критерия оценки предельных условий для равновесия материала с трещиной в механике используется коэффициент интенсивности напряжений (КИН). Критические значения КИН определяют на образцах, размеры которых позволяют воспроизвести разрушение при плоской деформации. В случае тонких листов такие условия отсутствуют.

В настоящей работе для определения КИН в условиях отрыва были приготовлены образцы для внецентренного растяжения, геометрия и размеры которых удовлетворяли требованиям механики разрушения, а толщина образцов соответствовала требованиям заказчика. Всего было приготовлено 6 образцов из листов сплава ЦМ-2А толщиной $\sim 0,8$ мм, отличающихся технологией прокатки и направлением надреза по отношению к направлению прокатки. Образцы были испытаны при комнатной температуре на универсальной машине типа «Инстрон-3382» со скоростью нагружения 0,5 мм/мин.

Развитие трещин на всех образцах начиналось из вершины надреза с радиусом кривизны $r = 0,1$ мм. Для оценки КИН использовали максимальную нагрузку на упругом участке нагружения. Она соответствовала старту трещины. Первоначально в течение 30-40 с развитие трещины осуществлялось по I моде разрушения, т.е. по схеме нормального отрыва. При дальнейшем повышении нагрузки образец терял устойчивость, и его части, к которым прилагалась нагрузка, разворачивались в разные стороны относительно первоначальной плоскости образца.

Развитие трещины осуществлялось в две стадии. На первой стадии происходило раскрытие трещины-надреза и увеличение радиуса кривизны в ее вершине. При этом увеличивалась пластическая зона, охватывающая вершину трещины, и в ее пределах появились микротрещины. На второй стадии происходило быстрое распространение трещины через ее пластическую зону. При этом рост трещины осуществлялся путём непрерывного продвижения вершины трещины и скачкообразного ее подрастания за счет поглощения микротрещин. Характер развития трещины на этой стадии можно увидеть на рис. 1.

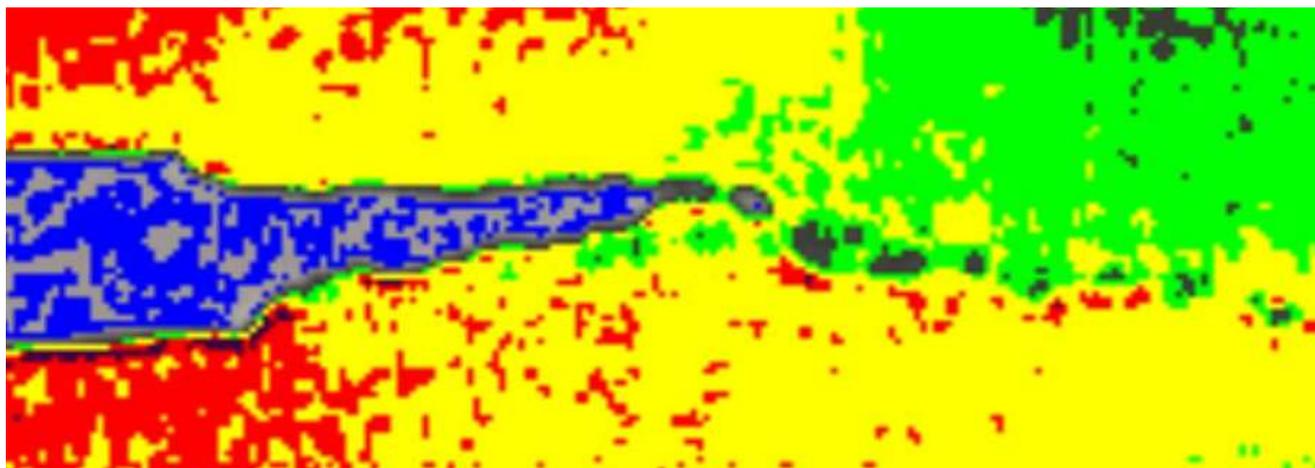


Рис.1. Рост трещины через пластическую зону, окружающую ее вершину. ($\times 170$).

ВЫВОД:

Разработана методика определения температуры хладноломкости по данным испытаний тонколистового материала на образцах для внецентренного растяжения, дополненная результатами исследования структурных механизмов методом ФАСИ.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Захаров Ю.А.^{1,2}, Колмыков Р.П.^{1,2}, Пугачев В.М.¹, Додонов В.Г.¹, Руссаков Д.М.¹, Образцова И.И.²,
Богомяков А.С.³, Якубик Д.Г.¹, Иванова Н.В.¹, Иванов Н.Н.¹

¹Россия, г. Кемерово, КемГУ, ²Россия, г. Кемерово, ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, ³Россия, г. Новосибирск, МТЦ СО РАН

E-mail:zaharov@kemsu.ru

NANOSIZED POLYMETALLIC SYSTEM CORE-SHELL TYPE

Zakharov Yu.A.^{1,2}, Kolmykov R.P.^{1,2}, Pugachev V.M.¹, Dodonov V.G.¹, Russakov D.M.¹, Obratsova I.I.²,
Bogomyakov A.S.³, Yakybik D.G.¹, Ivanova N.V.¹, Ivanov N.N.¹

¹Russia, Kemerovo, Kemerovo State University

²Russia, Kemerovo, Institute of coalchemistry and material science SB RAS

³Russia, Novosibirsk, The Scientific research institute of the International tomographic center SB RAS

The ideas about available morphology, chemical and phase compositions and the crystal structure of the nuclei, the features of optical and magnetic properties of this kind systems developed on the basis of Ni / Au, Co / Au, Fe-Co / Au core-shell nanoparticles.

Наноразмерные (НР) системы типа «высокомагнитное ядро – химически инертная оболочка» вызывают повышенный интерес в связи со своеобразием морфологии и свойств частиц и перспективностью использования их в медицине (лазерная и электромагнитная гипертермия), катализе, магнитотехнике и др.

В докладе представлен обзор полученных авторами в последние годы результатов в области синтеза и свойств относящихся к этому классу полиметаллических систем Ni/Au, Co/Au, Fe-Co/Au и сопоставление их с результатами других авторов.

Методами рентгеновской дифрактометрии на широких (РФА) и малых (МУРР) углах, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВМ) в сочетании с микродифракцией, циклической вольтамперометрии (ЦВА), оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС ИСП), рентгенфотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оптической спектрофотометрии (ОС) и СКВИД-магнитометрии изучены морфология частиц, элементные, фазовые составы и кристаллические структуры ядер, оптические (полосы плазмонного поглощения) и

магнитные свойства систем, и в итоге, существенно развиты представления [1-2] об архитектуре частиц и связанной с ней специфике их свойств.

НР частицы Ni, Co и Fe-Co сферической формы, с узкими распределениями по размерам (отклонения от среднего на полуширине распределения не более 60%), размерами (по максимумам распределений) 6 – 14 нм были получены разработанным методом поэтапного укрупнения частиц путем последовательного восстановления в щелочной среде порций водных растворов сульфатов металлов тетрагидроборатом натрия (ТГБ) в присутствии стабилизатора цитрата натрия. Указанные размерные параметры достигнуты оптимизацией условий синтеза и проведением его в условиях практического постоянства числа зародышей, образованных на первом этапе. Оболочка ядер формировалась двухстадийным восстановлением водного раствора HAuCl_4 на поверхности ядер (электрохимическое замещение $\text{Au}^{+3} + \text{Ni}^0 \rightarrow \text{Au}^0 + \text{Ni}^{+2}$ и восстановление ТГБ) и составляла для всех систем, согласно данным ПЭМ ВР и МУРР, около 1 нм при расчетном значении для сферических ядер 0.6 – 0.7 нм. Согласно ПЭМ ВР и РФА оболочка сформирована тонкими слоями Au-ГЦК. Из сопоставления усредненной толщины оболочки с оцененными из уширений дифракционных рефлексов средними размерами Au-кристаллитов (4 – 6 нм) следует, что оболочка составлена из полиэдрических монокристаллических нанофрагментов.

В местах сопряжения (смыкания) полиэдров имеются каналы, вероятно, субнаноразмерных диаметров, обеспечивающие доступ кислорода и электролита к Ni-ядрам, вследствие чего протекает наблюдаемое методами ЦВА и РФЭС окисление их согласно данным РФЭС в основном до $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Фазовый состав Ni-Co- ядер является сложным. Наряду с островками гидроксидных фаз, расположенными вероятно, в местах сопряжения Au-полиэдров, методами РФА, РФЭС, ЦВА и ОЭС ИСП уверенно фиксируется нанофаза богатого золотом твердого раствора Au-Ni (ТР). Оцененное из подробного анализа рентгendifракционных дублетных рефлексов содержание Ni в ТР ≈ 18 ат. %, а из соотношения размеров кристаллитов Au-оболочки и ТР следует, что последние расположены под оболочкой, то есть сформированы в результате диффузии в основном никеля (из соотношения коэффициентов самодиффузии Ni и Au и диффузии Ni в ТР) через плотный (вероятно, эпитаксиального характера) интерфейс Ni/Au. Поскольку фазовая диаграмма системы Au-Ni не допускает образования ТР в области температур синтеза и хранения рассмотренных структур ядро-оболочка, полученные результаты свидетельствуют о применимости для них концепции эффективных (повышенных) температур, разработанной для наноструктурированных полиметаллов [3-4]. Оцененные для НР системы Ni/Au значения $T_{\text{эфф}} = 500 - 560^\circ\text{C}$.

Согласно данным РФЭС и ОЭС ИСП ядра содержат также примеси бора или борсодержащих соединений - продукты окисления ТГБ - в количествах до 6 вес%.

Кристаллические структуры наноразмерных ядер не соответствуют таковым для массивных металлов (ГЦК – Ni, Co, ТР). Результаты РФА и МУРР наноразмерных ядер Ni и Fe-Co дают основание считать, что они являются квазикристаллическими (вероятно, имеют икосаэдрическую структуру). Это согласуется с результатами выполненного по соотношению Дебая расчета положений дифракционных рефлексов.

Положение полосы плазмонного поглощения золем Ni/Au (521 нм) соответствует оцененной толщине Au-оболочки; в зависимости от характера ядер наблюдаются как батохромный (Co/Au), так и гипсохромный (Fe-Co/Au) сдвиги полосы.

Магнитные свойства Ni/Au и Co/Au (величины намагниченности насыщения, коэрцитивности и температуры блокировки суперпарамагнитного состояния), а также особенности их (нетипично высокие для суперпарамагнетиков величины активационных барьеров, константы магнитной анизотропии, а также кардинальное уменьшение намагниченности насыщения в суперпарамагнитном состоянии) обсуждены с учетом фактора размерности ядер, специфики их кристаллической структуры и частичного окисления ввиду несплошности Au-оболочки.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобрнауки РФ 64/2014.

Литература

1. She, H. Structure, optical and magnetic properties of Ni@Au and Au@Ni nanoparticles synthesized via non-aqueous approaches [Text] / H. She [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – No. 6. – P. 2757-2765.

2. Bao, Y. Synthesis and characterization of magnetic-optical Co-Au core-shell nanoparticles [Text] / Y. Bao, H. Calderon, K. Krishnan // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – No. 5. – P. 1941-1944.

3. Zaharov, Y.A. Nanosize powders of transition metals binary systems [Text] / Y.A. Zaharov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2012. – V. 345. – No. 1. – P. 012024.

4. Zaharov Y.A. Nanostructured polycrystalline powders to create new functional materials on its base [Text] / Zaharov Y.A. [et al.] // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 49-54.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Хмелевская И.Ю.¹, Прокошкин С.Д.¹, Андреев В.А.², Юсупов В.С.³, Перкас М.М.³, Просвирнин В.В.³, Шелест А.Е.³, Карелин Р.Д.^{1,3}

¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ²Россия, г. Москва, ООО "Промышленный центр МАТЭК-СПФ"

³Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: RDKarelin@gmail.com

**IMPACT OF VARIOUS TERMOMECHANICAL TREATMENTS ON MICROSTRUCTURE, MECHANICAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS
Khmelevskaya I.Y., Prokoshkin S.D., Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest A.E., Karelin R.D.**

Annotation

Influence of different thermomechanical treatments, including equal channel angular pressing and warm rotary forging, on microstructure, main functional and mechanical properties of two Ti-Ni shape memory alloys were studied. It was determined that investigated combinations of thermomechanical treatment gave high level of strength properties and plasticity. High level of fully reversible deformation may be defined by a large difference between dislocation and phase yield strengths.

Известно, что термомеханическая обработка, включающая интенсивную пластическую деформацию (ИПД) формирует в сплавах с памятью формы (СПФ) ультрамелкозернистую структуру, обеспечивающую повышенный уровень функциональных свойств (ФС). В работах [1] показано, что максимальное увеличение комплекса свойств может быть достигнуто путем формирования нанокристаллической структуры. Поэтому развитие методов ИПД идет по пути поиска схем, позволяющих получать массивные заготовки с нанокристаллической структурой. Это позволило бы значительно увеличить ресурс полностью обратимой деформации и реактивного напряжения и снизить металлоемкость изделий, тем самым дав возможность усовершенствовать уже существующие устройства и значительно расширить область применения СПФ на основе Ti-Ni. Наиболее перспективным методом формирования НКС структуры в массивных заготовках на сегодняшний день является равноканальное угловое прессование (РКУП). [2,3] Однако после применения данного метода необходимо дальнейшее изменение размеров заготовки для получения как объемного, так и длинномерного полуфабриката. В работе исследовали влияние различных комбинаций РКУП и ротационнойковки на структуру и механические свойства сплава с памятью формы на основе никелида титана.

Слитки сплава 1 – Ti-50,2 ат.%Ni и 2 – Ti-50,0 ат.% Ni массой 25 кг подвергали горячей поперечно-винтовой прокатке до получения прутка диаметром 20 мм за несколько проходов с единичными обжатиями 7-20% и промежуточными нагревами при 950-850°С. Далее прутки сплава 1 подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) в квазинепрерывном режиме при температуре 400°С за 3, 5 и 7 проходов при угле пересечения каналов 120°. В качестве контрольной обработки служило обычное периодическое РКУП за 20 проходов при 450°С с промежуточными подогревами. Прутки сплава 2 в свою очередь подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) в периодическом режиме при 450°С за 6 проходов и затем теплой ковке при 500°С (ТК500) до диаметра 5,0 мм, либо горячей ковке (ГК) до диаметра 12,3 мм и теплой ковке при 450°С (ТК450) и 350°С (ТК350) до 5.0 мм. После деформации проводили отжиг при 450 и 550°С (1 ч).

Механические свойства определяли при испытаниях на растяжение. Обратимую деформацию определяли термомеханическим методом, используя схему изгиба. Характеристические температуры мартенситных превращений определяли методом дилатометрии. Структуру исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

В результате РКУП в обычном режиме была получена смешанная ультрамелкая структура с размерами структурных элементов (зёрен и субзёрен) от 50 до 300 нм и высокой плотностью свободных дислокаций внутри. После ГК+ТК в сплаве создается смешанная субмикроструктурная структура (диаметр зерна 100-150 нм) с небольшими вкраплениями наносубзеренных участков и высокой плотностью дислокаций. Структура, полученная после РКУП+ТК, более однородна по размеру структурных элементов. Последеформационный отжиг при температуре 450°C уменьшает количество дефектов структуры и также делает ее более однородной. РКУП в квазинепрерывном режиме уже за 3 прохода формирует смешанную субмикроструктурную и наносубзеренную структуру. Увеличение числа проходов с 3 до 7 приводит к уменьшению среднего размера структурных элементов до 103±5 нм.

Использованные режимы обработки обеспечивают высокие прочностные свойства ($\sigma_{0,2}=760-900$ и $\sigma_{\text{в}}=850-1200$ МПа) и высокие характеристики пластичности ($\delta=24-64\%$). Высокие значения полностью обратимой деформации (6-9,5%) определяются большой разностью между дислокационным и фазовым пределами текучести ($\Delta\sigma=650-870$ МПа).

Литературы

S. D. Prokoshkin, V. Brailovskii, K. E. Inakyan et al. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys. Mater Sci Eng A, 2008, v.481-482, p. 114-118.

Структурообразование и функциональные свойства сплавов Ti-Ni после интенсивной пластической деформации / Трубицина И.Б. // Москва: НИТУ МИСиС, 2005. с.35-47,88,91.

D.Gunderov, D.Lukyanov, E.Prokofiev, A.Churakova, V.Pushin, S.Prokoshkin, V.Stolyarov, R.Valiev. Microstructure and mechanical properties of the SPD-processed TiNi alloys. Materials Science Forum, 2013, v. 738-739, p. 486-490.

ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ СПЛАВОВ Ti-Nb-Ta И Ti-Nb-Zr

Касимцев А.В.¹, Юдин С.Н.^{1,2}, Свиридова Т.А.³, Володько С.С.²

¹Россия, г. Тула, ООО «Метсинтез», ²Россия, г. Тула, ТулГУ, ³Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

CALCIUM HYDRIDE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POWDERS OF Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr ALLOYS

Kasimtsev A.V., Yudin S.N., Sviridova T.A., Volodko S.S.

It is shown the possibility of obtaining of powders of alloys of Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Zr by calcium hydride method. Powders of alloys Ti-30,1Nb-17,4Ta, Ti-33,2Nb-8,6Zr (% wt.) characterized by high chemical and phase uniformity were synthesized. The phase composition of the both powders corresponds to β -Ti. Powder alloys have good compactability, which allows you to receive from them a variety of powder metallurgy.

Одной из актуальных областей развития современного материаловедения является разработка биосовместимых сплавов медицинского назначения. Наиболее подходящими для этой цели, являются сплавы системы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr. Они отличаются низким модулем упругости, проявляют эффект сверхупругости и памяти формы, а также имеют высокую биохимическую совместимость с организмом человека.

Методами вакуумной плавки изготавливать сплавы системы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr довольно сложно из-за высоких температур плавления и химической активности элементов, а также ликвационной неоднородности слитков при кристаллизации. Конкурентным методом может являться порошковая металлургия с использованием гидридно-кальциевого синтеза. Этот металлургический метод позволяет синтезировать данные сплавы из исходного оксидного сырья, а последующими методами консолидации (прессование + спекание, ГИП, экструзия и т.д.) возможно получать плотные компактные заготовки сплавов.

Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов системы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr можно представить в виде следующих реакций восстановления:



Отработку режимов синтеза сплавов проводили в интервале температур 1100 – 1200 °С, составы шихт рассчитывали по уравнениям (1) и (2), химический состав сплавов регулировали, изменяя соотношение исходного оксидного сырья в шихте. Оксид кальция удаляли сначала обработкой продуктов реакций водой, а затем раствором соляной кислоты. Полученные порошки сушили в вакуумном сушильном шкафу, а затем отсеивали на фракцию менее 200 мкм. В таблице 1 показан химический и фазовый состав экспериментальных порошков Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, полученных гидридно-кальциевым методом.

Таблица 1 – Химический и фазовый составы экспериментальных порошков Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr

Сплав	Массовая доля, %						
	Ti	Nb	Ta	Zr	O	N	C
Ti-Nb-Ta	основа	30,1	17,4	--	0,12	0,12	0,099
Ti-Nb-Zr		33,2	--	8,6	0,19	0,072	0,081
Фазовый состав							
Сплав	Фаза		% масс.		Периоды, нм		
Ti-Nb-Ta	β -Ti (тип A2)		~100		0,3314		
Ti-Nb-Zr	β -Ti (тип A2)		~100		0,3311		

Как видно из таблицы 1 синтезированные порошки сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr отличаются высокой фазовой однородностью. Фазовый состав порошков, по данным рентгеновского анализа, соответствует однофазному состоянию β -Ti. Легирование титана β -изоморфными стабилизаторами (Nb, Ta) полностью подавило формирование α -Ti.

В таблице 2 представлены некоторые технологические свойства порошков Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr.

Таблица 2 – Физико-технологические свойства порошков системы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr

Сплав	Форма частиц	Средний размер частиц, мкм	Плотность, г/см ³		Текучность, с (50 г, Ø2,5 мм)
			насыпная	после утряски	
Ti-Nb-Ta	Равноосная у мелких частиц + крупные конгломераты разветвлённой формы, образованные несколькими порошинками	29	1,51	1,93	Не течёт
Ti-Nb-Zr		30	1,21	1,64	

Порошки сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, полученные гидридно-кальциевым методом, имеют одинаковую морфологию, показанную на рисунке.

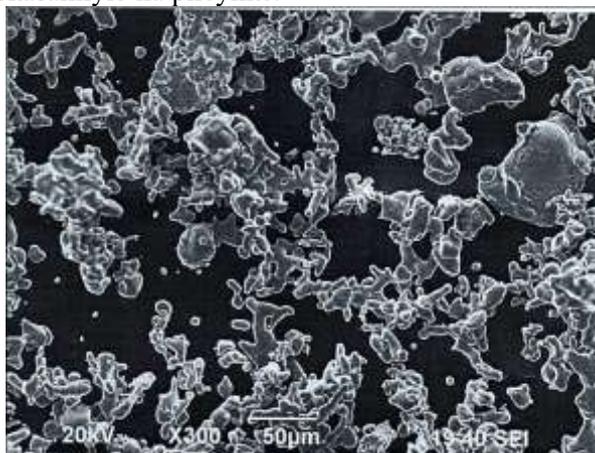


Рисунок – Морфология частиц порошков сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, полученных гидридно-кальциевым методом

Как видно из рисунка у порошков довольно развитая поверхность. Мелкие частицы имеют форму, близкую к равноосной, тогда как крупные, как правило, представляют собой спёкшиеся конгломераты разветвлённой формы из нескольких частиц.

Гидридно-кальциевые порошки сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr показали хорошую уплотняемость. Уже при давлении одностороннего прессования выше 1 т/см² получены заготовки с удовлетворительной технологической прочностью.

Таким образом, показана возможность гидридно-кальциевого синтеза порошков сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, требуемого химического и фазового составов и относительно низким уровнем примесей. Порошки поддаются компактированию, что определяет возможность получения в дальнейшем плотных заготовок в результате консолидации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-43-710688 p_a).

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV И V ПОДГРУПП

Касимцев А.В.¹, Табачкова Н.Ю.², Левинский Ю.В.³, Свиридова Т.А.², Юдин С.Н.^{1,4}

¹Россия, г. Тула, ООО «Метсинтез», ²Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ³Россия, г. Черноголовка, ИСМАН, ⁴Россия, г. Тула, ТулГУ
E-mail: metsintez@yandex.ru

NANOPOWDERS OF REFRACTORY CARBIDES OF TRANSITION METALS IV AND V SUBGROUPS

Kasimtsev A.V., Levinsky Yu.V., Sviridova T.A., Tabachkova N.Yu., Yudin S.N.

This work is devoted to the study of one of the most promising methods for the preparation of disperse powders of metal carbides - reduction of metal oxides in the presence of calcium hydride, carbon-containing component. Thermodynamic evaluation conducted opportunities of carbides of metal IV (Ti, Zr, Hf) and V (V, Nb, Ta) subgroups in the temperature range of 1100 - 1200 °C. It was found that the reaction of calcium hydride synthesis of zirconium carbide is endothermic, and the rest of carbides - exothermic. Conducted modes and obtained samples of nanopowders of carbides TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC. The chemical and phase composition of the powders were obtained. It is shown that the particle size of the powders depends on the temperature of calcium hydride reduction and thermodynamic properties of a particular carbide.

В настоящее время основным направлением повышения физико-механических и функциональных свойств материалов на основе карбидов тугоплавких металлов является получение их в наноструктурном состоянии. Поскольку размер зерен карбидной фазы зависит главным образом от размера частиц исходного порошка карбида, именно этот фактор определяет свойства конечных материалов. Так, например, использование наноразмерных порошков карбидов позволяет значительно увеличить служебные свойства твердосплавных изделий: твердость, прочность, износостойкость и др.

Данная работа посвящена исследованию одного из перспективных методов получения дисперсных порошков карбидов металлов – восстановлению оксидов металлов гидридом кальция в присутствии углеродсодержащего компонента. В работе изучено влияние основных параметров синтеза на показатели процесса и исследована возможность регулирования размера частиц синтезированных карбидов.

Экспериментальные партии порошков карбидов получали на основе гидридно-кальциевого метода по методике [1]. Расчёт шихты проводили по реакции (1) для каждого карбида отдельно. Температура восстановления была 1100, 1150 и 1200 °C.



где MeO – оксиды переходных металлов ZrO₂, HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅.

При всех температурах синтеза удалось получить гомогенные порошки карбидов переходных металлов (Zr, Hf, Nb, и Ta) с содержанием основной фазы ~100 %. Стехиометрический состав карбидов оценивали в приближении, что измеренный период решётки карбидов определяется только содержанием углерода. Параметр решетки полученных карбидов не зависел от температуры синтеза, стехиометрический состав порошков соответствовал составам - ZrC_{0,95}, HfC_{0,85}, NbC_{0,87} и TaC_{0,97}.

По результатам газового анализа синтезированные порошки отличались относительно низкой концентрацией азота и водорода, но высоким содержанием кислорода (таблица). Возможно, высокое содержание кислорода связано с присутствием оксидной пленки на поверхности частиц порошка. Для порошков ZrC, HfC, NbC и TaC был выполнен расчёт, связывающий размер частиц порошка и толщину оксидной плёнки с концентрацией кислорода. Расчёт проводился в допущении, что частицы порошка ZrC и HfC равномерно покрывает слой оксида ZrO₂ и HfO₂, а частицы порошка NbC и TaC слой оксида Nb₂O₅ и Ta₂O₅. Расчёты показали, что, например, для порошка TaC с размером частиц ~ 100 нм покрытых оксидной плёнкой Ta₂O₅ толщиной 1 – 2 нм концентрация кислорода составит приблизительно 0,7 – 1,0 % масс. Эта концентрация кислорода хорошо согласуется с данными газового анализа порошка TaC, где концентрация кислорода составила 0,83 % масс. Наличие тонкой плёнки в порошках ZrC, HfC, NbC и TaC было подтверждено исследованиями порошков методом просвечивающей электронной микроскопии.

Таблица – Концентрация газообразующих элементов и средний размер частиц порошков карбидов

Материал	T _{восст} , °C	Массовая доля, %					Средний размер частиц, нм	
		O	N	C _{общ}	C _{связ}	H	СЭМ	БЭТ
ZrC	1200	2,50	0,05	10,30	10,29	-	70	129
NbC	1150	2,05	0,022	10,60	10,59	0,071	150	195
HfC		1,67	0,055	6,09	6,08	0,073	80	98
TaC		0,83	0,0013	6,01	6,00	0,04	70	97

Завышенный размер частиц, определённый по методу БЭТ, относительно визуального измерения на СЭМ, вероятно, связан с особенностью метода. Тепловая абсорбция атомов азота происходит не на каждой поверхности отдельно взятой частицы карбида, а на поверхности, образованной конгломератами частиц, уменьшая тем самым общую удельную поверхность.

По данным сканирующей и просвечивающей микроскопии частицы порошка ZrC, HfC, TaC и NbC представляли собой ограненные, совершенные кристаллы по форме близкие к кубической (рисунок). Размер частиц порошков карбидов гафния, тантала и ниобия уменьшался при понижении температуры синтеза. Установленная закономерность изменения размера частиц порошка в зависимости от температуры синтеза, по-видимому, является общей при получении карбидов металлов гидридно-кальциевым методом. Так, при изменении температуры синтеза от 1200 до 1100 °C средний размер частиц порошка HfC уменьшался от 120 до 50 нм, TaC – от 100 до 50 нм, и NbC – от 200 до 100 нм.

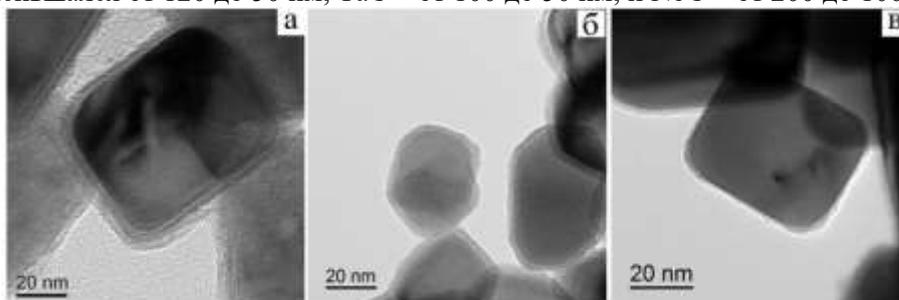


Рисунок – Изображение отдельных частиц порошка: а) – ZrC (T_{восст} = 1200 °C); б) – HfC (1150 °C); в) – TaC (1150 °C)

Размеры частиц порошков карбидов разных металлов, полученных при одной температуре синтеза, отличались. Средний размер частиц порошка был тем меньше (при одинаковой температуре синтеза), чем выше температура плавления карбида.

Таким образом, анализ полученных данных с учетом [1] показывает, что размер частиц карбидов переходных металлов IV (Ti, Zr, Hf) и V (Nb, Ta) подгрупп определяется в основном несколькими факторами: температурой процесса гидридно-кальциевого восстановления, температурой плавления и термодинамическими свойствами конкретного карбида.

Литература

1. Металлотермический синтез и свойства ультра- и нанодисперсных порошков карбида титана / А.В. Касимцев, Н.Ю. Табачкова, Г.М. Вольдман, С.Н. Юдин // Цветные металлы, – 2014. – №7. – С. 54 – 58.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДА И КАРБОНИТРИДА ЦИРКОНИЯ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ**Касимцев А.В.¹, Табачкова Н.Ю.², Левинский Ю.В.³, Свиридова Т.А.², Юдин С.Н.⁴, Маляров А.В.⁴**¹Россия, г. Тула, ООО «Метсинтез», ²Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ³Россия, г. Черноголовка,ИСМАН, ⁴Россия, г. Тула, ТулГУ

E-mail: metsintez@yandex.ru

THE OBTAINING OF CARBIDES AND CARBONITRIDES POWDERS OF ZIRCONIUM BY CALCIUM-HYDRIDE METHOD**Kasimtsev A.V., Levinsky Yu.V., Sviridova T.A., Tabachkova N.Yu., Yudin S.N., Malyarov A.V.**

In this study nanoparticulate powder of carbide and carbonitride of zirconium was obtained by calcium-hydride method. The mixture components were zirconia, calcium hydride and carbon in the form of soot. Synthesis was carried out at the temperature of 1200 °C. Zirconium carbonitride was obtained at different times isothermal holding, maintaining the necessary pressure of nitrogen in the container. The average particle size of zirconium carbide powder was about 70 nm. After nitriding average particle size of the zirconium carbonitride powder has not changed. The particles remain cut and inner perfection of structure Upon receipt of zirconium carbonitrides with an increase in the holding time at a temperature of 1200 ° C in the studied powders the concentration of nitrogen increased due to a decrease carbon content. Nitrogen concentration was higher in the zirconium carbonitride powders obtained at a nitrogen pressure of 0.1 atm.

Карбид и карбонитрид циркония относятся к тугоплавким соединениям и обладают высокой температурой плавления, твердостью, химической стойкостью, малым сечением захвата тепловых нейтронов. Благодаря этим свойствам порошки карбида и карбонитрида циркония и изделия из них перспективны для использования в качестве упрочнителей жаропрочных сплавов, износостойких покрытий, тиглей и других изделий, контактирующих с расплавленными металлами, некоторых узлов ядерных реакторов на тепловых нейтронах. В настоящее время основным направлением повышения физико-механических и функциональных свойств материалов на основе тугоплавких карбидов является получение их в наноструктурном состоянии.

Для получения нанодисперсных порошков карбида циркония использовали гидридно-кальциевый (металлотермический) метод восстановления оксидов металлов гидридом кальция в присутствии углеродсодержащего компонента. В качестве компонентов шихты использовали диоксид циркония ZrO_2 , гидрид кальция CaH_2 и углерод в виде сажи. Синтез вели при температуре 1200 °C. Карбонитрид циркония получали при разных временах изотермической выдержки, поддерживая необходимое давление азота в контейнере.

На рисунке 1 приведены изображения частиц порошка карбида (а) и карбонитрида (б) циркония, полученные гидридно-кальциевым методом.

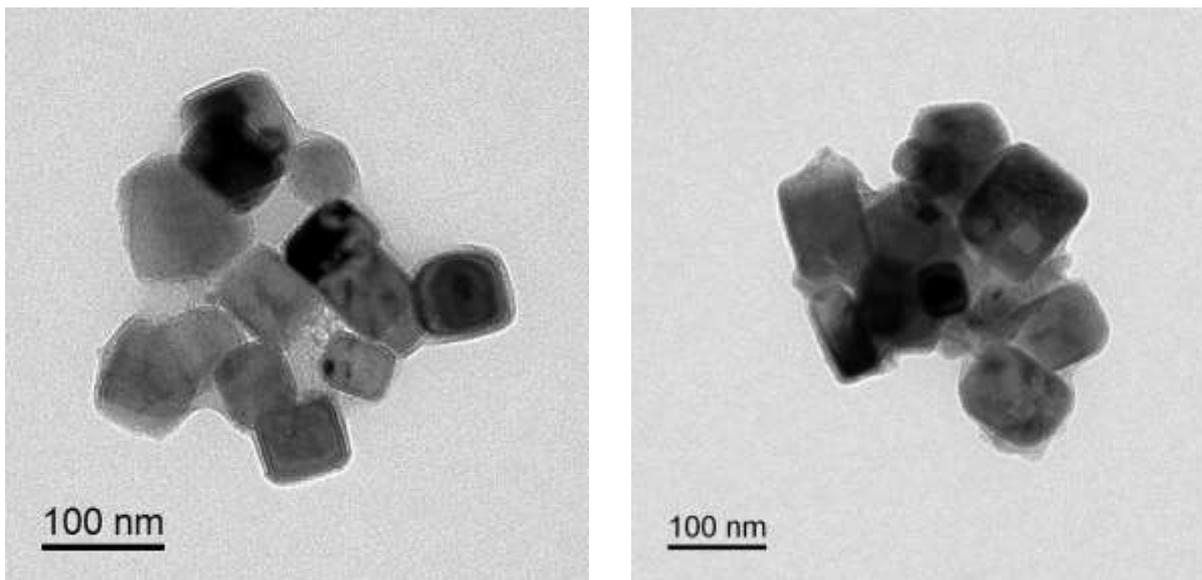


Рисунок 1 - Изображения частиц порошка карбида (а) и карбонитрида (б) циркония, полученных гидридно-кальциевым методом

Средний размер частиц порошка карбида циркония ~ 70 нм. Частицы ограненные, монодоменные с узким распределением частиц по размерам. После азотирования средний размер частиц порошка карбонитрида циркония не меняется. Частицы сохраняют огранку и внутреннее совершенство структуры.

В таблице 1 приведена концентрация газообразующих элементов, и параметр решетки карбонитрида циркония в зависимости от времени выдержки и давления азота.

Таблица 1 – Концентрация газообразующих элементов и параметр решетки карбонитрида циркония

Материал	$T_{восст}, ^\circ C$	$\tau_{выд}, \text{ час.}$	$P_{N_2}, \text{ атм.}$	Массовая доля, %		Параметр решетки, нм
				N	C	
ZrC_xN_y	1200	1	1,1	0,55	10,58	0,4696
		3		1,11	9,34	0,4695
		6		1,68	9,40	0,4693
		1	0,1	1,18	9,70	0,4693
		3		1,63	9,54	0,4692
		6		3,52	8,16	0,4692

Анализ полученных данных показывает, что с ростом времени выдержки при температуре 1200 °С в исследуемых порошках концентрация азота увеличивается за счёт уменьшения содержания углерода. Концентрация азота была выше в порошках карбонитрида циркония, полученного при давлении азота 0,1 атм. Возможно, это связано с особенностями гидридно-кальциевого синтеза, а именно присутствием водорода в контейнере при избыточном давлении азота 1,1 атм., и его фактическом отсутствии при остаточном давлении азота 0,1 атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-03-04982 а).

**К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЗОНЫ
В ЛИСТАХ ИЗ СПЛАВА ЦМ2А**

**Бурханов Г.С., Серебряный В.Н., Кириллова В.М., Сдобырев В.В., Дементьев В.А., Манаков А.А.,
Кадырбаев А.Р.**

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: valentik@imet.ac.ru

ABOUT THE FORMATION OF SURFACE ZONE IN ЦМ2А-ALLOY SHEETS

**Burkhanov G.S., Serebrianyi V.N., Kirillova V.M., Sdobyrev V.V., Dementev V.A., Manakov A.A.,
Kadyrbaev A.R.**

Investigation is concerned the formation of surface zone in some Mo-alloys sheet. According to the light optical microscopy and x-ray method the 0,2 mm-surface zone of Mo-alloy sheet is distinguished by being an coarse surface layer; its texture show the pronounced scattering of basic characteristics by contrast to inner layers of sheet. This surface zone will be referred to as zone of hindered recrystallization. Besides, the coarse surface relief facilitates the formation of sheet lamination. This defect is typical for sheets.

При исследовании листов, изготовленных из молибденовых сплавов, в частности из сплава ЦМ2А, давно было обнаружено особое состояние поверхностного слоя толщиной 0,1 мм, который назвали зоной затруднённой рекристаллизации (ЗЗР). Даже после отжига при 1500⁰С в течение 1 часа в листах из указанного сплава в этой зоне сохраняется волокнистая не-рекристаллизованная структура, в то время как в толще металла вырастают зёрна размером 0,03-0,04 мм [1]. Существует две точки зрения относительно причин возникновения ЗЗР: (1) - загрязнение примесями при прокатке и отжиге и (2) - различное деформационное упрочнение поверхностных и центральных слоёв, в которых формируется различная дислокационная структура – ячеистая в (толще листа) и полигонизованная (в приповерхностном слое). При последующих отжигах центральные слои рекристаллизуются по обычному механизму, а в поверхностном слое происходит лишь укрупнение полигональных блоков в рамках старых большеугловых границ. В настоящей работе представлены результаты металлографических и рентгеновских исследований листов из сплава ЦМ2А, свидетельствующие в пользу второй причины возникновения ЗЗР.

В качестве объекта исследования были выбраны листы из сплава ЦМ2А толщиной 0,8мм, изготовленные из пресованных заготовок. Из них вырезали образцы размером 20x15 (мм) вдоль направления прокатки. Очистка внешней поверхности с обеих сторон проводилась методом электрополировки в смеси уксусной (7 частей) и серной (1 часть) кислот при токе 3-6 А. По этой же методике осуществлялось послойное утонение образца на 0,01; 0,1; 0,2; 0,3 (мм) вплоть до середины толщины листа, используя для контроля микрометр. Морфология исходной поверхности листов и их поверхности после каждого этапа утонения, а также их текстура изучалась световой оптической микроскопией и рентгеновским методом. Ниже представлены результаты этих исследований.

На поверхности образцов в исходном состоянии виден грубый рельеф, элементы которого вытянуты в поперечном направлении относительно направления прокатки на заключительном этапе (рис.1,а).

В результате дальнейшего послойного утонения образцов после электрополировки рельеф поверхности постепенно сглаживается и становится едва заметным на расстоянии 0,1 – 0,2 мм от исходной поверхности листа (рис.1,б). В центральных слоях листов (по толщине) никаких следов рельефа не наблюдается.



а)



б)

Рис.1. Поверхность листов в состоянии поставки (а), после снятия электрополировкой 0,2мм (б), $\times 100$.

Рентгеновские методы исследования позволили получить текстурные данные в виде функции распределения ориентировок (ФРО) и суммарных объёмных долей ориентировок для различных слоёв по толщине листа. Было установлено, что поверхностные и центральные слои по толщине листов имеют различные типы текстур прокатки. Поверхностный тип текстуры характеризуется значительным рассеянием основных ориентировок по сравнению с центральным типом текстуры.

Зона поверхностной текстуры продвигается вглубь листа приблизительно на 0,2 мм (рис.1).

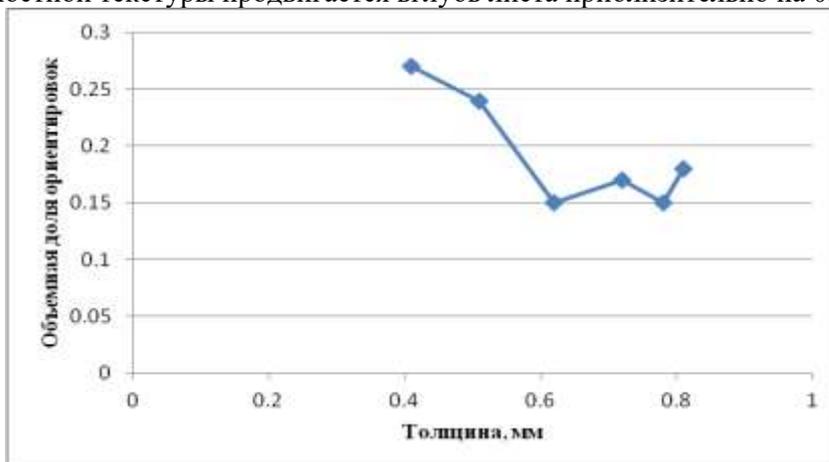


Рис.1. Зависимость суммарной объёмной доли ориентировок от толщины отожженного листа.

Таким образом, данные рентгеновского анализа и световой оптической микроскопии совпадают.

Вывод. Результаты световой оптической микроскопии и рентгеновского метода свидетельствуют о том, что в листах ЦМ-2А поверхностный слой глубиной 0,1-0,2 мм отличается от центральных слоёв наличием грубого поверхностного рельефа и тем, что его текстура характеризуется значительным рассеянием основных ориентировок.

Можно предположить также, что наличие грубого поверхностного рельефа может провоцировать образование расслоя – наиболее типичного дефекта листов.

Список литературы

Н.Н.Моргунова, Б.А.Кльпин, В.А.Бояршинов, Л.А.Тараканов, Ю.В.Манегин. Сплавы молибдена. Москва, Металлургия, 1975, С.391.

О СОДЕРЖАНИИ ПРИМЕСЕЙ В ПЛЕНКАХ, НАПЫЛЕННЫХ НА УСТАНОВКАХ ТИПА ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

Колокольцев В.Н.¹, Боровицкая И.В.¹, Никулин В.Я.², Ерискин А.А.², Силин П.В.², Калита В.И.¹,
Комлев Д.И.¹

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, ФИАН
E-mail: symp@imet.ac.ru, vnik@sci.lebedev.ru

THE CONTENT OF IMPURITIES IN THE FILMS DEPOSITED ON DEVICES SUCH AS PLASMA FOCUS

V.N. Kolokoltsev, I.V. Borovitskaya, V.Ya. Nikulin, A.A. Eriskin, P.V. Silin, V.I. Kalita, D.I. Komlev

Copper and silver films deposited on a substrate of Al and W by use of plasma focus installation were investigated. It is shown that the concentration of uncontrolled impurities in the films can be substantially reduced by choosing suitable material of the anode of plasma focus installation.

Исследованы медные и серебряные пленки, напыленные на подложки из Al и W на установке Плазменный фокус. Показано, что концентрацию неконтролируемых примесей в пленках можно существенно уменьшить путем выбора подходящих материалов анодного узла установки.

Известно, что при нанесении различных покрытий на металлические подложки с помощью плазменных струй, в них содержатся различные примеси, которые поступают с анодного узла установок [1, 2]. Эти примеси оказывают существенное влияние на свойства покрытий, когда концентрация элементов напыляемого материала становится сравнимой с концентрацией примесей.

Работы по напылению медных и серебряных пленок на металлические подложки из вольфрама и алюминия на импульсной плазменной установке типа Плазменный фокус (ПФ-4, ФИАН) показали, что в пленках содержится много сторонних примесей: С, W, Fe, O, Al, Si и ряд других элементов [3-5].

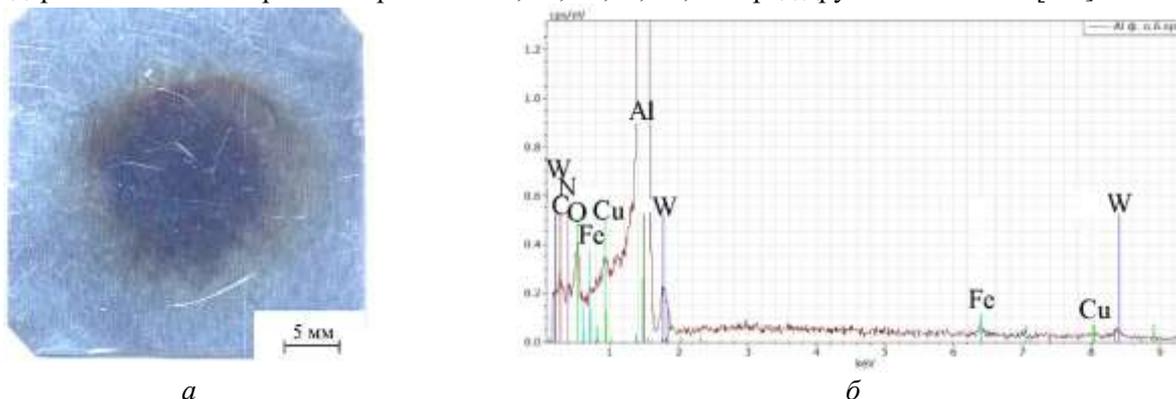


Рис. 1. Пленка меди на алюминиевой подложке, полученная на установке ПФ-4 при прохождении аргоновой плазмы через медную трубку (а): число плазменных импульсов $n=20$; расстояние до подложки $h = 35$ мм б – элементный состав медной пленки.

При анализе материалов анодного узла ПФ-4 было выявлено, что корпус анода из нержавеющей стали типа Х18Н10Т и вольфрамовый вкладыш, установленный в медный наконечник анода, могут быть источниками сторонних примесей. При последующей модернизации установки ПФ-4 корпус анода был покрыт слоем меди на дуговом плазматроне постоянного тока (ИМЕТ РАН). Был удален вольфрамовый вкладыш и установлен анодный наконечник из чистой меди (рис. 2).

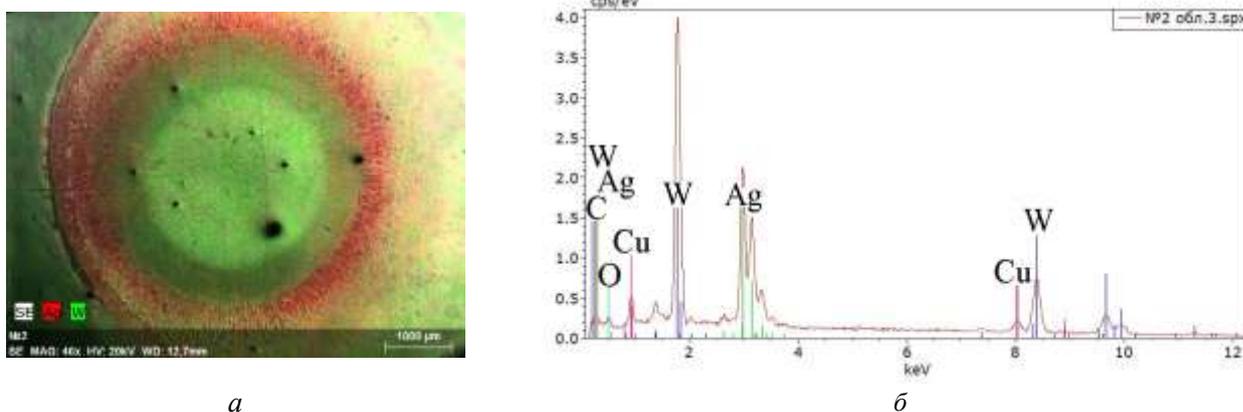


Рис. 2. Пленка Ag на вольфрамовой подложке (а), напыленная на установке ПФ-4 после модернизации. Пленка получена при прохождении струи азотной плазмы через конусное отверстие в Ag пластине: $n=5$; $h = 30$ мм; б – элементный состав серебряной пленки.

Таким образом, из приведенных результатов видно, что содержание неконтролируемых примесей при подборе материалов анодного узла установки ПФ-4 может быть снижено. Наличие кислорода, азота и углерода в пленках связано с условиями вакуумной откачки установки ПФ-4 и требует отдельного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-02-05995

Литература

В.И.Калита, Д.И. Комлев. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Лидер М, 2008. 388 с.

В.В.Кудинов. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.

В.Н. Колокольцев, И.В. Боровицкая, В.В. Парамонова, М.М. Ляховицкий, А.И. Гайдар, А.А. Ерискин, Г.Г. Бондаренко, П.В. Силин, В.Я. Никулин Нанесение покрытий в трубках на установке Плазменный фокус. Материалы 11-й Международной конференции "Взаимодействие излучений с твердым телом". Минск. 23-25 сентября, 2015г. (Минск, изд-во БГУ, 438 с.) с. 308-311.

Ерискин А.А., Колокольцев В.Н., Боровицкая И.В., Силин П.В., Никулин В.Я., Бондаренко Г.Г., Дегтярев В.Ф. Напыление тонких пленок через полые трубки на установке Плазменный фокус. Труды XXIV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». (Севастополь, 7 -12 июля 2014 г.). М. Издательство ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2014 г. С. 95-104.

В.Н.Колокольцев, И.В.Боровицкая, А.А.Ерискин, В.Я.Никулин, П.В.Силин, Г.Г.Бондаренко, А.И.Гайдар, В.Ф.Дегтярев. Получение оптических пленок металлов на установке Плазменный фокус. Труды XXIII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». (Украина, Севастополь, 8 -13 июля 2013 г.). М. Издательство НИИ ПМТ, 2013 г. С. 67-77.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА ПАРАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.

Россия, Анапты, ИХТРЭМС КНЦ РАН

E-mail:tantal@chemy.kolasc.net.ru

STUDY OF REDUCTION PECULIARITIES OF OXIDE COMPOUNDS METALS CHROMIUM SUBGROUP BY ALKALINE EARTH METAL VAPOURS

Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N.

In this paper it was studied Cr, W and Mo nanoporous powders prepared by reducing ordinary oxides Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , and binary oxides MgWO_4 , MgMoO_4 , CaWO_4 , CaMoO_4 , Ca_3WO_6 with Mg either Ca vapours in the temperature range 700-870°C at a residual Ar either He pressure of 5-20 kPa. At a temperature below the melting points of the components during reducing Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , MgWO_4 , MgMoO_4 and CaMoO_4 it was observed that the oxide and metal phases of the reaction mixture are spatially separated with the deposition of dense MgO either CaO sediments outside the reaction zone. It was shown that use as precursors in magnesium or calcium vapour reduction binary oxide metals chromium subgroup containing refractory oxide MgO either CaO makes it possible to increase severalfold the specific surface area of the produced powders in comparison with ordinary oxides reduction.

Порошки тугоплавких металлов подгруппы хрома, в которую наряду с хромом входят вольфрам и молибден, являются важнейшими промышленными материалами, обеспечивающими комплекс уникальных свойств различных изделий: жаропрочность, тугоплавкость, прочность, химическую и коррозионную стойкость. Для получения изделий методами порошковой металлургии, а также тугоплавких соединений на их основе в качестве исходного материала требуются чистые высокодисперсные порошки. Существующие технологии получения порошков хрома [1], вольфрама и молибдена [2] являются сложными, многостадийными, характеризуются большими затратами и при этом имеет место ограничение по величине их удельной поверхности. Недостатки традиционных технологий привели к поиску и разработке альтернативных методов. Ранее было показано, что порошки вольфрама с высокой удельной поверхностью позволяет получать восстановление оксидных соединений вольфрама парами магния [3].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей восстановления парами щелочноземельных металлов (магния или кальция) оксидных соединений хрома и молибдена и исследованию восстановления парами кальция оксидных соединений вольфрама с целью получения порошков хрома, вольфрама и молибдена с высокой удельной поверхностью.

В качестве прекурсоров использовали простые: Cr_2O_3 («хч»), WO_3 («ч»), MoO_3 («ч») и двойные: MgMoO_4 , CaMoO_4 , MgWO_4 , CaWO_4 и Ca_3WO_6 оксиды. Двойные оксиды синтезировали методом спекания

CaCO₃ («чда») или MgO («чда») с MoO₃ («ч») или WO₃ («ч»). Восстановление перечисленных выше оксидных соединений, кроме MoO₃, проводили путем их выдержки в парах магния или кальция в интервале температуры 700-850 °С при остаточном давлении инертного газа (аргона или гелия) 5-20 кПа. Вследствие низкой температуры плавления оксида MoO₃, его восстанавливали в интервале температуры 700-780 °С. Прекурсоры в свободно насыпанном состоянии загружали в стальные контейнеры и размещали в реакционном стакане над емкостью с магнием или кальцием. Продукты восстановления Cr₂O₃ обрабатывали раствором азотной кислоты, а продукты восстановления оксидов вольфрама и молибдена - раствором соляной кислоты. Затем порошки отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре 80°С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (CuK α -излучение). Удельную поверхность и пористость порошков измеряли соответственно методами BET и ВЛН на приборе TriStar II 3020 V1.03.

В интервале рабочих температур исходные вещества и продукты их восстановления, кроме магния, кальция и триоксида молибдена, имеют упругость паров не более 10⁻¹⁸-10⁻¹² Па [4, 5]. При восстановлении MoO₃ его упругость паров существенно выше и находится на уровне 10²-10³ Па [4]. Таким образом, можно было ожидать, что за счет сублимации триоксида молибдена часть продуктов реакции после его восстановления может располагаться вне контейнера, в который он был загружен. В других случаях, ввиду низкой упругости паров исходных реагентов и образующихся продуктов, реакционная масса должна полностью оставаться в контейнере.

Однако после восстановления в приведенных выше условиях, не только в случае MoO₃, но также и после восстановления Cr₂O₃, WO₃, MgMoO₄, MgWO и CaMoO₄ на внутренней боковой поверхности контейнеров выше уровня загрузки, на поверхности реакционной массы и на крышках контейнеров, расположенных на расстоянии около 30 мм от поверхности прекурсоров было обнаружено значительное количество плотных отложений вещества белого цвета. Согласно данным РФА, в зависимости от химического состава прекурсора и металла-восстановителя белое вещество представляло собой чистый оксид магния, чистый оксид кальция или их смесь. Следует отметить, что перенос тугоплавких оксидов MgO и CaO из реакционной зоны при восстановлении перечисленных выше соединений не обусловлен протеканием каких-либо химических транспортных реакций [6]. В реагентах отсутствуют какие-либо вещества, способные образовывать летучие соединения с оксидом магния или с оксидом кальция. Установлено, что при прочих равных условиях масса отложений оксида магния, оксида кальция или их смеси вне реакционной зоны увеличивается с повышением остаточного давления инертного газа в реакторе и с увеличением количества тепла, выделяющегося на единицу массы стехиометрической шихты.

Исследование пористой структуры порошков показало, что удельная поверхность практически полностью определяется поверхностью пор. При этом рост удельной поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра. Кривые адсорбции полученных порошков соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. В результате исследований показано, что при восстановлении парами магния или кальция двойных оксидов металлов подгруппы хрома, содержащих тугоплавкие оксиды MgO или CaO, удельная поверхность порошков соответствующих металлов в 3-6 раз превышает таковую для порошков, полученных в аналогичных условиях из простых оксидов. Достигнутая при восстановлении двойных оксидов максимальная удельная поверхность порошков вольфрама и молибдена находится на уровне 20 м²/г.

Литература

1. Н.П. Лякишев, М.И. Гасик. *Металлургия хрома*. М.: Элиз 1999. 581 с.
2. Р.У. Каламазов, Ю.В. Цветков, А.А. Кальков. *Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена*. М.: *Металлургия*, 1988. 257 с.
3. В.Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, В. М. Орлов. 2016. *Неорган. материалы*, 52, 845-852.
4. *Таблицы физических величин*. Под ред. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с
5. Е.К. Казенас. *Термодинамика испарения двойных оксидов*. М., Наука, 2004. 551 с.
6. Н. Schafer. *Chemische Transportreaktionen. Der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen*, Weinheim: Chemie, 1961.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект 16-03-00620.

**МАГНИТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА****Котельникова С.В.¹, Суслонов В.В.¹, Осмоловский М.Г.¹, Осмоловская О.М.¹**¹Россия, г. Санкт-Петербург, СПбГУ

E-mail:sofya.kotelnikova@gmail.com

**MAGNETIC AND CATALYTICAL PROPERTIES OF MONO- AND BIMETALLIC
NANOPARTICLES WITH NICKEL AND COBALT****Kotelnikova S.V., Suslonov V.V., Osmolowsky M.G., Osmolowskaya O.M.**

Magnetic and catalytical properties of nanoparticle depend on their morphology and composition. In this work the dependence of the characteristics of the particles on the conditions of synthesis was studied. Co and Co@Ni nanoparticles were prepared via polyol method using chelating agents and NaBH₄ as a reduction agent. The NPs were characterized by XRD, SEM and SSA estimation. The magnetic properties were studied by VSM. The catalytic properties were investigated by UV-VIS spectroscopy using the model reaction of reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol.

В настоящее время металлические наночастицы (НЧ) благодаря своим свойствам имеют широкий круг применения в качестве оптических, электронных, каталитических и магнитных материалов. В связи с этим, предложены различные методы синтеза металлических НЧ. Так как они очень реакционноспособны, НЧ металлов традиционно получают в органических средах и используют стабилизаторы для пассивирования поверхности. Наночастицы металлов применяют в качестве катализаторов, не только из-за их магнитных свойств, что способствует легкому отделению частиц из реакционной смеси, но и из-за большой величины удельной поверхности. Примером может служить реакция восстановления пара-нитрофенола боргидридом натрия. Наночастицы ускоряют реакцию, практически полностью снижают количество вредных для окружающей среды нитросоединений, при этом основным продуктом являются аминопроизводные, которые широко применяются в различных областях промышленности. Целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза наночастиц Co, Ni и Co@Ni на их магнитные и каталитические свойства.

Для получения наночастиц использовали метод полиольного синтеза, основанный на восстановлении ионов металла в среде многоатомных спиртов в присутствии стабилизаторов различной природы, а также с использованием дополнительного восстановителя (NaBH₄) или в случае Ni без него.

В зависимости от размеров полученных НЧ и используемых в синтезе стабилизаторов меняются их магнитные характеристики. Синтезированные НЧ ферромагнитны и близки к однодоменному состоянию. Определены оптимальные параметры проведения модельной реакции восстановления пара-нитрофенола (желтый) до аминофенола (бесцветный), изучены каталитические и регенеративные способности полученных образцов. Также были получены зависимости каталитических свойств от состава наночастиц Co@Ni. Полученные экспериментальные данные показывают, что наилучшими каталитическими свойствами обладают биметаллические НЧ Co@Ni, в которых молярное соотношение Co:Ni составляет 70:30. В случае наночастиц Ni наблюдалось ухудшение каталитических свойств при использовании стабилизатора.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ FESE И MOS₂ ПРИ ДОПИРОВАНИИ ВОДОРОДОМ

Бурханов Г.С.¹, Лаченков С.А.¹, Кононов М.А.², Власенко В.А.³, Михайлова А.Б.¹, Кореновский Н.Л.¹

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, ИОФ РАН, ³Россия, г. Москва, ФИАН
E-mail:lachenck@imet.ac.ru

CHANGE OF THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE COMPOUNDS FESE AND MOS₂ BY HYDROGEN DOPING

Burkhanov G.S., Sachenkov S.A., Kononov M.A., Vlasenko V.A., Korenovskiy N.L

Made the intercalation of hydrogen of the two compounds with a layered structure of the superconductor FeSe_{0,88} and semiconductor MoS₂.

Анализ кристаллического строения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) Y и Bi – керамики, MgB₂ и открытых сравнительно недавно сверхпроводящих арсенидов железа показывает, что все они обладают слоистой структурой.

К слоистым соединениям, со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силам, относится и сверхпроводящее соединение FeSe_y (y~0,88) с T_к 7-8 К.

У некоторых соединений с такой структурой, например MoS₂, слои связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Если между слоями таких соединения ввести дополнительные атомы, то можно трансформировать их структуру и в ряде случаев коренным образом изменить электрофизические свойства. Например, полупроводник MoS₂ после интеркалирования атомами щелочных металлов становится сверхпроводником с T_к ~ 6 К [1, 2].

Если между слоями сверхпроводящего соединения FeSe_y, которое обладает тетрагональной решеткой, ввести атомы щелочного металла то критическая температура сверхпроводящего перехода возрастает от 7-8 К до температур выше 40 К [3].

Настоящая работа посвящена установлению закономерностей изменения структуры и физико-химических свойств соединений FeSe и MoS₂ при воздействии на них водорода, который является электронным аналогом щелочным металлам.

Интеркалирование ионами водорода осуществлялось с помощью специального ионного источника (ИИ) под действием катодного разряда (рис.1).



Рис.1 Схема ионного источника

Сила тока, в образовавшемся ионном пучке, составляла ~ 0,5-0,6 мА, ускоряющая разность потенциалов от 500 до +4000 вольт. Остаточное давление в камере, перед напуском водорода, ~ 10⁻⁴ Па, а при работающем источнике, за счет водорода давление повышается до 10⁻² -10⁻¹ Па. Водород ионизируется первичными электронами при подаче напряжения на анод. В дальнейшем разряд поддерживается вторичными электронами, образующимися в процессе ионизации газа.

Воздействие водорода на FeSe_{0,88}, приводит к уменьшению расстояния между слоями в соединении (параметр решетки «с» убывает) с одновременным повышением T_к (середина сверхпроводящего перехода) на величину ~ 1 К и уменьшение ширины сверхпроводящего перехода.

В процессе допирования MoS₂ водородом его масса увеличивается, параметр решетки «с», связанный с увеличением расстояния между слоями возрастает от 12.241(6) Å до 12.297(5) Å . При этом наряду с существующими Ван-дер-Ваальсовыми силами возникают Н- связи, что приводит к

формированию гидрида $\text{MoS}_2\text{H}_{0,38}$ и резкому скачку удельного электросопротивления (на порядок против его значения до интеркалирования водородом).

Список литературы

Gamble F. R., DiSalvo F.J., Klemm R.A., Geballe T. H. Superconductivity in layered structure organometallic crystals//Science 1970, V.168, p. 568

Somoano, R. B. & Rembaum, A. Superconductivity in intercalated molybdenum disulfide. Phys. Rev. Lett. 1971, V.27, pp. 402–404.

E.-W. Scheidt, V.R. Hathwar, D. Schmitz, A. Dunbar, W. Scherer, F. Mayr, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl. Superconductivity at $T_c = 44$ K in $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{NH}_3)_y$ // Eur. Phys. J. B 2012 V.85, p.279.

РАЗРАБОТКА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ СВЯЗОК ДЛЯ АЛМАЗНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Логинов П.А.¹, Сидоренко Д.А.¹, Левашов Е.А.¹, Андреев В.А.²

¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ²Россия, г. Москва, ЗАО «Кермет»

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

THE DEVELOPMENT OF MECHANICALLY ALLOYED BINDERS FOR DIAMOND IMPREGNATED TOOLS BASED ON HOME MANUFACTURED METALLIC POWDERS

Loginov P.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Andreev V.A.

In this study optimization of chemical composition and manufacturing technology of metallic powder binders for diamond impregnated tools was performed. Home manufactured metallic powders were taken as initial materials. The aim of the study was to obtain binders with the same mechanical properties as the best foreign analogues. Two types of binders were designed: [Fe-Cu-Co]-X%Ni for granite and low-abrasive rocks and Fe-Co-Ni for concrete. Both of them demonstrate excellent strength (1100 MPa for [Fe-Cu-Co]-X%Ni and 1980 MPa for Fe-Co-Ni) and wear resistance up to 30 times higher than ones of the same purpose of the global manufacturer.

Режущий и шлифовальный инструмент на основе сверхтвердых материалов (алмаза, кубического нитрида бора) играет важную роль в промышленности. К такому инструменту относятся отрезные сегментные диски, канатные пилы, кольцевые сверла, швонарезчики и т.д. Рабочий слой инструментов данного класса представляет собой композиционный материал – зерна сверхтвердого материала, выполняющие функцию абразива, заключенные в металлической связке (иногда керамической или органической), отвечающей за их удержание и постепенное обновление рабочего слоя.

Несмотря на то, что производство алмазного инструмента развито в России и представлено рядом крупных компаний, предприятий, занимающихся разработкой и выпуском порошковых связок для их нужд нет. Это вынуждает отечественных производителей алмазного инструмента использовать дорогостоящую продукцию иностранных компаний (Eurotungstene, Umicore, Freeport Cobalt и др.). В условиях дороговизны импортных порошковых связок особую актуальность приобретает разработка технологии получения аналогов, не уступающих по свойствам, из материалов, производимых в России.

В данной работе были разработаны составы связок [Fe-Cu-Co]-X%Ni (где X = 5 ÷ 30 масс. %) и Fe-Co-Ni, а также технология их получения из металлических порошков железа, меди, никеля (Россия) и кобальта (Китай). Для получения порошковых смесей был применен метод механического легирования в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ).

Одной из основных целей данной работы была оптимизация состава и технологии получения связки [Fe-Cu-Co]-X%Ni, аналогом которой по соотношению компонентов и назначению (обработка гранита и других малоабразивных пород) является связка марки MX1480 компании Eurotungstene (Франция) – мирового лидера в данной области. Основными критериями, по которым оценивалось качество образцов экспериментальных связок, были механические свойства и износостойкость. Алмазный режущий инструмент, как правило, работает на высоких скоростях и при значительных динамических нагрузках. Поэтому одной из важнейших характеристик связки является ударная вязкость. С целью ее повышения в базовый состав Fe-Cu-Co вводили никель. Смешивание компонентов осуществляли в ПЦМ марки МПП-1

(Россия) с центробежным фактором 28 g, скоростью вращения барабанов 300 об/мин и соотношением массы размольных шаров к массе порошка 15 : 1 в течение 3 минут. Данный режим смешивания позволил получить смеси с равномерно распределенными в объеме частицами исходных порошков. Затем из порошковых смесей [Fe-Cu-Co]-X%Ni методом горячего прессования были получены компактные образцы для механических и трибологических испытаний. По той же методике были изготовлены образцы из связки МХ1480. Установлено, что по механическим свойствам экспериментальные связки [Fe-Cu-Co]-X%Ni не уступают, а в некоторых случаях и превосходят зарубежный аналог. Образцы, содержащие 5, 20 и 30 % никеля, характеризовались прочностью при изгибе 1070 – 1100 МПа (у МХ1480 – 1050 МПа). Их твердость в зависимости от концентрации никеля варьировалась от 98 до 101 HRB, что лишь немного ниже, чем у МХ1480. Наибольшее влияние добавка никеля оказывает на ударную вязкость связки. С увеличением его концентрации от 5 до 30 масс. % повышается ударная вязкость с 5 до 9 Дж/мм², что в 3 раза выше, чем у зарубежного аналога.

Для оценки износостойкости и долговечности инструмента со связками [Fe-Cu-Co]-X%Ni были проведены их трибологические испытания методом измерительного скольжения и определен приведенный износ. Схема испытаний – «стержень – пластина», условия – радиус дорожки 6,8 мм, прикладываемая нагрузка 2 Н, скорость 10 см/с, контртело шарик диаметром 3 мм из спеченного оксид алюминия (Al₂O₃), пробег 214 м или 5 000 циклов. В этих условиях приведенный износ связки МХ1480 составил 195·10⁻⁶·мм³/(Н·м). Для экспериментальных связок эта характеристика составляла от 72 до 7 10⁻⁶·мм³/(Н·м) при изменении содержания никеля от 5 до 30 %. Таким образом, разработанные составы по износостойкости превосходят зарубежный аналог. В то же время значительная разница в износостойкости экспериментальных связок с различным содержанием никеля позволяет использовать их в инструментах различного назначения (с 5% Ni для гранита, с 30%Ni для бетона).

Вторая часть работы посвящена разработке технологии получения связок Fe-Co-Ni. Целью являлось исследование влияния модифицирования структуры и фазового состава порошковых смесей при обработке в ПЦМ на свойства компактных образцов. Обработку порошковых смесей осуществляли в ПЦМ «Активатор-2s» (Россия) с центробежным фактором 120 g, соотношением массы размольных шаров к массе порошка 15 : 1 и продолжительностью от 3 до 20 минут. Для сравнения была приготовлена одна порошковая смесь этого же состава в смесителе «Turbula» (без механического воздействия). При обработке в ПЦМ были получены порошковые гранулы со слоистой (3 – 10 минут) и гомогенной структурой (15-20 минут). Данные рентгенофазового анализа полученных смесей указывают на постепенное растворение кобальта и никеля в решетке α-Fe с увеличением времени обработки (после 20 минут обработки в составе был обнаружен только твердый раствор на основе железа (α-Fe)). Из всех указанных порошковых смесей были изготовлены компактные образцы и определены их механические свойства. Образцы из смеси, приготовленной в смесителе «Turbula», обладали самой низкой прочностью и твердостью – 1270 МПа и 88 HRB соответственно. Обработка смесей в ПЦМ позволяет существенно повысить эти характеристики. Максимум свойств был обнаружен у образцов, изготовленных из порошковой смеси, обработанной в течение 15 минут – 1980 МПа и 105 HRB. Исследования структуры и фазового состава позволили установить, что повышение механических свойств связано с твердорастворным упрочнением матрицы (α-Fe) за счет растворения в ней кобальта и никеля и выделением из нее субмикронных зерен фазы Fe₃Ni, создающих эффект дисперсного упрочнения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70019 «мол_а_мос».

БЕРИЛЛИЙ, СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

Матясова В.Е., Алекберов З.М.

Россия, г. Москва, АО «ВНИИХТ»

E-mail: mve_40@hotmail.com, zaur_alekberov@mail.ru

BERYLLIUM, TECHNOLOGY SITUATION AND PRODUCTION PROBLEMS

V Matyasova, Z. Alekberov

Russia, Moscow JSC «VNIИHT»

Currently there is no beryllium production in Russia. Beryllium refers to strategically significant metals, which are irreplaceable in such industries as atomic, aerospace, aviation, electronic and electrotechnic and etc. Development of the knowledge-intensive industries and global political environment govern the need for initiation of domestic beryllium production in Russia.

The technologies applied world-wide provide beryllium production of required quality. However they are multioperational, power-intensive and sensitive to the fluorine which is contained in beryllic concentrates that narrows their application in practice. Moreover, losses of beryllium with dump products are significant. Based on the research results innovative technology of receiving beryllium hydroxide from beryllium containing concentrates is presented.

The above mentioned technology for beryllium production initiation has a pronounced public, strategic, ecological and social focus. Resolving the issue in question also contributes to import substitution of a strategically important substance for Russia.

В настоящее время в России отсутствует производство бериллия. Бериллий принадлежит к стратегически важным металлам, незаменимым в ряде отраслей современного производства (атомная, аэрокосмическая и авиационная промышленность, нефтегазовая промышленность, электроника и электротехника и др.). Необходимость развития наукоёмких областей промышленности и политическая обстановка в мире диктует необходимость организации собственного производства бериллия в России.

Технологии, действующие на всех мировых предприятиях, обеспечивают получение бериллиевой продукции требуемого качества. Однако они многооперационны, энергоёмки, «чувствительны» к фтору, содержащемуся в бериллиевых концентратах, что ограничивает возможность их практического применения. Кроме того, велики потери бериллия с отвальными продуктами. На основании результатов лабораторных исследований и испытаний предложена инновационная технология получения гидроксида бериллия из бериллийсодержащих концентратов.

Для создания универсальной, экономически более эффективной и экологически безопасной технологии получения гидроксида бериллия определена сырьевая база и предложен способ автоклавного вскрытия бериллийсодержащих концентратов щелочным реагентом с последующей переработкой растворов бериллата натрия. Впервые в технологии получения гидроксида бериллия с положительными результатами испытан метод мембранного электродиализа в процессах нейтрализации и регенерации щелочи, что позволяет исключить операцию выпарки оборотных растворов и сократить технологическую цепочку. Определены параметры очистки щелочных растворов от примесей и гидролиза бериллата натрия с получением гидроксида бериллия высокого качества.

Основными преимуществами предложенной технологии являются высокое извлечение бериллия, возможность переработки концентратов любой минерализации, снижение энергозатрат и нагрузки на окружающую среду.

Предлагаемая технология как основа для организации бериллиевого производства имеет ярко выраженную государственно-стратегическую, экологическую, социальную направленность. Решение этой задачи позволит также решить проблему импортозамещения стратегически важного для России материала.

ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

Михалев А.И.

Россия, г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт»

E-mail:artem.mikhalev.92@mail.ru

Ионная имплантация - новый метод совершенствования поверхностных свойств материалов. Основным принципом является внедрение ускоренных ионов имплантируемого вещества в подложку ведущее к изменению приповерхностной структуры повышающему коррозионную стойкость и упрочняющему поверхность.. Данный метод сравнительно не трудоемкий и недорогой, экологичный, ввиду отсутствия каких-либо химических реагентов, является перспективным для получения электрокатализаторов для топливных элементов, так как, с помощью этого метода можно получать сплавы различных металлов, которые невозможно получить каким-либо другим известным на сегодняшний день способом. Рисунок 1 наглядно демонстрирует физику процесса.

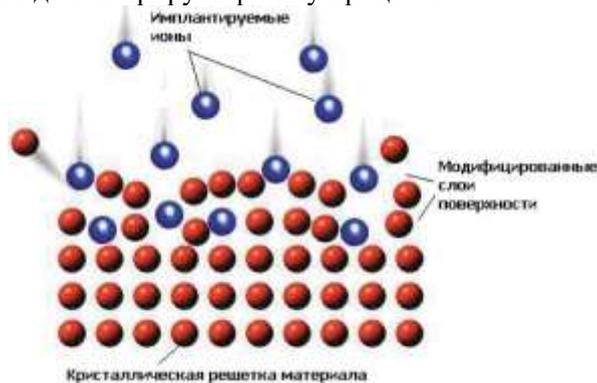


Рисунок 1. Изображение процесса ионной имплантации.

Еще один метод, который успешно применяется в создании электрокатализаторов - магнетронное напыление тонких пленок на подложку. Главным отличием от вышеописанного метода является то, что атомы вещества не проникают вглубь поверхностного слоя подложки, а наносятся на ее поверхность, образуя тонкую пленку, размеры которой можно контролировать. Наиболее перспективны для применения в мембранно-электродных блоках топливных элементов титановые электроды, имплантированные повышающими их электрохимические характеристики элементами.

Результаты, полученные в ходе ресурсных испытаний, доказывают эффективность этих двух методик. Было исследовано большое количество образцов, полученных при разных режимах напыления и имплантации, использовании разных подложек и внедряемых материалов.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своим научным руководителям В. Н. Фатееву и С. М. Никитину, а также Я. В. Зубавичусу за съемку рентгеновских спектров, А. Л. Васильеву за электронно-микроскопические исследования, А. А. Шемухину за исследование распределения имплантированных материалов методом обратного Резерфордского рассеяния.

Исследование проведено за счет средств финансовой Российскойского научного фонда (Соглашение № 14-29-00111) в НИЦ «Курчатовский институт».

СПЛАВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Леонова Ю.О., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail:nacakina@mail.ru

MULTIFUNCTIONAL ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECT

Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Leonova Yu.O., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Simakov S.V.

Russia, Moscow, Institution of Russian Academy of Sciences A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science Russian Academy of Sciences

E-mail:nacakina@mail.ru

Abstract. Investigation of the corrosion resistance, static mechanical properties and microhardness of nanostructured NiTi alloy and its comparison with the microstructured alloy conducted, and the effect of treatment on the properties revealed.

Сплавы на основе NiTi обладают рядом специфических механических характеристик, представляющих интерес в различных сферах человеческой деятельности: сверхэластичность, соблюдение закона запаздывания (замедленная реакция на воздействие), эффект памяти формы (легкая деформируемость при прочих условиях и заданное формообразование при обозначенной температуре, задаваемой термической обработкой материала и его составом).

Сейчас нитинол и его модификации довольно популярны. Помимо его широкого использования в медицине (стенды, краниофиксаторы черепных трансплантатов, "умная" медицинская игла, кава-фильтры, противозачаточные спиральки, зажимы для защемления слабых вен, искусственные мышцы, приводимые в действие электрическим током, крепежные штифты для фиксации протезов на костях, стержни для коррекции позвоночника при сколиозе, временные зажимные фиксирующие элементы при имплантации искусственного хрусталика в офтальмологии, дентальные имплантаты и ортодонтическая дуга, ортопедические имплантаты и др.) за счет ЭПФ нитинол находит самое разнообразное применение: оправы для очков, интеллектуальные скважины с рабочими органами из нитинола для одновременно-раздельной и поочередной добычи углеводородов, антенны для космических спутников, заклепки, элементы сигнальных систем и датчиков, рабочее тело холодильников и тепловых насосов и т.д. вплоть до создания одежды и тканей, фокусов иллюзионистов или бытовых розыгрышей. В связи с этим проводятся интенсивные исследования по поиску путей улучшения его свойств, например, повышения коррозионной стойкости и биосовместимости, снижение удельного веса и проч.

Одним из способов воздействия на свойства материала является его наноструктурирование. Целью данной работы являлось исследование свойств проволоочных образцов наноструктурированного NiTi.

Статические механические испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 3382.

Коррозионные испытания методом погружения в растворы, моделирующие кислотность и/или состав физиологических сред (стандартные буферные растворы с pH 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия и искусственная плазма для воспроизведения 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике). Проволоочные образцы массой по 32,6 мг (отдельно друг от друга) поместили в плоскодонные колбы из термостойкого лабораторного стекла (кислые и нейтральная среды) или полипропилена (щелочная среда) со 100 мл выбранного раствора. Колбу плотно закрывали притертой/завинчивающейся крышкой и держали в темном месте. Образцы прошли долгосрочные испытания. По истечении выбранного срока из колб производили отбор проб для анализа. Исходные буферные растворы использовали в качестве растворов сравнения. Анализ проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой «ULTIMA 2» фирмы «HORIBA Jobin Yvon» с целью использования метода АЭС с ИНП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой).

Микротвердость определяли с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора WOLPERT GROUP 401/402 – MVD с компьютерным управлением. Испытания проводили по схеме

"микро-Виккерс", используя алмазный индентор размером 10 мкм и нагрузки в размере 100 – 200 гс. Проволочные образцы фиксировали специальной твердеющей смесью.

Для экспериментов использовались проволоки наноструктурного никелида титана в 3-х состояниях: после поставки (после волочения), после отжига (450 °С, 15 мин. выдержки), после шлифовки.

Исследования показали значительное повышение свойств материала в сравнении с микроструктурным сплавом. Отмечено, что все виды обработки улучшают механические характеристики материала, но отжиг понижает его коррозионную стойкость.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 15-33-70006 «мол_a_мос» и 14-29-10208 «офи_м».

НЕЙТРОННЫЕ ТЕКСТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Николаев Д.И., Лычагина Т.А.

Россия, г. Дубна, ОИЯИ

E-mail: dmitry@nf.jinr.ru

NEUTRON TEXTURE INVESTIGATIONS OF METALLIC AND BIOLOGICAL MATERIALS

Nikolayev D., Lychagina T.

We present results of neutron time-of-flight texture studies of steel slab. The slab is the primary product after steel casting. It turns out that slabs are very morphologically inhomogeneous. Our measurements show that the crystallographic texture is rather similar through the slab cross-section.

Besides we also present the study of the mussel shells from Black sea (*Mytilus galloprovincialis*). It is shown the texture changes after 40 years of the shells ashore exposition. All spectra were measured at SKAT spectrometer at pulsed reactor IBR-2 (JINR, Dubna, Russia).

Кристаллографическая текстура обычно изучается для металлических сплавов, промышленных изделий и горных пород. В последнее время появился особый интерес к изучению текстуры биологических объектов. Анизотропия механических и физических свойств связана главным образом с присутствием преимущественных ориентаций или кристаллографической текстуры, которая количественно может быть описана с помощью функции распределения ориентаций (ФРО). Для понимания поведения поликристаллических материалов существенно знание кристаллографической текстуры, а также ее влияния на физические свойства.

Важным шагом текстурного анализа является восстановление ФРО по обработанным полюсным фигурам. Полюсные фигуры получаются из экспериментально измеренных времяпролетных нейтронных спектров.

Существенным достоинством нейтронного текстурного эксперимента является возможность измерения глобальной текстуры (размер образцов до нескольких десятков кубических сантиметров) благодаря высокой проникающей способности нейтронов. Еще одно преимущество нейтронного текстурного эксперимента по сравнению с традиционным рентгеновским – это непосредственное измерение полных полюсных фигур.

В качестве примера мы приводим результаты исследования текстуры стальных слябов. Сляб является первичным продуктом после отливки стали. Оказывается, что слябы морфологически очень неоднородны. Наши измерения показывают, что при этом кристаллографическая текстура достаточно однородна по сечению сляба. Поскольку зерна в слябах достаточно крупные (сотни микрон), статистически обоснованное измерение текстуры в них возможно только с использованием рассеяния нейтронов на крупных образцах.

Кроме того, мы также изучали раковины черноморских мидий (*Mytilus galloprovincialis*). Показаны изменения текстуры после сорокалетней выдержки раковин на воздухе.

Все спектры были измерены на дифрактометре SKAT на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна).

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ В ЖИДКОСТЬ

Никулин Д.С.¹, Иванова Л.Д.², Гранаткина Ю.В.², Петрова Л.И.², Мальчев А.Г.², Ниhezина И.Ю.²

¹Россия, г. Зеленоград, ООО «ТЕРМОИНТЕХ», ²Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: d.nikulin@termointech.ru¹, ivanova@imet.ac.ru²

TERMOELECTRIC MATERIALS RECEIVED BY LIQUID CRYSTALLIZATION Nikulin D.S., Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Petrova L.I., Malchev A.G., Nihezina I.Yu.

The dependence on conditions of receipt of Sb₂Te₃–Bi₂Te₃ solid solution powders on mechanical and thermoelectrical properties of the samples received by hot pressure and extraction of these powders were investigated. The morphology and particle size of the powder and the microstructure of fracture surfaces of the samples were examined by scanning electron microscopy. The mechanical properties of the samples were studied at 300, 450, 550 and 620 K temperatures using compression tests. The thermoelectric properties of the samples (Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity) were studied in the range 100-700 K. The optimal conditions of receipt of the powders and the samples with the high figure of merit were determined.

Материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы используются для изготовления термоэлектрических охладителей и генераторов, работающих в интервале температур 200-500 К. Основная задача – повышение энергетических характеристик и механической прочности термоэлектрических устройств, которые непосредственно связаны со свойствами материалов их ветвей. Улучшить свойства этих материалов можно за счет создания мелкокристаллических структур, используя быструю кристаллизацию расплава в охлаждаемую жидкость. В данной работе впервые использован новый метод получения гранул твердого раствора Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ (p-тип проводимости) путем быстрой кристаллизации расплава в жидкости. Кристаллизацию расплава проводили в жидкость с температурами 300, 270 и 180 К. Полученные гранулы измельчали в ножевой или шаровой мельницах. Измельчение в ножевой мельнице проходило в течение нескольких секунд на воздухе, в шаровой около 40 минут в атмосфере азота. Из этих порошков компактировали образцы горячим прессованием или экструзией. Образцы отжигали в течение 24 часов при 610 К в атмосфере азота. На растровом электронном микроскопе изучены фрактограммы сколов образцов, на оптическом микроскопе проведен микроструктурный анализ этих сколов (рис.1).

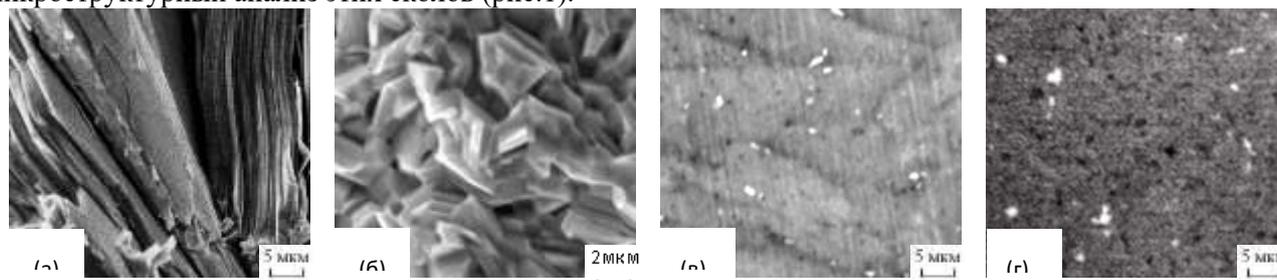


Рисунок 1. РЭМ-изображения сколов образцов, полученных из гранул, измельченных в ножевой (1а) и планетарной (1б) мельницах и микрофотографии, полученные на оптическом микроскопе (1в, г).

Горячепрессованные и экструдированные образцы из гранул, измельченных в ножевой мельнице, состояли из направленных зерен размерами до сотен микрон (рис.1а). Образцы из гранул, измельченных в планетарной мельнице, имели мелкокристаллическую структуру с размером зерен от единиц до десятка микрон (рис.1б), причем экструдированные материалы имели более однородную направленную структуру. Во всех образцах, кроме основной фазы (темного цвета) имелось небольшое количество фазы белого цвета – эвтектики на основе теллура (рис.1в,г).

Проведены испытания на сжатие некоторых образцов при температурах 300, 450, 550 и 620 К. Установлено, что разрушение – хрупкое. Предел прочности зависит от способа измельчения гранул и почти не изменяется при увеличении температуры испытания. Для образцов, полученных горячим

прессованием гранул, приготовленных кристаллизацией в жидкостях с разной температурой и измельченных в планетарной мельнице, предел прочности составляет $\sigma_s \sim 100$ МПа при относительном удлинении $\varepsilon = 1\%$ при 300 К.

Для экструдированных образцов $\sigma_s \sim 180$ МПа при $\varepsilon = 1\%$ при 300 К и $\varepsilon = 1.7\%$ при 550 К. Если измельчение гранул проводили в ножевой мельнице, то σ_s оказалось в 2 раза меньше и составило величину $\sigma_s \sim 65$ МПа при $\varepsilon = 1\%$ при 300 К и $\varepsilon = 2,3\%$ при 620 К. Таким образом, наиболее прочными являются экструдированные образцы, полученные из гранул, измельченных в планетарной мельнице.

Коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ) и теплопроводность (κ) образцов измерялись при комнатной температуре и в интервале 100–700 К. Используя температурные зависимости этих параметров, была рассчитана термоэлектрическая добротность материалов $ZT = \alpha^2\sigma T / \kappa$, температурная зависимость которой приведена на рис.2.

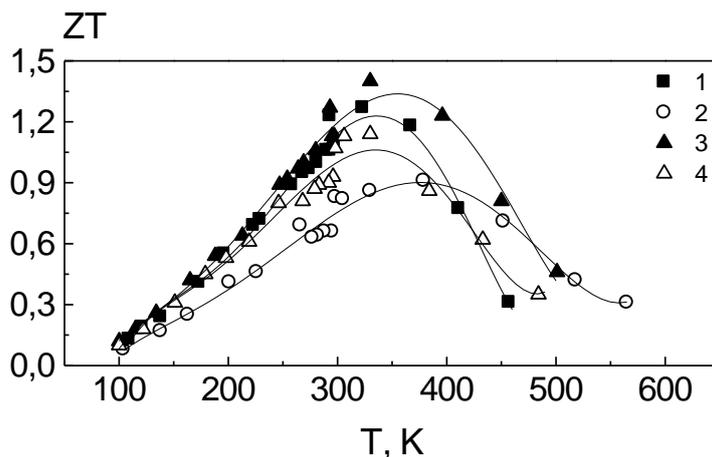


Рисунок 2. Зависимость ZT горячепрессованных (1,2) и экструдированных (3,4) образцов из порошков, измельченных в планетарной мельнице гранул, полученных кристаллизацией расплава в воде с температурой 300 К (1,3) и этаноле, охлаждаемом жидким азотом с температурой 180 К (2,4).

Таким образом, наибольшая термоэлектрическая добротность ($ZT \approx 1.4$) получена для экструдированных материалов твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Порошки для экструзии приготовлены из измельченных в планетарной мельнице гранул, после кристаллизации расплава в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-08-00033 а

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОЗВРАТА И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ СООТНОШЕНИЯ ХОЛЛА-ПЕТЧА В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ

Нохрин А.В.¹, Чувильдеев В.Н.¹, Копылов В.И.^{1,2}, Пискунов А.В.¹, Мелехин Н.В.¹, Сысоев А.Н.¹, Пирожникова О.Э.¹, Бобров А.А.¹

¹Россия, Нижний Новгород, НИ НГУ, ²Беларусь, г. Минск, ФТИ НАНБ

E-mail:nokhrin@nifti.unn.ru

STUDY OF RECOVERY AND RECRYSTALLIZATION PROCESSES INFLUENCE ON THE HALL-PETCH RELATION PARAMETERS IN SUBMICROCRYSTALLINE METALS

Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Piskunov A.V., Melekhin N.V., Sysoev A.N., Pirozhnikova O.Ed., Bobrov A.A.

The results of researches of influence of processes of return and recrystallization on the macroelasticity yield, tensile strength yield and grain boundary hardening coefficient K in the Hall-Petch relations in submicrocrystalline metals prepared by equal-channel angular pressing (ECAP) method.

В работе описаны результаты исследований влияния процессов возврата и рекристаллизации на предел макроупругости σ_0 , предел текучести σ_T и коэффициент зернограничного упрочнения K_{eff} в соотношении Холла-Петча ($\sigma_T = \sigma_0 + K_{eff} / \sqrt{d}$) субмикроструктурных (СМК) металлов, полученных методом равноканального углового прессования (РКУП). РКУП образцов 14×14×140 мм (железо, титан) и 20×20×160 мм (медь, медные сплавы, алюминиевые сплавы, магниевые сплавы) осуществлялось в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов $2\Phi = \pi/2$. Заготовка на каждом цикле поворачивалась на угол $\pi/2$ вокруг своей оси. Скорость деформирования составляла 0.4 мм/с.

Для определения σ_0 и σ_T использовалась методика релаксационных испытаний микрообразцов на сжатие при комнатной температуре. В основе методики релаксационных испытаний лежит способ испытаний миниатюрных образцов (диаметр $d=3$ мм, высота $L=2d$) на сжатие при ступенчатом нагружении с постоянной скоростью деформации. Величина коэффициента зернограничного упрочнения K_{eff} вычислялась по формуле: $K_{eff} = (\sigma_T - \sigma_0) \sqrt{d}$.

Сопоставление значений K_{eff} , определенных методом релаксационных испытаний с известными из литературы данными для крупнокристаллических материалов показывает хорошее соответствие. Это свидетельствует об эффективности использования методики релаксационных испытаний для определения параметров соотношения Холла-Петча.

Анализ результатов экспериментальных исследований, показывает, что величина K_{eff} в обычных металлах оказывается в 1.5-2.5 раза выше, чем в СМК металлах, полученных методом РКУП при комнатной температуре (величина K_{eff} для СМК меди М1 после $N=12$ циклов РКУП составляет 0.09 МПа·м^{1/2}, в крупнокристаллической меди - $K_{eff}=0.24$ МПа·м^{1/2}; для крупнокристаллического и СМК титана ВТ1-0 значения K_{eff} составляют 0.46 МПа·м^{1/2} и 0.23 МПа·м^{1/2}, соответственно). Это весьма неожиданный результат, т.к. традиционно предполагается, что формирование в процессе ИПД границ зерен с внесенными дефектами существенно увеличивает вклад границ зерен в упрочнение металла.

Другой интересный эффект связан с анализом влияния температуры РКУП на величину коэффициента K_{eff} (см. рис. 1) Из рассмотрения результатов, представленных на рис. 1, видно, что при увеличении $T_{РКУП}$ наблюдается повышение K_{eff} . При этом следует отметить, что значения K_{eff} в СМК материалах все равно остаются меньше значений K_0 , характерных для отожженного крупнокристаллического металла.

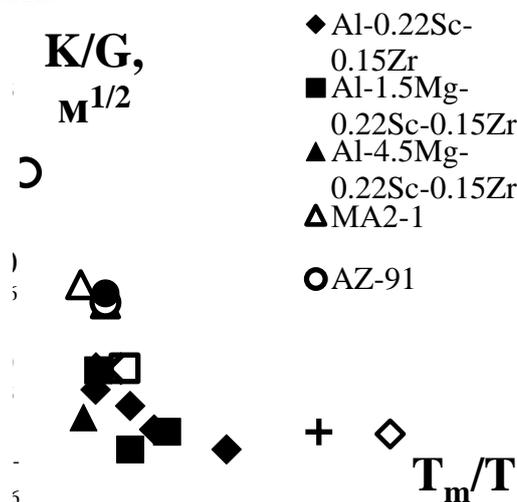


Рисунок 1. Зависимость коэффициента зернограничного упрочнения K_{eff} от температуры РКУП для СМК металлов и сплавов

При исследовании влияния процессов возврата установлено, что, во-первых, масштаб уменьшения предела текучести $\Delta\sigma_T$ при дорекристаллизационном отжиге СМК меди превышает масштаб уменьшения предела макроупругости $\Delta\sigma_0$, а, во-вторых, величины $\Delta\sigma_0$ и $\Delta\sigma_T$ при отжиге СМК металла оказываются в 1.5-2 раза больше, чем при отжиге крупнокристаллических металлов.

Показано, что характер зависимостей $\sigma_0(T_{отж})$ и $K_{eff}(T_{отж})$ определяется характером процессов рекристаллизации. В случае, когда в СМК металлах при отжиге имеет место аномальный рост зерен, на зависимости $\sigma_0(T_{отж})$ наблюдается эффект аномального упрочнения: – в интервале температур отжига соответствующих температуре начала рекристаллизации (T_1), σ_0 повышается на 50-300% по сравнению с исходным значением в состоянии после РКУП. При дальнейшем увеличении температуры отжига величина σ_0 монотонно уменьшается, стремясь к значениям, характерным для отожженного состояния. В случае, когда процесс рекристаллизации в СМК металлах имеет обычный характер, предел макроупругости монотонно уменьшается с температурой отжига.

Показано, что зависимость $K_{eff}(T_{отж})$ имеет немонотонный характер. В предрекристаллизационном интервале температур ($T < T_1$) наблюдается уменьшение величины K_{eff} на 15-35%, причем величина K_{eff} остается меньше аналогичного значения для крупнозернистых материалов K_0 . В интервале температур $T \sim T_1$ наблюдается существенное повышение величины K_{eff} в 2-3.5 раза до значений, превышающих величину K_0 , после чего, при дальнейшем увеличении температуры отжига, величина K_{eff} монотонно уменьшается до K_0 . Масштаб повышения K_{eff} и скорость этих изменений максимальны для СМК материалов, в которых наблюдается аномальный рост зерен.

В работе предложена модель расчета параметров соотношения Холла-Петча в СМК материалах. Показано, что низкие значения коэффициента K_{eff} обусловлены влиянием внутренних полей напряжений, создаваемых распределенными в границах зерен дефектами, на подвижность решеточных дислокаций и возможность образования дислокационных скоплений у неравновесных границ зерен СМК металла.

Предложена модель эффекта аномального упрочнения и немонотонного изменения коэффициента K_{eff} при отжиге СМК материалов. Показано, что немонотонный характер изменения прочностных характеристик СМК материалов в условиях аномального роста зерен обусловлен процессом накопления дефектов на мигрирующих границах зерен. Получены выражения, позволяющие связать величину предела макроупругости, предела текучести и коэффициента K_{eff} со скоростью миграции границ зерен, уровнем их неравновесности, плотностью решеточных дислокаций, а также температурой и временем отжига. Результаты численных расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-08-09298) и Минобрнауки РФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ, МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**Нохрин А.В.¹, Чувильдеев В.Н.¹, Копылов В.И.^{1,2}, Козлова Н.А.¹, Пискунов А.В.¹, Сахаров Н.В.¹,
Чегуров М.К.¹, Бобров А.А.¹, Сысоев А.Н.¹, Пирожникова О.Э.¹, Смирнова Е.С.¹**

¹Россия, Нижний Новгород, НИ НГУ, ²Беларусь, г. Минск, ФТИ НАНБ

E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

EXPERIMENTAL STUDY OF THERMAL STABILITY, MECHANICAL PROPERTIES AND CORROSION RESISTANCE OF THE FINE-GRAINED ALUMINUM ALLOYS

**Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Kozlova N.A., Piskunov A.V., Sakharov N.V., Chegurov
M.K., Bobrov A.A., Sysoev A.N., Pirozhnikova O.Ed., Smirnova E.S.**

The results of experimental studies of the effect of the preliminary deformation and microstructure (average grain size, the volume fraction of recrystallized structure) on microhardness and corrosion resistance of aluminium alloys Al-Mg and Al-Zn. It is shown that the alloying of aluminium with magnesium (up to 5 wt.%) leads to a decrease in the recrystallization temperature and decrease of corrosion rate, the susceptibility of alloys to intergranular corrosion rate is almost constant. Alloying aluminium with zinc (up to 5 wt.%) leads to an increase in the recrystallization temperature and to increase corrosion rate and the intergranular corrosion rate.

В качестве объектов исследований выступали чистый Al (A99), сплавы системы Al-Mg (Al-1Mg, Al-3Mg, Al-5Mg) и сплавы системы Al-Zn (Al-1Zn, Al-3Zn, Al-5Zn), полученные методами вибрационного литья с последующей холодной деформацией прокаткой (степень предварительной деформации составляла 95%). В качестве объектов исследований также выступали сплавы Al-2Mg (AMг2) и Al-6Mg

(АМг6), ультрамелкозернистая (УМЗ) структура в которых была сформирована методом равноканального углового прессования (РКУП).

Для аттестации микроструктуры сплавов использовались методы металлографии и растровой электронной микроскопии. Измерение микротвердости проводилось с помощью твердомера «Duramin Struers-5». Отжиг деформированных образцов проводился в воздушной печи в интервале температур от 100 до 500 °С. Время отжига варьировалось от 1 мин до 3 ч.

Коррозионные испытания проводились при комнатной температуре по ГОСТ 9.021-74 в водном растворе 3%NaCl+1%HCl. Продолжительность испытаний составляла 24 часа. Скорость коррозии определялась по величине потери массы образца. Тип коррозионного повреждения и глубина МКК определялась металлографическим методом с использованием металлографического микроскопа Leica IM DRM. В тех же условиях были проведены гравиметрические испытания, а также потенциостатические испытания посредством снятия поляризационных кривых при помощи потенциостата-гальваностата «Р-30S». Скорость коррозии (плотность тока коррозии) определялась стандартным образом по Таффелевским зависимостям.

На основании анализа зависимостей микротвердости, среднего размера зерна и объемной доли рекристаллизованной структуры от температуры 30-минутного отжига определялись температуры начала и окончания первичной рекристаллизации. Установлено, что легирование алюминия магнием (до 5%) приводит к повышению температуры начала первичной рекристаллизации от 250⁰С до 300⁰С-350⁰С. Легирование алюминия цинком (до 5%) приводит к уменьшению температуры начала рекристаллизации от 250⁰С до 200⁰С.

На стадии собирательной рекристаллизации проверялось выполнение соотношения Холла-Петча и определялась величина коэффициента зернограницного упрочнения $K_{НР}$. Показано, что введение магния в мелкозернистый алюминий не приводит к существенному изменению коэффициента Холла-Петча – величина коэффициента $K_{НР}$ составляет 0.16-0.34 МПа·м^{1/2}. Введение цинка в алюминий приводит к повышению величины $K_{НР}$ от 0.23 МПа·м^{1/2} до 1.29 МПа·м^{1/2}. Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что при увеличении содержания цинка до 5% наблюдается выделение частиц второй фазы, располагающихся по границам зерен рекристаллизованной структуры.

Для анализа влияния легирующих элементов на диффузионные свойства границ зерен проводился расчет величины энергии активации собирательной рекристаллизации Q_R . Для определения энергии активации Q_{R2} использовались зависимости среднего размера зерна от температуры отжига в полулогарифмических координатах $\ln(d^2-d_0^2) - T_m/T$ (где T_m – абсолютная температура плавления (в К)). Установлено, что повышение концентрации магния в алюминии от 0% до 5% приводит к увеличению энергии активации зернограницной диффузии от 10.4 кТ_м до 16.7 кТ_м, а повышение концентрации цинка от 0% до 5% приводит к уменьшению энергии активации зернограницной диффузии от 10.4 кТ_м до 8.3 кТ_м.

Для объяснения полученных результатов использованы подходы теории неравновесных границ зерен в металлах, в рамках которой показано, что диффузионные свойства границ зерен зависят не только от концентрации легирующих элементов, но и от соотношения атомных радиусов кристаллической решетки и легирующего элемента. Показано, что введение в алюминий магния, атомный радиус которого ($r_{Mg}=0.160 \text{ \AA}$) больше атомного радиуса алюминия ($r_{Al}=0.143 \text{ \AA}$), приводит к увеличению энергии активации Q_b , а «введение» цинка ($r_{Zn}=0.138 \text{ \AA}$) приводит к уменьшению энергии Q_b .

Установлено, что увеличение содержания цинка в алюминии приводит к повышению скорости как общей, так и МКК, в то время как увеличение концентрации магния приводит к уменьшению скорости общей коррозии и практически не изменяет склонность сплава к МКК. Показано, что различный тип коррозионного поведения сплава Al-Mg и Al-Zn обусловлен различным характером влияния магния и цинка на величину электрохимического потенциала границы зерна.

Показано, что холодная пластическая деформация прокаткой приводит к незначительному повышению скорости коррозии сплавов Al-Mg, обусловленному накоплению дефектов на границах зерен сплава. В процессе рекристаллизационного отжига, приводящего к уменьшению твердости, наблюдается повышение скорости коррозии, связанное с развитием аномального роста зерен, характеризующегося высокими скоростями миграции границ зерен. При дальнейшем повышении температуры отжига вновь наблюдается уменьшение скорости коррозии.

Проведены исследования влияния отжига на коррозионную стойкость промышленных и модельных УМЗ алюминиевых сплавов, полученных методом РКУП. Показано, что как и в случае холодно-деформированных сплавов, зависимость скорости коррозии от температуры отжига имеет сложный немонотонный характер, определяемый кинетикой накопления и аннигиляции дефектов на мигрирующих границах зерен.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-03-08969_a) и Министерства образования и науки РФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ «МЕДЬ-СЕРЕБРО» И «МЕДЬ-ОЛОВО»

Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Пискунов А.В., Ланцев Е.А., Шадрина Я.С., Бобров А.А., Лопатин Ю.Г., Сысоев А.Н., Смирнова Е.С.

Россия, Нижний Новгород, НИ НГУ

E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

EXPERIMENTAL STUDY OF THERMAL STABILITY OF STRUCTURE OF THE FINE-GRAINED COPPER-SILVER AND COPPER-TIN ALLOYS

Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Piskunov A.V., Lancev E.A., Shadrina Ya.S., Bobrov A.A., Lopatin Yu.G., Sysoev A.N., Smirnova E.S.

The results of researches of influence of small additions of silver (up to 0.5 wt.%) and tin (up to 3 wt.%) on the thermal stability of fine-grained structure of copper. It is shown that alloying of copper with silver and tin leads to an increase of the activation energy of the recrystallization.

В качестве объекта исследований выступала высокочистая медь М00к, а также сплавы систем Cu-Sn (Cu-1Sn, Cu-2Sn, Cu-3Sn) и Cu-Ag (Cu-0.1Ag, Cu-0.25Ag, Cu-0.5Ag), полученные методами индукционного литья (индукционная литейная машина «INDUTHERM VTC-200») с последующей холодной деформацией прокаткой. Суммарная степень деформации составляла 65% и 95%. Концентрация олова и серебра в сплавах не превышала предела растворимости.

Выбор олова и серебра в качестве легирующего элемента обусловлен их повышенной склонностью к образованию зернограницных сегрегаций. Кроме этого, атомный радиус олова ($a_{Sn}=0.158 \text{ \AA}$) и серебра ($a_{Ag}=0.144 \text{ \AA}$) больше атомного радиуса меди ($a_{Cu}=0.128 \text{ \AA}$) что, в соответствии с теорией неравновесных границ зерен, должно приводить к замедлению процесса зернограницной диффузии в меди [1] и, как следствие, обеспечивать повышение температуры начала рекристаллизации при отжиге сильнодеформированной меди.

Структура сплавов исследовалась с помощью металлографического микроскопа Leica IM DRM, а также растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором INCA 350. В процессе исследования измерялась объемная доля рекристаллизованной структуры и средний размер рекристаллизованного зерна в зависимости от температуры и времени отжига. Микротвердость (H_u) сплавов измерялась при помощи твердомера Duramin Struers-5. В ходе эксперимента строилась зависимость микротвердости от температуры отжига. Величина коэффициента Холла-Петча (K) определялась на стадии собирательной рекристаллизации по углу наклона зависимости $H_u-1/d^{1/2}$.

Проведенные исследования показывают, что увеличение содержания серебра (до 0.5вес.%) в меди практически не оказывает влияние на микротвердость сплавов в пределах экспериментальной погрешности. Увеличение концентрации олова от 0 до 3 вес.% приводит повышению H_u сильнодеформированной меди от 1050 МПа до 2100 МПа. Следует отметить, что столь сильное повышение микротвердости является нехарактерным для вклада твердорастворного упрочнения, масштаб которого в рекристаллизованной меди с повышением содержания олова от 0 до 3% оказывается заметно меньше (от 500 МПа до 900-950 МПа).

Установлено, что легирование мелкозернистой меди серебром (в концентрации до 0.5 вес.%) и оловом (в концентрации до 3 вес.%) не оказывает существенного влияния на величину коэффициента

зернограничного упрочнения K в уравнении Холла-Петча: $H_{\mu} = H_{\mu 0} + Kd^{-1/2}$, где $H_{\mu 0}$ – микротвердость крупнокристаллической меди.

Проведены экспериментальные исследования процесса первичной и собирательной рекристаллизации при отжиге деформированной меди и сплавов системы Cu-Ag. Показано, что «введение» серебра в медь (до 0.5 вес.%) приводит к повышению температуры начала первичной рекристаллизации T_1 от 225°C до 400°C для степени деформации 65%, и от 200°C до 350°C для степени деформации 95%. (Температура начала первичной рекристаллизации определялась методами электронной микроскопии и соответствовала температуре отжига, при которой фиксировалось наличие первого рекристаллизованного зерна).

Введение в высокочистую медь олова (до 3 вес.%) приводит к повышению температуры начала первичной рекристаллизации T_1 от 225 °C до 350 °C и до 300 °C для образцов, подвергнутых предварительной деформации прокаткой 65% и 95%, соответственно.

Для определения энергии активации первичной рекристаллизации Q_{R1} полученные зависимости объемной доли рекристаллизованной структуры от времени отжига $f_v(t)$ при различных температурах анализировались с использованием уравнения Аврами: $f_v = 1 - \exp(-(t/\tau)^{n_1})$, где n_1 – численный коэффициент, $\tau = \tau_0 \exp(Q_{R1}/kT)$ – характерное время диффузионного массопереноса в условиях первичной рекристаллизации (здесь τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана). В соответствии с уравнением Аврами по углу наклона зависимостей $f_v(t)$ в двойных логарифмических координатах $\ln(\ln(1-f_v)) - \ln(t)$ определялась величина коэффициента n_1 ; свободный член при этом соответствовал $n_1 \ln(\tau)$. Энергия активации первичной рекристаллизации Q_{R1} определялась по углу наклона зависимости $\ln(\tau) - T_m/T$.

Энергия активации собирательной рекристаллизации Q_{R2} определялась по углу наклона зависимости $\ln(d^2 - d_0^2) - T_m/T$, где d – средний размер рекристаллизованного зерна, d_0 – средний начальный размер зерна (по окончанию процесса первичной рекристаллизации), T_m – абсолютная температура плавления.

С использованием описанной выше процедуры были рассчитаны значения энергии активации первичной и собирательной рекристаллизации для мелкозернистых медных сплавов с различным содержанием олова и серебра.

Установлено, что увеличение концентрации серебра в мелкозернистой меди серебром (от 0 до 0.5 вес.%) приводит к повышению энергии первичной рекристаллизации Q_{R1} от 6.5 kT_m до 16.3 kT_m для образцов со степенью деформации 65%. Энергия активации Q_{R1} для образцов подвергнутых деформации до степени 95% оказывается немного меньше и с повышением содержания серебра от 0 до 0.5% увеличивается от 5.9 kT_m до 13.8 kT_m . Показано, что энергия активации собирательной рекристаллизации Q_{R2} при этом повышается от 7.9-8.7 kT_m до 13.2-13.9 kT_m и слабо зависит от степени предварительной деформации.

Анализ результатов исследований кинетики первичной рекристаллизации показывает, что легирование высокочистой меди оловом приводит к повышению энергии активации первичной рекристаллизации до 9.6%. Степень деформации, при этом, в пределах экспериментальной погрешности $\pm 1.5 kT_m$ не оказывает существенного влияния на Q_{R1} .

Для объяснения полученных результатов предложена модель влияния малых добавок легирующих элементов на температуру начала первичной рекристаллизации мелкозернистых медных сплавов, базирующаяся на подходах теории неравновесных границ зерен в металлах [1] и ранее разработанных моделях влияния легирующих элементов на диффузионные свойства неравновесных границ зерен [2]. Результаты численных расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по зависимости температуры начала рекристаллизации меди от концентрации легирующих элементов. Показано хорошее соответствие результатов расчетов полученным экспериментальным данным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-08-00089-а) и Минобрнауки РФ.

Литература

[1] Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения – М.: Физматлит, 2004, 304 с.

[2] Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н. // ФММ, 1999, т.88, № 1, с. 74-79.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТЯЖЕЛЫХ
ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

**Нохрин А.В.¹, Чувильдеев В.Н.¹, Болдин М.С.¹, Сахаров Н.В.¹, Баранов Г.В.², Белов В.Ю.², Мелехин
Н.В.¹, Сысоев А.Н.¹, Попов А.А.¹, Трушин В.Н.¹, Смирнова Е.С.¹**

¹Россия, Нижний Новгород, НИ НГУ, ²Россия, г. Саров, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

E-mail:nokhrin@nifti.unn.ru

**PREPARED AND STUDY OF THE ULTRA-FINE-GRAINED HEAVY TUNGSTEN ALLOYS WITH
HIGH STRENGTH BY SPARK PLASMA SINTERING METHOD**

**Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Sakharov N.V., Baranov G.V., Belov V.Yu., Melekhin
N.V., Sysoev A.N., Popov A.A., Trushin V.N., Smirnova E.S.**

The sintering mechanisms, structure and mechanical properties of ultrafine-grained W-Ni-Fe and W-Ni-Fe-Co tungsten heavy alloys were investigated. The effect of tungsten particles size on the optimum sintering temperature was studied. Changing in particle size carried out by means of mechanical activation of initial coarse-grained mixture. The consolidation of nano- and ultra-fine powders conducted by sintering in hydrogen atmosphere and by spark plasma sintering (SPS) in vacuum. It was found that the dependence of alloy density on heating temperature have nonmonotonic rate of curve with maximum corresponds to an optimum sintering temperature. The formation of a supersaturated solid solution of tungsten in γ -phase leads to the increase of the coefficient K in the Hall-Petch relation and can give an additional contribution to hardening in the case of interphase α - γ boundaries intense migration during sintering of the mechanically activated tungsten alloys.

В качестве объектов исследования выступали сплавы 95вес.%W-3.5вес.%Ni-1.5вес.%Fe и 95вес.%W-3.5вес.%Ni-1.0вес.%Fe-0.5вес.%Co. Для изготовления сплавов использовался порошок вольфрама со средним размером частиц по Фишеру 3.9 мкм, порошок никеля со средним размером частиц менее 20 мкм, порошок железа со средним размером частиц менее 11 мкм и порошок кобальта с размером частиц не более 45 мкм. Механоактивация смеси порошков осуществлялась в высокоэнергетической планетарной мельнице АПФ-3 с ускорением мелющих тел 60g (скорость вращения $V_{ма}=1450$ об/мин, время механоактивации $t_{ма}=20$ мин).

Спекание образцов порошков серии №4 осуществлялось методом Spark Plasma Sintering на установке «Dr. SINTER model SPS-625» (SYNTEX INC., Япония) в вакууме (6 Па). Спекались образцы диаметром $\varnothing 20$ мм и высотой $h = 3$ мм. Температура спекания варьировалась в интервале от 900 до 1300 °С. Температура измерялась по пирометру Chino IR-АН (Япония), сфокусированному на внешней поверхности графитовой пресс-формы. Нагрев образцов осуществлялся импульсами тока длительностью 3.3 мс. Скорость спекания образцов варьировалась в интервале от 50 до 300 °/мин. Спекание проводилось при приложении давления 50 МПа. С использованием дилатометра, входящего в состав установки «Dr. Sinter model SPS-625», в режиме непрерывного нагрева измерялась усадка (L, мм) и скорость усадки (S, мм/с).

Исследования структуры сплавов проводились методом растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Для исследования механических свойств спеченных образцов использовалась релаксационных испытаний, позволяющая определять в испытаниях на сжатие величину предела макроупругости (σ_0) и предела текучести (σ_y). Величина коэффициента Холла-Петча определялась по формуле: $K=(\sigma_y-\sigma_0)d^{1/2}$.

Показано, что в процессе ВМА происходит измельчение порошков вольфрама от начального размера 3-5 мкм до 80-100 нм с одновременным формированием сильно пересыщенного твердого раствора вольфрама в γ -фазе на основе никеля. Установлено, что после ВМА наночастицы вольфрама имеют структуру «ядро - оболочка», в поверхностном слое которых сформирован пересыщенный твердый раствор никеля в вольфраме.

Установлено, что зависимость плотности механоактивированных сплавов от температуры спекания имеет немонотонный характер с максимумом, соответствующим оптимальной температуре спекания,

обусловленный формированием неравновесного твердого раствора вольфрама в γ -фазе, приводит к снижению оптимальной температуры спекания вольфрамовых сплавов (T_1).

Методом ВМА и ЭИПС получены образцы мелкозернистых сплавов W-Ni-Fe с высокими механическими свойствами. Анализ результатов исследований механических свойств показывает, что зависимость предела текучести σ_y от размера зерна d в координатах $\sigma_y - 1/d^{1/2}$ может быть интерполирована прямой линией. Это означает, что для исследуемых сплавов выполняется соотношение Холла-Петча (см. рис.1а). Установлено, что с увеличением размера зерна наблюдается увеличение коэффициента K . Минимальные значения $K \sim 0.1-0.3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ наблюдаются для сплавов, в которых рост зерна был минимален (наблюдался рост частиц α -W от начального размера $\sim 0.1 \text{ мкм}$ до $0.95-1.1 \text{ мкм}$). Максимальные значения $K \sim 1.6-1.9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ наблюдаются для механоактивированных сплавов, в процессе спекания которых наблюдается заметный рост зерна (от начального размера частиц $\sim 1 \text{ мкм}$ до 50 мкм).

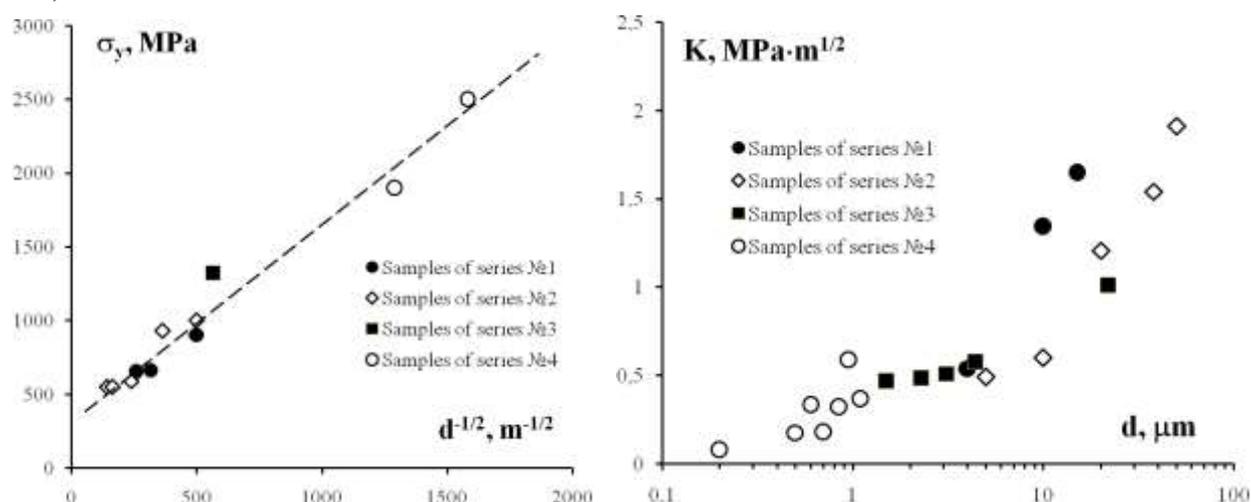


Рисунок 1. а) зависимость предела текучести (σ_y) от размера зерна (d) для механоактивированных вольфрамовых сплавов; б) зависимость коэффициента Холла-Петча (K) от размера зерна d для механоактивированных вольфрамовых сплавов. Обобщены данные для всех исследуемых сплавов

Показано, что причиной увеличения коэффициента K при росте зерна является наличие пересыщенного твердого раствора вольфрама в γ -фазе. Мигрирующая с большой скоростью межфазная (α - γ)-граница «замедляет» атомы вольфрама, расположенные в γ -фазе. Это приводит к тому, что впереди мигрирующей (α - γ)-границы создается тонкий слой из сильно пересыщенного твердого раствора атомов вольфрама в γ -фазе, который дает дополнительный вклад в повышение K и частично «компенсирует» уменьшение прочности сплава, связанное с ростом зерна.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант №НШ-7179.2016.8).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ NIAL И TIAL, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

Пацера Е.И.¹, Курбаткина В.В.¹, Рахимова А.Ж.¹, Бодян А.Г.¹, Левашов Е.А., Логачева А.И.²

¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит»

E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SUBMICRON POWDERS OF NIAL AND TIAL, OBTAINED BY SHS FROM MECHANICALLY ACTIVATED MIXTURES

Patsera E.I.¹, Kurbatkina V.V.¹, Rakhimova A.G.¹, Bodyan A.G.¹, Levashov E.A.¹, Logacheva A.I.²

This study was aimed at preparing submicron powders and nanostructured granules based on NiAl and TiAl using MA SHS. The effect of MA parameters on the structure and phase composition of the reaction mixtures and the resulting SHS products NiAl were studied by optical and electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray spectroscopy, laser diffraction. The optimal modes of treatment of the reaction mixtures and SHS-process were determined. Selected special functional additives that increase the porosity of sintered products and facilitate further grinding. Is defined the quantity of functional additives. Most effectively contribute to the destruction of the intermetallic particles of sodium chloride, boron nitride and tungsten carbide additives. Obtained submicron powders with nano-block structure based on NiAl and TiAl.

Развитие базисных отраслей промышленности, определяющих технический прогресс, в основном зависит от создания новых конструкционных материалов, среди которых в настоящее время ведущее место занимают интерметаллиды. Интерметаллические соединения алюминия отличаются высокими жаростойкостью и жаропрочностью, являются основой ряда конструкционных материалов для ракетной, газотурбинной и атомной техники.

Сплавы на основе NiAl и TiAl обладают ценными физико-химическими и механическими свойствами, имеют лучшую обрабатываемость по сравнению с керамическими материалами, являются коррозионно-стойкими, в чем значительно превосходят обычные металлы. Интерес к этим сплавам обусловлен прежде всего такими свойствами, как высокие жаропрочность (вплоть до 0,7–0,8 тпл), жаростойкость (до 1100 оС) и низкая плотность, что приводит к значительной удельной прочности. Основным недостатком многих интерметаллидов является их хрупкость при комнатной и высоких температурах, обусловленная многими причинами, одна из которых – структурная и фазовая неоднородность.

В работе исследованы особенности процесса получения субмикронных порошков на основе NiAl и TiAl методом СВС из механически активированных (МА) реакционных смесей Ni+Al, Ti+Al. С помощью оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, лазерной дифракции, изучено влияние различных функциональных добавок на структуру и фазовый состав СВС продуктов. Определены оптимальные режимы проведения МА, условия синтеза, а также количество функциональных добавок, которые увеличивают пористость спеков и облегчают последующее измельчение, не оказывая существенного влияния на параметры СВС и фазовый состав продуктов синтеза. Наиболее эффективно разрушению и измельчению продуктов СВС способствуют добавки хлорида натрия, нитрида бора и карбида вольфрама. Получены субмикронные порошки с наноблочной структурой на основе NiAl и TiAl с размером частиц менее 5 мкм с наноблочной структурой 30-70 нм.

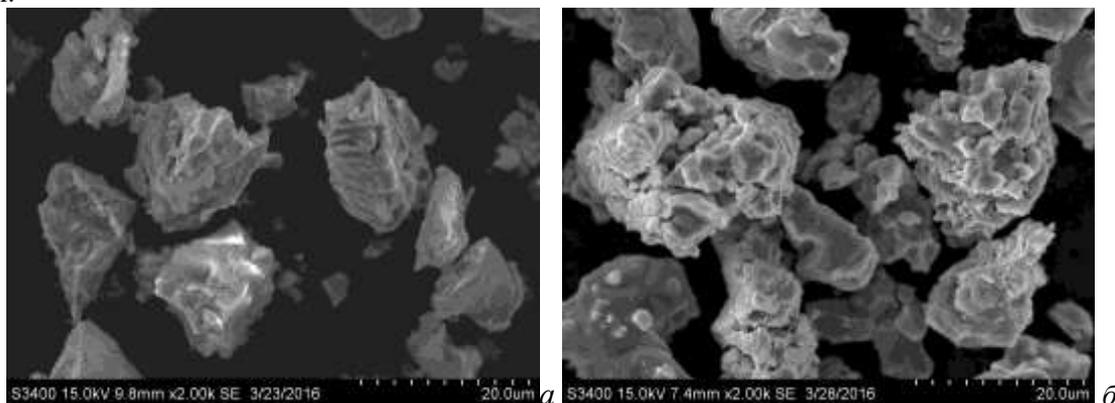


Рисунок -1 Микроструктура порошков на основе на основе NiAl (а) и TiAl (б)

Методом горячего прессования и искрового плазменного спекания получены компактные металломатричные композиты на основе NiAl и TiAl с однородной структурой и остаточной пористостью менее 0,1%. Изучены физико-механические свойства и жаростойкость спеченных образцов. Показано, что композиты, полученные с применением механического активирования (МА) и последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имеют более высокий уровень физико-механических свойств по сравнению с материалами близкого состава, приготовленными альтернативными методами.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Перехода С.П., Лайнер Ю.А., Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: perekhoda@yahoo.com

ACID METHOD FOR PROCESSING RED MUD FROM ALUMINA PRODUCTION

Perekhoda S.P., Lainer Yu.A., Tuzhilin A.S., Vetchinkina T.N.

Conducted studies of physical and chemical principles and the technology of complex processing of red mud sulfuric acid method.

Основным отходом глиноземного производства являются красные и белитовые шламы: на каждую тонну производимого глинозема приходится более 1 т красного шлама в способе Байера и 2,5 т белитового шлама в способе спекания. Учитывая, что глиноземное производство является самым масштабным в цветной металлургии проблема утилизации красных шламов стоит весьма остро, ежегодно в мире в отвалы складированы десятки миллионов тонн красных шламов и только незначительная часть из них находит применение.

В настоящей работе проведены исследования физико-химических основ и предложена технология комплексной переработки красных шламов серноокислотным способом. При непосредственной обработке красного шлама минеральными кислотами образуются растворы сложного состава с высоким содержанием железа, разделение компонентов которых является сложным. Предлагаемый серноокислотный способ переработки красного шлама с предварительной восстановительной электроплавкой позволяет получить металлопродукт и геленитовые шлаки, содержащие незначительное количество оксидов железа и повышенное – редких металлов. Шлаки легко разлагаются серной кислотой и могут быть использованы для комплексной переработки на коагулянт, глинозем, скандиевый и ниобий-циркониевый концентраты, строительные материалы.

Исследования проводились с красным шламом состава, % масс.: 19,46 Al₂O₃; 9,86 SiO₂; 38,90 Fe₂O₃; 3,39 CaO; 3,17 TiO₂; 4,77 Na₂O. По данным рентгенофазового анализа красный шлам представлен гематитом, гетитом, рутилом, гидроалюмосиликатом натрия. В качестве восстановителя использовали доменный кокс крупностью 0,2 мм с содержанием углерода 86 %. Флюсующей добавкой для получения шлама необходимого состава являлась известь с содержанием CaO 65 %. При проведении плавки наблюдается постепенное восстановление оксида железа от исходного в красном шламе до 5,4 % в шлаковой фазе через 15 мин. с начала плавления, и до 1,0-0,8 % в конечном продукте после 60 мин. плавления.

Химический состав полученного металлопродукта был следующим, % масс.: 96-97 Fe; 3-4 C; 0,1-0,2 Si; 0,02-0,03 S; 0,02-0,03 P; 0,1-0,2 Mn; 0,1-0,2 Ti; 0,1-0,2 Nb; 0,005-0,01 Zr; 0,006-0,008 Sc. Установлено, что основной фазой металлопродукта является α-железо (содержание его около 95 %). В полированных шлифах вещество однородно, цвет α-железа белый, отражение свыше 60 %. Вторая фаза – графит – составляет менее 5 % вещества и обнаруживается в виде мельчайших включений и прожилков, представляющих собой монокристаллы графита. Полученный продукт относится к графит-перлит-ферритовому чугуна.

Химический состав шлаков, % масс.: 27-30 Al₂O₃; 25-27 CaO; 25-28 SiO₂; 8-10 TiO₂; 0,8-1,0 Feобщ.; 0,33-0,46 ZrO₂; 0,2-0,4 Nb₂O₅; 0,03-0,04 Sc₂O₃; 0,01-0,03 Na₂O. В составе шлаков присутствуют геленит и анортит, с преобладанием геленита, а также вкрапления графита и мельчайшие выделения металла. Шлаковая матрица хорошо окристаллизована, ее основу составляют оксиды алюминия, кальция, кремния. Титан образует индивидуальную фазу титанат кальция CaTiO₃, к которой тяготеют цирконий и ниобий.

Выщелачивание шлаков электроплавки проводилось 40 % раствором серной кислоты при Т:Ж = 1:4 и температуре 87-90 °С в кислотостойком реакторе при скорости перемешивания 650 об/мин, что позволило достичь отсутствия в системе внешнедиффузионного торможения. Извлечение в раствор Al₂O₃ составило более 90 %.

Твердые остатки, получаемые при обработке шлака раствором серной кислоты, содержали 3,0-3,5 % масс. TiO_2 и до 0,2 % масс. Nb_2O_5 и ZrO_2 . Доизвлечение ниобия и циркония возможно путем обработки твердых остатков концентрированной серной кислотой. При действии 85-90 % серной кислоты при отношении фаз 1:4 реакционная масса разогревается до 180-190 °С. Полученная густая пульпа разбавляется водой и отфильтровывается. При этом в сернокислый раствор переходит 80-85 % Nb_2O_5 и 80-82 % ZrO_2 , 85-90 % TiO_2 . Гидролитическое осаждение при 70-80 °С в течение двух часов позволило получить кристаллические осадки, после прокаливания которых получен продукт, содержащий Zr и Nb на уровне 30-40 % и Ti –10 %.

Шлам, образующийся при сульфатизации, содержит аморфную кремнекислоту и гипс. Физико-химические исследования образцов кремнегипсового шлама показали, что он может быть использован в качестве активной минеральной добавки при производстве цемента или шлакоklinkерного вяжущего.

Также проведены исследования по синтезу из шлаков электроплавки коагулянтов для очистки вод – сульфата и гидросульфата алюминия.

На основании экспериментальных данных предложена технология комплексной переработки красного шлама с получением коагулянтов (сульфата и гидросульфата алюминия), глинозема, металлопродукта, скандиевого и ниобий-скандиевого концентратов, силикатно-гипсового продукта (Рис. 1).

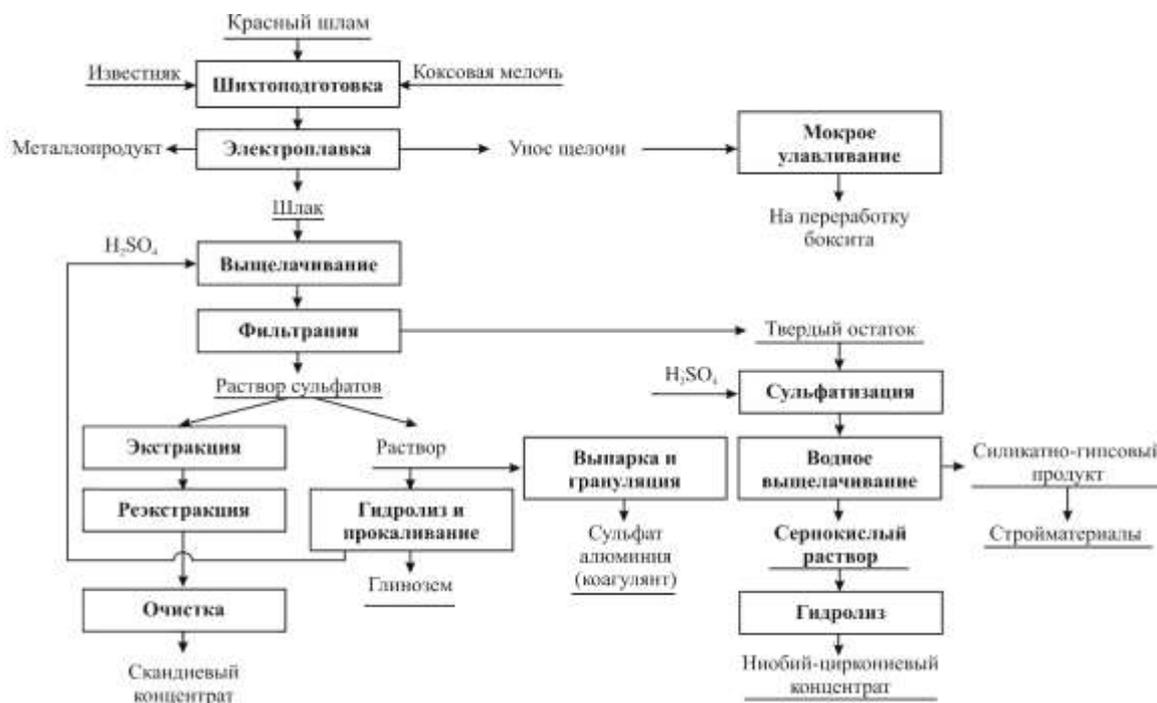


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки красного шлама.

Выводы.

Исследованы физико-химические основы и разработана технология комплексной переработки красного шлама с получением металлопродукта, коагулянта, глинозема, скандиевого и ниобий-циркониевого концентратов, силикатно-гипсового продукта.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С
ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ВЫДАВЛИВАНИЕМ В
ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ КАНАЛАХ**

Роберов И.Г.¹, Сосенушкин Е.Н.¹, Сосенушкин А.Е.², Яновская Е.А.²

¹Россия, г. Москва, ФГУП «НИИСУ», ²Россия, г. Москва, ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН»

E-mail: roberov@yandex.ru; evgeny.sosenushkin@yandex.ru

**PREPARATION OF STRUCTURAL METAL AN ENHANCEMENT TECHNOLOGICAL
CHARACTERISTICS BY THE EXTRUSION OF PARALLEL CHANNELS**

Roberov I.G.¹, Sosenushkin E.N.¹, Sosenushkin A.E.², Yanovskaya E.A.²

¹Russia, Moscow, Federal State Unitary Enterprise "NIISU"

² Russia, Moscow, FGBOU "MSTU "STANKIN "

Annotation. We discuss the process of extrusion billets in parallel channels for the newly developed circuit matrix the upper bound method of a mathematical model for determining the strength and deformation parameters of the new process.

Известно множество способов интенсивного пластического деформирования (ИПД), в основе которых лежит схема равноканального углового прессования (РКУП) [1]. Наряду с кручением под высоким давлением [2], РКУП в настоящее время является одной из востребованных технологий получения объемных заготовок из конструкционных металлов с субмикроструктурной (СМК) и наноструктурой (НС) [3]. Повышение потенциальной энергии твердого тела за счет деформационного фрагментирования структуры [4] ведет к увеличению уровня физико-механических свойств конструкционных металлов и особенно прочностных характеристик с одновременным сохранением весьма высокой пластичности [5,6]. Это позволяет без ущерба сплошности материалов проводить их дальнейшее формоизменение способами пластического деформирования в изотермических условиях или в условиях низкотемпературной сверхпластичности [7]. Расширение области применения таких материалов послужит новым толчком для развития машиностроительной отрасли на основе повышения производительности [8] и уменьшения металлоемкости изделий [9], а также увеличения ресурса изделий при эксплуатации [10].

Перечисленным особенностям соответствует новая схема выдавливания заготовок в параллельных каналах (рисунок 1) [11], являющейся модификацией РКУП в параллельных каналах [12]. Как показано в сечении Б-Б, ширина промежуточного канала уменьшается до размера $b = a \cdot k$, где коэффициент $k = 1 - 2 \cos^2 \frac{\theta}{2}$ зависит от угла пересечения каналов θ .

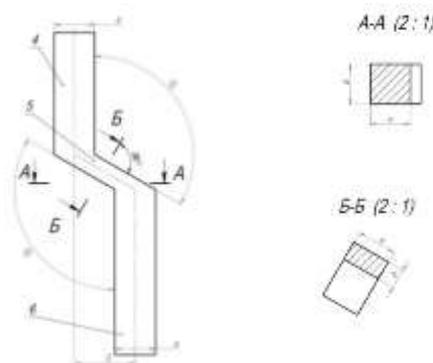


Рисунок 1 – Геометрия каналов матрицы:

4 – приемный канал; 5 – промежуточный канал; 6 – выходной канал;

θ – угол пересечения каналов; b – ширина промежуточного канала;

s – межосевое расстояние

Для определения силовых и деформационных параметров интенсивного деформирования по предложенной схеме выдавливания воспользуемся энергетическим методом верхней оценки.

Рассмотрим пластическую область вблизи линии пересечения приемного и промежуточного каналов, разбив очаг деформации на жесткие блоки в виде треугольников, как показано на рисунок 2, а. Для учета радиуса сопряжения каналов r , проходящего через точки А, К, С, заменим дуги одноименными хордами АК и КС. В виду малости r большой ошибки в длинах не возникнет. Необходимые длины линий стыка жестких блоков, другими словами длины линий разрыва скоростей перемещений, вычислим из геометрических соображений.

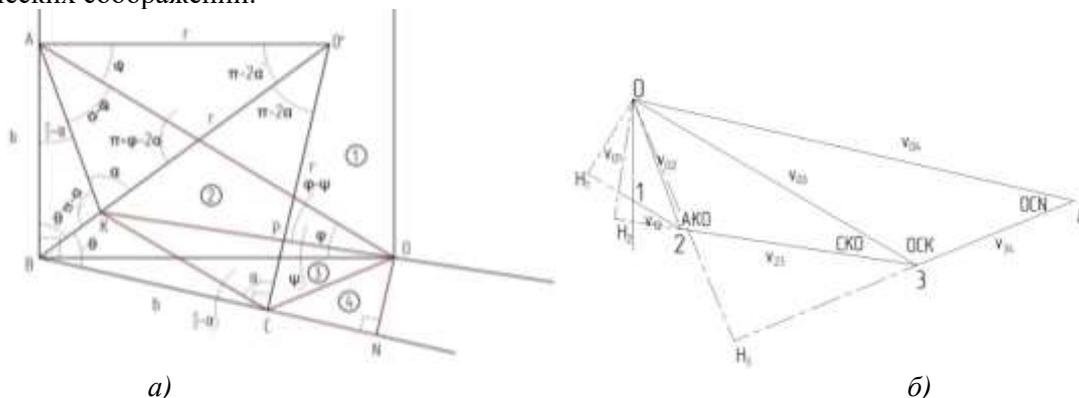


Рисунок 2 – Схема разбиения пластической области на жесткие блоки (а) и годограф скоростей перемещений (б)

В соответствии со схемой разбиения пластической области на жесткие блоки построен годограф скоростей перемещений (рисунок 2,б), позволивший определить векторы скоростей перемещений и компоненты их нормальных составляющих.

Согласно методу верхней оценки удельной силы интенсивного деформирования выдавливанием в параллельных каналах необходимо составить уравнение баланса мощности:

$$P \cdot a \cdot v_{01} = k(l_{12}v_{12} + l_{23}v_{23} + l_{34}v_{34} + l_{02}v_{02} + l_{03}v_{03} + l_{04}v_{04}) + 2kml_{\text{сдв}} \cdot v_{01}, \quad (1)$$

где l_{ij} – длины линий разрыва скоростей перемещений v_{ij} ; $k = \frac{\sigma_s}{\sqrt{3}}$ – постоянная пластичности;

$\tau_k = 2mk$ – касательные напряжения на контактной поверхности.

Проведем оценку деформированного состояния заготовки. Суммарные сдвиговые деформации

вычисляются $\gamma = \gamma_{12} + \gamma_{23} + \gamma_{34}$ (где $\gamma_{ij} = \frac{v_{ij}}{v_{ij}^n}$), интенсивность линейных деформаций $\epsilon_i = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$.

Обсуждение результатов математического моделирования. На рисунке 3 показано влияние радиуса сопряжения каналов при различных углах их пересечения. При уменьшении угла пересечения каналов и радиуса их сопряжения безразмерная удельная сила возрастает, при этом характер изменения силы нелинейный.

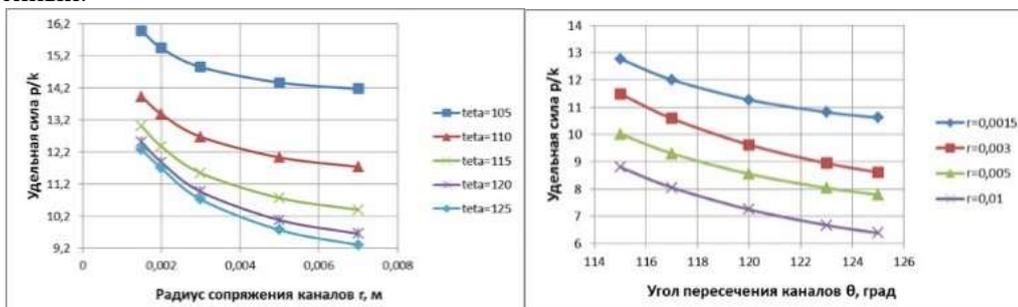


Рис. 3 – Изменение безразмерной удельной силы интенсивного деформирования при варьировании управляющими параметрами r и θ

Выявлена зависимость накопленной интенсивности деформаций за один переход от управляющих параметров - радиуса сопряжения каналов и угла их пересечения (рисунок 4).

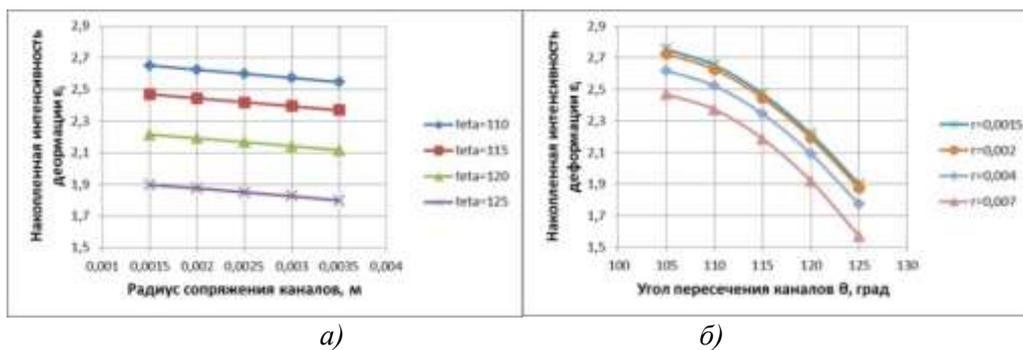


Рисунок 4 – Влияние геометрических параметров каналов на накопленную интенсивность деформации за один переход: а – радиуса сопряжения каналов; б – угла пересечения каналов

Литература

Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М.Сегал, В.И.Резников, В.И. Копылов и др. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.

Бриджмен, П. Исследования больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов / П. Бриджмен / М.: Изд. Иностранной литературы, 1955. 444 с.

Сосенушкин, Е.Н. Совершенствование процессов интенсивной пластической деформации / Е.Н. Сосенушкин, Л.М. Овечкин, А.Е. Сосенушкин // Вестник МГТУ «СТАНКИН». 2012. №1(18). С.22-25.

Сосенушкин, А.Е. Влияние кинематики течения металла на эволюцию микроструктуры и свойства заготовок при равноканальном угловом прессовании / Е.Н. Сосенушкин, Л.М. Овечкин, В.Н. Климов, А.Е. Сосенушкин, И.Ю. Сапронов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. №11. 2012. С.19-22.

Сосенушкин, Е.Н. Процесс интенсивной пластической деформации для получения наноструктурных материалов / Е.Н. Сосенушкин, А.В. Попов / Сб. Совершенствование процессов и оборудования обработки давлением в металлургии и машиностроении. Краматорск: ДГМА, 2007. С.10-13.

Сосенушкин, Е.Н. Показатели эффективности процесса равноканального углового прессования / Е.Н. Сосенушкин, Л.М. Овечкин, А.Е. Сосенушкин / Заготовительные производства в машиностроении. 2015. №12. С. 23-28.

Чумаченко, Е.Н. Сверхпластичность: материалы, теория, технологии / Е.Н. Чумаченко, О.М. Смирнов, М.А. Цепин / М.: КомКнига, 2005. 320 с.

Боткин, А.В. Интенсивная пластическая деформация цилиндрической заготовки из сплава 6061 равноканальным угловым прессованием в параллельных каналах / А.В. Боткин, М.Ю. Мурашкин, Г.И. Рааб, Р.З. Валиев // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. 2009. №4. С.33-38.

Рыбин, Ю.И. Математическое моделирование и проектирование технологических процессов обработки металлов давлением / Ю.И.Рыбин, А.И. Рудской, А.М. Золотов / СПб.: Наука, 2004. 644 с.

Котелкин, А.В. Оценка технического состояния сварных соединений по уровню остаточных напряжений / А.В. Котелкин, А.Д. Звонков, Е.Н. Сосенушкин, Д.Б. Матвеев, И.Г. Роберов, А.В. Лютцау / Заготовительные производства в машиностроении. 2015. №7. С. 10-14.

Sosenushkin, E.N. Simulation of the equal channel angular extrusion technology / E.Sosenushkin, A. Sosenushkin // Machines, technologies, materials 2012. Pp. 110-112.

Sosenushkin, E.N. Angular Pressing in parallel channels / E.N. Sosenushkin, A.E. Sosenushkin, E.A. Yanovskaya // International virtual journal for science, technic sandin novations for the industry. Machines. Technologies. Materials. Year VII. Issue 11. 2013. ISSN 1313-0226. pp. 5-8.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**Сентюрина Ж.А.^{1,2}, Логачев И.А.², Гусаков М.С.², Зайцев А.А.¹, Левашов Е.А.¹, Логачева А.И.², Санин В.Н.³**¹Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС», ²Россия, г. Королев, ОАО «Композит», ³Россия, г. Черноголовка, ИСМАН*E-mail: sentyurina_misis@mail.ru***THE TECHNOLOGICAL FEATURES OF NiAl- BASED POWDERS PRODUCTION BY PLASMA ROTATION ELECTRODE PROCESS****Sentyurina Zh.A., Logachev I.A., Gusakov M.S., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Logacheva A.I., Sanin V.N.**

The study describes the technological features of NiAl-based intermetallic powders production by plasma rotation electrode process (PREP). Research objects were alloying compositions as NiAl-Cr-Co-Hf, NiAl-Cr-Co-Hf-B and NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf. Impact of PREP parameters on productivity and granules properties was investigated. Obtained NiAl-based powder characterized by high degree of sphericity, low gas porosity and lack of satellites.

Интерметаллид NiAl и сплавы на его основе являются перспективными высокотемпературными материалами для применения в авиационной, аэрокосмической и энергетической отраслях промышленности. Данные сплавы обладают рядом привлекательных химических, физических и эксплуатационных свойств, таких как высокая температура плавления, химическая стабильность, относительно низкая плотность, хорошая теплопроводность, высокая жаростойкость, коррозионная стойкость и др.

Однако получение изделий из сплавов на основе NiAl классическими металлургическими методами с последующей механической обработкой весьма затруднено из-за их низкой технологичности ввиду невысокой пластичности и склонности к растрескиванию в процессе обработки. Решение данной проблемы возможно за счет использования технологий, позволяющих получать заготовку изделия, близкую к конечной форме и требующую минимальной механической обработки. К таким технологиям относятся гранульная металлургия и активно развивающиеся технологии аддитивного производства.

Для реализации производства сложнопрофильных деталей с использованием перечисленных технологий необходимы исходные порошки (гранулы) правильной сферической формы, заданного химического и гранулометрического состава, с минимальным количеством дефектов в виде газовой пористости, сателлитов и объемной ликвации. Основной целью данной работы являлось получение интерметаллидных гранул, удовлетворяющих требованиям процессов гранульной металлургии и аддитивных технологий. Объектом исследования являлись сплавы на основе эквиатомного алюминида никеля систем NiAl-Cr-Co-Hf, NiAl-Cr-Co-Hf-B и NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf.

Порошковые материалы из исследуемых сплавов получали методом плазменного центробежного распыления (ПЦР) с торца прутковой заготовки. Расходуемые заготовки для процесса ПЦР изготавливали по альтернативной двухстадийной технологии, включающей в себя получение полуфабриката сплава методом центробежной СВС- металлургии из оксидного сырья и последующий его вакуумный индукционный переплав с целью получения крупногабаритной прутковой заготовки.

В ходе работы было исследовано влияние технологических параметров ПЦР (мощность плазматрона и скорость вращения заготовки) на производительность процесса и характеристики получаемых гранул. Выявлено, что увеличение частоты вращения прутковой заготовки до $13-17 \times 10^3$ об./мин. (в зависимости от состава) способствует уменьшению размера гранул, измельчению их структуры и уменьшению внутренних дефектов. Превышение указанных скоростей ведет к частичному разрушению электродов в процессе распыления и увеличению доли несферичных частиц. Увеличение мощности плазматрона способствует уменьшению вязкости пленки расплава и уменьшению размера гранул. По результатам исследований даны рекомендации по режимам распыления интерметаллидных сплавов на основе NiAl.

Для всех полученных гранул произведена оценка следующих характеристик: гранулометрический состав, морфология, состояние поверхности, внутренняя микроструктура, содержание газовых примесей, а также текучесть и насыпная плотность. Выявлены механизмы кристаллизации гранул в зависимости от их состава и определена оптимальная композиция сплава на основе NiAl для получения гранул методом ПЦР. На рисунке 1 продемонстрированы основные характеристики гранул из сплава системы NiAl-Cr-Co-Nf оптимального состава.

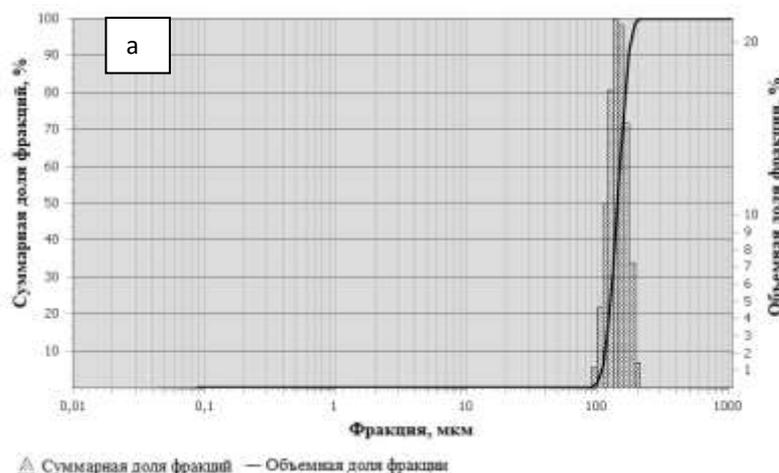


Рисунок 1 – Характеристики гранул из сплава системы NiAl-Cr-Co-Nf: гранулометрический состав (а), морфология (б), состояние поверхности (в) и внутренняя микроструктура (г)

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI 57814X0040.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Au(III) ВОДОРОДОМ НА НАНОЧАСТИЦАХ ЗОЛОТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Соловов Р.Д., Абхалимов Е.В., Ершов Б.Г.

Россия, г. Москва, ИФХЭ РАН

E-mail: roman_solovov@mail.ru

CATALYTIC REDUCTION OF Au(III) BY HYDROGEN ON GOLD NANOPARTICLES AT AQUEOUS MEDIUM

Solovov R. D., Abkhalimov E. V., Ershov B. G.

The aim of this work was to investigate catalytic reduction of Au(III) by hydrogen on gold nanoparticles and influence on this process by pH. It was found that constant of rate this reaction was linearly increased with growth of pH. This phenomenon is the confirmation of hydrogen dissociative adsorption on surface gold nanoparticles.

Для синтеза гидрозоля золота используются разнообразные восстановители, присутствие продуктов окисления которых, «загрязняет» раствор, может повышать ионную силу, а также может вызывать агрегацию и седиментацию частиц из золя. Кроме того, присутствие подобных веществ может значительно ухудшать каталитические свойства золя.

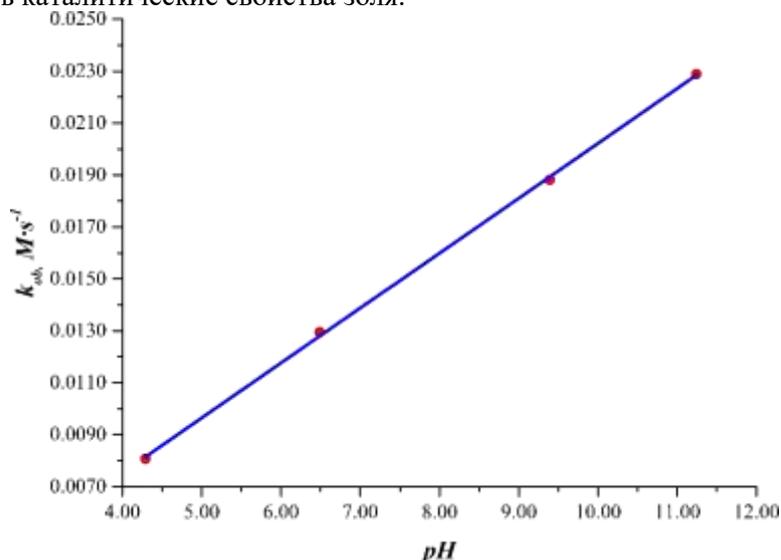
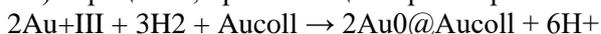


Рисунок 1. Зависимость коэффициента зернограничного упрочнения K_{eff} от температуры РКВП для СМК металлов и сплавов

В связи с этим, нами был разработан метод синтеза с применением «химически чистого» восстановителя – водорода H_2 – и изучен процесс восстановления ионов $Au(III)$ на наночастицах золота (на затравках). Последние были получены фотохимическим методом, который состоял в облучении раствора, содержащего ионы $Au(III)$ и стабилизирующий агент УФ-светом импульсной ксеноновой лампы. Во время облучения в растворе образовывались высокоактивные радикалы, восстанавливающие $Au(III)$ до наночастиц Au^0 . Образующийся золь золота был монодисперсен и имел средний диаметр кристаллита $d_{ПЭМ} = (4.6 \pm 0.8)$ нм (данные с просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ), гидродинамический радиус $d_{дин.} = (6.1 \pm 1.6)$ нм (данные с динамического рассеяния света) и дзета-потенциал $\zeta = -78.3$ мВ. Высокое абсолютное значение дзета-потенциала указывает на агрегативную и седиментационную устойчивость золя золота.

Каталитическое восстановление $Au(III)$ водородом на затравочных наночастицах Au^0 изучалось при различном рН. Постоянство рН поддерживали универсальной буферной смесью (H_3PO_4 , H_3BO_3 , и CH_3COOH , доведенной до нужного рН щелочью $NaOH$). Раствор, содержащий комплекс $Au(III)$, стабилизирующую добавку (цитрат натрия) и буферную систему, насыщался водородом ($kH = 7.6 \cdot 10^{-4} M \cdot atm^{-1}$). Процессы, протекающие в растворе можно описать следующими уравнениями:



Образование «мантии» золота на затравочных наночастицах сопровождалось увеличением поглощения в области полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) металла. Кинетика восстановления изучалась оптическим методом по нарастанию поглощения полосы ППР.

Было найдено, что наблюдаемая константа скорости восстановления $Au(III)$ линейно возрастала с увеличением значения рН (рисунок 1). Данное явление хорошо согласуется с предположением о протекании диссоциативной адсорбции водорода на наночастице золота. Подобная зависимость от рН наблюдается и у стандартного водородного электрода, где имеет место аналогичная адсорбция.

Данная работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант № 15-03-02068-а).

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА
ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

Сачков М.Е.¹, Баженова О.П.², Степанова А.И.², Власенко О.В.¹, Алексеев С.В.², Богачев В.А.²

¹Россия, г. Москва, ИНАСАН», ²Россия, г. Москва, ФГУП «НПО им. С.А. Лавочкина»

E-mail:metall@laspace.ru

**IMPACT ASSESSMENT OF THE OPTICAL ELEMENTS POLLUTION LEVEL ON LIGHT
SCATTERING CHARACTERISTICS**

Sachkov M.E., Bazhenova O.P., Stepanova A.I., Vlasenko O.V., Alekseev S.V., Bogachev V.A.

The image quality degradation due to reflective mirror surfaces light scattering of space telescope (project WSO-UV), caused by particles pollution (dust particles) and molecular contamination of the reflective mirror surface at the ground and the full-scale operation of the telescope, remains a serious problem for the optical spectral range of 115 – 305 nm.

Thus, there is the task to evaluate the light scattering of the optical surfaces with different pollution levels, to build a relationship between the light scattering and the sediment thickness, and to find the maximum permissible concentration and the sediment thickness that provides the performance of the target telescope tasks after the full-scale operation of the telescope.

Разрабатываемый Россией с большой международной кооперацией телескоп Т-170М проекта Спектр-УФ (международное название WSO-UV) [1] является созданием астрофизической обсерватории космического базирования с проведением исследований в УФ-диапазоне электромагнитного излучения.

Телескоп Т-170М представляет собой прецизионный крупногабаритный оптический прибор, полностью построенный на отражательной оптике. Назначение оптической системы телескопа – формирование изображений исследуемых космических объектов в фокальной поверхности телескопа, а также, на приемниках излучения научной аппаратуры телескопа Т-170М в спектральном диапазоне 115 – 600 нм.

Оптическая система телескопа Т-170М построена по двухзеркальной оптической схеме Ричи – Кретьена из двух гиперболических зеркал с нанесённым на их рабочие поверхности двухслойным функциональным (штатным) покрытием Al+MgF₂.

При работе с оптической системой телескопа возникают вопросы изменения ее характеристик в результате загрязнения зеркальных поверхностей.

При наземной эксплуатации телескопа (условия сборки и юстировки в цехах) присутствуют два вида загрязнений оптических поверхностей:

загрязнение частицами (пыль);

молекулярное загрязнение – плёнки от испарения и сублимации веществ на поверхности, десорбции из красок, изоляционных материалов проводов, пластмасс, термическое разложение материалов высокого молекулярного веса в вакуумных камерах при испытаниях.

При натурной эксплуатации (на орбите) присутствует только молекулярное загрязнение – осаждения в виде тонких пленок на всех элементах оптической системы, появляющиеся от собственной атмосферы космического аппарата [2].

Эти предполагаемые загрязнения на оптических поверхностях приводят к снижению характеристик оптики (коэффициента отражения), появлению дополнительного светорассеяния от плёнок с другими характеристиками преломления, появления интерференции и др.

Ухудшение качества изображения из-за рассеяния света на отражающих поверхностях зеркал, вызванного загрязнением частицами (пылинками) и молекулярным загрязнением отражающих поверхностей зеркал при наземной и натурной эксплуатации телескопа, остается серьезной проблемой для оптики спектрального диапазона 115 – 305 нм [3].

Таким образом, появляется задача оценить светорассеяние оптических поверхностей при разных уровнях загрязнений, выстроить взаимосвязь светорассеяния от толщины пленки, и найти предельно допустимую концентрацию и толщину осадка, обеспечивающую выполнение целевых задач телескопа при натурной эксплуатации и имитации сроков активного существования [4].

В обеспечение этого будет проведена имитация загрязнения в вакуумной камере и оценена зависимость характеристик светорассеяния от уровня молекулярного загрязнения для известного высокомолекулярного вещества.

Также будут проведены натурные испытания по экспонированию образцов-свидетелей зеркал телескопа в условиях цеха стенда сборки телескопа с целью выявить максимально допустимый уровень молекулярного загрязнения и загрязнения осажденными частицами, обеспечивающий целевые характеристики оптической системы телескопа.

Анализ результатов проведенных испытаний поможет разработать рекомендации по минимизации загрязнений рабочих поверхностей зеркал телескопа Т-170М на всех этапах эксплуатации, а также выпустить методику контроля характеристик светорассеяния при наземной эксплуатации зеркал.

Литература

1. Shustov B.; de Castro Ana I. Gomez; Sachkov M.; Moishev A.; Kanev E.; Lopez-Santiago J.; Malkov O.; Nasonov D.; Perea GB.; Sanchez N., – WSO-UV progress and expectations (project), – Astrophysics and space science, v. 354, – p. 155-161.

2. Волобой А.Г., Вьюкова Н.И., Галактионов В.А., Ершов С.В., Летунов А.А., Потемин И.С. Аппаратно-программный комплекс для измерения светорассеивающих свойств поверхностей. – Москва, 2005. – 31 с.

3. Калашников Е.В., Калашникова С.Н., Томеев К.А., Исследование свойств поверхности при ее загрязнении продуктами газовой выделенной полимерных композиционных материалов в вакуумных условиях, – Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 2. – с. 83–91.

4. Standard Practice for Angle Resolved Optical Scatter Measurements on Specular or Diffuse Surfaces, – Designation: E 1392 – 96 (Reapproved 2002).

РАСЧЕТ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТОГО ВОДОРОДА И ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ

Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Чистов Е.М., Чистова Т.В.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: emchistov@yandex.ru

CALCULATION OF THE PERFORMANCE OF FILTRATING ELEMENTS FOR OBTAINING HIGH PURITY HYDROGEN AND THE INFLUENCE OF TRANSITION PROCESSES ON THEIR OPERATION.

Burkhanov G.S., Roshan N.R., Chistov E.M., Chistova T.V.

To date, a sufficient number of palladium based alloys are created for the produce of membrane filtrating elements to receiving high purity hydrogen. A number of designs of the flat filtrating elements are developed on their base.

К настоящему моменту создано достаточное количество сплавов на основе палладия, предназначенных для изготовления мембранных фильтрующих элементов для получения особочистого водорода. На их основе разработан ряд конструкций плоских фильтрующих элементов.

Нами разработаны эффективные сплавы на основе палладия для работы в разных газовых средах, из них получены качественные вакуумноплотные фольги толщиной от 50 до 30 мкм для изготовления мембран и мембранных элементов. Спроектированы, разработаны и изготовлены мембраны и мембранные элементы дискового типа с диаметром мембран 50, 100, 150 мм и решен ряд вопросов, возникающий при их эксплуатации.

Основной задачей при эксплуатации мембранных элементов в водородосодержащих газовых смесях различного состава является сохранение их работоспособности и производительности. Для этого необходимо установить влияние переходных процессов на их надежность и работоспособность.

Под переходными процессами подразумевается:

- Разогрев и охлаждение мембранных элементов (их пуск и остановка);
- Переход с одного уровня температур на другой;

- Переход с одной водородсодержащей газовой смеси на другую;
- Газо- и гидродинамика (распределение смеси по фильтрующей поверхности, время контакта водородсодержащей смеси с поверхностью мембраны);
- Термобароконцентрационные расширение мембран и их компенсация.

Нами было показано, что часть вопросов достаточно обоснованно решена, а именно: разогрев и охлаждение мембранных элементов, газораспределение, термобароконцентрационные напряжения. Недостаточно рассмотрены вопросы, связанные с физико-химическими процессами: сажеобразование, химическое отравление мембран, их коррозионная стойкость.

Другой задачей, связанной с работоспособностью, является производительность фильтрующего элемента (ФЭЛа):

$$\Pi = P \cdot \frac{1}{\delta} \cdot (\sqrt{P_{\text{ВХ}}} - \sqrt{P_{\text{ВЫХ}}}) \cdot S \cdot \tau \quad (1);$$

где P – водородопроницаемость, δ – толщина, S – рабочая площадь, τ – время работы, $P_{\text{вх}}$ и $P_{\text{вых}}$ – давление H_2 со стороны подаваемой газовой смеси и со стороны чистого водорода соответственно.

В случае извлечения водорода из водородсодержащей газовой смеси формула имеет следующий вид:

$$\Pi = \sum_{i=0}^n \Pi_i \quad (2);$$

$$\Pi_i = P \cdot \frac{1}{\delta} \cdot (\sqrt{c_i \cdot P_{\text{ВХ}}} - \sqrt{P_{\text{ВЫХ}}}) \cdot S_i \cdot \tau \quad (3);$$

где $P_{\text{вх}}$ – давление газовой смеси, c_i – концентрация H_2 в точке i , S_i – площадь поверхности в точке i , Π_i – производительность в точке i .

Отсюда следует, что производительность фильтрующего элемента по мере движения водородсодержащей газовой смеси от входа до сброса непостоянная величина т.к. меняется концентрация водорода по пути следования водородсодержащей газовой смеси из-за отбора чистого водорода. Величину производительности определяет давление водорода с “чистой стороны”, то есть то давление, при котором высокочистый водород поступает к потребителю. В стационарном режиме водород сбрасывается с тем же парциальным давлением, который получает потребитель т.е. чем выше давление с чистой стороны, тем ниже производительность.

Т.к. экспериментальное определение заданной потребителем производительности мембранной установки, (количество фильтрующих элементов) трудоемкое и длительное, была разработана математическая модель расчета плоского фильтрующего элемента дискового типа, позволяющая рассчитать количество фильтрующих элементов заданной конструкции при заданной производительности и всех остальных рабочих параметрах, что значительно убыстряет мембранных фильтрующих установок.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №13-08-12408 ОФИ_М2 и договора с ВГУ №3010-15/325-16.

СПЛАВЫ НИОБИЯ ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ И КАРБИДНОЙ ФАЗОЙ

Шефтель Е.Н.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: sheftel@imet.ac.ru

NIOBIUM ALLOYS DISPERSION HARDENED BY INTERMETALLIC AND CARBIDE PHASES Sheftel E.N.

High temperature Nb - base alloy dispersion hardened by intermetallic compound $(Ti_3Al)/(Ti_2AlNb)$ intended for work in aircraft engine at 600-800°C under stress in air atmosphere is presented. Unfortunately the alloy is characterized by high sensitivity to stress concentrators during prolonged work at 600-700°C in air atmosphere under stress. The physical reasons of this unfavorable effect and the approach to decrease or elimination of the effect are discussed in the presentation.

Создание новых высокотемпературных жаропрочных и жаростойких сплавов для применения, в частности, в авиационных двигателях во все времена остаётся актуальной задачей для металловедов. Условия нагружения и температурные условия работы деталей двигателя определяют требования к комплексу свойств разрабатываемых сплавов. Для указанного применения заслуживают внимание сплавы на основе Nb системы Nb-Ti-Al. Это определяется высокой температурой плавления Nb, большим объемом накопленных экспериментальных данных по влиянию Ti, Al, V, Hf, Zr, Cr и других элементов на свойства Nb, а также обширной базой данных по диаграммам состояния систем на основе Nb.

В 90-е гг. были разработаны жаропрочные и, как предполагалось, жаростойкие сплавы на основе системы Nb-Ti-Al с интерметаллидным упрочнением фазой α_2 (Ti₃Al)/ α_2^* (Ti₂AlNb). Достигнутый уровень свойств этих сплавов составляет: плотность-5,3-6,9г/см³, предел прочности при 600-800⁰С - 621-966МПа, пластичность (δ) и вязкость разрушения (KCU) при 20⁰С - $\geq 10\%$ и 39Дж/м² соответственно, деформация до разрушения 13-14% , лучшее (по сравнению с Nb) сопротивление окислению за счет образования защитных окисных плёнок α -TiO₂ или α -Al₂O₃. Предполагалось, что сплавы смогут работать длительное время на воздухе под напряжением при 700-800⁰С или с покрытием при 1000-1250⁰С, а в случае разрушения покрытия сплавы будут способны еще некоторое время сохранять работоспособность (ситуация не окажется катастрофической). Предполагалось также, что сплавы смогут работать в качестве внутренних элементов композиционного материала [1-3]. Однако, сплавы проявили повышенную чувствительность к наличию концентраторов напряжений в условиях работы на воздухе под напряжением при 700-800⁰С, что свидетельствовало о недостаточной их жаростойкости. В докладе рассматриваются результаты исследований, посвященных изучению природы повреждающего действия воздушной среды при работе сплавов под напряжением при 600-800⁰С и путей его устранения.

Для выявления природы повреждающего действия воздушной среды были изучены процесс окисления сплавов, процесс их разрушения и взаимодействие этих двух процессов. Длительное воздействие окислительной среды на сплав приводит к образованию поверхностного окисного слоя, состоящего из двух основных фаз: α -TiO₂ и К-фазы- m Nb₂O₅ · n TiO₂. С повышением температуры и увеличением времени выдержки сплава на воздухе уменьшается количество α - фазы за счет увеличения К-фазы, что приводит к возрастанию степени окисления сплава. При этом образуется подокалинный слой, следующий, непосредственно, за окалиной, обеднённый по содержанию Al и Ti, обогащённый по O и характеризующийся чрезвычайно высокой микротвердостью (1500-1900 МПа), низкой отрывной прочностью.

Исследования профиля и морфологии поверхности трещин, образующихся при испытаниях на длительную прочность образцов исследованных сплавов на воздухе, показали, что в условиях ползучести в подокалинном слое, характеризующемся пониженной отрывной прочностью, зарождаются трещины, которые становятся и каналами локального подвода кислорода, и концентраторами напряжений, активизирующими локальную диффузию кислорода в металл в область у вершины трещины. В этой области формируется химический и фазовый состав, аналогичные составу подокалинного слоя, и она становится зоной облегченного разрушения. Процесс разрушения становится саморазвивающимся.

Значительного ослабления повреждающего воздействия окислительной среды можно достигнуть за счет дополнительного легирования сплавов углеродом, приводящего к образованию в сплаве карбида TiC. В условиях длительных испытаний на воздухе под напряжением в сплавах, дополнительно легированных углеродом, в области у вершины образовавшейся трещины за счет деформационного старения выделяются высоко дисперсные карбиды TiC, подавляющие в этой области локальную пластическую деформацию, предшествующую “ углублению” трещины. Это приводит к упрочнению материала и, как следствие, к ослаблению повреждающего воздействия окислительной среды.

Список литературы

1. Rowe R.G., Gigliotti F.X., Marquardt B.J., Creep and discontinuous precipitation in a Ti₃Al-Nb alloy at 923⁰K// Scripta Metallurgica et Materialia, 1990,vol.24, p.1209-1214.
2. Олейникова С.В., Смирнова Т.Р., Филиппева О.А., Захаров А.М., Характер и кинетика распада твердого раствора в ниобиевом сплаве с различным уровнем легирования титаном и алюминием //сб. Металловедение и обработка титановых жаропрочных сплавов, ВИЛС,1991, с.358-365.
3. Jackson M.R., Ductile Low-density Alloys based on Niobium // Proc. of Int. Conf (17-19 Oct.1994, Washington, USA) "Tungsten and Refractory Metals", 1995, p. 158-165.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОЛЬГИ ИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ
Бурханов Г.С., Карелин Ф.Р., Карелин Р.Д., Рошан Н.Р., Юсупов В.С.
Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН
E-mail: yusupov@aport2000.ru

OBTAINMENT OF PALLADIUM ALLOY FOIL
Burkhanov G.S., Karelin F.R., Karelin R.D., Roshan N.R., Yusupov V.S.

Annotation.

In this study, the temperature and deformation conditions of obtainment the foil with predetermined thickness from Pd-In-Ru, Pd-Ru and Pd-Cu alloys were developed. Primary hot deformation of billets was implemented on vacuum rolling mill to thinness of 2,0 mm. Subsequent cold rolling was implemented on for-roll rolling mill with intermediate annealing at temperatures of 850-1050°C in vacuum each time when total degree of deformation reached 65-70%. In the result 50 µm thickness foil was obtained. This foil is a blank for subsequent rolling on twenty-roll rolling mill were it is planned to achieve a foil with thickness of 10 µm.

Для получения качественных сплавов палладия из-за его склонности к внутреннему окислению и образованию сложных примесных включений в структуре, большое значение имеет как чистота исходных компонентов, так и процесс изготовления металлопродукции, сопровождающийся неоднократными термическими обработками.

Слитки из сплавов Pd-In-Ru, Pd-Ru и Pd-Cu были выплавлены методом дуговой плавки на медном водохлаждаемом поддоне с нерасходуемым электродом в атмосфере гелия, очищенного вымораживанием паров воды жидким азотом.

Первичную горячую деформацию слитков проводили на вакуумном прокатном стане Дуо-170 конструкции «валки-камера» до толщины 2,0 мм с частными обжатиями 15-20% при температуре 1050°C. Перед деформацией слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме при температуре 1000°C в течение 5 часов.

Последующую прокатку вели на четырехвалковом стане при комнатной температуре с частными обжатиями 10-15%. Промежуточные отжиги в вакууме проводили при температурах 850-1050°C каждый раз, при достижении суммарной степени деформации 65-70%. В результате была получена полоса размерами 0,05×100×300 мм, которая явилась подкатом для дальнейшего получения ультратонкой фольги толщиной до 10мкм прокаткой на двадцативалковом стане.

Литература

Пат. 2381055 Российская Федерация, МПК В 01 D 67/00, С 23 С 14/14, В 81 В 3/00. Способ изготовления композиционных мембран на основе тонких пленок металлов / Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А. и др.; заявитель и патентообладатель Воронеж. Воронежский государственный технический институт. - N 2008107627/02; заявл. 27.02.08; опубл. 10.09.09, Бюл. N 4.

Пат. 2535843 Российская Федерация, МПК С 23 С 14/35, С 22 С 5/04, С 22 F 1/14, В 01 D 71/02. Способ формирования тнкой фольги твердого раствора Pd-Cu с кристаллической решеткой типа CsCi / Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А. и др.; заявитель и патентообладатель Воронеж. ФГБОУ ВПО ВГУ. - N 2013147564/05; заявл. 24.10.13; опубл. 20.12.14, Бюл. N 35.

Пат. 2013102825 Российская Федерация, МПК В 01 D 53/22, Способ создания композиционной мембраны для очистки водорода/ Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А. и др.; заявитель и патентообладатель Воронеж. Воронежский государственный технический институт. - N 2013102825/05; заявл. 22.01.13; опубл. 27.07.14, Бюл. N 21.

***СЕКЦИЯ 4
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ***

X-RAY PHOTOELECTRON AND MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY STUDY OF ND³⁺:Y₃AL₅O₁₂/Y₃AL₅O₁₂ COMBINED TRANSPARENT CERAMICS

Kosyanov D.Yu.¹, Yavetskiy R.P.², Dobrotvorskaya M.V.², Vorona I.O.², Tolmachev A.V.², Pustovalov E.V.¹, Cherednichenko A.I.¹, Vovna V.I.¹

¹Russia, Vladivostok, Far Eastern Federal University, ²Ukraine, Kharkov, Institute for Single Crystals of NAS of Ukraine

E-mail:kosjanovdenis@rambler.ru; kosianov.diu@dvfu.ru

The modern trend in development the diode-pumped solid-state lasers is the use of gain media based on ceramics with the combined architecture, particularly Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ / Y₃Al₅O₁₂ (Nd³⁺:YAG / YAG) transparent ceramics. This work is aimed to characterization of microstructure and chemical state of elements in Nd³⁺:YAG / YAG transparent ceramics by scanning electron microscopy, photoelectron and micro-Raman spectroscopy.

4 at.% Nd³⁺:YAG / YAG combined transparent ceramics (as the model object) were obtained by the reactive sintering method using commercial α -Al₂O₃, Y₂O₃, and Nd₂O₃ powders as starting materials, and SiO₂, ZrO₂ as a complex sintering aid [1]. The ceramic samples are characterized by a homogenous microstructure, with no impurity phases revealed at the grain boundaries. According to EDX results of Nd³⁺-doped layer the composition corresponds to 4 at.% Nd³⁺:YAG within the method error, indicating effective incorporation of Nd³⁺ ions into YAG host. The diffusion distance of Nd³⁺ ions was nearly 230 μ m.

The presence of the following elements in the Nd³⁺:YAG / YAG structure was defined by XPS analysis of polished surface of the sample: Al, (Y, Nd), O, Zr. The lines position in the Al2s ($E_b=119$ eV), Al2p ($E_b=74.1$ eV), Y3p_{3/2} ($E_b=301.3$ eV), Y3p_{1/2} ($E_b=312.9$ eV), Y3d ($E_b=158.2$ eV), Y4s ($E_b=45.9$ eV), Y4p ($E_b=26.1$ eV) and O1s ($E_b=530$ eV) spectra of 4 at.% Nd³⁺:YAG / YAG ceramic surface layers corresponding well with the literature data for Cr³⁺/Yb³⁺:YAG films [2], 2.8 at.% V³⁺:YAG single crystals and ceramics [3]. The values of XPS binding energies and intensity of the peaks at the study of the polished surface of the sample and of its cleavage are identical. Zr3d XPS spectrum shows a sharp doublet according to spin-orbit splitting into Zr3d_{3/2} and Zr3d_{5/2} peaks with binding energies of 184 and 182 eV, respectively, which indicates the ZrO₂ bonding [4]. XPS spectra of Nd3d_{3/2} and Nd3d_{5/2} peaks, centered at 1005 eV and 982 eV, corresponding to Nd³⁺ state in Nd₂O₃ [5]. Therefore, XPS results confirmed that Nd atoms have been effectively incorporated into the Nd³⁺:YAG garnet matrix and participate in the chemical bonding. The calculated content of neodymium in the sample is equal to 3.9 at.% (the calculation error does not exceed ± 10 %). This confirms indirectly the structural and chemical homogeneity of the synthesized 4 at.% Nd³⁺:YAG / YAG combined transparent ceramics over the whole volume of the sample.

Lattice deformation of 4 at.% Nd³⁺:YAG ceramic layer with a slight change of crystallites symmetry was revealed (according to the intensity of vibrational motion at 547 cm⁻¹ ν_2 mode of the (AlO₄) group). Analysis of micro-Raman spectra of 4 at.% Nd³⁺:YAG / YAG layers showed no significant spectral shifts, indicating their exceptional compositional homogeneity in grains and grain boundaries [6].

References

1. R.P. Yavetskiy, D.Yu. Kosyanov, A.G. Doroshenko, et al., Ceram. Int., 2015, 41, 11966-11974.
2. Y. Wang, N. Li, P. Duan, et al., Chin. Opt. Lett., 2015, 13, 060701-60704.
3. M. Kruczek, E. Talik, J. Kusz, et al., Acta Phys. Pol. A., 2009, 115, 209-212.
4. T. Romotowski, J. Komorek, J. Stoch, et al., Polish J. Chem., 1995, 69, 621.
5. Y.A. Teterin, A.Y. Teterin, Russ. Chem. Rev., 2002, 71, 347-381.
6. S.-H. Lee, J. Stitta, W.B. White, et al., Proceedings of SPIE, 2006, 6100, 610011-8.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПУТЕМ
ОКИСЛЕНИЯ КУСКОВОГО АЛЮМИНИЯ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ
РАСТВОРАХ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ**

Амбарян Г.Н., Власкин М.С., Жук А.З., Школьников Е.И.

*Россия, г. Москва, ОИВТ РАН
E-mail: ambaryan1991@gmail.com*

**OBTAINING HIGH-PURITY HYDROXIDE AND ALUMINUM OXIDE BY OXIDATION OF
COARSE ALUMINUM IN LOW CONCENTRATION ALKALINE SOLUTIONS, FOLLOWED BY
THERMAL AND ACID TREATMENT**

Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Zhuk A.Z., Shkolnikov E.I.

The paper investigates the production of pure hydroxide and aluminum oxide from a coarse of aluminium by oxidation in low-concentrated alkaline solution. The resulting product is treated with acid and then fired in a furnace. Research results have been obtained alumina samples with impurity content ≤ 50 ppm.

Стремительное развитие высокотехнологичных отраслей производства приводит к повышению спроса на гидроксид и оксид алюминия, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов, защитных стекол, огнеупорных изделий, катализаторов, сорбентов и т.д. Гидроксид алюминия обладает способностью адсорбировать многие вещества, это открывает возможности по его использованию в процессах очистки различных сред, включая питьевую воду.

Главной проблемой при производстве оксида алюминия высокой чистоты является высокая стоимость сырья для его производства, а также сложность существующих технологий, включающих многочисленные стадии его химической очистки. В промышленных масштабах высокочистый оксид алюминия получают из металлургического глинозема, имеющего чистоту 99.7% (марка Г-100). Технология химической очистки глинозема от примесей развита за рубежом, но, ввиду сложного аппаратного оформления, стоимость получаемого продукта резко возрастает [1]. Исследования, направленные на улучшение данной процедуры, по-прежнему проводятся [2,3].

Цель работы - разработка технологии и оптимизация технологического процесса получения гидроксида и оксида алюминия с последующим применением в различных областях производства.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по окислению алюминия различных марок в виде гранул и стружки в низкоконцентрированной щелочной среде. Исследовались влияние кислотных промывок и термообработки на удаление примесей: железо, магний, калий, никель, титан, марганец.

В результате исследований были подобраны оптимальные параметры проведения реакции и налажен технологический процесс с целью максимального выхода гидроксида алюминия и получения водорода. С помощью кислотной и термической обработки удалось значительно избавиться от примесей металлов. Суммарное содержание примесей в образцах оксида алюминия составляют ≤ 50 ppm.

Экспериментальные исследования по окислению алюминия проводились в автоклаве с верхнеприводной магнитной мешалкой, структурная пневмогидравлическая схема на блок механохимически активированного окисления алюминия представлена на рисунке 1.

Блок схема процесса представлена на рис 2.

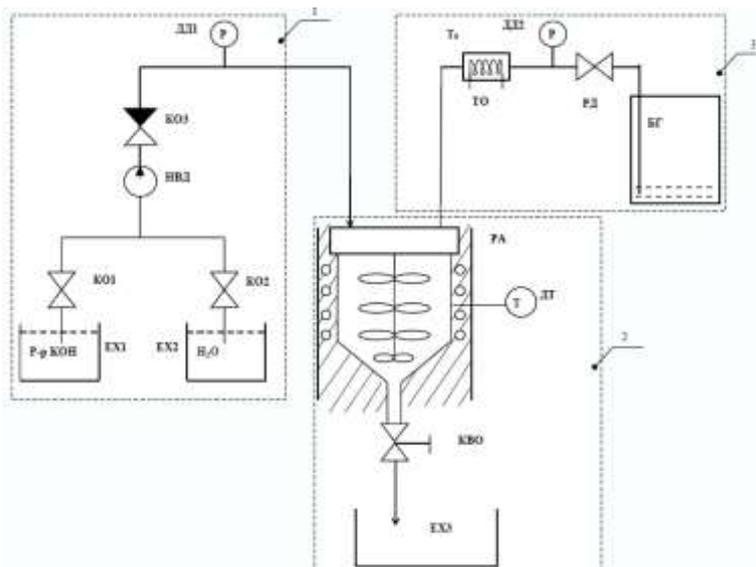


Рис. 1

Блок механохимического окисления состоит из 3 частей: 1 - подготовки растворов, 2 - химического взаимодействия, 3 - утилизация водорода и производство полезной энергии.



Рис. 2

Блок схема процесса получения оксидов и гидроксидов алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по соглашению № 14.579.21.0077 от «28» ноября 2014 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57914X0077).

Литература

Серёдкин, Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты — сырья для производства лейкосапфинов, 2010 г.

Schrems Marcus Georg, BASF SE, Dürr Anna Katharina, Huber Günther, Zerpa Unda Jesus Enrique, Freitag Katrin, Eichholz Christian, Ruslim Franky Process for preparing high-purity aluminum oxide by purification of alumina, 3 September 2013.

China Shenhua Energy Co., Ltd. Method for making aluminum oxide by utilizing crystalline aluminum chloride, 23 April 2014.

ADVANCED SUPERIONIC CONDUCTORS: STRUCTURAL DESCRIPTORS, PROPERTIES, APPLICATIONS

Andreeva A.V., Despotuli A.L.

Russia, Chernogolovka, ISMAN

E-mail: andreeva@ipmt-hpm.ac.ru

Solid electrolytes (SE) have important applications in supercapacitors, batteries, fuel cells etc. Functionality of these devices is defined by properties of materials and contacts between them. For many applications of SEs there are necessary high ionic conductivity σ_i (it is desirable at room temperature), low activation energy (E_a) and electrochemical stability of SEs against anode and cathode. Among all solid ionic conductors, we distinguished a new class of advanced superionic conductors (AdSICs) whose crystal structure is close to the optimum for fast ion-transport (FIT) and determines a record-high level of ion-transport characteristics (ionic conductivity $\sigma_i \approx 0.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 300 K, activation energy $E_a \approx 4 k_B T_{300} \approx 0.1 \text{ eV}$). The mechanism of

conductivity in AdSICs is an interstitial type over barriers in long range net of interrelated crystallographic sites, which form the continuous 3D-net of crystallographic FIT- channels and a relatively flat energy landscape along channels. In this work a search of optimal SEs for different applications can be done systematically and some special descriptors of AdSICs, based on symmetry group of rigid sublattice and topology and local symmetry of interconnected interstitial-sites of mobile ions have been proposed.

Disordering of the crystal structure affects the values of σ_i and E_a of AdSICs and other SEs in two opposite ways [1]. For SE –nanocomposites integral values of σ_i can be much larger than in the component bulks, the effect resulting from a great density of grain boundaries (GB) with usually higher ionic conductivity along GB. However, the integral ion-transport characteristics of these materials are much worse (E_a is by 4-8 times large) than in AdSIC (α - RbAg₄I₅ - $\sigma_i \sim 0.35$ /Ohm cm at 300K; Rb₄Cu₁₆I₇Cl₁₃ - $\sigma_i \sim 0.5$ /Ohm cm at 300K etc.) where structure defects, e.g. GBs, usually violate FIT conditions. It is shown that the contact between SEs with relatively low ionic conductivity can promote space charge accumulation and provide fast ionic conduction pathways along interfaces due to changing from the vacancy diffusion to interstitial mechanism for mobile ions. We conclude that the rational design of highly conductive SEs is based on organization of 3-D net of FIT channels into structure. There are different length-scales of structure organization (Fig 1), such as atomic (unit cell) in AdSICs, mesoscopic (selforganized domains with specific distribution of FIT-channels) in superionic conductors (SICs), microstructure features (grain boundaries and their distribution etc.) in SEs .

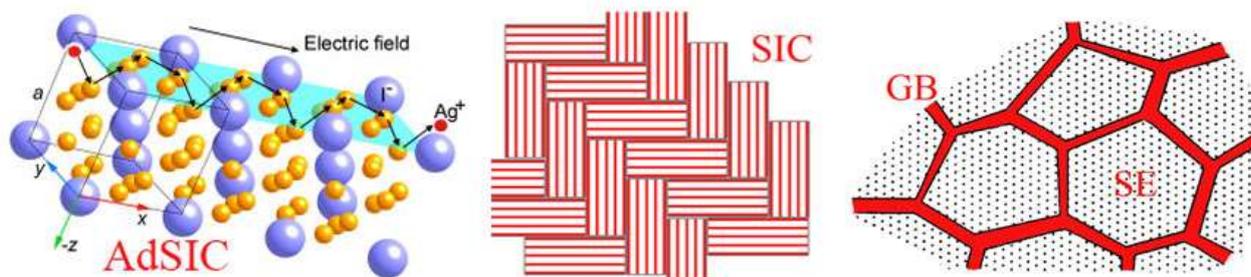


Fig.1 3-D nets of of ion pathways on different scales (atomic structure, mesoscopic structure, microstructure)

In 2005 a new direction of solid state ionics, namely, “Nanoionics of advanced superionic conductors” was introduced to develop nanoionics further [2]. The central challenge in nanoionics of AdSICs is the influence of atomic structure on the ion-transport and polarization processes in the space charge region of a AdSIC/electronic conductor heterojunction (HJ), which is the key functional element of nanoionic devices. In present work the interrelated topological, crystal-chemical and ion-transport properties of coherent homo-(GB) and heterophase (HJ) boundaries in AdSIC-nanosystems are considered. Some GB models with FIT- channels are presented. To explain available experimental data the FIT-theory on nanoscale was used, which was developed within the framework of the structure-dynamic approach of nanoionics [3]. In the frame of new nanoionic fundamentals, ways of creating functional HJs in supercapacitors with carbon based composite electrodes and high quantum capacitance are discussed. The atomic structure models of interfaces between AdSIC and composite electrode, including electronic conductor and carbon nanostructures such as graphene and/or ropes of single wall carbon nanotubes are presented. We think these findings provide important insight into ion-transport in AdSICs and serve as design principles of new nanoionics devices.

References

1. A.V. Andreeva, A.L. Despotuli. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors// Ionics, 2005, 11, 152–160. doi:10.1007/BF02430415
2. A.L. Despotuli, A.V. Andreeva, B. Rambabu. Nanoionics of advanced superionic conductors. // Ionics, 2005, 11, 306–314. doi:10.1007/BF02430394 .
3. A.L. Despotuli, A.V. Andreeva. Structure-dynamic approach in nanoionics. Modeling of ion transport on blocking electrode, 2013, <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1311/1311.3480.pdf>

**СИНТЕЗ ОРТОВАНАДАТА ИТТРИЯ АКТИВИРОВАННЫЙ МИКРОВОЛНОВЫМ И
УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Бойков Н.И., Томина Е.В., Миттова И.Я., Пузенко В.С.

Россия, г. Воронеж, ВГУ

E-mail: boykov-hfmm@bk.ru, tomina-e-v@yandex.ru

**SYNTHESIS OF YTTRIUM ORTHOVANADATE ACTIVATED BY MICROWAVE AND
ULTRASONIC RADIATION**

Boykov N.I., Tomina E.V., Mittova I.Y., Puzenko V.S.

Abstract. Synthesis of yttrium orthovanadate nanopowders was activated by microwave and ultrasonic radiation. The synthesized sample is a single-phase of YVO_4 and the average size is 24 nm (XRD data). According to transmission electron microscopy data synthesized sample is fractionally agglomerated. Size of the nanopowder particles is in the range of 20-60 nm.

Наночастицы люминесцентных материалов перспективны для использования в медицине, в качестве светодиодов УФ-преобразователей излучения, скрытых меток для защиты документов, в концентраторах солнечной энергии и т.п. Поэтому актуальной задачей современной химии является простой и масштабируемый синтез наночастиц люминесцентных материалов. К числу перспективных материалов, обладающих люминесцентными свойствами, относится ортованадат иттрия, допированный элементами редкоземельных металлов [1, 2]. Ранее наночастицы ортованадата иттрия синтезировали методом Печини, в солевом расплаве, твердофазным синтезом [3]. В настоящее время активно ведутся работы в области инициирования химических реакций, ускорения процессов сушки, интенсификации термохимического синтеза и формирования новых фаз. Особые эффекты воздействия электромагнитного излучения СВЧ диапазона на твердые, жидкие или газообразные среды обуславливает возможность значительного сокращения материальных и энергетических затрат. Кроме того, преимущество метода микроволнового воздействия состоит еще в том, что удастся избежать неконтролируемого изменения состава исходной шихты и осуществить равномерное распределение электромагнитных волн на обрабатываемый материал по всему объему. Помимо микроволнового воздействия, также применяют ультразвуковую кавитацию, что позволяет не только ускорить процессы синтеза, но и диспергировать твердые компоненты, что является достаточно простым методом получения ультрадисперсных порошков.

Целью работы являлся синтез YVO_4 , активированный микроволновым и ультразвуковым излучением.

Для получения метаванадата натрия V_2O_5 смешивали в эквивалентном количестве с $NaOH$, после чего добавляли эквивалентное количество $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и небольшой избыток $NaHCO_3$. В течение 10 минут на данный раствор воздействовали микроволновым излучением мощностью 700 Вт, а затем в течение 10 минут ультразвуком.

Полученный осадок отфильтровывали, высушивали и растирали в ступке. Затем полученный порошок подвергался термическому отжигу для удаления воды и перекристаллизации при температуре $800^\circ C$ в течение 2 часов.

Результаты РФА синтезированного образца представлены на рис. 1. ПЭМ изображение образца и гистограмма распределения частиц по размерам представлены на рис. 2(а) и 2(б) соответственно.

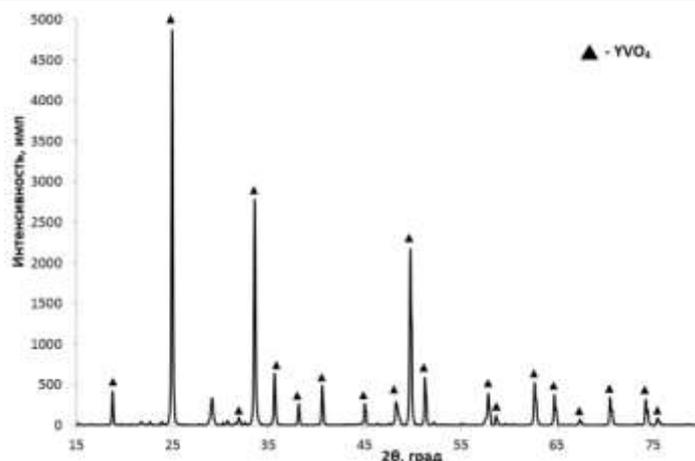


Рис. 1. Дифрактограмма YVO_4 .

Согласно результатам РФА, синтезированный образец является однофазным YVO_4 , так как все пики на дифрактограмме соответствуют целевому продукту.

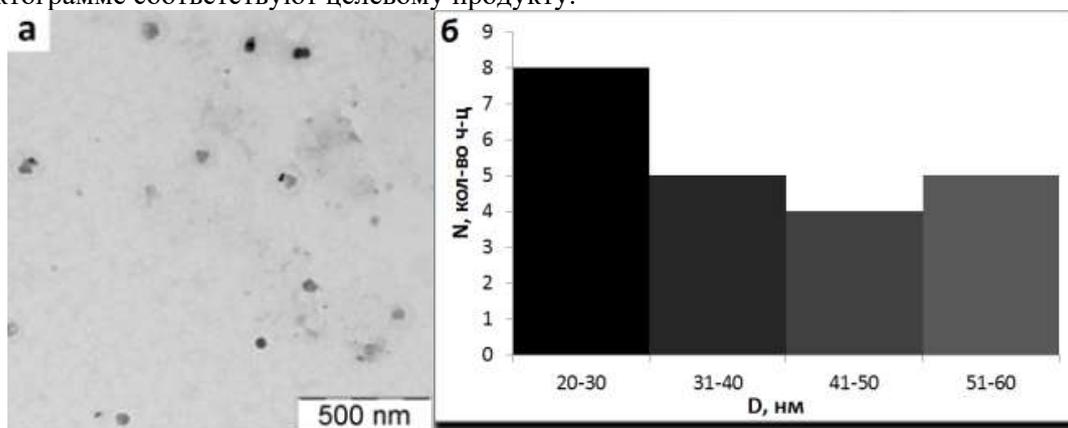


Рис. 2. а – ПЭМ изображение частиц YVO_4 в желатиновом слое; б – гистограмма распределения частиц по размерам.

По данным ПЭМ, частицы ортованадата иттрия имеют сферическую форму и являются слабо агломерированными. Размер частиц находится в интервале 20-60 нм, средний размер частиц, рассчитанный по методу Шеррера, составляет 24 нм. Микроволновый нагрев в сочетании с ультразвуком позволяет значительно интенсифицировать процесс синтеза нанопорошков YVO_4 за счет равномерного нагрева раствора по всему объему, интенсивного перемешивания и диспергирования компонентов реакции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-43-360595 р_а.

Литература

1. Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия: патент на изобретение № 2548089 / Томина Е. В., Миттова И. Я., Бурцева Н. А., Сладкопечев Б. В. Патентообладатель ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет». – №2013133382/05; заявл. 12.11.2013; опубл. 20.05.2015.
2. Люминофоры для вакуумных флуоресцентных экранов на основе оксидов, оксосульфидов и ванадатов иттрия, гадолиния и лантана, активированных европием / Т. А. Акмаева [и др.] // Журн. Цветные металлы. – 2009. – № 11. – С. 39-41.
3. Синтез наночастиц $YVO_4:Eu$ в солевом расплаве и их люминесцентные свойства / М. Д. Михайлов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №5. – С. 325.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Ветчинкина Т.Н., [Лайнер Ю.А.], Рожков Д.Ю., Тужилин А.С.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: tvetchinkina@yandex.ru, rodmy@mail.ru, dkdm@mail.ru

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON PRODUCTION OF FINELY BINDER FOR CERAMICS INDUSTRY

Vetchinkina T.N., [Layner Yu.A.], Rozhkov D.Yu., Tuzhilin A.S.

In order to explore the methods for production of calcium-free binder (analogue of produced abroad by «Almatis» brand «Alphabond» for the manufacture of corundum refractories with high thermal resistance) research was conducted using domestic source material - aluminum hydroxide, having a minimum amount of impurities

Для улучшения свойств корундовых огнеупоров разработаны новые исходные материалы на основе оксида алюминия. Специально для тех случаев, когда по условиям службы нежелательно присутствие в огнеупорных изделиях оксидов кальция и кремния, компания «Almatis» разработала семейство бескальциевых глиноземных связующих марки «Alphabond». Инновационной разработкой этой фирмы является реактивный глинозем, который дает возможность изготавливать прочные термостойкие огнеупоры с содержанием оксида алюминия до 99,5%. Применение связующих из серии «Alphabond» позволяет регулировать термическую стойкость корундовых огнеупоров.

Выполнены исследования по получению бескальциевого глиноземного огнеупорного связующего с использованием отечественного исходного материала – гидроксида алюминия, имеющего минимальное количество примесей. Для решения поставленной задачи использовали три вида гидроксида алюминия. Первый (образец-1) - получен на ОАО «Бокситогорский глинозем» при переработке бокситов способом спекания, при котором из алюминатных растворов выделяют гидроксид методом карбонизации. Второй (образец-2) - получен способом Байера. Исходным сырьем также являются бокситы, но из алюминатных растворов гидроксид алюминия выделяют методом декомпозиции. Третий (образец-3) – получен на ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» при переработке нефелина способом спекания, при котором из алюминатных растворов выделяют гидроксид алюминия методом карбонизации.

По данным рентгенофазового анализа исходный гидроксид алюминия (образцы 1,2,3) представлен гиббситом. Проведенные раньше исследования показали, что в результате «ударной» дегидратации выделены образцы с удельной поверхностью 242-283 м²/г, представленные низкотемпературными структурными модификациями: η-, υ-, χ-, ν-, θ-, ρ-, δ- Al₂O₃ [1]. Однако, однородный фазовый состав образцов получить не удалось. Показано, что при дегидроксиляции Al(OH)₃ окончательно подобрать температуру и длительность термообработки для каждого вида гидроксида необходимо индивидуально, т.к. состав структурных составляющих, величина удельной поверхности и пористость частиц зависит от вида сырья, из которого получают исходный продукт и каким способом. Были выполнены исследования процесса дегидроксиляции Al(OH)₃ в условиях пониженного давления. Показано, что при «ударной» тепловой нагрузке при 600оС и разрежении 0,1 кг/см², получаем продукт наиболее близкий по фазовому составу к «Alphabond».

Были продолжены исследования с гидроксидом алюминия, полученным на ОАО «Ачинский глиноземный комбинат», так как при «ударном» тепловом воздействии, по сравнению с другими образцами, этот Al(OH)₃ активнее разлагается с образованием большего количества низкотемпературных модификаций Al₂O₃ : χ – 90%; η-, υ- 7-8%. Условия проведения опытов: изменение скорости и времени нагрева до заданной температуры, изменение температуры и длительности выдержки, а также степени разряжения приводятся в табл.1.

Таблица 1. Условия проведения опытов

Номер образца	Режим нагрева		Режим выдержки		Максимальная степень разряжения мм рт.ст. (при температуре выдержки)	Структура образцов
	До температуры, °С с разной скоростью	Время, мин.	Температура, °С	Время, мин.		
1	Исходный гидроксид					гиббсит
2	300	30	300	30	$8 \cdot 10^{-2}$	гиббсит-30%, бемит-70%
3	300	150	300	60	$5 \cdot 10^{-3}$	бемит
4	300	30	300	180	$6 \cdot 10^{-3}$	бемит
5	300	90	300	180	$5 \cdot 10^{-3}$	бемит
6	200	60	200	180	$7 \cdot 10^{-3}$	бемит
7	320	60	320	180	$7 \cdot 10^{-3}$	бемит
8	280	60	280	180	$5 \cdot 10^{-3}$	бемит
9	300	30	300	300	$8 \cdot 10^{-3}$	близка к рентгено-аморфной
10	300	60	300	300	$7 \cdot 10^{-3}$	бемит
11	250	60	250	300	$7 \cdot 10^{-3}$	бемит
12	250	30	250	60	$7 \cdot 10^{-3}$	бемит
13	250	30	250	180	$7 \cdot 10^{-3}$	близка к рентгено-аморфной

При достижении температуры до 180-200 °С начинался процесс дегидроксиляции. Образец «вскипал». Для того, чтобы исключить это явление меняли скорость нагрева, однако, от «выкипания» не смогли избавиться полностью. Наилучшие результаты на данном этапе исследований были получены у образцов под номерами 9 и 13. По данным рентгенофазового анализа структура образцов была мелкозернистой и близка к аморфной ρ (po)- фазе Al_2O_3 .

Литература

1. Исследование процесса получения нанодисперсного связующего на основе гидроксида алюминия, применяемого для производства высокоогнеупорной корундовой керамики / Т.Н. Ветчинкина, Ю.А. Лайнер, В.В. Аверин, Т.В. Олюнина // *Металлы.*—2015. —№2.— С. 35-41.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ УСТАНОВКИ

Григоренко А.В., Лисицин А.В., Власкин М.С., Мешков Е.А., Школьников Е.И., Жук А.З.
 Россия, г. Москва, ОИВТ РАН
 E-mail: presss29@gmail.com

PRODUCTION OF HIGH PURITY ALUMINA ON THE EXPERIMENTAL MODEL OF INSTALLATION

Grigorenko A.V., Lisytsyn A.V., Vlaskin M.S., Meshkov E.A., Shkol'nikov E.I., Zhuk A.Z.

Production of α -alumina (corundum) of high purity (to 99.995 by weight) by hydrothermal oxidation of aluminum to obtain the intermediate product - boehmite (γ - $AlO(OH)$), followed by heating the boehmite to a certain temperature. The main goal is to get the raw material for growing single crystals of sapphire.

Стремительное развитие высокотехнологичных отраслей приводит к повышению спроса на монокристаллические корунды, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов, защитных стекол, огнеупорных изделий,

катализаторов, сорбентов и т.д. Главной проблемой при производстве корунда высокой чистоты является высокая стоимость сырья для его производства, а также сложность существующих технологий, включающих многочисленные стадии его химической очистки.

Оксиды алюминия могут быть получены из алюминия путем его непосредственного взаимодействия с водой или водяным паром в тех или иных условиях [1-3]. Перспективным методом получения оксидов и гидроксидов алюминия высокой чистоты является технология гидротермального окисления [3]. Ранее была показана возможность получения бемита (оксигидроксида алюминия) с развитой поверхностью и микропористой структурой в гидротермальном реакторе непрерывного действия при температуре около 300°C и давлении около 10 МПа [4]. В процессе гидротермального окисления алюминия в качестве реагентов использовались алюминий технической чистоты (с содержанием алюминия около 99.8%) в виде порошка микронных фракций и дистиллированная вода без дополнительных растворяющих добавок или реактивов, при этом степень превращения алюминия была близка к 100% [4,5].

В данной работе исследована возможность получения оксида алюминия высокой чистоты из алюминия технической чистоты путем последовательного проведения процессов гидротермального окисления алюминия и вакуумно-термической обработки продукта окисления. Изучены и систематизированы изменения структурных свойств и химической чистоты оксида алюминия, получаемого в ходе вакуумно-термической обработки продукта гидротермального окисления.

Цель работы - разработка технологии промышленного получения α -оксида алюминия (корунда) высокой чистоты – сырья для выращивания монокристаллов лейкосапфира.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по получению и изучению корунда высокой чистоты путем комплексной технологии, включающей в себя технологию гидротермального окисления алюминия с получением промежуточного продукта – бемита, его гранулирования, исключающую внесение дополнительных примесей, а также технологию термической обработки бемита и кальцинации корунда.

В результате исследований была разработана лабораторная технология получения корунда чистотой до 99,995 весовых.

Концепция разработки технологии получения корунда высокой чистоты:

- гидротермальное окисление алюминия с получением качественного промежуточного продукта - бемита (γ -AlOОН);
- изготовление из промежуточного продукта сырья с различными гранулометрическими свойствами (порошок, «крек», гранулы);
- изготовление из бемита непосредственно корунда высокой чистоты нагреванием до определённых температур;
- соблюдение безопасности производства и экологии;
- простота и надёжность эксплуатации;
- применение передовых средств АСУ и К;
- оптимальное сочетание массогабаритных характеристик и термодинамических параметров процесса.

Технологическая схема получения корунда высокой чистоты представлена на рисунке 1 и состоит из следующих составных частей:

- 1 - Блок гидротермального окисления алюминия до бемита.
- 2 - Блок осушки промежуточного продукта.
- 3 - Блок грануляции бемита.
- 4 - Блок термической обработки бемита и получение корунда высокой чистоты.

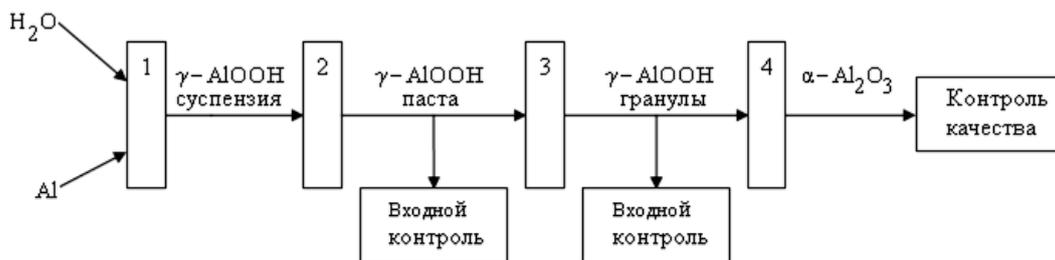


Рис. 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по соглашению № 14.607.21.0082 от «23» октября 2014г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0082).

Литература

1. Malinin V.I., Kolomin E.I., Antipin I.S. Ignition and Combustion of Aluminum–Air Suspensions in a Reactor for High-Temperature Synthesis of Alumina Powder // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2002. vol. 38. № 5. p. 525-534.
2. Bituryn V.A., Grigorenko A.V., Efimov A.V., Klimov A.I., Korshunov O.V., Kutuzov D.S., Chinnov V.F. Spectral and kinetic analysis of heterogeneous gas discharge plasma in the flow of an Al, H2O, and Ar mixture // High Temperature. 2014. vol. 52. № 1. p. 1-11.
3. Берш А.В., Лисицын А.В., Сороковиков А.И., Власкин М.С., Мазалов Ю.А., Школьников Е.И. Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия для энергетических установок // Теплофизика высоких температур. 2010. т. 48. № 6. p. 908-915.
4. Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S. Structural properties of boehmite produced by hydrothermal oxidation of aluminum // The Journal of Supercritical Fluids. 2013. vol. 73. № 0. p.10-17.
5. Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V., Zhuk A.Z., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Pankina Y.V. An experimental aluminum-fueled power plant // Journal of Power Sources. 2011. vol. 196. № 20. p. 8828-8835.

ТЕОРИЯ ИОННОГО ТРАНСПОРТА НА НАНОМАСШТАБЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Деспотули А.Л., Андреева А.В.
 Россия, г. Черноголовка, ИПТМ РАН
 E-mail:despot@ipmt-hpm.ac.ru

THEORY OF ION TRANSPORT ON NANOSCALE AND CHARACTERISTICS OF NANOSYSTEMS ON A BASIS OF SOLID ELECTROLYTES

Despotuli A.L., Andreeva A.V.

The solid substances with high ionic conductivity ($> 10^{-3}$ S/cm) and very small electronic one have a broad application: supercapacitors, fuel cells, ion batteries, memristors, sensors, etc. They are called by solid electrolytes (SE). The interpretation of impedance spectroscopy data of SE-nanosystems and development of new devices with fast ionic transport (FIT) must be performed on a basic theory. However, a basic FIT-theory describing nano-object response on external dynamic influence has not been formulated until now. To solve this problem, for the development of nanoionics and interpretation of frequency-dependent impedance of SE-nanosystems we have put forward a structure-dynamic approach (SDA) of nanoionics. The theoretical system of SDA includes a structural layered 1D-hopping atomic model of the region with a non-uniform potential landscape, a method of “hidden” variables (excess concentrations of mobile ions induced by external influence on crystallographic planes), a physico-mathematical formalism (based on the principle of a detailed balance and the kinetic equations in the form of the particle conservation law), and a method of an uniform effective field. Nanoscale dynamic modeling of ion-transport is generalized by including a new notion, i.e., the Maxwell displacement current on a potential barrier, as well as an essential definition of uniform effective electrostatic field Feff (corrected uniform Gauss field) for model SE-nanostructures. The objects under consideration are model nanostructures, e.g. ideally

polarizable blocking heterojunctions, representing the sequence of potential barriers of different height in the crystal potential relief of a “rigid” sub-lattice of SE distorted at the interface. SDA interconnects the processes of space charge formation and relaxation with local ionic and Maxwell displacement currents in the interface region. Within the framework of SDA a computer simulation of ion transport, the frequency (time) behavior of capacitance and impedance of heterojunctions have been performed under external influence of a current generator (ac- and galvanostatic modes).

Вещества с высокой ионной проводимостью ($>10^{-3}$ Ом \cdot см $^{-1}$) и очень малой электронной проводимостью находят широкое применение (суперконденсаторы, топливные ячейки, батареи, мемристоры, сенсоры и др.). Такие вещества называют твердыми электролитами (ТЭ). Интерпретация данных импедансной спектроскопии наносистем на основе ТЭ и разработка новых приборов с быстрым ионным транспортом (БИТ) на наномасштабе должны выполняться на основе базовой теории. Однако, в литературе такая теория отсутствует. С целью решения проблемы, а также для дальнейшего развития наноионики и интерпретации частотно зависимого импеданса, в ИПТМ РАН выдвинута программа по созданию теоретических средств описания динамических свойств модельных наносистем с БИТ. В результате была создана теоретическая система – «структурно-динамический подход наноионики» (СДП), что позволяет проводить вычислительные эксперименты и описывать взаимосвязанные ион-транспортные и диэлектрик-поляризационные процессы, которые протекают при малых отклонениях от равновесия в модельных ТЭ-наноструктурах.

СДП включает: (1) слоевую 1D-прыжковую атомарную модель наноструктуры, объединяющую систему параллельных кристаллографических плоскостей X_j , между которыми через потенциальные барьеры перемещаются подвижные ионы (на X_j находятся минимумы потенциального рельефа - кристаллографические позиции, доступные для ионов подвижного сорта); (2) метод «скрытых» переменных (избыточные, индуцированные внешним воздействием, неравновесные концентрации ионов подвижного сорта на X_j (число доступных позиций в 4-6 раз больше числа подвижных ионов)); (3) физико-математический формализм (система дифференциальных уравнений), который оперирует «скрытыми» переменными и базируется на принципе детального равновесия и кинетических уравнениях, записанных в форме закона сохранения числа частиц; (4) СДП позволяет в 1D геометрии описывать ион-транспортные и диэлектрик-поляризационные процессы, которые состоят из термически активированных токов ионов подвижного сорта между минимумами потенциального рельефа ТЭ и токов смещения Максвелла на потенциальных барьерах. Новое понятие, т.е. ток смещения Максвелла на потенциальном барьере, позволило дать обобщенное динамическое описание процессов релаксации пространственного заряда в потенциальном рельефе (прямая задача) и однозначно интерпретировать (обратная задача) свойства и характеристики наносистем; (5) обоснована применимость метода однородного эффективного электростатического поля в условиях, когда избыточные точечные заряды распределены по X^j дискретно-случайно (слабое внешнее воздействие). Показано, что точность расчетов СДП можно увеличить, если в качестве эффективного поля использовать скорректированное однородное поле Гаусса заряженной плоскости X^j .

Предложенные теоретические средства [1-5] позволяют на единой основе моделировать процессы и коллективные явления, возникающие, например, при формировании и релаксации пространственного заряда в наноструктурах с неоднородным на наномасштабе потенциальным рельефом. В компьютерных экспериментах показано, что скорость движения центра масс пространственного заряда зависит от высоты потенциальных барьеров, а емкость гетероперехода C возрастает (уменьшается) с возрастанием $t(\omega)$. Показано, что диссипация энергии на потенциальных барьерах понижается с повышением частоты гармонического внешнего воздействия ω . Следовательно, характер отклика на воздействие меняется от резистивного к диэлектрическому, т. е. роль токов смещения Максвелла возрастает. На основе СДП впервые выявлены физические основы, определяющие появление универсального динамического отклика Джоншера в ТЭ-наноструктурах: $\text{Re}\sigma^* \propto \omega^n$ ($n \approx <1$), т.е. действительная часть комплексной проводимости σ^* является степенной функцией частоты ω .

Литература

1. А. Л. Деспотули, А. В. Андреева. Модель, метод и формализм нового подхода к описанию процессов ионного транспорта на блокирующих гетеропереходах // Нано- и микросистемная техника, 2012, № 9, 16-21.

2. А. Л. Деспотули, А. В. Андреева. Компьютерное моделирование на субнано-метровом масштабе ион-транспортных характеристик блокирующих гетеропереходов электронный проводник /твердый электролит // Нано- и микросистемная техника, 2012, №11, 15-23.

3. А. Л. Деспотули, А. В. Андреева. Ток смещения Максвелла в наноионике // Нано- и микросистемная техника, 2013, №8, 2-9.

4. A.L.Despotuli, A.V. Andreeva. Maxwell displacement current and nature of Jonscher's "dynamic response in nanoionics // Ionics, 2015, 21, 459-469.

5. А. Л. Деспотули, А. В. Андреева. Эффективное электростатическое поле в структурно-динамическом подходе наноионики // Нано- и микросистемная техника, 2016, 18, №1, 14-24.

РАЗРУШЕНИЕ РЕЗЦОВ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ТОЧЕНИИ ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ

Мельнийчук Ю.А.¹, Клименко С.А.¹, Копейкина М.Ю.¹, Колмаков А.Г.², Насакина Е.О.², Хейфец М.Л.³

¹Украина, г. Киев, ИСМ НАН, ²Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ³Президиум НАН Белоруссии

Анализ работ, посвященных вопросам разработки и использования режущих инструментов, оснащенных керамическими композитами, показывает, что их разрушение при эксплуатации в условиях высоких динамических и термических нагрузок преимущественно имеет хрупкий характер – разрушение происходит за счет мгновенного макроскопического нарушения сплошности керамических композитов под действием внешних нагрузок. Причиной разрушения, как правило, становятся дефекты структур материалов, которые являются концентраторами напряжений.

На рис. 1 представлены фотографии разрушенных вершины резца из керамики СС650 (Швеция). Характерным является складчатый рельеф поверхности скола, что свидетельствует о разрушении инструмента в результате одновременного роста нескольких трещин из областей композита, расположенных на некотором удалении друг от друга.

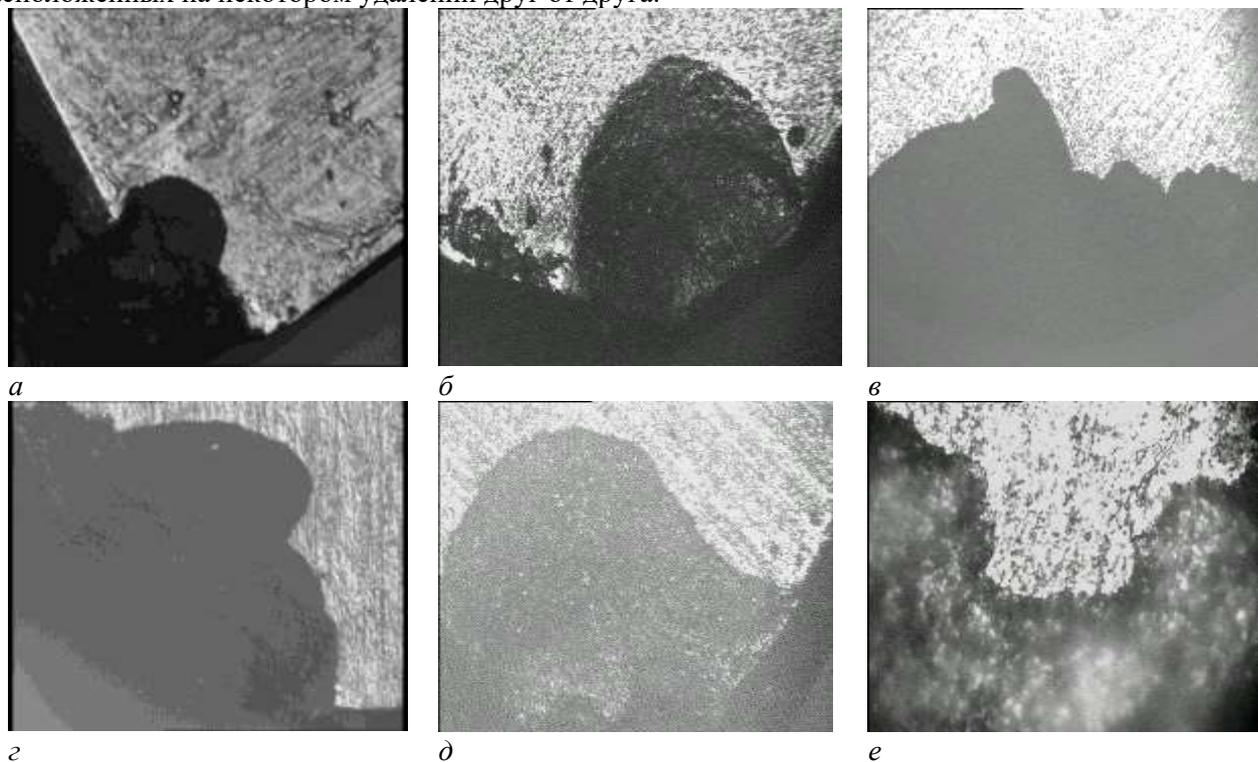


Рис. 1. Вершина (а, б, в) и передняя поверхность (г, д, е) инструмента из керамики СС650 (а, г), ВОР 71 (б, д), Al₂O₃-ZrC (в, е) со сколом

($v = 190$ м/мин; $S = 0,14$ мм/об; $t = 0,2$ мм)

Характер поверхности скалывания инструмента из керамики ВОК 71 показывает (рис. 1), что их разрушение происходит преимущественно в результате интенсивного развития одной магистральной трещины в композите. Поверхности разрушения резцов из керамики Al_2O_3-ZrC , полученной методом горячего прессования из смеси ZrO_2-Al-C , характеризуются развитым рельефом, что свидетельствует об их разрушении в результате образования в материале в процессе эксплуатации инструмента системы микротрещин (рис. 1).

На рис. 2 приведена фотография рабочего участка передней поверхности инструмента из керамики Al_2O_3-ZrC после точения стали ШХ 15 с ударом. Видно, что при эксплуатации инструмента с высокими динамическими нагрузками в материале образуется система трещин, имеющих разный вектор роста. Объединения нескольких трещин в одну макротрещину не наблюдалось, что свидетельствует о наличии барьеров на пути их распространения – основные фазы композита создают поля микронапряжений, которые приводят к торможению, ветвлению и, возможно, остановке возникающих трещин. Траектории образовавшихся трещин свидетельствует об их развитии преимущественно по фазе Al_2O_3 с огибанием фазы ZrC и расположенных в ее каркасе зерен ZrO_2 .

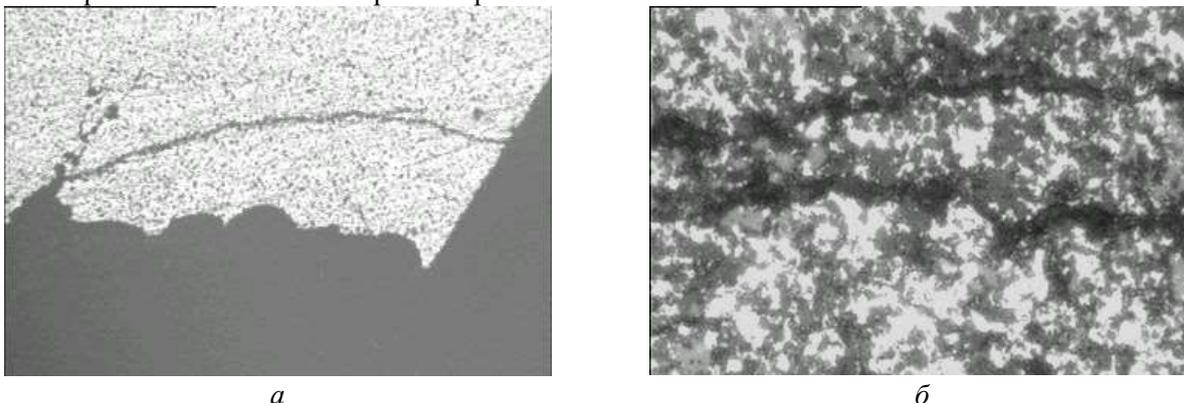


Рис. 2. Трещины, образовавшиеся на передней поверхности инструмента из керамики Al_2O_3-ZrC

Экспериментальная проверка работоспособности инструмента показали, что торможение трещины полями сжимающих напряжений, сформировавшимися в окрестностях фаз ZrC и ZrO_2 в процессе горячего прессования, позволяет эффективно реализовать процесс точения закаленной стали с повышенными динамическими нагрузками и увеличить сечение среза за счет большей подачи.

KINETICS OF ZIRCONIUM SATURATION WITH NITROGEN DURING HIGH-TEMPERATURE NITRIDATION

Kuznetsov K.B.¹, Kovalev I.A.¹, Zufman V.Yu., Ogarkov A.I.¹, Shevtsov S.V.¹, Ashmarin A.A.¹, Chernyavskii A.S.¹, Ievlev V.M.², Solntsev K.A.¹

¹Russia, Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

²Russia, Moscow, Lomonosov Moscow State University

E-mail: imet@imet.ac.ru

The purpose of this work is to understand general trends of the variation in the amount of nitrogen absorbed by zirconium during high-temperature nitridation.

Zirconium samples in the form of ribbons 60 mm in length and 3.0×0.5 mm in cross section were heated in an extrapure-grade nitrogen atmosphere at temperatures of 1500, 1800, 1965, and 2400°C. The possibility of direct nitridation above the melting point of zirconium was demonstrated previously. The nitridation time at each temperature was 4, 6, 11, 21, 30, 40, 50, and 60 min.

The kinetics of zirconium saturation with nitrogen were experimentally evaluated from the weight gain of the samples over a period of 60 min. The samples were weighed with an accuracy of ± 0.0001 g. During heating at each temperature, we measured the resistivity of the sample.

Figure 1 shows plots of the sample weight gain against nitridation time at different temperatures. Our results demonstrate that zirconium saturation with nitrogen involves two stages: the first stage can be described by an

exponential rate law and the second stage is well represented by a linear rate law. The transition from the exponential to linear behavior depends on synthesis temperature and occurs after heating for 40, 35, 30, and 18 min at 1500, 1800, 1965, and 2400°C, respectively. At the transition from the exponential to linear behavior, the fraction of absorbed nitrogen with respect to the stoichiometric composition of ZrN is 0.24, 0.36, 0.39, and 0.63 at temperatures of 1500, 1800, 1965, and 2400°C, respectively.

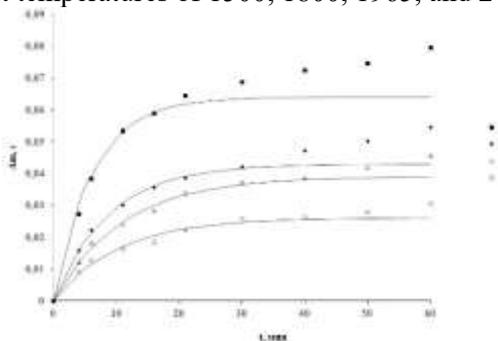


Fig. 1. Weight gain against nitridation time at different temperatures. The solid lines represent calculation results and the points represent the experimental data.

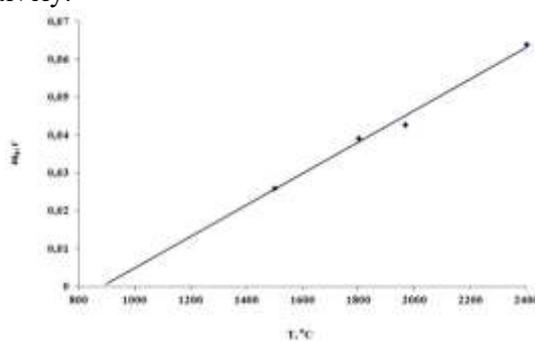


Fig. 2. Maximum weight gain as a function of nitridation temperature for the exponential stage of the process.

From the slope of Arrhenius plots, the effective activation energy was determined to be 22.8 kJ/mol in the exponential stage and 37.4 kJ/mol in the linear stage.

Figure 2 shows the maximum weight gain (m_0) as a function of nitridation temperature for the exponential stage of the process. The maximum amount of absorbed nitrogen (m_0) was found to increase with increasing temperature. A least squares extrapolation to the abscissa yields the lowest temperature ($\sim 900^\circ\text{C}$) above which zirconium saturation with nitrogen can be described by an exponential rate law.

The data presented in Figure 3 demonstrates that the synthesis process is accompanied by a decrease in conductance, down to 24 S. This corresponds to a resistivity of $21.1 \mu\Omega \text{ cm}$ and correlates with data obtained at 1500°C for zirconium nitride containing 40.3 % nitrogen. The time taken for the minimum conductance to be reached decreases with increasing reaction temperature (16 min at 1500°C and 4 min at 2400°C), which correlates with the observed sample weight gain in the nitridation process. This is also evidenced by SEM images of transverse fracture surfaces (Figure 4). Whereas after nitridation for 16 min at 2400°C zirconium nitride is present throughout the thickness of the sample (Fig. 4a), at 1500°C the metallic phase persists in the central part of the sample (Fig. 4b).

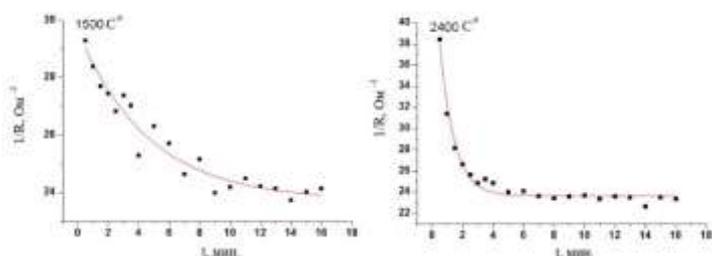


Fig. 3. Electrical conductance as a function of heating time at temperatures of (a) 1500 and (b) 2400°C.

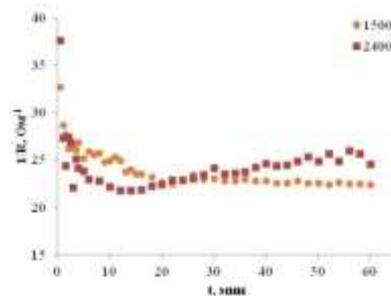


Fig. 5. Conductance as a function of synthesis time at 1500 and 2400°C.

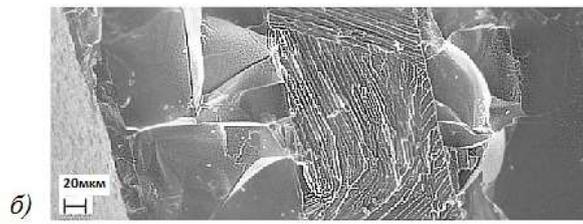


Fig. 4. SEM images of samples prepared by nitridation at (a) 2400 and (b) 1500°C for 16 min.

Increasing the nitridation time at 2400°C to 60 min increases the conductance of the material (Figure 5). This can be accounted for by the increase in the percentage of nitrogen in the zirconium nitride up to the stoichiometric composition of ZrN.

According to the X-ray diffraction data for powder samples, both the near-surface region and the bulk of the samples are free of the metallic phase after 21 min of nitridation at 1500°C and after 16 min at 2400°C.

CONCLUSIONS

The present results demonstrate that, at all of the temperatures studied (1500, 1800, 1965, and 2400°C), the saturation of Zr ribbons with nitrogen involves two stages: the first stage (in which the metallic phase disappears) can be represented by an exponential rate law, and the second stage (corresponding to an increase in nitrogen content up to the stoichiometric composition of ZrN) has a linear rate law.

The lowest synthesis temperature above which zirconium saturation with nitrogen can be described by an exponential rate law is 900°C.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences).

MULTILAYERED TiAlSiCN/SiBCN AND TiAlSiCN/Al₂O₃ COATINGS WITH IMPROVED THERMAL STABILITY AND OXIDATION RESISTANCE

Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V.

Russia, Moscow, National University of Science and Technology MISiS

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Multicomponent nanostructured coatings remain material of choice for a wide variety of high-temperature applications. High thermal stability and oxidation resistance are important characteristics for such applications. Superhard TiAlSiCN coatings with “comb”-like nanocomposite structure, in which fine (Ti,Al)(C,N) columnar grains were separated by well-developed amorphous SiCN interlayers, recently developed in our group exhibited the highest thermal stability reported to date for nanocomposite coatings [1]. Their main drawback is a relatively large temperature gap between thermal stability (1300 °C) and oxidation resistance (1000 °C), which limits their use at high temperatures. This coating can be deemed as a superior coating for high temperature application if the gap between thermal stability and oxidation resistance is closed.

Multilayer coatings have many advantages over monolayer coatings including enhancement of oxidation resistance and hardness. Unlike superlattice coatings that show low thermal stability at elevated temperatures due to interdiffusion, amorphous layers, which withstand their structure at high temperature, can successfully utilized in multilayer coatings to improve thermal stability. Considering immiscibility and high thermal stability of Al₂O₃, TiAlSiCN/Al₂O₃ multilayers can be considered as a promising combination to deal with drawbacks of TiAlSiCN coating. Amorphous SiBCN coatings also demonstrated thermal stability up to 1700°C, high oxidation resistance, high hardness and good adherence to substrate.

The coatings were deposited by magnetron sputtering of TiAlSiCN SHS-target and ion sputtering of Al₂O₃ and SiBC targets in reactive gaseous mixture of Ar+15%N₂. The as-deposited coatings were subjected to annealing in vacuum and in air at different temperatures to evaluate their thermal stability and oxidation resistance. Structure and phase composition of the as-deposited and annealed coatings were studied by XRD, TEM, SEM, GDOES, and Raman spectroscopy. The coatings were characterized in terms of their hardness, Young’s modulus and elastic recovery. Oxidation kinetics was studied by means of TGA and DTA.

References

1. D.V. Shtansky, K.A. Kuptsov, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 4840-4849.

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРА В ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМАХ С ПОВЕРХНОСТНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ

Лазукин А.В.^{1,2}, Шурыгин Д.А.², Левков Л.Я.², Кавыршин Д.И.³, Кривов С.А.¹, Федорович С.Д.¹

¹Россия, г. Москва, НИУ "МЭИ", ²Россия, г. Москва, ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ», ³Россия, г.

Москва, ОИВТ РАН

E-mail: lazukin_av@mail.ru

APPLICATION OF DIFFERENT MATERIALS AS THE DIELECTRIC BARRIER IN THE SURFACE ELECTRICAL DISCHARGE ELECTRODE ARRANGEMENT

Lazukin A.V., Shurygin D.A., Levkov L.Ya., Kavyrshin D. I., Krivov S.A., Fedorovich S.D.

Experimental results of investigation of current and emission characteristics of the surface discharge in electrode systems with an additional electrodes are presented. In investigation was used different ceramics, polymers and single crystals. It was showed that polymer barriers more effectively used in charging systems. Ceramic barriers are more suitable for systems of influence on biological objects.

Поверхностный барьерный разряд представляет собой разновидность газового разряда атмосферного давления развивающегося вдоль поверхности твердого диэлектрика (диэлектрического барьера). Электродная система для создания поверхностного разряда приведена на рис.1. Диэлектрический барьер (1) разделяет электроды (2,3) к которым приложено высокое напряжение. В рассматриваемой конфигурации разряд развивается у краев электрода 2. Диэлектрический барьер, кроме того, что препятствует сквозному протеканию электрического тока между электродами, оказывает значительное влияние на характеристики разряда. При этом диэлектрический барьер должен обладать хорошей электрической прочностью, низкими диэлектрическими потерями и высокой однородностью [1].

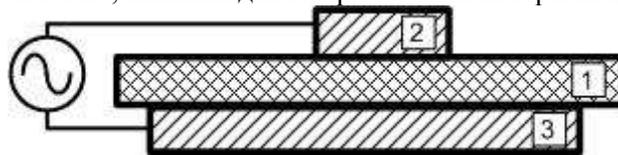


Рис. 1. Электродная система

В работе представлено экспериментальное исследование характеристик поверхностного диэлектрического барьерного разряда (выход объемного заряда, синтез озона и интенсивность излучения) для различных керамических материалов диэлектрического барьера в сравнении с традиционными и перспективными полимерными материалами и монокристаллическими барьерами. В качестве керамических барьеров использованы: корундовые керамики с содержанием оксида алюминия 94, 96 и 100% (ВК-94, ВК-96 и ВК-100), керамики на основе оксида титана, оксида кремния, титаната бария и нитрида алюминия. Монокристаллы: лейкосапфир и рубин. Полимерные барьеры: ПММА, поликарбонат, СВМПЭ, фторопласт. Все барьеры имели толщину 1 мм. Для сравнительных исследований использованы системы в которых барьер представляет собой диэлектрическое покрытие, нанесенное ионно-плазменным методом (толщина покрытия также 1 мм).

Для измерения объемного заряда использована электродная система с дополнительным электродом (высоковольтным коллектором) [2]. Характеристики излучения поверхностного разряда измерялись по энергетической освещенности (УФ-радиометр ТКА-ПКМ-12) и по характеру спектра разряда (спектрометр «AvaSpec-ULS2048x16»). Мощность разряда контролировалась методом ВКХ.

Показано, что интенсивность излучения разряда связана с диэлектрической проницаемостью (ϵ) барьера (для полимеров с не высоким ϵ интенсивность излучения значительно ниже, чем для керамик), состав спектра может изменяться в зависимости от наличия в материале примесей (плазма способно возбуждать атомы в составе барьера, например оксид хрома в составе керамики ВК-94 или синтетического рубина). В диапазоне от 3 до 37 диэлектрическая проницаемость не оказывает влияние на выход объемного заряда (в работе [3] рассмотрен ряд от 3 до 16), при этом выход озона растет линейно в зависимости от ϵ . Для барьеров с высокой теплопроводностью (нитрид алюминия) выход объемного заряда ниже, чем для барьеров с низкой теплопроводностью (например, оксид алюминия). Не зависимо от содержания оксида алюминия в составе поликристаллического барьера (94,96,100%) нет существенных отличий по основным технологическим характеристикам (выход объемного заряда, синтез озона,

интенсивность излучения) от лейкосапфира и оксида алюминия, нанесенного ионно-плазменным методом.

Полученные экспериментальные результаты по интенсивности излучения, выходу объемного заряда и озона, а также мощности разряда позволяют сделать вывод, что полимерные барьеры более эффективно использовать в системах зарядки (низкие затраты мощности, низкая интенсивность излучения и синтез озона). Керамические барьеры более подходят для систем воздействия на биологические объекты.

Список литературы

1. R. Roth J., Dai X. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting, 2006, 19, 14604-14631.
2. С.И. Мошкунов, С.В. Небогаткин, И.Е. Ребров, В.Ю. Хомич и В.А. Ямщиков. Прикладная физика, 2011, 6, 32-38
3. Лазукин А.В., Кривов С.А., Электричество, 2016, 2, 4-11.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПОРОШКОВ YAG:CE,GD НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Лисовский С.В., Иванов В.В.

Россия, г. Москва, МФТИ

E-mail: lisovskii@phystech.edu

INFLUENCE OF THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF YAG:CE,GD POWDERS AT ENERGY AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE LUMINESCENCE

Lisovskii S.V., Ivanov V.V.

The dependence of YAG:Ce,Gd micropowders' luminescent properties on a size and composition of the crystals was studied. In most cases the smallest crystals of the powder show lower intensity and bluer spectrum than the bigger ones. The effect has a strong correlation with a relative presence of Ce and Gd in crystals. A thin structure of cathodoluminescence spectra of individual crystals was detected. This structure is used to explain how photoluminescence spectra of powders are shifted due to presence of Gd by unexpected way.

Одной из важнейших энергоэффективных технологий современности является освещение на основе белых светодиодов. Один из двух ключевых элементов таких устройств – жёлтый люминофор на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (YAG:Ce), – служит конвертором части синего излучения светодиода в жёлтое, что совместно даёт свет, визуально воспринимаемый как белый. Особенностью формы такого спектра является двугорбость, с чем связан не слишком высокий индекс цветопередачи. Интерес к расширению диапазона длин волн, в котором излучает люминофор, связан с необходимостью уменьшить неравномерность излучения вдоль спектра и сделать его более похожим на спектр солнечного света. Наибольшее распространение получила замена в решётке граната части иттрия на гадолиний (YAG:Ce,Gd), что приводит к смещению спектра излучения в сторону больших длин волн. Природа смещения обычно связывается с увеличением размера кристаллической решётки и ослаблением поля кристалла, действующего на центр люминесценции церий, что приводит к уменьшению f- и d-уровней, задействованных в излучающем переходе. В результате смещения, однако, падает и интенсивность фотолюминесценции, что вынуждает искать оптимальные решения. Целью настоящей работы было детально исследовать влияние структуры и состава порошков YAG:Ce,Gd на энергетические и спектральные характеристики люминесценции.

Исследование проходило в несколько этапов. Для 4 порошков, изготовленных методом твёрдофазного синтеза, описанного здесь [1], с помощью дифракционного спектрометра HR4000 были получены спектры и удельная интенсивность фотолюминесценции (ФЛ), возбуждённой синим светодиодом In(Ga,N) с длиной волны ~460 нм. Для 3 из 4 порошков были выделены мелкоразмерные фракции частиц, для которых также получены спектры и удельная интенсивность ФЛ. Кроме того, и исходные порошки, и выделенные фракции изучались на примесный состав с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) iCAP Qc. С другой стороны, изучался гранулометрический состав порошков с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-

СЕКЦИЯ 4 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

7001F, а с помощью его приставки Gatan Chroma CL снимались спектры катодолюминесценции (КЛ) отдельных кристаллов. Сводная таблица результатов представлена ниже (таблица 1).

Как видно из результатов, смещение спектра ФЛ находится в прямой зависимости от содержания Gd. Это наблюдается как между различными порошками, так и между различными фракциями одного порошка. Кроме того, внутри порошков также прослеживается зависимость интенсивности ФЛ от содержания Се. С другой стороны, КЛ также демонстрирует смещение медианы спектра и оно сонаправлено и пропорционально общему смещению спектра ФЛ, из чего можно сделать вывод об общей природе наблюдаемых смещений спектров ФЛ и КЛ, связанной с присутствием Gd. Учитывая что механизмом смещения КЛ является преимущественно изменение доли пиков в тонкой структуре спектра, при том что сами пики практически не смещаются (в соответствии с рисунком 1), о природе смещения спектров можно сделать следующий вывод: к смещению спектра в присутствии Gd приводит перераспределение относительной интенсивности люминесцентных переходов Се.

Таблица 1 – Основные результаты экспериментов.

Фракция	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4		
	Исх.	Мелк.	Исх.	Мелк.	Исх.	Мелк.	Исх.	Мелк.	Мельч.
Размер частиц, мкм	< 35	< 1,5	< 50	< 5	< 20	< 3	< 35	< 7	< 3
Пик ФЛ, нм	546	-	547	548(+1)	557	-	563	563(0)	561(-2)
Медиана КЛ, нм	569	564	587	595(+8)	575	570	583	583(0)	568(-15)
Содержание Gd, %	4,7	4,0	6,2	6,5	14	-	37	37	35
Содержание Се, %	1,5	1,2	1,0	1,8	1,9	-	2,6	2,6	3,2
Интенсивность ФЛ относительно исх. фракции, %	100	50	100	120	100	-	100	100	~100

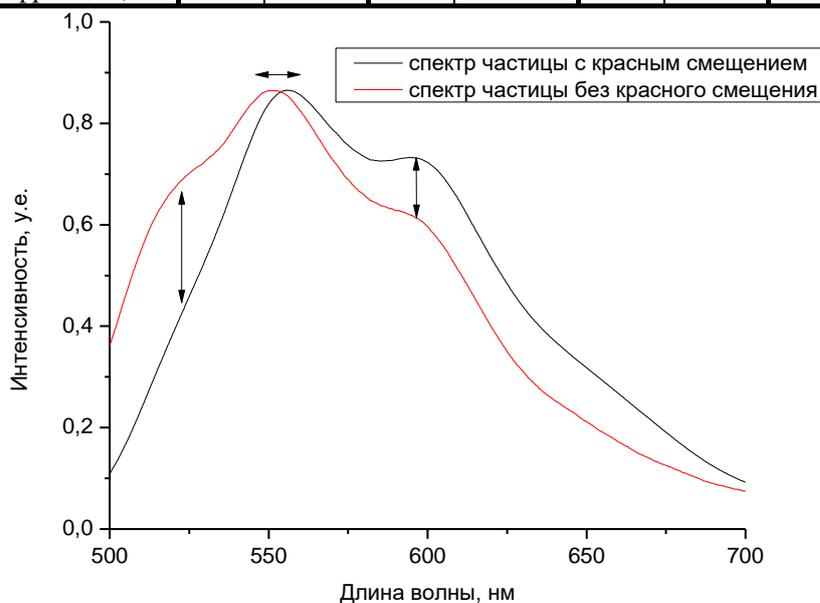


Рисунок 1 – Смещение спектра КЛ с точки зрения его тонкой структуры.

Остановимся на люминесцентных переходах более подробно. Пики тонкой структуры спектра КЛ соответствуют расчётам для ФЛ YAG:Ce [2]. Однако, согласно литературным данным, пик ~595 нм не наблюдается, что объясняется его запретом в кубической симметрии внешнего поля. Его наличие в нашем исследовании объясняется, по-видимому, нарушением кубической симметрии. С учётом того, что наблюдаемый «запрещённый» пик ответственен за смещение медианы спектра КЛ, которое мы ранее связали с присутствием Gd, можно сделать вывод о нарушении атомами Gd кубической симметрии как о механизме смещения спектра КЛ и ФЛ. С точки зрения структуры кристалла это можно представить так: атом Gd, разместившийся по соседству с кластером CeO₈, приводит к смещению части атомов O относительно Се и нарушению, как следствие, прежней симметрии кристаллического поля.

Литература

1. Н.П. Социн, В.А. Большухин, В.Н. Личманова. Нанотехника, 2013, 34, 3-11.
2. L. Seijo, Z. Barandiarán. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16, 3830-3834.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВТСП ЛЕНТ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ УДАРОВ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Михайлов Б.П.¹, Боровицкая И.В.¹, Михайлова А.Б.¹, Минеев Н.А.², Колокольцев В.Н.¹, Крутских Н.А.³, Алибеков С.Я.³

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, НИЯУ «МИФИ», ³Россия, г. Йошкар-Ола, ПГТУ
E-mail: borismix@yandex.ru

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HTSC TAPES AFTER EXPOSURE OF MECHANICAL SHOCK INFLUENCE AND THERMAL TREATMENT

Mikhailov B.P.¹, Borovitskaya I.V.¹, Mikhailova A.B.¹, Mineev N.A.², Kolokoltsev V.N.¹, Krutskih N.A.³, Alibekov S.Ya.³

The aim of the work was to investigate the effect of mechanical impacts of different energy on the processes of destruction of superconductivity, structural and morphological transformation and subsequent recovery of superconductivity (the value of the frozen magnetic field, the critical current and T_c) during the heat treatment in the multi-core tape-based ceramics $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$.

Токонесущая способность ВТСП лент на основе соединения Bi-2223 является структурно чувствительной характеристикой и в значительной степени зависит от микроструктуры, фазового состава, текстуры, наличия дефектов и эффективных центров пиннинга. Все указанные факторы в свою очередь зависят от способов синтеза соединения и последующей деформационной и термической обработки в процессе изготовления ленты. Значительное влияние на структуру и, в особенности на образование наноразмерных дефектов в виде вакансий и дислокационных петель по данным [1] оказывают нелинейные ударные волны с давлением на переднем фронте до 10^{10} Па.

В данной работе представлены результаты воздействия механических ударов с удельной энергией от 0,5 до 120 Дж/см² на поверхность ленты Bi-2223. Изучен фазовый состав, микроструктура и физические свойства (замороженное магнитное поле при 77К, критические токи и температура перехода в сверхпроводящее состояние. Исследования проведены на образцах в исходном состоянии, после нанесения ударов и термообработки при 835°С в течение от 5 до 30 часов.

Для исследований использована многожильная коммерческая лента, содержащая оболочку из серебра и керамику Bi-2223. Эксперименты по нанесению ударов были проведены на двух установках при комнатной температуре и при нагреве образца до 500°С. На первой установке падающий боек перемещается вертикально в трубе, падение проводили с разных высот, удельная плотность энергии ударов равнялась 0,5, 1,38, 3,3 и 5,16 Дж/см². На второй установке удары по поверхности лент наносились при падении бойков массой 0,5 и 0,8 кг с высоты до 0,3 м. После каждого удара лента передвигалась на шаг 0,4мм. Области ударов перекрывались на величину 0,05 - 0,1 мм. Площадь механического воздействия на ленте составляла 1,6 мм². При этом удельную энергию механического удара изменяли от 0,5 до 130 Дж/см².

После проведения серии механических ударов ленты отжигали на воздухе в муфельной печи при температуре 835°С в интервале от 4 до 30 часов. Последующее охлаждение образцов проводили вместе с печью.

Анализ морфологии ВТСП прослоек был выполнен на оптическом и сканирующем электронном микроскопе EVA-40 фирмы Цейс. Элементный состав слоев керамики Bi-2223 в лентах исследован на сканирующем микроскопе JSM-35 с приставкой Link. Рентгенофазовый анализ ВТСП слоев изучен на дифрактометре Ultima IV фирмы Rigaku.

Картину замороженного магнитного поля в ВТСП лентах выявляли методом сканирующей холловской магнитометрии. Температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c измерена по 4-х зондовой методике в интервале температур 78 - 115К. Измерения температурной зависимости сопротивления $R(T)$ ВТСП лент проводили в исходном состоянии, после нанесения механических ударов и термообработки.

На рис.1 показана картина распределения замороженного магнитного поля по поверхности ленты после удара с удельной энергией $0,32 \text{ Дж/см}^2$ при нагреве до 500°C .

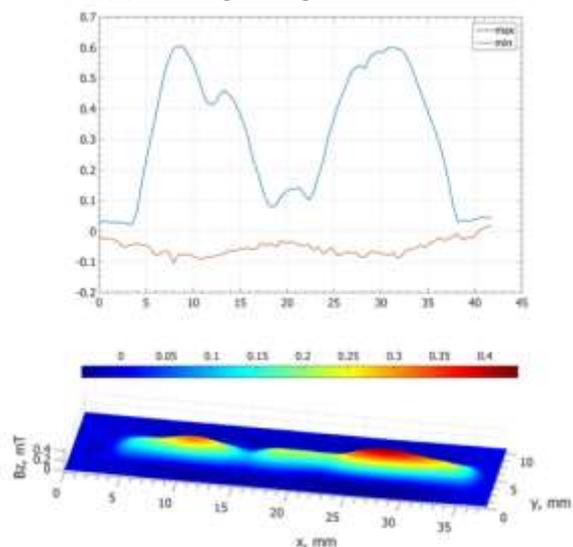


Рис.1 Картина распределения замороженного магнитного поля после удара с удельной энергией $0,32 \text{ Дж/см}^2$ при нагреве до 500°C

При этом в зоне удара посередине образца магнитное поле понижается, но не до нуля. В случае без нагрева сверхпроводящее состояние исчезает полностью. После термообработки при температуре 835°C температура сверхпроводящего перехода восстанавливается полностью.

Заключение

1. Оптимизированы значения удельной энергии механических ударов по поверхности Bi-ВТСП лент, при которых сверхпроводимость полностью не разрушается.

2. Показана возможность полного восстановления сверхпроводящих свойств ВТСП- лент (T_c , величины замороженного магнитного поля, критического тока I_c). после воздействия механических ударных импульсов с удельной энергией от $0,5$ до $1,5 \text{ Дж/см}^2$ и термообработки при температуре 835°C в течение 5 часов, при увеличении энергии ударов для восстановления сверхпроводящих свойств требуются более длительные отжиги.

3. После механических ударов с оптимальной энергией и термообработки многослойная структура ВТСП лент полностью сохраняется, сверхпроводящие прослойки становятся более однородными и плотными.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 15-08-04045.

Литература

1.L.Kh. Antonova, I.V. Borovitskaya, P.V. Gorskov, E.I. Demikhov, L.I. Ivanov, O.N. Krokhin, G.N. Mikhailova, B.P. Mikhailov, V.Ya. Nikulin, S.V. Pokrovskii, I.A. Rudnev, A.V. Troitskii, Application of Shock Waves for the Improvement of Current-Carrying Properties of YBCO(123) and Bi(2223) HTSC Tapes in magnetic Fields. // The Physics of Metals and Metallography, 2011, vol.111, No 2, p.158-164.

КРИТИЧЕСКИЕ ТОКИ И МИКРОСТРУКТУРА ЛЕНТ MgB₂ ПОД УДАРНЫМ ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ

Михайлов Б.П.^{1,3}, Михайлова А.Б.^{1,3}, Боровицкая И.В.¹, Никулин В.Я.², Силин П.В.², Гайда Д.³

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, ²Россия, г. Москва, ФИАН, ³Польша, г. Вроцлав, Международная Лаборатория Сильных Магнитных Полей и Низких Температур, PAS E-mail:borismix@yandex.ru

INFLUENCE OF SHOCK WAVES PULSED PLASMA ON THE CONDUCTIVE PROPERTIES AND STRUCTURE OF MgB₂ TAPES

**Mikhailov B.P.^{1,3}, Mikhailova A.B.^{1,3}, Borovitskaya I.V.¹ Nikulin V.Ja²,
Silin P.V.², Gayda D.³**

¹Russia, Moscow, A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS

²Russia, Moscow, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

³ Russia, Moscow, International Laboratory of High magnetic fields and low temperatures

The results of plasma shock waves influence to the MgB₂ tapes treated on different distances from the plasma anode (25 to 40 mm) with the same impact energy are shown in the work.

The change of critical currents in the transverse and longitudinal magnetic fields from 2T up to 9 T at 4.2 K and the structure of the tapes in the initial state after the shock of impact were studied. The possibility to increase the critical currents of tapes by 50-80 A was set in the transverse magnetic field 2- 3T. In the parallel magnetic field it was shown that the influence of plasma strikes are significant in magnetic fields below 4T. In the structure of MgB₂ layers after plasma exposure such changes as granulation, crushing and compaction of grains were found.

Сверхпроводящее соединение MgB₂ с температурой сверхпроводящего перехода около 40 К открыто в 2001 году [1]. Это соединение представляет большой интерес с точки зрения широкого применения. Связано это с более простой по сравнению с известными ВТСП кристаллической решеткой, дешевизной и доступностью исходных компонентов, отсутствием сильной анизотропии тока и малой зависимостью критического тока от внешнего магнитного поля до 5 Т. Синтез этого соединения проводится методами порошковой металлургии [2]. Проводники в виде многослойных композиционных лент изготавливают методом холодной прокатки и термообработки исходно синтезированного порошка MgB₂ в металлической оболочке, содержащей железо, никель и медь.

Критический ток лент MgB₂, в значительной мере определяется структурно-фазовым состоянием прослойки MgB₂, гомогенностью распределения магния и бора, совершенством кристаллической структуры, размерами зерен, присутствием центров пиннинга, наличием пор, трещин и различных примесей. В связи с этим разработка эффективных методов ударно-волнового воздействия, позволяющих повысить критический ток MgB₂ лент во внешнем магнитном поле за счет формирования оптимальной структуры, становится все более актуальной.

В последнее время возрастающий интерес вызывает применение ударных волн (УВ), генерируемые плазменными импульсами, для повышения сверхпроводящих параметров ряда ВТСП соединений [3-5]. Интерес к этим исследованиям растет в связи с возможностью повышения критического тока коммерческих лент полностью готовых к использованию.

Цель данной работы заключается в изучении влияния расстояния образца ленты MgB₂ от плазменного анода (в пределах от 25 до 40 мм) на критический ток в поперечном и параллельном магнитном поле 2 – 9 Т, а также на микроструктуру сверхпроводящих прослоек при одинаковых энергиях и количестве ударов (5).

Исследования проведены на 14-жильных коммерческих лентах MgB₂, произведенных фирмой Columbus Superconductor (Италия). Сверхпроводящие прослойки MgB₂ заключены в оболочку, содержащую железо, никель и для стабилизации сверхпроводящего состояния – медь

Эксперименты по нанесению ударных волн проведены в Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН на малой установке «Плазменный фокус». Ударные волны зарождаются при ударе плазменного пинча о материал мишени. Максимальная запасенная энергия в конденсаторном накопителе установки достигает значений 4 кДж, а в плазменном потоке, ударяемом по мишени – порядка 100 Дж.

Рабочая камера заполнялась инертным газом - аргоном при давлении 1,5 Торр. Применительно к лентам MgB₂ зона воздействия ударных волн равнялась 10 мм по длине ленты. Расстояние от анода до

поверхности лент составляло 25, 30, 35 и 40 мм. Количество ударов для всех образцов было одинаковым (5 ударов). Все удары наносились с одной стороны. Временной интервал между импульсами составлял 1,5 мин.

Критические токи на образце в исходном состоянии и на лентах после ударных воздействий измерены в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур в г. Вроцлав (Польша) на Биттеровском магните в поперечных и параллельных магнитных полях в интервале от 2 до 9 Т при температуре 4,2 К.

Микроструктура исходных лент и после нанесения ударов изучена в поперечном и продольном сечении при различных увеличениях на сканирующем электронном микроскопе. EVA-40 фирмы Цейс. Элементный состав сверхпроводящей прослойки в объеме керамики и на границе раздела с металлической оболочкой (железом) исследован на сканирующем микроскопе JSM-35 с приставкой Link, рентгенофазовый анализ ВТСП слоев на дифрактометре Ultima IV фирмы Rigaku. На микротвердомере при нагрузке 500 грамм измерена микротвердость сверхпроводящей прослойки в исходном состоянии и после ударного воздействия.

Заключение

1. В результате ударно-волнового воздействия плазмы на расстоянии 30-40 мм достигнуто 2-х кратное повышение критического тока композиционных лент на основе соединения MgB₂ в поперечном и параллельном магнитном поле в интервале от 2-х до 5 Т.

2. Повышение критического тока зависит от расстояния плазменного источника до образца, мощности плазменного пинча, толщины и материала защитного экрана, а также других факторов.

3. Эффект повышения критического тока объясняется возрастанием плотности сверхпроводящих прослоек, грануляцией зерен, упрочнением зернограницных связей на интерфейсе с металлической оболочкой и формированием эффективных центров пиннинга, рождаемых под действием ударов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 15-08-04045, и № 15-02-05995

Литература

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Nature, 2001, 410, 63.
2. Grasso G., Malagoli A., Ferdeghini C. et al. Appl/ Phys/ Lett/, 2001, 79, 230.
3. V. Ya. Nikulin, L. I. Ivanov, G. N. Mikhailova et al. // Acta Technica, 2011, V.56. P.Т 238-Т 244.
4. Б.П. Михайлов, Л.И. Иванов, В.Ф. Шамрай и др. // Перспективные материалы. 2009. № 6. С.57-60.
5. Г.Н. Михайлова, Л.Х. Антонова, А.В. Троицкий и др. Улучшение сверхпроводящих свойств ВТСП ленты Y-123 при воздействии высокотемпературной импульсной плазмы // Сборник трудов 3-ей международной конференции «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Москва, ФИАН, 2008, С.272-273.

ЭФФЕКТ УСКОРЕНИЯ СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН

Нохрин А.В.¹, Чувильдеев В.Н.¹, Благовещенский Ю.В.², Сахаров Н.В.¹, Болдин М.С.¹, Исаева Н.В.², Шотин С.В.¹, Смирнова Е.С.¹, Попов А.А.¹, Белкин О.А.¹, Трушин В.Н.¹

¹Россия, Нижний Новгород, НИ НГУ, ²Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

THE EFFECT OF SINTERING ACCELERATION OF TUNGSTEN CARBIDE NANOPOWDERS IN THE ABNORMAL GRAIN GROWTH CONDITIONS

Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Blagoveshenskiy Yu.V., Sakharov N.V., Boldin M.S., Isaeva N.V., Shotin S.V., Smirnova E.S., Popov A.A., Belkin O.A., Trushin V.N.

The high-rate consolidation of pure tungsten carbide nanopowders by Spark Plasma Sintering (SPS) was carried out. The effect of initial nanoparticles size and modes of their production on density, structure parameters and mechanical properties of tungsten carbide was investigated. The sintered material of pure tungsten carbide had high density nanostructure with high hardness (up to 31-34 GPa) and an increased fracture toughness (4.3-5.2 MPa·m^{1/2}). It is established that the effect of sintering accelerating of tungsten carbide nanopowders under high-rate heating conditions associated with the acceleration of the diffusion along grain boundaries in the sintered

material. It is shown that the nonmonotonic dependence of optimal sintering temperature on the initial grain size due to changes in grain-boundary diffusion coefficient in the conditions of abnormal grain growth. It has been found that the size of abnormally coarse grains during SPS depends on the volume fraction of nonstoichiometric phase in the powder.

В качестве исходных материалов были использованы нанопорошки на основе карбида вольфрама с различным начальным размером частиц (R_0) и объемной долей (f) частиц монокарбида α -WC. Синтез нанопорошков системы W-C в потоке термической плазмы электродугового плазматрона проведен с использованием реактора с ограниченным струйным течением. Вторым этапом получения наночастиц α -WC является восстановительный отжиг в среде водорода. Его целью является максимально полный «перевод» полученной смеси частиц W_2C , β -WC (WC_{1-x}), W, α -WC и C, в нанопорошковую шихту с максимально возможным содержанием монокарбида вольфрама α -WC. Следует отметить, что увеличение температуры отжига приводило к значительному укрупнению частиц α -WC, и при температурах отжига выше 1050-1100 °C получаются обычные субмикронные порошки. В связи с этим максимальная температура отжига ограничивалась 1030 °C. Полученные нанопорошки состояли из смеси W_2C , β -WC (WC_{1-x}), W и α -WC с преобладанием фазы α -WC. Для сравнения в работе исследовался промышленный порошок монокарбида вольфрама фирмы «H.C. Starck» (серия №7, $R_0=113$ нм).

Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) осуществлялось на установке «Dr.Sinter model SPS-625» в интервале температур от 1400 до 1950 °C со скоростью нагрева (V) от 25 до 2400 °C/мин в вакууме. При помощи dilatометра, входящего в комплект установки, определялись зависимости усадки L от температуры нагрева, на основании которой рассчитывали зависимость плотности от температуры спекания $\rho_{теор}/\rho_{th}(T)$. Рассчитанные значения $\rho_{теор}/\rho_{th}(T)$ сопоставляли с экспериментально измеренными значениями $\rho_{эсп}/\rho_{th}$. Величину энергии активации процесса спекания Q_b определяли по углу наклона зависимости $\rho/\rho_{th}(T)$ представленной в двойных логарифмических координатах от обратной температуры T_m/T : $\ln(\ln[(\rho/\rho_{th})/(1-\rho/\rho_{th})]) - T_m/T$. (Здесь $T_m=3143$ К – температура плавления монокарбида вольфрама, $\rho_{th}=15.77$ г/см³ – теоретическая плотность монокарбида вольфрама).

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что в структуре материала, спеченного из нанопорошков с пониженным содержанием монокарбида вольфрама ($f=83.5-99.7\%$, серии №1-4) наблюдается аномальный рост зерен - в материале формируется неоднородная разноразмерная структура, в которой средний размер аномальных зерен $d_{аном}$ (от 3 до 20 мкм) более чем на порядок превышает средний размер зерен матрицы $d_m \sim 0.1$ мкм (см. табл.1). При повышении температуры спекания до 1700 °C формируется равномерная крупнозернистая структура.

В работе обнаружена необычная зависимость размера аномального зерна от объемной доли нестехиометрической фазы ($1-f$). Исследование показывает, что уменьшение объемной доли нестехиометрической фазы в исходной композиции от 16.5% до 0.3% приводит к увеличению среднего размера аномально крупных зерен от 3 до 17 мкм (см. табл.1).

Исследования структуры образцов, спеченных из нанопорошков полностью состоящих из монокарбида вольфрама α -WC ($f=100\%$, серии №5-7) показывают, что в этих материалах наблюдается нормальный рост зерен и имеет место мономодальное распределение зерен по размерам, хотя колокол этого распределения довольно широк. Средний размер зерна для образцов, спеченных при температуре 1800°C составляет 350 нм.

Полученные образцы обладают высокой твердостью (H), демонстрируя при этом оптимальное сочетание « H/K_{1c} ». При $V<100$ °C/мин наблюдается повышенная K_{1c} при меньших значениях H (24.2 ГПа, 6.7 МПа·м^{1/2}, 25°C/мин, 60 МПа), и повышенная H при снижении K_{1c} (31.1 ГПа, 5.2 МПа·м^{1/2}, 2400°C/мин, 60 МПа). При $T=1550$ °C (25 °C/мин, 75 МПа) позволяет получать образцы с $H=34$ ГПа и $K_{1c}=4.3$ МПа·м^{1/2}.

Таблица 1. Влияние начального размера частиц и объемной доли монокарбида вольфрама на характерные температуры электроимпульсного плазменного спекания и параметры структуры спеченных образцов карбида вольфрама ($V_n=25$ °C/мин, давление 75 МПа)

№ серии	$S_{уд}, м^2/г$	$R_0, нм$	$f, \%$	Характерные температуры ЭИПС		Параметры структуры (**)		Энергия активации, Q_b/kT_m	Твердость $H_v, ГПа^{(*)}$
				$T_1, °C$	$T_2, °C$	$d_m, мкм$	$d_{аном}, мкм$		
1	8.34	46	83.5	1145	1420	0.1	3	5.2	28.0

2	6.87	55	91.7	1370-1405	1495	0.1	8	5.0	26.0
3	6.01	63	93.6	1460	1520	-	-	4.9	20.0
4	3.36	113	99.7	1330	1380-1390	2.5-10	17	4.1	16.5
5	5.27	72	100	1365-1375	1490	0.1-0.15	(**)	10.8	29.0
6	5.03	80	100	1425	1505	0.1-0.3	(**)	10.4	34.0
7	3.40	112	100	1430	1515	0.2-0.3	(**)	7.7	31.0

(*) – температура спекания 1550 °С; (**) – аномальный рост зерен отсутствует.

Показано, что при ЭИПС карбида вольфрама наблюдается два типа поведения – «быстрое» спекание с аномально низкими значениями энергии активации и «медленное» спекание, когда энергия активации зернограничной диффузии соответствует обычным значениям диффузии ¹⁴С в карбиде вольфрама (см. табл. 1). Отмечено, что указанные два типа поведения наблюдаются в материалах, которые после спекания имеют существенно различную структуру – в материалах первой группы наблюдается аномальный рост зерен, а в образцах второй группы формируется однородная ультрамелкозернистая структура.

В работе предложена модель, позволяющая объяснить эффект ускоренного низкотемпературного спекания нанопорошков карбида вольфрама в условиях высокоскоростного нагрева в условиях нормального и аномального роста.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-33-21007) и Минобрнауки РФ.

IRRADIATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM, AND HAFNIUM NITRIDES WITH HIGH-ENERGY XENON IONS

Ogarkov A.I.¹, Shevtsov S.V.¹, Kuznetsov K.B.¹, Kovalev I.A.¹, Nechaev A.N.², Chernyavskii A.S.¹, Ievlev V.M.³, Solntsev K.A.¹

¹Russia, Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

²Russia, Dubna, Joint Institute for Nuclear Research, ³Russia, Moscow, Lomonosov Moscow State University
E-mail: imet@imet.ac.ru

The purpose of this work is to assess the structural and morphological changes produced in Ti, Zr, and Hf nitrides by irradiation with high-energy xenon ions.

Titanium was nitrided at 1700°C, and zirconium and hafnium, at 2000°C for 60 min. The starting materials used were ribbons 60 mm in length and 3.0 × 0.5 mm in cross section.

Samples of the Ti, Zr, and Hf nitrides were irradiated with 167-MeV ²⁴Xe¹³⁶ ions to a fluence of 5.3 × 10¹⁴ cm⁻² at a temperature of 20-25°C for a total of ten days. The samples were irradiated at the ITs-100 accelerator, Cyclotron Facility, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research (Moscow region, Dubna, Russia). The use of xenon ions with this energy, which are not radioactive, makes it possible to simulate the formation of uranium fission fragments.

Phase composition. Irradiation produced no changes in the phase composition and lattice parameter of the nitrides.

Morphology of free surfaces and transverse fracture surfaces. Figure 1 presents SEM images of a free surface of the TiN_x sample before (Fig. 1a) and after (Fig. 1b) ion-beam irradiation and a cross section of graphic faceting of the pores, it is reasonable to conclude that the radiation-initiated structural relaxation has reached completion.



Fig. 1. SEM images of a free surface of the TiN_x sample before (a) and after (b) ion-beam irradiation and a cross section of the surface layer after irradiation (c).

SEM images of a transverse fracture surface of the HfN_x sample after irradiation (Fig. 2) demonstrate a similar irradiation effect: radiation-induced vacancy generation, vacancy coalescence, and subsequent pore faceting. The surface of open pores has more perfect faceting. The pore size characteristic of HfN_x is an order of magnitude greater than that of TiN_x.

Figure 3 presents SEM images of a transverse fracture surface of the ZrN_x sample before irradiation (Fig. 3a), a free surface after ion-beam irradiation (Fig. 3b), and a cross section of the surface layer after irradiation (Fig. 3c). It follows from Fig. 3 that the pore density in the irradiated sample is roughly the same as in the unirradiated sample. The pore size characteristic of the irradiated ZrN_x is greater than that in the unirradiated sample. This can be accounted for by the fact that the irradiation-induced vacancies diffuse to pores already present in the material, without formation of additional pores.

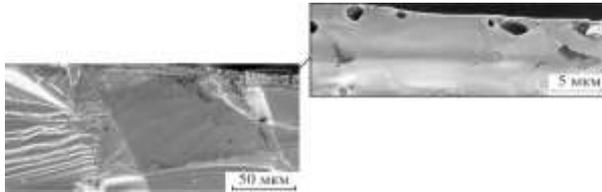


Fig. 2. SEM images of a transverse fracture surface of the HfN_x sample after irradiation.

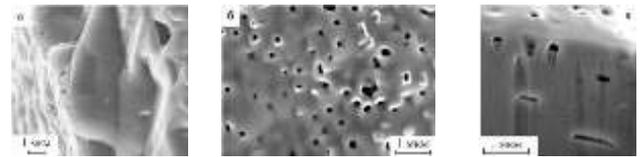


Fig. 3. SEM images of a transverse fracture surface of the ZrN_x sample before irradiation (a), a free surface after ion-beam irradiation (b), and a cross section of the surface layer after irradiation (c).

Figure 4 shows a cross-sectional TEM image of the ZrN_x sample after irradiation. The selected area electron diffraction pattern indicates that the $\langle 110 \rangle$ orientation of the crystallite is perpendicular to the sample surface ((001) plane of the image). The pores are largely concentrated near the free surface of the sample. Bent extinction contours point to a stressed state.

In the near-surface region of the sample (Fig. 5) we observed grain boundaries (Fig. 5a) and linear arrays of dislocations forming subgrain boundaries (Fig. 5b).

Figure 6 presents a high-resolution TEM image of the irradiated ZrN_x sample. The observed local translational symmetry distortions seem to result from irradiation. With the sample thickness in the range 5-10 nm, the density of such distortions is on the order of 10^{11} cm^{-2} . The fact that the observed distortions are unrelated to dislocations, in contrast to those observed in unirradiated ZrN_x samples, suggests that they were produced by high-energy xenon ions.



Fig. 4. Cross-sectional TEM image of the ZrN_x sample after irradiation.

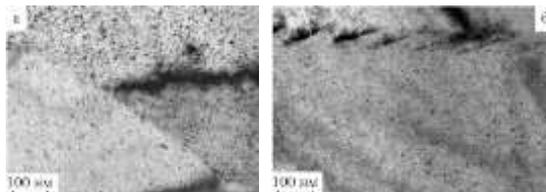


Fig. 5. Cross-sectional TEM images of the near-surface region of the ZrN_x sample after irradiation.

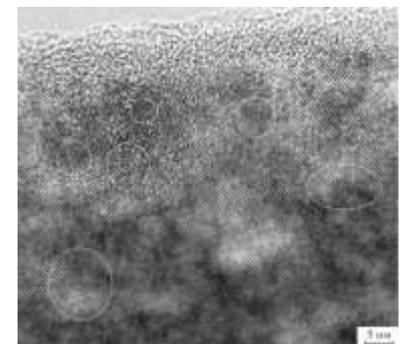


Fig. 6. High-resolution TEM image of the irradiated ZrN_x sample. (The circles mark distorted translational symmetry regions).

CONCLUSIONS

Ion-beam irradiation of titanium and hafnium nitrides leads to the formation of nano- and micropores in the surface layer of the samples.

The surface layer of zirconium nitride samples contains nanopores both before and after irradiation. The presence of pores in the unirradiated ZrN_x samples probably ensures the possibility of structural relaxation without further pore formation under irradiation. The pore size characteristic of irradiated ZrN_x is greater than that of the unirradiated material.

High-resolution TEM of the irradiated ZrN_x samples revealed local crystal structure distortions unrelated to dislocations and attributable to the impact of high-energy xenon ions.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences).

БИОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВЫСОКИМ ФОТОТЕРМИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

Гуляев П.Ю.¹, Котванова М.К.¹, Омельченко А.И.²

Россия, г. Ханты-мансийск, ЮГУ, Россия, г. Москва, ИФТ РАН

E-mail: omelch@laser.ru

BIOFUNCTIONAL NANOPARTICLES OF THE TRANSITION METAL COMPLEX OXIDES WITH HIGH PHOTO-THERMAL EFFECT

P.Yu.Guliaev, M.K.Kotvanova, A.I.Omelchenko

The results of treatment of the products of SH-synthesis of the transition metal complex oxides demonstrating a high photo-thermal effect have been presented. Problem of creation of biofunctional nanoparticles from the products of SH-synthesis of metal oxide bronzes with composition of $A_xO \cdot BO_y$, where $A=K, H, Na, B=Ti, Mo, W, 0 < x < 2, y=2, 3$ was solved. In the results of number technological operations, such as material fragmentation, nanoparticles size separation and functionalization of nanoparticles, it was obtained nanoparticles with the specified properties. Optical technique for control of maximal size of nanoparticles in aqueous solution has been developed and optical properties of these nanoparticles were studied, as well. The results of this paper to be suggested will be used in nanotechnology of production of biofunctional nanoparticles with high photo-thermal effect of laser radiation.

Продукты СВ-синтеза соединений переходных металлов представляют интерес для ряда современных технологий получения материалов с новыми физико-химическими свойствами. Металлооксидные бронзы по существу являются сложными оксидами переходных металлов: $A_xO \cdot BO_y$, где $A=K, H, Na, B=Ti, Mo, W, 0 < x < 2, y=2, 3$. Полученные в результате СВ-синтеза эти оксиды демонстрируют необычные электрохимические [1], фото-термические [2] и ряд других свойств. Продукты СВ-синтеза могут использоваться для приготовления биофункциональных наночастиц, используемых для изменения оптических свойств хрящевых тканей [2]. При создании таких частиц из массивных продуктов используется ряд технологических операций, среди которых основными являются: а) фрагментация до нано размеров; б) сепарация из дисперсной смеси наночастиц, заданного распределения по размерам; в) стабилизация коллоидных растворов таких частиц; г) биофункционализация, т.е. придание им фармакологических свойств.

В докладе представлены результаты применения различных видов физико-химической обработки продуктов твердофазного СВ-синтеза оксидных бронз для создания биофункциональных наночастиц. Использовались механо-активационные методы размола, лазерная химико-термическая обработка твердых материалов в жидкости, методы механо-химического диспергирования и синтеза наночастиц в растворах. Исследовались механические, электрохимические, электрические и магнитные, а также оптические и фототермические свойства полученных наночастиц.

Методом высокоэнергетической механообработки Ti, Mo и W-бронз СВ-синтеза в планетарной мельнице АГО-3 осуществлялось диспергирование твердых частиц. Разделение полученных дисперсий наночастиц по размерам проводилось в воде, с использованием центрифугирования и седиментации. Методами статического и динамического рассеяния света проводился оптический контроль размеров наночастиц в водном растворе. Спектрофотометрические исследования зависимости экстинкции коллоидных растворов от длины волны проходящего света показали, что в процессе седиментации средний размер частиц в растворе уменьшается. Это позволяет управлять спектральным распределением наночастиц в растворе. Показана высокая эффективность высокоэнергетичной обработки твердофазных продуктов СВ-синтеза для получения наночастиц с размерами $\leq 25-30$ нм. Изучены оптические свойства водород-вольфрамовой оксидной бронзы различной стехиометрии. Показана, зависимость экстинкции раствора этой бронзы при различном отклонении от стехиометрии по водороду от длины проходящего

света. Обнаружено, что при использовании в качестве мелющих тел стальных шаров в процессе размола в планетарной мельнице АГО-3 частиц Na_xTiO_2 бронзы образуются наночастицы с магнитными свойствами. Измерены монохроматические коэффициенты поглощения растворов наночастиц бронз на длинах волн волоконных лазеров ближнего инфракрасного диапазона ($\lambda=1.44$ и $1.56 \mu\text{m}$) при различных концентрациях коллоида. Значения приведенного коэффициента поглощения лазерного излучения в зависимости от длины волны и концентрации раствора приведены в Таблице.

Таблица 1. Приведенный коэффициент поглощения (постоянная затухания) лазерного излучения разных длин волн в водных растворах калиевых и водородных молибденовых бронз различной концентрации.

Длина волны, λ , нм	Концентрация С (мг/мл)	Пропускание I_0/I_x		Коэффициент поглощения, α 1/см		Экстинкция, мл/(мг·см)	
		K_xMoO_3	H_xMoO_3	K_xMoO_3	H_xMoO_3	K_xMoO_3	H_xMoO_3
1560	30	540/90	475/60	35,8	39,6	1,2±0,02	1,3±0,015
	20	480/145	500/130	23,9	25,4		
	10	440/240	480/240	12,1	13.1		
1450	35	-	750/40	58.6	-	-	1.67±0,025
	25	-	380/45	42.7	-		

*интенсивности лазерного излучения (I) в мВт/см².

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ15-42-00106. Результаты работы предназначены для нанотехнологии создания биофункциональных наночастиц с высоким фототермическим эффектом для использования в лазерной медицине.

Литература

Котванова М.К., Павлова С.С., Стась И.Е. Ползуновский Вестник 2010. — №1, —с.210-213.

Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Павлова С.С., Соболев Э.Н., Омельченко А.И. Российские нанотехнологии. —2012. —Т.7. №3-4. —С.62-65.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ TiCaPCON-B

Пономарев В.А., Шевейко А.Н., Сухорукова И.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В.

Россия, г. Москва, НИТУ «МИСИС»

E-mail:ponomarev.viktor1993@yandex.ru

TRIBOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES TiCaPCON-B BIOACTIVE CERAMIC COATINGS.

V.A. Ponomarev, A.N. Sheveyko, I.V. Sukhorukova, D.V. Shtansky, Kirukhantcev-Korneev P.V.

The implant is exposed to various types of loads in place of its implantation. To preserve the integrity of the implant it has to have high mechanical properties. Covering TiCaPCON-B was obtained by magnetron sputtering of two targets SHS. TiCaPCON-B was investigated on bioactive and antibacterial properties, studied mechanical and tribological coating performance.

Применяемые в медицине имплантаты, как правило, изготавливаются из титана и его сплавов. Одной из причин его использования является биосовместимость с организмом человека, а также высокая коррозионная стойкость. Но необходимость обеспечения биоактивности имплантатов требует модификации титановых сплавов. Для модификации их поверхности применяются многокомпонентные нанокпозиционные покрытия на основе TiCaPCON. Основными требованиями предъявляемым к имплантатам, работающим под нагрузкой, являются высокие механические свойства, износостойкость и низкий коэффициент трения. Покрытия системы TiCaPCON отвечают этим требованиям. Для придания антибактериальных свойств существующим материалам, требуется ввести дополнительный компонент, обладающий антибактериальным эффектом. В роли бактерицидного компонента мы предложили использовать бор, однако введение этого элемента не должно приводить к снижению механических и трибологических показателей TiCaPCON покрытия.

Покрытия получали методом магнетронного распыления двух мишеней, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: TiC-CaO-Ti₂PO(x) и TiB₂. Предварительно перед нанесением покрытия образцы очищаются в ультразвуковом диспергаторе, а после дополнительно производится ионная очистка для удаления окисных пленок и адсорбированных газов. Осаждение покрытия проводится в течение 40 мин в среде Ar+10%N при температуре подложек 230±10 °C. Для получения определенной концентрации бора в покрытии производилась регулировка силы тока на магнетроне с мишенью TiB₂. Величина тока составляла 1, 1.2 и 1.4 А для получения покрытий соответственно с 8, 11 и 15% содержанием бора.

Для определения влияния бора на биоактивные свойства материала проводилось исследование пролиферации остеобластов MC3T3-E1 на поверхности покрытия TiCaPCON-B. Антибактериальные характеристики покрытий изучали в отношении S.aureus. Механические свойства покрытий изучали методами индентирования и царапания с непрерывно увеличивающейся нагрузкой. Трибологические свойства покрытий изучали по схеме стержень-диск в различных средах. Структура покрытия изучалась методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа. Показано, что коэффициент трения покрытий снижается при увеличении содержания бора, что приводит к значительному уменьшению износа. Различия в коэффициенте трения наиболее заметно проявляются при проведении испытаний в биологических растворах (SBF и эмульсия на основе перфторорганических соединений). Так увеличение процентного содержания бора привело к существенному снижению износа покрытий в биологических средах. Этот эффект может быть обусловлен образованием фаз на основе бора таких как TiB₂ и B₂O₃. Нельзя исключить влияния шероховатости покрытий на результаты трибологических исследований, так как шероховатость покрытий (R_a) изменялась от 39.1 до 59.8 нм при увеличении содержания бора с 8 до 15%.

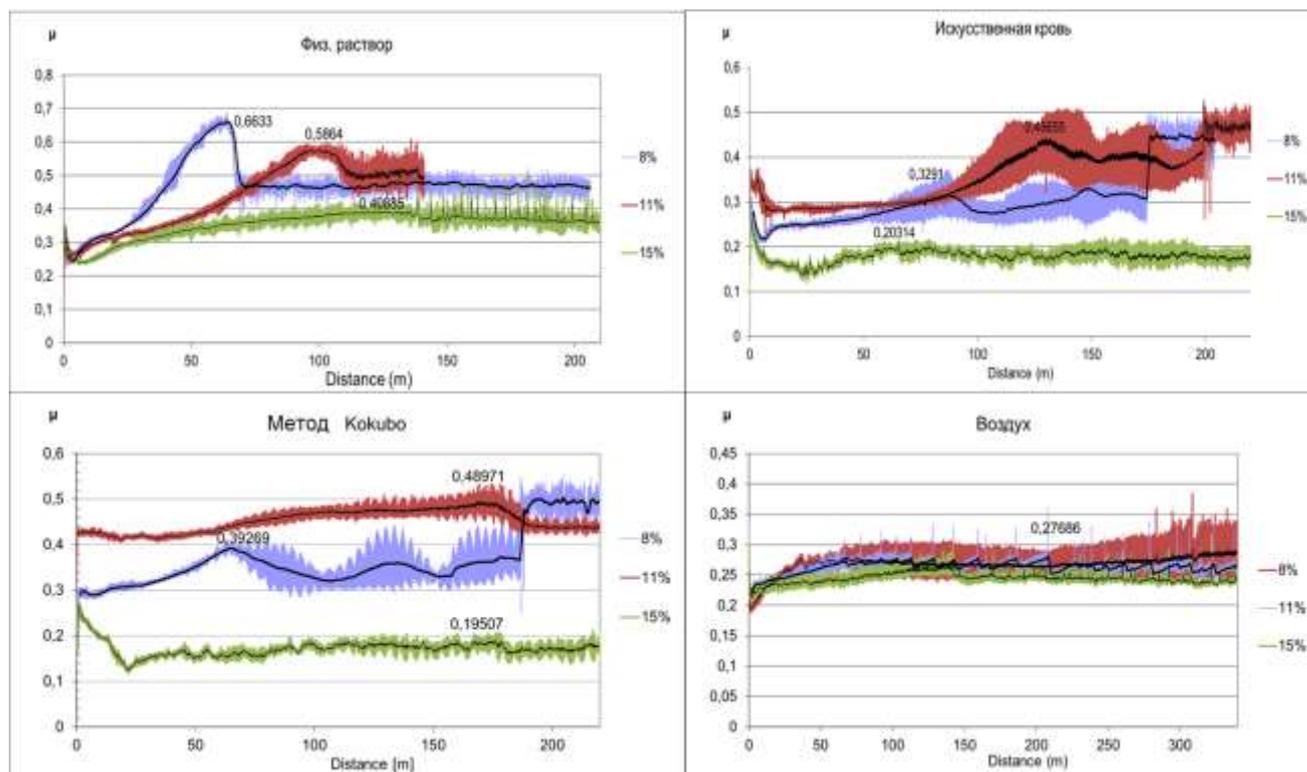


Рисунок 1 – Коэффициент трения покрытий с разным процентным содержанием бора в различных средах.

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ ОДНО- И ТРЁХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СВОЙСТВАМИ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Спиридонова Т.С.^{1,2}, Савина А.А.¹, Солодовников С.Ф.^{3,4}, Солодовникова З.А.³, Белов Д.А.⁵, Кадырова Ю.М.¹, Лазорьяк Б.И.⁵, Хайкина Е.Г.^{1,2}

¹Россия, г. Улан-Удэ, БИП СО РАН, ²Россия, г. Улан-Удэ, БГУ, ³Россия, г. Новосибирск, ИНФ СО РАН

⁴Россия, г. Новосибирск, НГУ, ⁵Россия, г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: spiridonova-25@mail.ru

NEW TRIPLE MOLYBDATES AND TUNGSTATES OF UNI- AND TRIVALENT ELEMENTS WITH ACTIVE DIELECTRICS PROPERTIES

Spiridonova T.S.^{1,2}, Savina A.A.¹, Solodovnikov S.F.^{3,4},

Solodovnikova Z.A.³, Belov D.A.⁵, Kadyrova Yu.M.¹, Lazoryak B.I.⁵, Khaikina E.G.^{1,2}

¹ Baikal Institute of Nature Management, SB of RAS, Ulan-Ude, ² Buryat State University, Ulan-Ude

³ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB of RAS, Novosibirsk, ⁴ Novosibirsk State University

⁵ Moscow State University

Аннотация: Изучены три группы соединений составов $M'_{13-3x}M''_{11}In_{2+x}(MoO_4)_{15}$, $M'_5M''_7R_2(\mathcal{E}O_4)_9$, $Na_{25}M''_8R_5(\mathcal{E}O_4)_{24}$, выявленные в результате исследования фазообразования в системах $M'_2\mathcal{E}O_4-M''_2\mathcal{E}O_4-R_2(\mathcal{E}O_4)_3$ ($M' = Na, Ag$; $M'' = K, Rb, Cs$; $R = In, Sc, Fe$; $\mathcal{E} = Mo, W$). Показано, что фазы, построенные на основе аллюодита, обладают высокой ионной проводимостью.

Abstract: As the results of studying of the phase formation in the $M'_2\mathcal{E}O_4-M''_2\mathcal{E}O_4-R_2(\mathcal{E}O_4)_3$ ($M' = Na, Ag$; $M'' = K, Rb, Cs$; $R = Fe, In, Sc$; $\mathcal{E} = Mo, W$) three groups of compounds $M'_{13-3x}M''_{11}In_{2+x}(MoO_4)_{15}$, $M'_5M''_7R_2(\mathcal{E}O_4)_9$, $Na_{25}M''_8R_5(\mathcal{E}O_4)_{24}$ were investigated. It was shown that phases, building based on alluaudite, have high ionic conductivity.

В последние годы тройные молибдаты и вольфраматы привлекают все большее внимание благодаря возможности варьирования их физико-химических, электрофизических и оптических характеристик в широком диапазоне составов. Среди них найдены соединения, проявляющие люминесцентные, нелинейно-оптические и ионопроводящие свойства.

При изучении фазообразования в системах $M'_2\text{ЭO}_4-M''_2\text{ЭO}_4-R_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M' = \text{Na, Ag}; M'' = \text{K, Rb, Cs}; R = \text{In, Sc, Fe}; \text{Э} = \text{Mo, W}$) нами выявлено существование более 30 новых тройных молибдатов и вольфраматов. Настоящая работа посвящена исследованию трех групп соединений составов $M'_{13-3x}M''_{11}\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$, $M'_5M''_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$, $\text{Na}_{25}M''_8R_5(\text{ЭO}_4)_{24}$. Для представителей каждой из них методом РСА по монокристалльным данным определены строение и составы. Установлено, что серебро- и натрийсодержащие молибдаты и вольфраматы имеют, как правило, изотипные каркасные структуры, особенности которых позволяют ожидать проявления этими фазами повышенной натрий- или серебро-ионной проводимости, а ацентричность кристаллов $M'_5M''_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$ – наличия пьезоэлектрических и нелинейно-оптических свойств.

В результате исследования электрофизических свойств ряда соединений типа $M'_{13-3x}M''_{11}\text{In}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ и $M'_5M''_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$ подтверждено предположение о наличии ионной проводимости, но значения электропроводности оказались небольшими ($10^{-5}-10^{-8}$ См·см⁻¹). Однако, увеличения ионотранспортных характеристик полученных фаз, по-видимому, можно будет достигнуть за счет изо- и гетеровалентных изоморфных замещений как в катионной, так и в анионной подрешетках с заменой части натрия (серебра) или другого иона в структуре на более высокозарядный.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют аллюодитоподобные фазы: тройные молибдаты и вольфраматы состава $\text{Na}_{25}M''_8R_5(\text{ЭO}_4)_{24}$, а также твердые растворы на основе $\text{Na}_5R(\text{ЭO}_4)_4$, формирующиеся в некоторых из рассматриваемых тройных солевых систем. В качестве примера на рисунке представлены температурные зависимости проводимости для $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{In, Sc, Fe}$). Установлено, что данные фазы претерпевают обратимые фазовые переходы I рода сопровождаемые скачкообразным увеличением проводимости до $10^{-2}-10^{-3}$ См/см, что позволяет рассматривать их как перспективные объекты для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

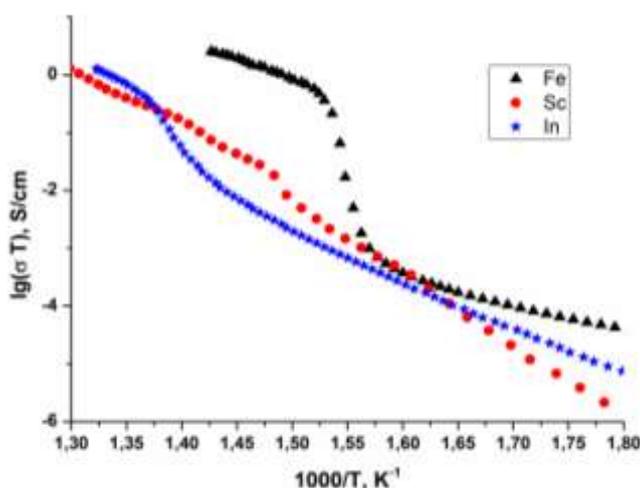


Рис. Температурные зависимости проводимости $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{In, Sc, Fe}$) при 10 кГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 16-03-00510 и 14-03-00298.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ БАРИЕВЫХ ФЕРРИТОВ ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДИЕМ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

Турченко В.А.^{1,2}, Труханов А.В.^{3,4}, Труханов С.В.³, Казакевич И.С.³, Балагуров А.М.¹

¹Россия, г. Дубна, ОИЯИ, ²Украина, г. Донецк, ДонФТИ, ³Беларусь, г. Минск, НПЦ НАН, ⁴Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

E-mail: turchenko@jinr.ru, truhanov86@mail.ru

Твердые растворы на основе бариевых ферритов имеют химический состав близкий к магнетопломбиту $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и, как правило, сохраняют его гексагональную кристаллическую структуру [1, 2], с большой константой кристаллографической анизотропии, что обеспечивает их высокую коэрцитивную силу. Целенаправленное замещение ионов железа в определенных кристаллографических позициях при сохранении магнитной матрицы феррита может оказывать существенное влияние на величину валентных углов и межатомных расстояний в связях Fe-O-Fe [3], и, как следствие, оказывать влияние на парный обменный интеграл и величину подрешеточного обмена.

Целью данной работы является установление влияния частичного замещения магнитоактивных ионов железа диамагнитными ионами индия на кристаллическую и магнитную структуры $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ в широком интервале концентраций ($x = 0.1-1.2$). Исследование твердого раствора $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-1.2$) интересно тем, что ионный радиус In^{3+} ($r = 0.94 \text{ \AA}$) значительно превосходит ионный радиус Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) [4] и, следовательно, можно ожидать значительного влияния легирующих ионов на кристаллическую и магнитную структуру. Особенностью данной работы является применение метода нейтронной дифракции на Фурье дифрактометре высокого разрешения (ФДВР), что позволило получить сведения как о кристаллической и магнитной структурах, так и о микроструктуре исследованных образцов. Поликристаллические образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-1.2$) были получены методом твердофазного синтеза при 1200°C (6 ч) и спекании при 1300°C (6 ч). Согласно экспериментальным данным все исследованные образцы – однофазные с гексагональной элементарной ячейкой. Их атомная структура соответствует пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$ (№194) с двумя формульными единицами на ячейку ($Z = 2$). С увеличением содержания индия наблюдается увеличение объема элементарной ячейки. Такое поведение объясняется замещением ионов Fe^{3+} с меньшим ионным радиусом ($r = 0.645 \text{ \AA}$) ионами In^{3+} , ионный радиус которых больше ($r = 0.94 \text{ \AA}$) [4].

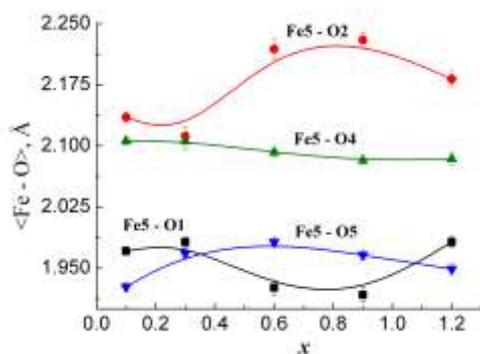


Рисунок 1 – Концентрационная зависимость длин связей Fe – O в кислородном октаэдре вокруг ионн железа, находящегося в кристаллографической позиции 12k.

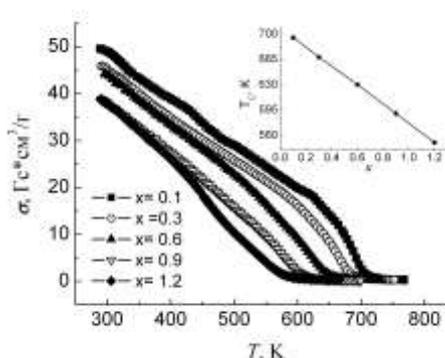


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной намагниченности образцов в ряду твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 - 1.2$). На вставке: зависимость температуры Кюри от концентрации диамагнитных ионов In.

Анализ межионных связей Fe – O, проведенный по результатам уточнения кристаллической структуры наших образцов приведен на рис.1. Расстояние между ионами Fe5 и O1 уменьшается, а между Fe5 и O2 возрастает, по мере увеличения концентрации ионов индия, что связано со смещением иона железа из центра кислородного октаэдра к аниону кислорода O1(4e). Рост концентрации ионов индия приводит к уменьшению удельной намагниченности, величина которой уменьшается от $49.2 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ ($x = 0.1$) до $38.5 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ ($x = 1.2$), а значение температуры фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик уменьшается от $\sim 695 \text{ K}$ ($x = 0.1$) до $\sim 550 \text{ K}$ ($x = 1.2$) (вставка на рис. 2). Подобное поведение температуры

Кюри подтверждает замещение магнитоактивных ионов железа диамагнитными вследствие чего магнитный порядок разрушается при более низких значениях температуры, что согласуется с данными [5 - 7].

Увеличение концентрации диамагнитных ионов In в ближайшем окружении магнитоактивных ионов нарушает обменное взаимодействие между магнитными подрешетками, что приводит к уменьшению величины их магнитных моментов. Значения рассчитанных магнитных моментов ионов Fe³⁺ в кристаллографических позициях 2a, 2b, 4f_{IV}, 4f_{VI} и 12k исследованных составов бариевых ферритов, были выполнены по нейтронным дифрактограммам. Их результирующий магнитный момент магнитных подрешеток на формульную единицу, значительно меньше 20 μ_B [8]. Это объясняется как влиянием диамагнитных ионов In, так и тепловым фактором, вызывающим разориентацию магнитных моментов в пространстве из-за роста тепловых колебаний ионов, образующих кристаллическую решетку.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ОИЯИ (№04-4-1121-2015/2017) и БРФФИ (№Ф15Д-003), а также при частичном со-финансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (№ К4-2015-040).

Referenes

1. Adelskold V. Avk. Miner. A. 1938, 12, 1.
2. Yakubovich O.V., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P. et al. Crystallography Reports. 1999, 44, 554.
3. Дж. В. Гуденаф Магнетизм и химическая связь, М.: Металлургия, 1968. 328 с.
4. Shannon R.D. Acta Cryst. A. 1976, 32, 751.
5. Yue Zhong-yue, Zhong Minjian, Ma Hong-liang, Guo Guang-lei. J. Shanghai Univ (Engl Ed). 2008, 12, 216.
6. В. А. Турченко, А. В. Труханов, И. А. Бобриков, С. В. Труханов, А. М. Балагуров. Кристаллография, 2015, 60, 693.
7. Jianxun Qiu, Mingyuan Gu, Haigen Shen. J. Magn. Magn. Mater. 2005, 295, 263.
8. Slama J., Gruskova A., Jancarik V. et al., Acta Phys. Pol. A. 2007, 113, 1.

БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ, СОДЕРЖАЩИЙ ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ГРАНУЛЫ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА, ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ АНТИБИОТИКОВ

Божкова С.А.¹, Фомин А.С.², Фадеева И.В.², Григорьева М.А.², Тюткова Ю.Б.², Афанасьев А.В.¹

¹Россия, г. Санкт-Петербург, РНИИТО, ²Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН

E-mail: fadeeva_inna@mail.ru

BRUSHITE CEMENT WITH POROUS CARBONATED HYDROXYAPATITE CERAMICS GRANULES FOR LOCAL DRUG DELIVERY

Bozhkova S.A., Fomin A.S., Fadeeva I.V., Grigor'eva M.A., Tyutkova Yu.B., Afanasyev A.V.

Brushite cement based on β -tricalcium phosphate (β -TCP) and monocalcium phosphate monohydrate (MCPM) with porous carbonated hydroxyapatite (CHA) ceramics granules was developed. 8 wt.% citric acid solution was applied as setting liquid. Granules content varied from 5 to 15 wt.%. Release kinetics of antibiotics from CHA granules was investigated. It is shown that depend on the CHA granules porosity and microstructure release time of antibiotics varied from 12 hours up to 2 days. When CHA granules with antibiotics used in cement composition, release time increased sufficiently and limits by cement bioresorption.

Развитие и хронизация инфекционного процесса в области хирургического вмешательства после больших ортопедических операций неизменно приводит к формированию дефектов костной ткани. В настоящее время существуют различные материалы для лечения костных дефектов при хроническом остеомиелите. Наиболее перспективными являются кальцийфосфатные цементы (КФЦ) из-за подобия их химического состава минеральному компоненту костной ткани. КФЦ сочетают в себе такие качества, как остеокондуктивность – способность поддерживать жизнедеятельность остеобразующих клеток, биосовместимость – отсутствие отрицательных реакций со стороны организма, и резорбируемость –

способность цемента растворяться под воздействием жидкостей организма, замещаясь новообразующейся костной тканью [1,2].

Разработан брушистый цемент (БЦ) на основе бета-трикальцийфосфата (β -ТКФ) и монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ), содержащий пористые керамические частицы карбонатгидроксиапатита (КГА), полученные, как описано в [3]. В качестве цементной жидкости использовали 8%-ный водный раствор лимонной кислоты. Количество гранул КГА варьировали от 5 до 15% масс. Время твердения БЦ зависит от количества КГА, при содержании КГА в цементе 10% масс. время схватывания составляет 7-9 мин. Кислотность цемента с 10% КГА близка к физиологическим значениям – 6,8-7,2.

Изучена фармакокинетика выделения различных антибиотиков – ванкомицина, фосфомицина, аксетина из гранул КГА различной формы методом ВЭЖХ. Выявлена зависимость скорости выделения антибиотиков от пористости и микроструктуры гранул КГА. Так, из высокопористых гранул КГА неправильной формы весь антибиотик выделяется в течение первых 12 часов эксперимента, в то время как пористые сферические гранулы обеспечивают пролонгацию выхода антибиотика в течение 1-2 суток. При введении гранул, наполненных антибиотиком, в состав цементной пасты, время выхода антибиотика существенно замедляется и лимитируется биорезорбцией цемента с высвобождением гранул.

Таким образом, исследуемый БЦ, содержащий пористые сферические гранулы КГА, перспективен для использования в качестве системы локальной доставки антибиотиков в зону инфекции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-08-06860-а.

Литература:

Гурин А.Н., Комлев В.С., Фадеева И.В., Баринов С.М. Костные кальций-фосфатные цементы. Применение в челюстно-лицевой хирургии и хирургической стоматологии // Стоматология. 2011. Т.90, №5. С.64-72.

Ambard A., Mueninghoff L. Calcium phosphate cement: review of mechanical and biological properties. //J Prosthodont. 2006. Т.15. С.321—328.

Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Ковалева Е.С., Смирнов В.В., Баринов С.М. Влияние содержания карбонат-групп в карбонатгидроксиапатитовой керамике на ее поведение *in vivo*. // Неорганические материалы. 2009. Т.45, №3. С.373-378.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА МЕДИ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Федоров Л.Ю.

Россия, г. Красноярск, СФУ

E-mail: 1401-87@mail.ru

NANOPOWDER OXIDE COPPER BY CONDENSATION OF PLASMA ARC DISCHARGE OF LOW PRESSURE

Fedorov L.Yu.

Annotation

In this work we received of oxide copper nanopowder by plasma arc discharge of low pressure method. The resulting of samples was studied scanning and transmission electron microscopy.

Нанопорошки введенные в состав полимерной матрицы позволяют получать полимерные нанокомпозиты с высоким уровнем деформационно-прочностных показателей. В частности, в присутствии медьсодержащих соединений формировалась наиболее упорядоченная структура композитов, характеризуемая мелкими сферолитами одинаковых размеров и форм. [1, 2]

В рамках проведения полномасштабных исследований полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) содержащего нанодисперсные частицы оксида меди CuO проведены работы по получению наночастиц. Выбор первоначальных технологических параметров работы установки был обусловлен предварительными исследованиями и наработками при

синтезе Ti-содержащих нанопорошков. Принципиальная схема технологической установки представлена на рис. 1. Данная установка подробно описана в [3, 4] и позволяла успешно синтезировать нанопорошки TiO₂, TiN.

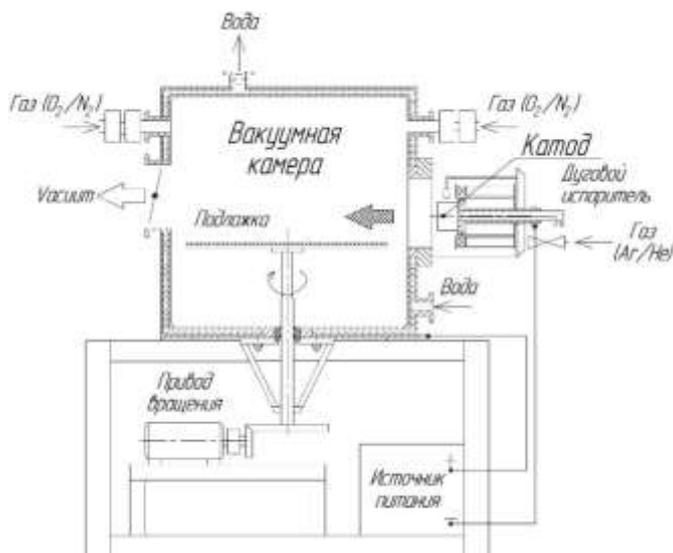


Рис. 1. Схема технологической установки для синтеза нанодисперсных порошков

Опытная установка, создана на базе ионной камерной вакуумной установки ННВ-6,6-И1, ранее серийно выпускавшейся промышленностью. Установка структурно представляет собой вакуумную камеру с установленными на ней дуговыми испарителями металлических катодов, системой откачки, системой термостатирования, шкафом управления и вспомогательными системами. Установка также содержит систему напуска газов и измерительное оборудование.

Ниже представлены базовые технологические параметры:

- Предварительная откачка, 10⁻³ Па;
- Давление газовой смеси, 60 Па;
- Соотношение Ar/O₂, 80/20 %;
- Ток дугового разряда, 90 А;
- Подложка – нержавеющая сталь, 2 мм;
- Время осаждения, 15 мин.

Полученные осажденные порошки были сняты с подложки и проанализированы на SEM и ТЕМ микроскопах Hitachi. Типичные микрофотографии нанопорошков CuO представлены на рис. 2 и 3.

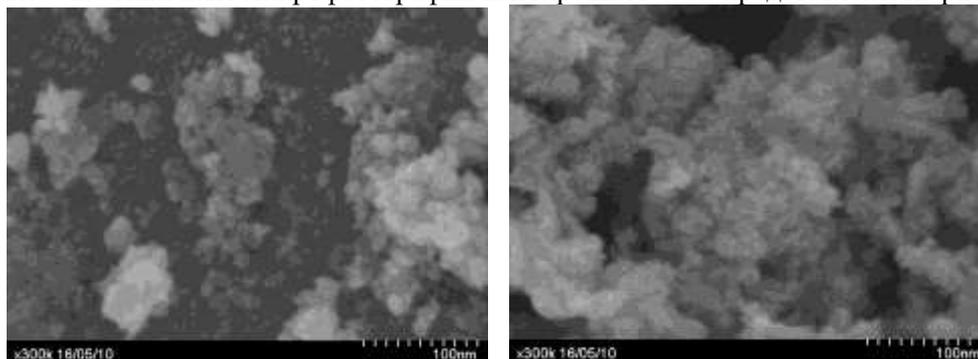


Рис. 2. СЭМ микрофотография нанодисперсного порошка оксида меди.

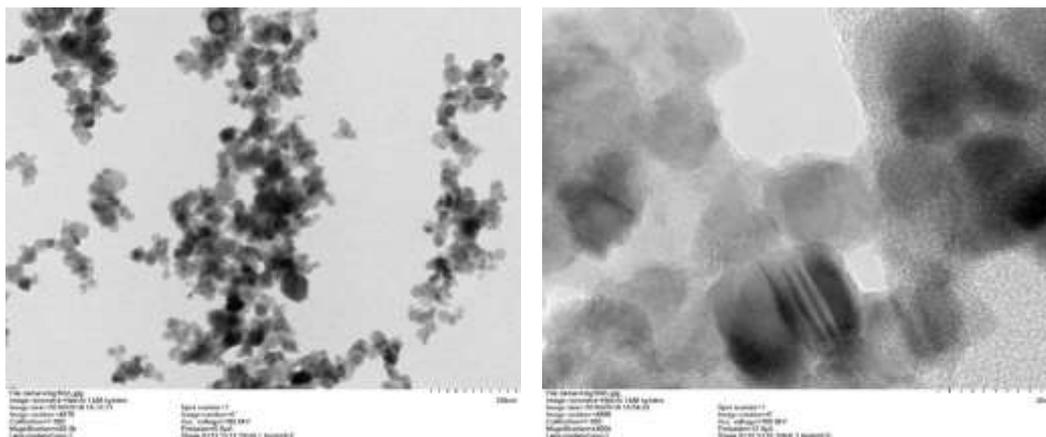


Рис. 3. СЭМ микрофотография нанодисперсного порошка оксида меди.

Образец представляет собой сильно агломерированный высокодисперсный порошок с формой частиц близкой к сферической. Частицы имеют размер до 20 нм. На снимках полученных с просвечивающего микроскопа прослеживаются атомные плоскости, свидетельствующие о кристаллическом строении наночастиц CuO .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00137 мол_а.

Автор выражает благодарность при выполнении настоящей работы своему научному руководителю – д-ру техн. наук, профессору Лепешеву А.А. и научным консультантам – канд. техн. наук Карпову И.В., канд. техн. наук Ушакову А.В.

Литература.

1. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. – Якутск: Изд-во СОРАН, 2003. – 224 с.
2. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Термо- и трибоокислительные процессы – М.: Химия. – 1987.
3. Лепешев А.А., Ушаков А.В., Карпов И.В., Крушенко Г.Г. Технология металлов, 2012, 10, 27-32.
4. Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. Материаловедение, 2012, 3, С. 48-51.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ СИНТЕЗА КОРДИЕРИТА

Черепанова А.

Россия, г. Томск, ТПУ

E-mail: ai_cherepanova@mail.ru

One of the important factors that affect the ceramic compounds synthesis are adjuvants. To obtain these adjuvants the mineral mixture that consisted of serpentinite, clay and bauxite and aluminum nanopowder had been used. The adjuvants were prepared by grinding, mixing these materials in various ratios of ANP and minerals. The air combustion was carried out in a bulk state. Adjuvants structure was studied by scanning electron microscopy, the samples composition was investigated by X-ray and energy dispersive analysis.

Одним из важных факторов, влияющих на синтез кордиерита, являются добавки-активаторы. Добавки влияют не только на полноту синтеза кордиерита, но и на свойства готовых изделий. В качестве добавок чаще всего применяют соли щелочных и щелочноземельных металлов, фториды, хлориды [1]. На стадии лабораторного исследования находится применение для этой цели добавок, полученных в процессе СВС [2]. Быстрый рост производства высокодисперсных оксидных и металлических порошков разнообразного качества и состава приводит к постепенному расширению сферы их применения. Изучение физико-химических свойств и технологических характеристик сверхтонких металлических порошков показало принципиальную возможность их применения в качестве добавок, влияющих на состав и структуру оксидных керамических материалов на разных стадиях обработки. Особенно интересно в этом плане применение металлического алюминия [3]. Эффективность синтеза зависит от соотношения

высокоэнергетического металлического компонента и оксидной составляющей шихты. Ранее уже было показано, что такие продукты горения содержат зародыши новых фаз и могут служить активирующими добавками при традиционном твердофазном синтезе. Однако свойства синтезируемых добавок не могут не зависеть от химического и фазового состава минеральной части смеси.

Целью данной работы являлось получение активирующих добавок методом СВС в смесях природных минералов с наноразмерным порошком алюминия и изучение их влияния на синтез кордиерита.

Разновидность СВС синтез в режиме горения - это экономически выгодный и вместе с тем достаточно просто осуществляемый способ получения нового материала. Горение смесей осуществляется в свободно насыпанном состоянии на воздухе. Сжиганию подвергались оксидно-металлические смеси. Исходными материалами для синтеза кордиерита служили отходы обогащения хромитовых руд (основной минерал – серпентинит), высокоглиноземистая глина, глинозем и боксит. Составы шихт были рассчитаны с учетом получения 100 % фазы кордиерита. Сжигаемые составы для получения активирующих добавок содержали кроме минеральных компонентов нанопорошок алюминия. Его количество в сжигаемых смесях варьировалось от 30 до 70 мас.%. Тепловыделяющий компонент – нанопорошок алюминия получен электрическим взрывом проводника в Томском политехническом университете.

Максимальная температура горения нанопорошка алюминия без добавок около 2250°C, смеси с минеральными добавками горят при температуре около 1400 °С.

С увеличением содержания алюминия максимальная температура горения повышается, и в системе появляется муллит и снижается количество синтезированного кордиерита. Поэтому после сжигания кордиеритовая фаза преимущественно формируется в добавках, содержащих 30 и 40 мас.% нанопорошка алюминия в исходной шихте. В дальнейшем для активирования твердофазового синтеза применялись именно эти добавки. Рентгенофазовый анализ показал, что сожженные смеси содержат не только оксид алюминия, кордиерит, некоторое количество муллита, но и нитрид алюминия. На снимках растрового электронного микроскопа нитрид алюминия фиксируется в виде длинных нитевидных образований длиной до 5 мкм, толщина не более 80 нм (рис.1). По данным энергодисперсионной спектроскопии соотношение Al:N на общей площади образца сожженной смеси 1:1, в точке на поверхности «усов» - 1:1, это свидетельствует о прямом связывании азота из воздуха в процессе горения.

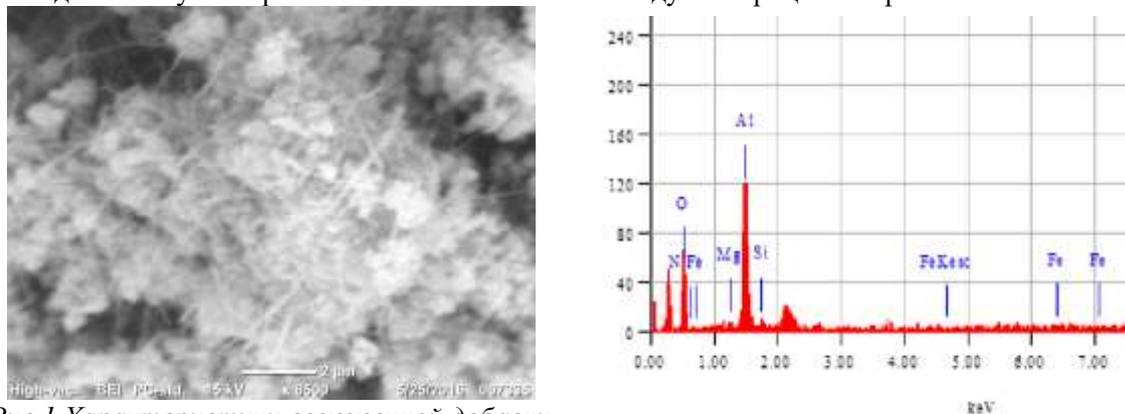


Рис.1 Характеристики сожженной добавки

а) растровая электронная микроскопия; б) энергодисперсионный анализ

После сжигания рыхлые спеки измельчались и в качестве активирующей добавки вводились в исходные минеральные шихты, после смешивания в барабанной мельнице с корундовыми мелющими телами массы увлажнялись до состояния пластичного теста. После формования и сушки брикеты обжигались в воздушной среде при температурах от 1200 до 1300 °С. Полнота синтеза контролировалась рентгенографически. Как видно из данных, приведенных на рис.2, для активирования синтеза кордиерита достаточно небольшого количества сожженной добавки (1 мас.%).

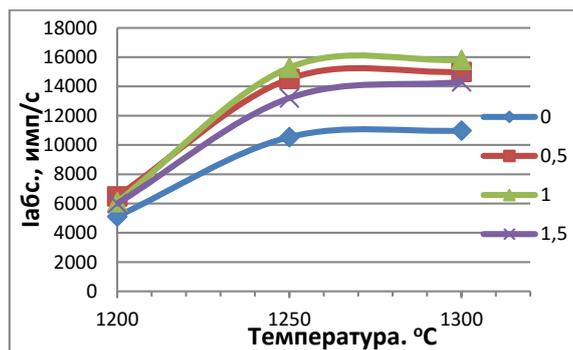


Рис. 2. Влияние добавки сожженной алюмоминеральной смеси на интенсивность рентгеновского рефлекса кордиерита в образцах твердофазового синтеза (содержание добавки в мас.%)

Очевидно, в процессе обжига активирующей фазой является не только зародыши кордиерита, но и неустойчивый при нагревании на воздухе нитрид алюминия, который уже при температуре 700 °С окисляется с выделением азота и образованием активного оксида алюминия. В керамическом материале после обжига фиксируется кордиерит, оксид алюминия и муллит.

Литература

Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск: Изд. СО РАН.-1999.

Хабас Т.А. Синтез керамических прекурсоров кордиерит-нитридного состава// Огнеупоры и техническая керамика.-2004.-№12.-с.5-13.

Неввонен О.В., Хабас Т.А., Верещагин В.И. и др. Синтез кордиерита с использованием добавок нанодисперсного алюминия при пластическом формовании// Огнеупоры и техническая керамика.-2005.-№1.-с.29-33.

THE NATURE OF STRUCTURAL INHOMOGENEITY IN CERAMICS PRODUCED BY ZIRCONIUM NITRIDATION

Shevtsov S.V.¹, Ogarkov A.I.¹, Kovalev I.A.¹, Kuznetsov K.B.¹, Ashmarin A.A.¹, Chernyavskii A.S.¹, Ievlev V.M.², Solntsev K.A.¹

¹Russia, Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

²Russia, Moscow, Lomonosov Moscow State University

E-mail: imet@imet.ac.ru

The purpose of this work is to understand the origin of the morphological inhomogeneity observed on transverse fracture surfaces of ceramics produced by oxidizing one-dimensional (1D) zirconium samples in a nitrogen atmosphere.

The starting material used had the form of ribbons 60 mm in length and 3.0 × 0.5 mm in cross section, produced from zirconium foil. Zirconium was nitrided at a temperature of 1500°C in an extrapure-grade nitrogen atmosphere. The synthesis duration was 4, 6, 11, 16, 21, and 60 min. As a result of the nitridation, we obtained pore-free bulk ZrN ceramic samples ≤100 mm³ in volume.

Figure 1 shows X-ray diffraction patterns of the surface layer of the starting zirconium sample (Fig. 1a) and samples nitrided for 4 and 60 min (Figs. 1b, 1c). It follows from the diffraction pattern in Fig. 1a that the starting zirconium had an {0001} texture. After heat treatment, only polycrystalline zirconium nitride (ZrN) was detected. Increasing the process duration caused no phase changes in the surface layer. Comparison of the intensities of the strongest reflections in the X-ray diffraction pattern in question with those in a reference diffraction pattern of a random polycrystal [17] indicated that the ZrN grains were orientationdisordered after 4 min of nitridation, whereas after 60 min of nitridation the ZrN ceramic had a strong {110} texture.

Figure 2 shows SEM images of a transverse fracture surface of our samples. Zirconium nitridation for 4 min leads to the formation of a layered structure (Fig. 2a). Two polycrystalline nitride layers and one layer of a nitrogen solid solution in zirconium can be distinguished morphologically with certainty according to their thickness and grain size. The surface nitride layer formed as a steady-state synthesis temperature was approached

is 4 to 10 μm in thickness, with a grain size of 5 μm . In the 35- to 40- μm -thick nitride layer formed at a constant temperature, the grain size approaches its thickness. The layer of the nitrogen solid solution in zirconium consists of grains up to 15 μm in length and up to 2.5 μm in width. Synthesis for 6 min (Fig. 2b) increases the thickness of both the surface and inner nitride layers (to 20 and 100 μm , respectively), which is accompanied by an increase in the grain size of the polycrystalline phase of the nitrogen solid solution in zirconium to 150–170 μm . At synthesis times from 6 to 16 min, the thickness of the solid solution layer decreases, whereas its surface morphology experiences no significant changes. After 21 min of synthesis, no nitrogen solid solution in zirconium was detected in the central part of the sample in an SEM image (Fig. 2c). The surface nitride layer grows slowly, reaching 40 μm . The inner nitride occupies the entire residual volume of the sample. The central part of the sample has a sharp interface, which resulted from coalescence of two reaction fronts that moved across the flow direction. Heating for 60 min (Fig. 2d) is only accompanied by the growth of the surface nitride layer, which reaches 80 μm in thickness. Note that the grain size in this layer remains smaller than that in the inner nitride layer. The disappearance of the sharp interface in the central part of the sample is caused by recrystallization processes in the bulk of the nitride and also possibly by the sintering of grains similar in orientation.

The thickness of the inner nitride layer increases linearly with time up to 21 min, that is, as long as the solid solution of nitrogen in zirconium persists in the bulk of the sample. The surface nitride layer grows over a period of 6 min. At synthesis times from 6 to 16 min, its thickness varies little. Subsequently (after 21 min), the thickness of this layer increases linearly on account of the depletion of the inner nitride layer.

The key features of the grain structure of the nitride can be accounted for by the fact that three-orientation endotaxy with equivalent orientation relationships is favorable for the nucleation of a nitride layer, initially at the surface, with a smaller grain size in comparison with the starting metal. It should be taken into account that the formation of a fine-grained structure of zirconium nitride is favored by the fact that it nucleates at a temperature of 1500°C and also by the less perfect structure of the surface layer of the starting metal. When the desired temperature (1500°C) is reached, the starting metal undergoes recrystallization ($T > T_{SL}/3$), so nitride formation takes place within larger grains of the nitrogen solid solution in $\alpha\text{-Zr}$, which favors the formation of a coarse-grained structure of the inner nitride layer. Increasing the heat treatment time leads to recrystallization and selective grain growth with $\langle 110 \rangle$ preferential orientation in the surface nitride layer. As shown earlier, at a temperature of 2400°C ZrN has both textures: $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$. Inner pores are then predominantly faceted by the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ planes as well.

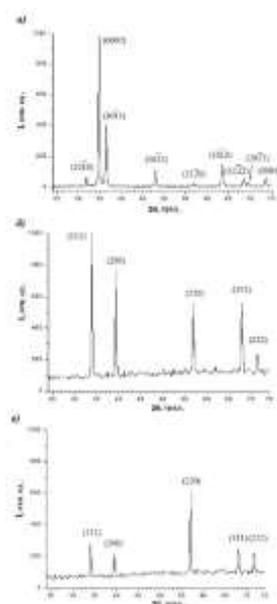


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the surface of samples: (a) starting zirconium metal; (b) ZrN, nitridation for 4 min; (c) ZrN, nitridation for 60 min.

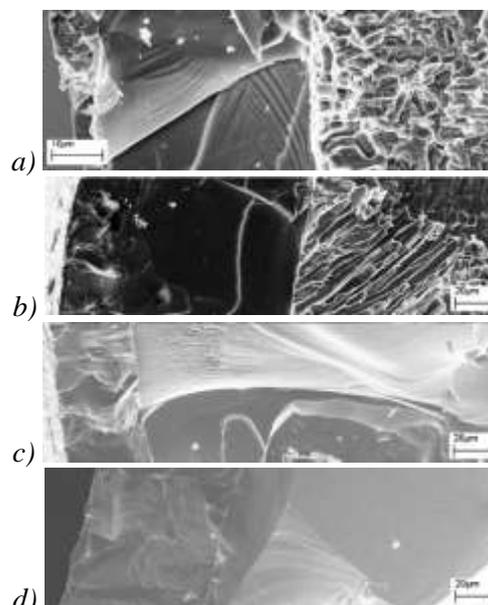


Fig. 2. SEM images of a transverse fracture surface of the samples after nitridation for (a) 4, (b) 6, (c) 21, and (d) 60 min.

CONCLUSIONS

Nitridation of one-dimensional zirconium samples produces compact zirconium nitride-based ceramics in which the inner and surface nitride layers differ drastically in grain structure.

The observed texture of the nitride layer correlates well with the texture of the starting zirconium samples and is caused by ZrN endotaxy with respect to the nitrogen solid solution in α -Zr.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences).

ОЦЕНКА ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ СЖАТИИ ТОНКОЙ ЖЕСТКОПЛАСТИЧЕСКОЙ ЗАГОТОВКИ МЕЖДУ ПЛОСКИМИ ШТАМПАМИ

Лямина Е.А.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем механики РАН, lyamina@inbox.ru*

В процессах обработки металлов давлением происходит возрастание температуры, которое может оказывать существенное влияние на свойства материала изделия. В связи с этим, развитию методов решения краевых задач теории термопластичности уделяется большое внимание в литературе. В настоящее время наиболее широко распространенным численным методом решения краевых задач термопластичности является метод конечных элементов. Однако, в ряде случаев конечно – элементные решения не воспроизводят реальную картину течения металла около поверхностей трения или вообще не сходятся при применении некоторых законов трения. Причиной такого поведения конечно-элементных решения является сингулярный характер поля скорости при приближении к поверхности максимального трения, который имеет место для некоторых жесткопластических моделей материала. Эта сингулярность в поле скорости приводит к появлению сингулярного члена в уравнении теплопроводности (пластическая мощность стремится к бесконечности при приближении к поверхности максимального трения). В связи с этим, представляет интерес выяснить влияние такого поведения пластической мощности на распределение температуры вблизи поверхностей трения. В настоящем исследовании развиваются два приближенных метода определения температуры в процессе осадки тонкой полосы между шероховатыми параллельными плитами в условиях плоскодеформированного состояния (Рис. 1). На поверхности контакта полосы и плит действует закон трения Треска. Методы основаны на решении Прандтля для идеального жесткопластического материала. Решения строятся в лагранжевых координатах. Первый подход позволяет определить среднюю температуру по объему деформируемого материала. В этом случае решение является аналитическим. Второй подход основан на решении неоднородного уравнения теплопроводности стандартного вида, для которого известна функция Грина. Возможность сведения исходного уравнения теплопроводности к уравнению теплопроводности стандартного вида появляется вследствие использования лагранжевых координат. Полученное распределение безразмерной температуры по толщине полосы для нескольких стадий процесса показано на Рис.2 в случае, когда на поверхности максимального трения задан поток тепла. Из симметрии краевой задачи следует, что поток тепла также задан на плоскости симметрии полосы. Пунктирная линия на Рис. 2 соответствует поверхности максимального трения.

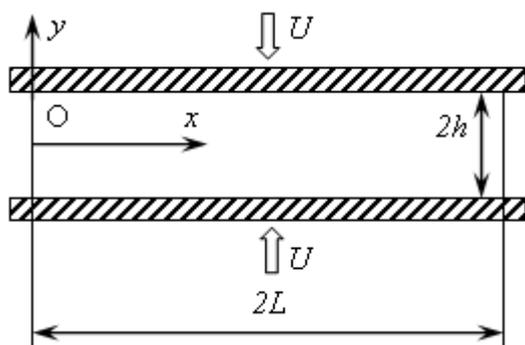


Рисунок 1

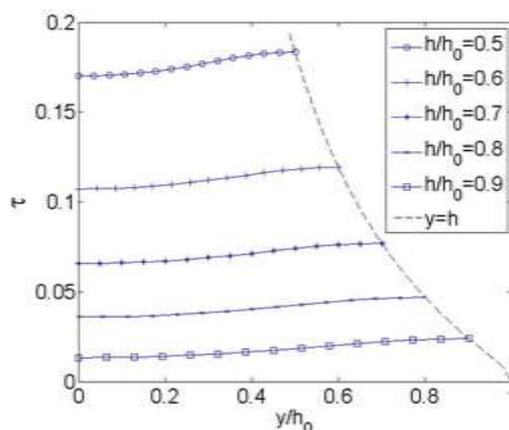


Рисунок 2

**ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ:
ТРИБОЛОГИЯ И МИКРОСКОПИЯ**

Столярова О.О.¹, Муравьева Т.И.¹, Загорский Д.Л.^{1,2}, Сачек Б.Я.¹, Мезрин А.М.¹

1 Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Россия

2 Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Россия

e-mail: stoljarovaoo@mail.ru.

Проблема создания новых антифрикционных материалов и изделий из них для работы в узлах трения, в частности в подшипниках скольжения, является весьма актуальной и требует получения сплавов с оптимальными триботехническими и механическими характеристиками. В настоящее время традиционными подшипниковыми материалами являются бронзы и баббиты - в силу своей способности сравнительно быстро прирабатываться и противостоять износу при трении без смазки. Это важное эксплуатационное качество обеспечивается наличием в сплавах легкоплавкой фазы (как правило, на основе олова или свинца). Недостатком данных сплавов является их высокая стоимость, альтернативой им могут служить сплавы на основе алюминия, которые значительно дешевле и имеют сопоставимые эксплуатационные характеристики.

Задача создания новых сплавов, сочетающих в себе оптимальные свойства, необходимые для подшипниковых материалов, требуют целенаправленного легирования несколькими элементами. Для решения поставленной задачи необходимо создание материалов на основе многокомпонентных систем, поиск которых ведётся с использованием расчетных (построение фазовых диаграмм) и экспериментальных методов.

В настоящей работе была исследована серия из многокомпонентных сплавов системы Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi, которые были подвергнуты различным режимам термообработки: при температуре 400 °С в течение 6 ч; после охлаждали вместе с печью (ТО-400), и при температуре 500 °С в течение 6 часов с закалкой в воде, далее проводили старение по режиму 175 °С, 6 часов (ТО-500).

Применялся комплексный метод изучения антифрикционных свойств - использовались машины трения УМТ-3, Т-05 и УМТ-2, которые взаимно дополняли друг друга. Кроме того, в качестве экспресс оценки свойств экспериментальных сплавов применялся метод склерометрии (царапания), для предварительного отбора образцов.

Для контроля изменения поверхности в литом и термообработанном состоянии, а так же в процессе трения использовался комбинированный метод микроскопии, состоящий в последовательном применении оптической микроскопии (общий анализ поверхности и выбор места для последующего изучения), электронной микроскопии с элементным анализом и зондовой микроскопии (дающей наибольшее увеличение и трёхмерную картину поверхности). Отметим, что при изучении поверхности в работе применялся метод маркирования заранее выбранной области поверхности с тем, чтобы одна и та же область изучалась двумя взаимодополняющими друг друга методами.

Проведенное сравнение поверхности исходных образцов (после отливки) и после различных типов термообработки показало, что отжиг при температуре 400 °С (с медленным охлаждением) незначительно влияет на характер поверхности. Напротив, нагрев при более высокой температуре (500 °С) сильнее изменяет структуру. Основные изменения связаны с процессами коагуляции и сфероидизации фазовых составляющих. Исследование контактной поверхности после трибологических испытаний показало, что в процессе трения происходит массоперенос химических элементов, который приводит к образованию наноразмерной плёнки вторичных структур. Эта плёнка при малых толщинах играет защитную роль, а при увеличении толщины и развитии макрорельефа приводит к образованию задира.

Таким образом, в настоящей работе было показано, что характеристики сплавов данной серии близки к характеристикам бронзы (в определённом диапазоне нагрузок). Доказано также, что большое значение имеет режим термообработки - оптимальным является ТО при 400 °С.

Работа проведена при поддержке Гранта РФ №14-19-01033.

ВЗАИМОСВЯЗЬ УСТАЛОСТНЫХ СВОЙСТВ ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННЫХ СРЕДНЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С ИХ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Галкин В.В., Пачурин В.Г.

ФГБОУ ВО Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия, e-mail: pachuringv@mail.ru

В конструкции машин используются металлоизделия, изготавливаемые процессами горячей пластической обработки, служебные свойства которых регламентируются циклической долговечностью. Проблемы прогнозирования сопротивления усталости предварительно холодно пластически обработанных металлов и сплавов в зависимости от их структурно-механических характеристик в широком диапазоне степеней и скоростей деформации подробно изложены в работах проф. Гуслияковой Г.П. с сотрудниками [1,2,3]. Было показано, что в качестве основной оценивающей характеристики выступает показатель степени упрочнения при статическом нагружении, определяемый по кривой деформационного упрочнения. Для условий горячей обработки подобные исследования не проводились, что и стало целью данной работы.

Для исследований использовалась сталь 50ХГФА полосовой заготовки с односторонним продольным профилем, раскатанным при 1200°С в течении 3 с [4,5]. В выбранных зонах, положение которых соответствуют степеням обжатия 4%, 23% и 40%, вырезались участки длиной 100 мм и 10 мм (рис. 1 а). Длинные заготовки послойно разрезались методом проволоочной электроэрозионной обработки на срединные и краевые образцы для испытаний на одноосное растяжение и циклическую долговечность методом консольного изгиба. В поперечных сечениях коротких заготовок проводились замеры твердости, микроструктурный подсчет среднего размера зерна с применением специализированного программного пакета [6] и деформационный анализ методом ввинченных шурупов [7] (рис. 1 б).

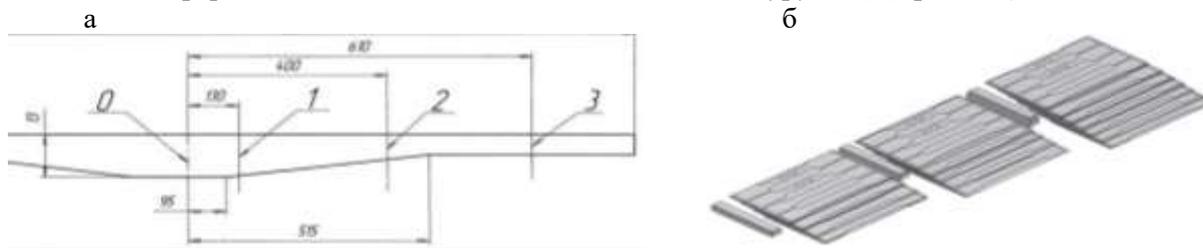


Рис. 1. Раскатанная на клин заготовка: а – эскиз с обозначением расположения зон со степенями обжатия: 1 - 4%, 2 - 23%, 3 - 40%; б - схемы резки полосы на образцы

Результаты усталостных испытаний приведены на рис. 2 и свидетельствуют о их неоднородности, зависящей как от степени обжатия, так и расположения материала по толщине полосы.

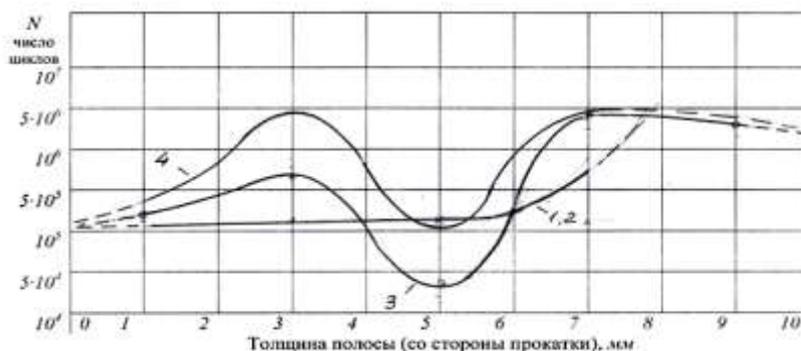


Рис.2. Зависимости циклической долговечности N образцов, раскатанных со степенью обжатия: 1,2 – 40%; 3,4 – 23%; (1,3 – середина полосы, 2,4 – край полосы).

На основании их сопоставления с данными микроструктурного анализа [8] построены зависимости в координатах «количество циклов – размер зерна», которые описываются экспонентными кривыми (рис. 3). Их анализ позволяет отметить, что размер зерна, как структурный фактор, влияет на его сопротивление усталости материала. Для оценки влияния механических характеристик материала на сопротивление усталости были проанализированы результаты испытаний на одноосное растяжение и замеров твердости.

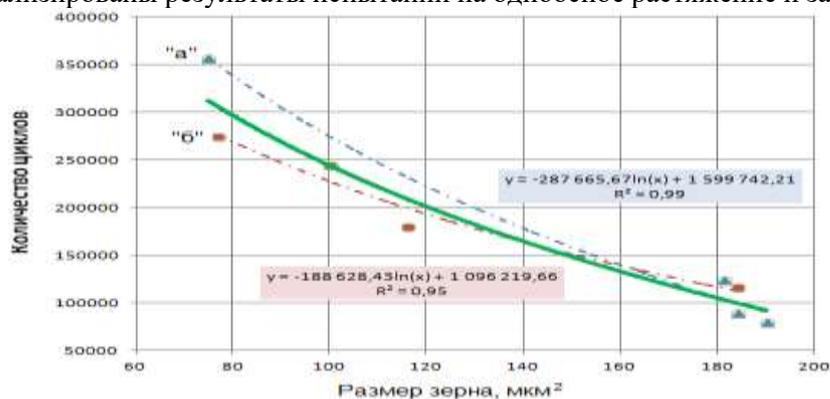


Рис.3. Зависимости циклической долговечности стали 50XГФА от размера зерна (R – коэффициент корреляции)

Анализ построенных кривых упрочнений свидетельствуют о незначительном отличии показателя деформационного упрочнения материала в слоях каждого сечения. Замеры твердости также показали незначительную разницу. Полученные результаты позволяет сделать заключение, что в отличие от холодного деформирования, при горячей обработке основным параметром, влияющим на его сопротивление усталости, является не механический, а структурный фактор – размер зерна.

Для объяснения того факта, что в поперечных сечениях прокатанной полосы материал по слоям отличается сопротивлением усталости, была проведена оценка ее деформированного состояния. Результаты исследования деформированного состояния материала прокатываемой заготовки на клин свидетельствуют о его неоднородности. Это согласуется с данными по рекристаллизации Н.И.Корнеева, свидетельствующих о том, что среднелегированные стали при 1200 °С имеют интервал критических степеней деформации 10-25% с порогом рекристаллизации при 20% [9].

Таким образом, показано, что основной характеристикой горячедеформированного материала, влияющей на его сопротивление усталости, является структурный фактор - размер зерна. Наименьшее сопротивление соответствует интервалу критических степеней деформации, при которых в процессе термомеханической обработки происходит интенсивный рост зерна. В частности, для стали 50XГФА, деформированной при 1200°С, интервал критических степеней деформации составил 10÷25%, а порог рекристаллизации равен 20%.

Литература

1. Гусякова Г.П. Пластическая обработка металлов и сварных соединений с целью повышения долговечности изделий. - Горький: ВСНТО - 1987. - 52 с.
2. Пачурин Г.В. Коррозионная долговечность изделий из деформационно-упрочненных металлов и сплавов: Учебное пособие. – 2-е изд., доп. – СПб.: Издательство «Лань», 2014. – 160 с.

3. Пачурин Г.В., Галкин В.В., Власов В.А. Долговечность металлоизделий при разных температурах. Монография. – Издатель LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany. 2012. – 171 с. (№ ISBN: 978-3-659-14167-6).

4. Власов О.В., Галкин В.В., Пачурин Г.В. Структурно-механические свойства раскатанной на клин рессорной стали 50ХГФА // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 12. – С. 108-110.

5. Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В. Оценка деформационной неоднородности в раскатанных изделиях с клиновым профилем // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11-4. – С. 765-773.

6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015611190 Заявка № 2014662663 от 09.12.14 г. Зарегистрировано 26.01.15 г. Определение величины зерна для оценки степени рекристаллизации горячедеформированных сталей и сплавов / Манцеров С.А., Галкин В.В., Дербенев А.А., Терещенко Е.Г., Пачурин В.Г.

7. Галкин В.В., Уланов П.В., Пачурин Г.В. Моделирование процесса прокатки заготовок рессор переменного сечения // Известия СНЦ РАН. - Самара. - 2006. - Т.8. - №4. - С. 911-914.

8. Пачурин В.Г., Галкин В.В., Пачурин Г.В., Дербенев А.А. Оценка влияния структурного состояния на циклическую долговечность деформированных материалов // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева / НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Нижний Новгород. - 2015. - № 4 (111). – С.177-185.

9. Корнеев Н.И. Деформация металлов ковкой. - М.: Оборонгиз, 1947. - 243 с.

К ВОПРОСУ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ МНОГОЭТАПНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ХОЛОДНОЙ ОБРАБОТКИ

Галкин В.В., Дербенев А.А., Пачурин Г.В.

*ФГБОУ ВО Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия, e-mail: pachuringv@mail.ru*

Технологические возможности и изменение механических характеристик материала при пластической обработке определяются изменением поврежденности его структуры. В физическом металловедении для количественной ее оценки можно отметить направление, предложенное школой Л.Д. Соколова. В нем теоретические закономерности изменения количества дефектов в термомеханически обработанном материале, представлены в виде зависимости, состоящей из двух функций. Первая функция учитывает релаксационную способность металла в условиях горячей обработки, вторая определяет повышение дефектности за счет дислокационного скольжения при низких температурах [1]. В дальнейшем зависимость были конкретизирована В.А. Скудновым в виде общего уравнения связи поврежденности с условиями одноэтапной термомеханической обработки [2]. Это не отражает изменение дефектности в многоэтапных процессах, что свидетельствует об актуальности исследования в данном направлении, в частности для условий холодной обработки.

Для эксперимента была выбрана сталь 20, пластически обработанная в 5-и операционном процессе холодной высадки шестигранной гайки М18 (рис.1). Методика исследования включила выбор исследуемых зон гайки. Их положение на продольных шлифах операционных переходов высадки и данные по напряженному состоянию определялось с использованием программного комплекса DEFORM-3D. В исследуемых зонах выполнены замеры микротвердости и микроструктурный анализ, включивший определение размера зерна и главных компонентов деформации с помощью специализированного программного пакета [3]. Дефектность оценивалась через измерение плотности металла на послойных образцах методом гидростатического взвешивания.



Рис. 1. Пяти операционный процесс холодной высадки шестигранной гайки М18 из стали 20: а, – фотография операционных заготовок; б – твердотельные модели переходов (цифры – номера исследуемых зон); в - схема резки операционных заготовок на образцы для гидростатического взвешивания

По результатам экспериментов для исследуемых зон построены зависимости плотности ρ и микротвердости HV от степени деформации ϵ_i (рис.2), значение которой определялось арифметическим суммированием значений интенсивностей деформаций на каждой из операций независимо от их вида [4,5,6]. Полученные результаты свидетельствуют, что структурное состояние материала в условиях многоступенчатой холодной пластической деформации характеризуется немонотонным развитием дефектности. Это объясняется наличием двух ее составляющих. Первая имеет постоянное увеличение за счет повышения плотности дислокаций (одномерные дефекты) и увеличения поверхности межзеренных границ (двухмерные дефекты), так как в условиях холодной обработки основным механизмом пластической деформации является дислокационное скольжение [7.8]. Это подтверждается монотонным возрастанием микротвердости и постоянным уменьшением размера зерна в исследуемых зонах материала на всех этапах его формоизменения. Вторая составляющая определяется образованием или аннигиляцией микротрещин и пор, в зависимости от механической схемы деформации материала на этапе обработки: напряжения сжатия уплотняют материал, а растяжения – разрыхляют. Смена напряженного состояния материала исследуемых зон на операциях высадки подтверждается математическим моделированием.

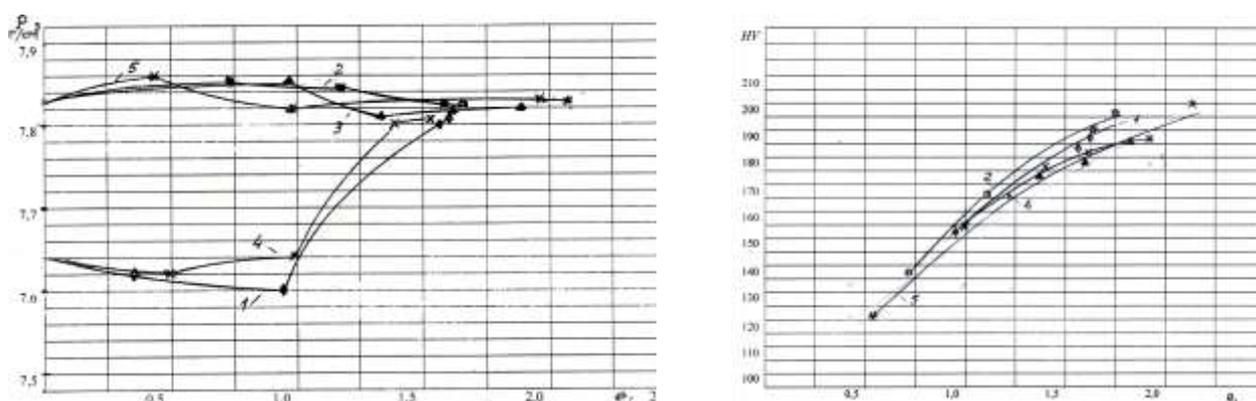


Рис 2. Зависимость плотности ρ (а) и микротвердости HV (б) от степени деформации ϵ_i исследуемых зон высадки: 1 - \diamond ; 2 - \square ; 3 - Δ ; 4 - \times ; 5 - *

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости поэтапного расчета итоговой дефектности с учетом эффективного числа возможных мест разрушения на каждом этапе $\rho_0 (s, x, c \dots)$ и уточненное общее уравнение связи поврежденности (плотности ρ_M) металлического материала со степенью деформации имеет вид

$$\rho_M^n = \rho_{M_0} \exp\left\{\varphi(M)^{n=1} \epsilon_i^{n=1} \left(K'_1 + \frac{K'_2}{2} \epsilon_i\right)\right\} \times \exp\left\{\varphi(M)^{n=2} \epsilon_i^{n=2} \left(K'_1 + \frac{K'_2}{2} \epsilon_i\right)\right\} \times \dots$$

$$\dots \times \exp\left\{\varphi(M)^n \epsilon_i^n \left(K'_1 + \frac{K'_2}{2} \epsilon_i\right)\right\}$$

где $\rho_0(s, x, c \dots)$ – эффективное число возможных мест разрушения, обусловленных морфологией исходной структуры s ; химическим составом x ; концентрацией примесей c ; карбидов, границ зерен и других структурных факторов k_f ; K'_1, K'_2 - коэффициенты, учитывающие: K'_1 - переменное исходное состояние, $0 \leq K'_1 \leq 1,0$; K'_2 - влияние текущей степени деформации, $0 \leq K'_2 \leq 1,0$, на число, форму и распределение эффективных мест разрушения; $\rho_0(s)e^{\varphi(v_0 v_D) \Pi} \approx \varphi(M)$, $\varphi(M)$ - функция механической схемы деформации M .

Литература

1. Соколов Л.Д., Скуднов В.А. Закономерности пластичности металлов: Аналитич. обзор. – М.: ВИЛС, 1980. - 130 с.
2. Скуднов В.А. Предельные пластические деформации металлов. – М.: Металлургия, 1989. - 176 с.
3. Манцеров С.А. Определение величины зерна для количественной оценки неоднороднодеформированного состояния сталей и сплавов / С.А.Манцеров, В.В.Галкин, А.А.Дербенев, А.В.Кошелев // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014613502. Заявка № 2014610743 от 04.02.14 г. Зарегистрировано 27.03.14 г.
4. Смирнов-Аляев Г.А. Сопротивление металлов пластическому деформированию. - Л.: Машиностроение, 1978. 386 с., ил.
5. Галкин В.В. Методика расчета конечных пластических деформаций металлоизделий, изготовленных много переходными процессами холодной объемной штамповки // Галкин В.В., Кудрявцев С.А., Терещенко Е.Г., Дербенев А.А. Заготовительные производства в машиностроении. - 2012. - № 9. – С. 23-27.
6. Галкин В.В. Вопросы оценки деформации металла методами математического моделирования и экспериментальных исследований // Галкин В.В., Терещенко Е.Г., Дербенев А.А. Заводская лаборатория. - 2014. - №6, Том 80. - С. 62-65.
7. Шмитт-Томас К.Г. Металловедение для машиностроения. – М.: Металлургия, 1995. - 512 с.
8. Кутяйкин В.Г. Метрологические и структурно-физические аспекты деформирования сталей // - М.: АСМС, 2077. – 484 с.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ДИАГНОСТИКА ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАТАТА, ПОДВЕРГНУТЫХ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМОУДАРУ

Наими Е.К., Кугаенко О.М., Уварова С.С.

Россия, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» E-mail: e.naimi@mail.ru

Лангатат (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄) является весьма перспективным пьезоэлектриком, имеющим коэффициент электромеханической связи в 3 раза больший, чем у кварца. Одно из применений лангатата – изготовление чувствительных датчиков давления, работающих в экстремальных условиях знакопеременных нагрузок и высоких (до 1000°С) температур в двигателях внутреннего сгорания. Целью данной работы являлось исследование влияния циклической деформации и термоудара на микроструктуру и основные акустические параметры кристаллов лангатата при частотах ~105 Гц. Монокристаллы лангатата выращены на предприятии ОАО «Фомос-Материалс» по методу Чохральского, не имеют плоскости спайности, свободны от двойников, обладают высокой степенью совершенства структуры. Исходная плотность дислокаций составляла 10⁴–10⁵ см⁻². Из приготовленных монокристаллов вырезали образцы прямоугольной формы с квадратным сечением 4,0x4,0 мм² и разной кристаллографической ориентацией. Длина образцов рассчитывалась из условия резонансного возбуждения продольных колебаний на частоте первой гармоники.

При деформациях ($N = 10^4$ – 10^5 циклов) и низких нагрузках (статическая – 1кН, динамическая – 0,5кН), на поверхности образцов формируется мезоячейчатая структура с размером ячеек ~10 мкм. При деформациях ($N = 10^5$ – 10^6 циклов) формируется система полос локализованной деформации вдоль направлений максимальных касательных напряжений. После испытаний на термостойкость путем термоудара избирательным травлением и рентгеноструктурным анализом выявлено, что возникающие термические напряжения при закалке от 100°С в воду достигают 200–300 МПа и приводят к изменению микроструктуры образцов. При повышении температуры закалки выше 150°С происходит разрушение

образцов. В микроструктуре сколов образцов, разрушенных при термоударе, селективным травлением выявлено повышение плотности дислокаций на два-три порядка, что указывает на протекание пластической деформации. В микроструктуре образцов выявлена сильно выраженная локальность пластической деформации, зарождение, развитие и объединение микротрещин и появление в поверхностном слое деформационной мезоскопической субструктуры.

Исследования механизмов деформации монокристаллов лангата и закономерностей их разрушения в условиях знакопеременных механических и термических нагрузок и влияния образовавшейся в результате циклической деформации и термоудара микроструктуры на фазовую скорость, коэффициент затухания, внутреннее трение и другие параметры объемных акустических волн (ОАВ) проводили методом составного пьезоэлектрического вибратора. Исследована амплитудная зависимость внутреннего трения в кристаллах лангата X- и Z-среза. Внутреннее трение в образцах лангата X-среза является амплитудно-независимым вплоть до значений амплитуд деформации $\epsilon_0 \sim 5 \cdot 10^{-4}$; в образцах Z-среза, подвергнутых термоудару, появляется амплитудная зависимость внутреннего трения при $\epsilon_0 > 1 \cdot 10^{-4}$.

Установлено, что циклическая деформация и термоудар от 100°C не влияют на величину эффективного модуля Юнга и фазовую скорость продольной ОАВ, значения которых составляют соответственно: для X-среза $E = 111$ ГПа, $V_f = 4250$ м/с; для Z-среза $E = 181$ ГПа, $V_f = 5430$ м/с. Коэффициент затухания β продольной ОАВ после циклической деформации увеличивается в 1,5–2 раза как в образцах X-, так и Z-среза. Термоудар от 200°C приводит к растрескиванию образцов как X-, так и Z-среза и, как следствие, к падению механической добротности в сотни раз. В образцах X-среза средний фон внутреннего трения в несколько раз выше, чем в образцах Z-среза. Основным механизмом потерь колебательной энергии в образцах X-среза (обладающих пьезоэффектом) является механизм возбуждения пьезоэлектрического поля; в образцах Z-среза (не обладающих пьезоэффектом) – механизм активации процессов отрыва дислокаций от центров закрепления.

На основании проведенных исследований делается вывод о том, что чувствительные элементы пьезодатчиков давления на основе лангата должны быть защищены от термоудара выше 150°C, а общее количество механических циклов нагружения без разрушения материала не должно превышать $5 \cdot 10^5$ циклов при нагрузках не выше 2,5 кН.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (02.523.11.3013).

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОГЕЗИВНУЮ ПРОЧНОСТЬ ГРАНИЦ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ВКЛЮЧЕНИЕ-МАТРИЦА СТАЛИ

Губенко С.И., Никульченко И.А.

*Укураина, Национальная металлургическая академия Украины
sigubenko@gmail.com*

Исследовано влияние лазерного воздействия на механизм формирования микроразрушений на границах включение-матрица при пластической деформации. Показано, что локальная микросварка в момент лазерного воздействия способствует повышению когезивной прочности этих границ. Образцы сталей R7, НБ-57, 08кп, 08Х, 08Т, 08Ю, ШХ15 с полированной поверхностью подвергали лазерной действия на установке ГОС-30М при энергии импульса 10, 18, 25 и 30 Дж. Скорость нагрева составляла 105 °С / с, время действия импульса - (1,0, 2,5, 3,6, 4,2 и 6,0) · 10⁻³ с, скорость охлаждения - 106 °С / с. При исследовании образования микроразрушений образцов сталей подвергали растяжению в вакууме при температурах 1000 ... 1250 °С на установках Инстрон-1195 и Имаш-5С. Идентификацию включений проводили металлографическим, микрорентгеноспектральным и петрографическим методами.

Лазерная обработка вызвала мощные процессы массопереноса, а также перестройки дефектной структуры границ включения - матрица. Если включение при обычном растяжении не склонны к образованию вязких трещин (полостей), лазерное воздействие, не меняя вида микроразрушения, способствует, лишь изменению параметров его зарождения при дальнейшей пластической деформации. Поскольку хрупкие расслоение вдоль границ включения - матрица появляются при более высоких степенях деформации, чем вязкие полости без облучения, это свидетельствует о том, что локальное

микросварки включений с матрицей в момент лазерного воздействия приводит к упрочнению стали на ранних этапах деформации, то есть повышению ее трещиностойкости.

Критическая степень деформации экр, при достижении которой вблизи включений оксидов и сульфидов зарождаются трещины после предварительного лазерного воздействия, зависит от температуры деформации. Очевидно, что значение экр в случае предварительного лазерного воздействия для всех типов включений существенно выше, чем без ЛТО. Это объясняется влиянием лазерного упрочнения границ включения - матрица. Проявилось влияние скорости деформации (скорости перемещения захватов V1 - 800, V2 - 1680 и V3 - 2000 мм / мин) на величину критической степени деформации экр, при достижении которой возникают микроразрушения вблизи включений после предварительной ЛТО. При переходе от V1 до V2 ее величина возрастает в связи с увеличением интенсивности проскальзывания, что способствует деформационному упрочнению и пластической релаксации в межфазных границах включения - матрица; при переходе от V2 до V3 величина экр снова снижается из-за осложнений протекания динамических релаксационных процессов в границах включения - матрица. На величину экр влияет также режим предварительного лазерного воздействия. Значение экр растут при всех режимах лазерного воздействия, однако, минимально повышаются при предельных значениях энергии лазерного импульса, и в большей степени - при $W_{имп} = 18 \dots 25$ Дж, что указывает на наличие интервала энергий лазерного воздействия, позволяющих получать максимальное лазерное укрепление границ включения - матрица. Хрупкие расслоения на границах включения - матрица растут практически мгновенно, тогда как полости без предварительной ЛТО развиваются значительно медленнее при всех температурах в результате пластической деформации матрицы.

Лазерное облучение способствует образованию хрупких трещин и расслоений вдоль границ включение-матрица, то есть изменению типа микроразрушения вблизи включений, склонных к образованию полостей при обычном растяжении. Предварительное лазерное воздействие приводит к тому, что при горячей деформации стали сдерживается проскальзывание вдоль границ включения - матрица, а хрупкие расслоения вдоль границ включения - матрица появляются при более высоких степенях деформации, чем вязкие полости без облучения. Поэтому можно говорить о том, что контактное взаимодействие включений с матрицей в момент лазерного воздействия приводит к упрочнению как границ включения - матрица, так и стали на определенных этапах деформации, то есть повышению ее трещиностойкости.

ХАРАКТЕРИСТИКИ УДАРОСТОЙКИХ СВЕТОПРОПУСКАЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Колмаков А.Г.¹, Просвирнин Д.В.¹, Антипов В.И.¹, Алиханян А.С.², Ковалева Е.Д.¹

1- ИМЕТ РАН, Россия, Москва

2- ИОНХ РАН, Россия, Москва

В настоящее время отечественной и мировой наукой и техникой освоено производство широкой гаммы ударостойких прозрачных стеклокерамических и полимерных материалов, на основе которых выпускают композиты различного рода, например [1-5].

Ударостойкие прозрачные материалы и конструкции на их основе должны обладать такими эксплуатационными параметрами, как: высокие механические характеристики, в первую очередь, ударная прочность; светопропускание в области видимого и инфракрасного спектра не хуже 75-80% ; способность сохранять на определенном уровне функциональные свойства после многократных ударных воздействий; обладать малым удельным весом материала.

Проведен анализ технологий синтеза оксинитрида алюминия и получения компактов из него. При различных параметрах спекания получены образцы керамики. Представлены результаты исследований керамического композиционного материала из порошков Al_2O_3 и AlN . Проведён структурный анализ полученных материалов и дана оценка их прочностным и деформационным свойствам. Дана оценка перспективности применяемых методов получения прозрачных керамик на основе оксинитрида алюминия.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-08-00815 А и Программой РАН.

Литература:

- 1- Кобылкин И.Ф., Селиванов В.В. Материалы и структуры легкой бронезащиты. — М.: Издательство МГТУ им. Н. Э.Баумана, 2014. — 191 с.
- 2- Аржаков М.С., Аржаков С.А., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Алымов М.И., Просвирнин Д.В. Стеклокерамические и полимерные ударостойкие материалы и защитные конструкции на их основе // Сборник материалов V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 26-29 октября 2013 г.. – М: ИМЕТ РАН, 2013, 958с. - с.9-10.
- 3- Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013 - 208 с.
- 4- Аржаков М.С., Жирнов А.Е., Аржаков С.А., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Просвирнин Д.В. Стеклокерамические и полимерные материалы и защитные конструкции на их основе в условиях ударного воздействия // Сб. материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 6-10 октября 2014 г., Суздаль. – М: ИМЕТ РАН, 2014, 492 с. - С.309-311.
- 5- Аржаков М.С., Жирнов А.Е., Аржаков С.А., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Просвирнин Д.В. Научно-технологические принципы создания стеклокерамических и полимерных ударостойких материалов и защитных конструкций на их основе. // Сб. матер. Международных научных чтений им. чл.-корр. И.А. Одингга "Механические свойства современных конструкционных материалов" - Москва, 4-5.09.2014 - М.: ИМЕТ РАН, 2014, 371 с. - С.68-70.

АНАЛИЗ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ AL-O-N

Колмаков А.Г.¹, Просвирнин Д.В.¹, Алиханян А.С.², Копиев Г.В.¹,

Самохин А.В.¹, Антипов В.Н.¹, Черный В.А.³

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, imetran@yandex.ru

²Россия, г. Москва, ИОНХ РАН

³Россия, г. Москва, ОАО "НИИ Сталл"

При различных параметрах спекания получены образцы керамики. Представлены результаты исследований керамического композиционного материала из порошков Al_2O_3 и AlN. Проведён структурный анализ полученных материалов и дана оценка их прочностным и деформационным свойствам. Дана оценка перспективности применяемых методов получения прозрачных керамик на основе оксинитрида алюминия.

В качестве исходных материалов использовались порошки, полученные методом плазмохимического синтеза. Такой метод отличается высокой производительностью и позволяет получать чистые исходные продукты (99,95 %). Процесс спекания под давлением осуществляли в вакуумной камере при температурах 1650-1900°C и давлении 200-270 кг/см².

Рентгенографические исследования показали, что полученный материал представляет собой композит состава 49% AlN - 52% Al_2O_3 , но без присутствия фазы $Al^{23}O^{27}N^5$. Использование метода дифракции и анализ электронограмм, позволили установить, что в материале присутствуют две фазы типа Al-N-O. Одна из которых соответствует аналогу $Al^{23}O^{27}N^5$ - $Al^{28}O^{35}N^5$ в кристаллической и аморфной форме (рис. 3). Исходя из этого можно сделать вывод, что процесс синтеза $Al^{23}O^{27}N^5$ при указываемом в литературе значении температуры 1700 °C только начинается, а для его завершения требуются большие значения температуры, которые позволят также значительно снизить пористость.

Образцы, полученные при температуре вблизи 1700 °C показали неплохие механические свойства: предел прочности на изгиб $\sigma_B = 122,13 \pm 13,37$ МПа, среднее значение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} составило $4,02 \pm 0,37$ МПа·м^{1/2}, значения микротвердости H_{0.05} = 700...1200. Если сравнивать с показателями, обычно приводимыми для керамики типа ALON, то оказывается, что полученный материал в 2...2,4 раза превосходит его по значениям K_{IC}, сопоставим с ним по твердости и примерно в 2 раза уступает по прочности на изгиб. На разброс механических свойств и их уровень негативное влияние оказывает наличие пористости, обнаруженное методом растровой электронной

микроскопии. Исследование поверхности разрушения образцов показало относительно большой разброс в размерах кристаллитов (1-5 мкм), а также наличие в материале пор.

Компакты, полученные при спекании порошков оксида и нитрида алюминия, при температурах 1650-1700°C, показали высокий уровень механических характеристик. Для исключения выявленных недостатков проведен ряд дополнительных спеканий при повышенных температурах.

Подтверждена возможность получения компактов из смеси порошков Al_2O_3 и AlN , полученных плазмохимическим синтезом, с активацией процесса спекания давлением. Важным преимуществом рассмотренного подхода является высокая производительность метода плазмохимического синтеза, что может иметь большое значение при организации в последующем серийного производства керамики на основе $Al^{23}O^{27}N^5$.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А

Список литературы

1. Опарина И.Б., Колмаков А.Г., Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Жирнов А.Е., Севастьянов М.А., Баранов Е.Е., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Быков П.А. Новый композиционный материал с фрактальной структурой на основе полимерной матрицы с наноструктурными микрочастицами ZrO_2 // Материаловедение. 2011. №8. С. 51-56.
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.
3. Антипов В.И., Баранов Е.Е., Галахов А.В., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Клименко С.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л. Жидкофазный синтез порошка оксинитрида алюминия с использованием органических соединений // Сб. науч. трудов "Порошковая металлургия" 2014. Вып. 37. С.89-92.
4. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Куркин Е.Н., Агафонов К.Н., Цветков Ю.В. Синтез наночастиц оксида алюминия при окислении металла в потоках термической плазмы. Физика и химия обработки материалов. 1997. Т.3. С.33-39.
5. Патент РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков / Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. 27.11.2007.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТОВ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ Al_2O_3 И AlN , ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Колмаков А.Г.¹, Просвирнин Д.В.¹, Алиханян А.С.², Самохин А.В.¹,

¹Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, imetran@yandex.ru

³Россия, г. Москва, ИОНХ РАН

Тенденции развития современной науки и техники показывают необходимость получения высокопрочных, прозрачных и стойких к ударным воздействиям материалов. Ряд керамических материалов, в том числе оксинитрид алюминия $Al^{23}O^{27}N^5$, обладают повышенными значениями прочности и стойкости к ударным воздействиям при высокой степени прозрачности и относительно небольшом весе конечных изделий.

Целью настоящей работы было получение компактов и исследование свойств образцов керамики инструментального назначения на основе оксинитрида алюминия, спеченной из поликристаллических порошков оксида алюминия (Al_2O_3) и нитрида алюминия, полученных способом плазмохимического синтеза.

В качестве исходных материалов использовались порошки, полученные методом плазмохимического синтеза. Такой метод отличается высокой производительностью и позволяет получать чистые исходные продукты (99,95 %). Порошки Al_2O_3 и AlN в соотношении 40:60, смешивали в планетарной микромельнице в течении 30-60 минут. Данные проведенного количественного фазового анализа порошка, показали, что соотношение компонентов в весовом объеме в смеси составило 48,5% AlN – 51,5% Al_2O_3 .

Процесс спекания под давлением осуществляли в вакуумной камере при температурах 1650-1900°C и давлении 200-270 кг/см². Время процесса варьировалось в пределах 10...12 мин. Температуры были выбраны для проверки литературных данных, согласно которым спекание смеси порошков проводится при температуре до 1700°C. Графитовые пресс-формы для предотвращения влияния углерода были покрыты обмазкой из нитрида бора на спиртовой основе. Вакуумную камеру подвергали двум последовательным циклам "продувка азотом" - откачка до остаточного давления 10⁻²...10⁻³ мм. рт. ст.

Полученные компакты представляли из себя непрозрачные пластины серого цвета высотой 10-15 мм и диаметром 65 мм. На образце заметны светлые пятна размером 1-3 мм. После проведения процесса спекания, полученные таблетки подвергались шлифовке. Время выдержки не оказывало влияние на процесс спекания.

Компакты, полученные при спекании порошков оксида и нитрида алюминия, при температурах 1650-1700°C, показали высокий уровень механических характеристик. Для исключения выявленных недостатков проведен ряд дополнительных спеканий при повышенных температурах.

Увеличение температуры спекания до 1900°C приводит к увеличению переноса углерода в образец. Образцы, полученные в результате спекания, отличались темным оттенком цвета (рис. 5), что связано с наличием в них углерода. Применение обмазки, предотвращает прямую диффузию в твердой фазе углерода из графитовых пресс-форм в образцы, но не позволяет устранить диффузию через газовую фазу.

Необходимо проведение дальнейших исследований в направлении устранения из технологии присутствия углерода в вакуумной камере, и замены активации процесса спекания давлением на другие (повышения температуры спекания до 2000...2100°C, внедрение ступенчатых режимов спекания, использование специальных добавок, подача технологических газов в камеру и др.), что позволит добиться получения изделий сложной формы с необходимыми характеристиками..

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А.

Список литературы

Kolmakov A.G., Oparina I.B., Sevostyanov M.A., Arzhakov M.S., Lukovkin G.M. Composite based on polymethylmethacrylate with fractal clusters of ZrO₂ particles // Eurasian Physical Technical Journal, 2015. V.12. №2(24). P.33-36.

Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them // Russian Metallurgy (Metally), 2015. №10. p.800-804.

Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Парфенов А.А. Прозрачные ударостойкие композиционные материалы с ортогональным распределением элементов и защитные конструкции на их основе // Интеграл, 2015. №1,2 (81-82). С.50-53.

Антипов В.И., Баранов Е.Е., Галахов А.В., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Клименко С.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л. Жидкофазный синтез порошка оксинитрида алюминия с использованием органических соединений // Сб. науч. трудов "Порошковая металлургия" 2014. Вып. 37.

Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И. Получение литых оксинитридов алюминия (AlON) в режиме фронтального горения. // Тезисы четвертой всероссийской школы – семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, Россия, 2006., с. 72-73.

Чаплина Е.В., Дитц А.А., Громов А.А., Митина Н.А. Спекание оксинитридной керамики из шихты, полученной самораспространяющимся высокотемпературным синтезом // Известия вузов. Физика, 2011. Т.54. №11/3. С. 283-287.

Алексеев Н.В., Самохин А.В., Куркин Е.Н., Агафонов К.Н., Цветков Ю.В. Синтез наночастиц оксида алюминия при окислении металла в потоках термической плазмы. Физика и химия обработки материалов. 1997. Т.3. С.33-39.

Патент РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков / Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. 27.11.2007.

**КЛАСС ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, КОМБИНИРУЮЩИЙ
ПОСЛОЙНОЕ И ОРТОГОНАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ**

Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Ковалева Е.Д., Пруцков М.Е.

Россия, ИМЕТ РАН

**CLASS OF PROTECTION COMPOSITE MATERIALS ARE COMBINED IN LAYERS AND
ORTHOGONAL DISTRIBUTION COMPONENTS**

Kolmakov A.G., Prosvirnin D.V., Kovaleva E.D., Pruckov M.E.

Russia, Moscow, IMET RAS

Impact-resistant transparent materials are widely used not only for military and special equipment, but also in other various fields: as a vandal-proof shields, the glazing of buildings, as well as air, road and rail transport.

Such advanced materials and designs based on them must have such operational parameters, such as: high mechanical properties, particularly impact strength; a light transmission in the visible and infrared spectrum no worse 75-80%; the ability to maintain a certain level functional properties after repeated shocks; have a low specific weight of the material.

The problems of improving characteristics of advanced impact-resistant transparent materials and products based on them using an orthogonal distribution of ceramic elements.

Наиболее характерные примеры стеклокерамических материалов и их основные физико-механические характеристики приведены в Таблице 1.

Таблица 1: Физико-механические характеристики ряда стеклокерамических материалов

Состав материалов прозрачной брони	Трещиностойкость К1С МПа м-1	Напряжение разрушения при изгибе, МПа	Твердость по Моосу	Модуль Юнга, ГПа	Плотность, т/м ³	Показатель преломления
Стекло (средние значения)	0,9	70	7	10	2,5	1,46
MgOAl ₂ O ₃ (Шпинель)	1,7	184	8	260	3,6	1,73
AlN _{1-x} (Al ₂ O ₃) _x (Оксинитрид алюминия)	2,4	700	8	321...334	3,7	1,66...1,8
Al ₂ O ₃ (Сапфир)	4,0...5,0	742	9	344	4,0	1,76...1,78
ZrO ₂ (Фианит)	6,0...10,0	900...1200	7,5-8,3	210	5,6...6,2	2,15...2,25

Данные материалы обладают довольно высокими механическими параметрами и удовлетворительной прозрачностью. Однако основным их недостатком является низкая «живучесть». При высокоскоростном ударном воздействии формируется система радиальных трещин, которые распространяются на большую площадь поверхности, ослабляя, тем самым, следующий за этим прогибной подлом материала. После однократного ударного воздействия стойкость по отношению к последующим воздействиям существенно снижается.

Для создания полимерных ударостойких и прозрачных моноблоков используют, в основном, поликарбонаты (ПК) и полиметилметакрилат (ПММА)

Принципиально новый класс защитных композитов, представляет собой комбинацию послойного и ортогонального распределения компонентов. Ортогональное распределение компонентов в "броню" было обнаружено и у природных объектов.

Преимущества ортогонального распределения компонентов композита для броневых преград к настоящему времени однозначно подтверждены. Особые перспективы имеет такое строение для прозрачных защитных материалов и конструкций. Для получения подобных прозрачных материалов необходимо проведение разработки полимерных связующих с коэффициентами преломления, превышающими 1,80. Наличие таких связующих позволит расширить диапазон материалов твердых элементов конструкции за счет шпинели, оксида и оксинитрида алюминия, а также, возможно, диоксида циркония.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ СТАЛИ 40X

Вакуленко К.В., Казак И.Б., Сорочинский С.В.

*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины,
Харьков, Украина*

karina_yak@inbox.ru, matsevlad@ipmach.kharkov.ua

ABOUT CHANGE OF THE COERCIVE FORCE UNDER CYCLIC LOADING OF 40X STEEL Vakulenko K.V., Kazak I.B., Sorochinskiy S.V.

In this study are determined patterns of change in a coercive force after cyclic loading of steel samples in the initial state and after surface plastic deformation (work hardening). For samples subjected to preliminary cyclic loading, surface plastic deformation leads to lower coercive force values (by 9%–17%) and to 2.8–3.4 times longer operating life.

Проблема повышения циклической прочности и долговечности различных изделий машиностроения является весьма актуальной. Для ее решения важно затруднить развитие процессов деградации поверхностных слоев материала и последующее разрушение изделия. Не менее важным аспектом проблемы является возможность эффективной оценки уровня деградации материала.

Цель работы – определение закономерности изменения коэрцитивной силы после циклического нагружения образцов из стали 40X в исходном состоянии и после поверхностного пластического деформирования (наклепа).

Испытания проводили в воздушной среде при комнатной температуре. Частота нагружения составляла 11,4 Гц, а амплитуда изменялась от 420 до 600 МПа. Критерием окончания испытаний являлось достижение заданного числа циклов (5·10⁶ циклов) или полное разрушение образца.

На всех исследуемых образцах с помощью магнитного структуроскопа КРМ-Ц осуществляли измерения коэрцитивной силы, которая является структурно чувствительной характеристикой, отражающей деградацию материала изделия по мере развития и накопления в нем усталостных дефектов.

Для испытаний были использованы две партии цилиндрических образцов из стали 40X в нормализованном состоянии. Образцы второй партии испытывали при тех же амплитудах напряжения, что и первой, но сами испытания осуществляли в два этапа. После первого этапа испытаний образцы подвергали поверхностной пластической деформации (наклепу) с использованием бойкового инструмента с электромеханическим приводом. Обработанные таким образом образцы снова устанавливали на испытательную машину и испытания продолжали на соответствующем для каждого образца уровне напряжений.

Анализ результатов испытаний образцов I партии показал увеличение коэрцитивной силы во всем диапазоне амплитуд нагружения от 1,6 до 2 раз. Осуществление поверхностной обработки образцов II партии после первого этапа нагружения привело к снижению коэрцитивной силы на 9–17% (рис. 1). Для образцов, испытывавшихся при более высоких амплитудах ($\sigma_{max} > 500$ МПа), наблюдается тенденция к более существенному снижению коэрцитивной силы H_c после поверхностной обработки.

Образцы с поверхностным упрочнением снова подвергались циклическому нагружению при соответствующих амплитудах. Повышение коэрцитивной силы для образцов II партии по сравнению с исходными значениями составило от 1,5 до 1,9 раза.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о высокой чувствительности коэрцитивной силы к изменениям структурного состояния материала в результате накопления усталостных повреждений при упруго-пластической деформации.

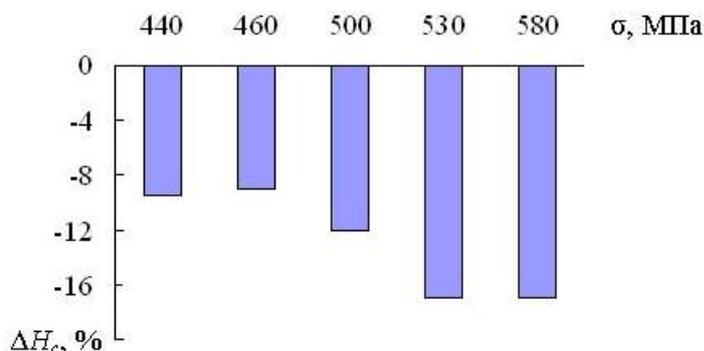


Рис. 1. Снижение коэрцитивной силы H_c образцов II партии при различных амплитудах нагружения σ

Уменьшение величины коэрцитивной силы после поверхностного пластического деформирования, возможно, связано с залечиванием элементов разрушения структуры материала, накопленных в результате циклического нагружения на первом этапе испытаний. Такое предположение базируется на представлениях современного материаловедения о залечивании дефектов в условиях гидростатического сжатия, явлении аномального массопереноса при импульсном воздействии на металл и явлении адгезионного взаимодействия твердых тел.

Также на основании сравнения результатов усталостных испытаний обеих партий образцов установлено, что поверхностная обработка образцов II партии с частично деградированной структурой после первого этапа испытаний позволила повысить их долговечность в 2,8 – 3,4 раза.

Таким образом, использование метода контроля коэрцитивной силы для изучения кинетики увеличения концентрации поверхностных дефектов металла дает возможность прогнозировать его долговечность.

ОСОБЕННОСТИ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Андреев В.А.¹, Прокошкин С.Д.², Юсупов В.С.³, Хмелевская И.Ю.², Карелин Р.Д.², Просвирнин В.В.³, Перкас М.М.³, Шелест А.Е.³

¹ РФ, ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», andreev.icmateks@gmail.com;

² НИТУ МИСЦ, tarusa51@mail.ru; ³ ИМЕТ РАН, vl-yusupov@mail.ru

FEATURES OF EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING OF ALLOYS WITH EFFECT OF SHAPE MEMORY

Andreyev V.A., Prokoshkin S.D., Yusupov V.S., Hmelevskaya I.Y., Karelin R.D., Prosvirnin V.V., Perkas M.M., Shelest A.E.

Equal-channel angular pressing (RKUP) belongs to processes of the intensive plastic deformation (IPD) which are used for receiving ultrafine-grained and nanostructure metal materials. Receiving volume metal nanomaterials, the perspective direction in which many scientists of the world are engaged. Such materials generally turn out by methods of intensive plastic deformation. [1]. However great attention of scientists is paid to a research of the received nanomaterials. At the same time low-investigated there are technological features of RKUP. Influence of the technological modes of equal-channel angular pressing on the intense deformed state,

power conditions of process, and also formation of structure and texture of alloys. In work alloy of a nikelid of the titan was used (Ti-50,0 ат. Ni %) - with the effect of shape memory (ESM).

Равноканальное угловое прессование (РКУП) относится к процессам интенсивной пластической деформации (ИПД), которые используются для получения ультрамелкозернистых и наноструктурных металлических материалов. Получение объемных металлических наноматериалов перспективное направление, которым занимаются многие ученые мира. Такие материалы в основном получают методами интенсивной пластической деформации. [1]. Однако большое внимание ученых обращено на исследование полученных наноматериалов. В то же время малоисследованными остаются технологические особенности РКУП. Влияние технологических режимов равноканального углового прессования на напряженно-деформированное состояние, энергосиловые условия процесса, а также формирование структуры и текстуры сплавов. В работе использовался сплав никелида титана (Ti-50,0 ат.%Ni) - с эффектом памяти формы (ЭПФ).

Измерения твердости по Виккерсу проводили при комнатной температуре на твердомере «LECOM400-A» под нагрузкой 1Н. Измерение проводил в двух взаимно перпендикулярных направлениях для каждого из приготовленных образцов, для необходимости проверки равномерности распределения деформации по высоте и ширине образца [2].

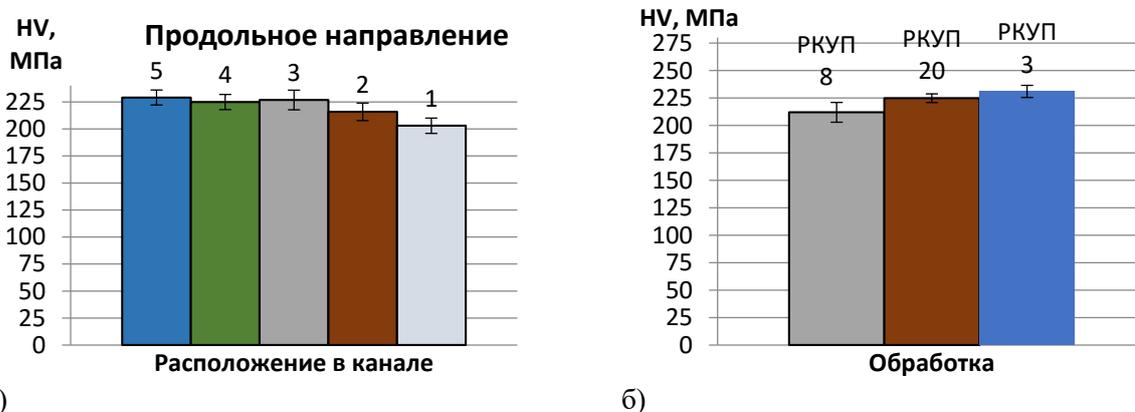


Рисунок 1 – а) Распределение твердости сплава после РКУП 20 по длине заготовки; б) Зависимость твердости сплава от режимов ТМО и величины междеформационной паузы.

Из приведенных диаграмм видно, что твердость, измеренная на образцах после РКУП-8 и РКУП-20, оказалась ниже, чем после непрерывного РКУП-3, что свидетельствует о значительном разупрочнении в результате пауз при проведении РКУП.

Исследование фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре «ULTIMAIV RIGAKU» в $Cu_{K\alpha}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 30-50$ град при комнатной температуре. РКУП приводит к уменьшению количества В19'-мартенсита и увеличению количества R-фазы, что связано с понижением температурного интервала прямого мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$. После РКУП-20 мартенсита значительно меньше, чем после 8 проходов. С ростом числа проходов дефектность решётки увеличивается, и интервал прямого МП понижается [3].

Структуру и электронную дифракцию изучали на электронном микроскопе «JEM-100C» с ускоряющим напряжением 200 кВ.

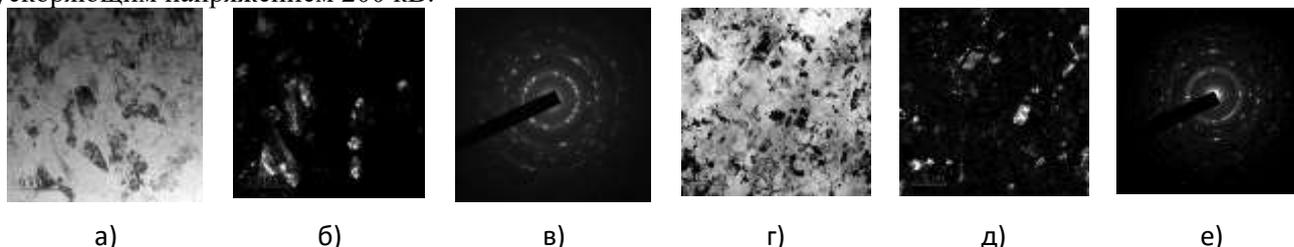


Рисунок 2 – Результаты электронномикроскопического исследования для сплава: светлое поле РКУП-20 (а), темное поле РКУП-20 (б), микродифракция РКУП-20 (в), РКУП-3: светлое поле (г), темное поле (д), микродифракция (е)

Из представленных изображений видно, что после РКУП-3 была получена смешанная субмикроструктурная и наносубзернистая структура. Однако количество зерен, имеющих размер

менее 100 нм довольно велико, что еще раз говорит о большей эффективности непрерывного РКУП для создания ультрамелкозернистой структуры [4]

Проведенные исследования показывают, что:

Величина междеформационной паузы оказывает существенное влияние на структуру и функциональные свойства.

Температура РКУП Чем выше температура прессования, тем менее качественно прорабатывается структура.

Количество проходов оказывает влияние на функциональные свойства сплава с ЭПФ.

Литература:

Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Mater. Sci. Eng. 1993. V. A186. P. 141

Полуфабрикат длинномерного продукта из сплавов Ni-Ti с повышенными механическими свойствами / В.А. Андреев, В.С. Юсупов, М.М. Перкас, Просвирнин В.В., С.А. Бондарева// Научно-технический и производственный журнал «Металловедение и термическая обработка». 2015. №2(716). С. 19-21

Просвирнин В.В. Влияние равноканального углового прессования на механические и функциональные свойства горячекатаных полуфабрикатов для длинномерного продукта из сплавов Ni-Ti // Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» с международным участием. Москва. 16-19 октября 2014. – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 611-613.

Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Юсупов В.С., Хмелевская И.Ю., Карелин Р.Д., Просвирнин В.В., Перкас М.М., Шелест А.Е. Влияние деформационно-термических параметров равноканального углового прессования на структуры и свойства никелида титана. // Сборник материалов VI международной конференции «деформация и разрушение материалов и наноматериалов». 10-13 ноября 2015. – М.: ИМЕТ РАН, 2015. – С. 376-377

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Akdoğan M.....	10	Małeczka M.	10	Алибеков С.Я.	301
Alonso J.A.	221	Martinez J.I.....	221	Алиханян А.С.	329, 330, 331
Andreeva A.V.	285	Matusiak M.	41	Амбарян Г.Н.	284
Anitas E.M.	48	Miller M.	10	Амиров Р.Х.	206, 207
Ashmarin A.A.....	295, 319	Morawski A.	10	Андреев В.А.	239, 253, 335, 337
Balchev N.	10	Nazarova E.	10	Андреев Д.Е.	181
Berger Dietmar	11	Nechaev A.N.....	306	Андреева А.В.	292
Bezusy V.	41	Nenkov K.....	10	Андреева Н.А.	227
Borovikova L.N.	156	Nikitin S.	10	Андреева Н.В.	36
Buchkov K.....	10	Ogarkov A.I.....	295, 306, 319	Анжауров П.И.	12
Burkhanov G.S.....	32	Osipenko A.A.	156	Аникин Ю.А.	43
Cetner T.	10	Pisarev O.A.	156	Анисимов А.Ю.	67
Cherednichenko A.I.....	283	Polyakova I.V.....	156	Антипина С.И.	67
Chernyavskii A.S.....	295, 319	Przyslupski P.....	41	Антипов В.И.	69, 329, 331, 332
Corthay S.	60	Pustovalov E.V.....	283	Антипов В.Н.	330
Craus M.L.....	48	Rindfleisch M.....	10	Аписаров А.П.	126
Cwik J.....	26, 32	Rogacki K.	10, 26, 41	Аристов В.Ф.	80, 104, 204
Ćwik J.....	10	Schultz Ludwig	11	Аристова И.М.	70, 112
Dai Yu.....	60, 220	Sezen M.....	221	Аронин А.С.	70, 112
de Haas Oliver	11	Sheveyko A.N.....	297	Артеменко Н.С.	172
de Oliveira N.A.	10	Shevtsov S.V.....	295, 306, 319	Асадов С.М.	24, 225
Despotuli A.L.....	285	Shtansky D.V.....	60, 297	Афанасьев А.В.	314
Dilmieva E.....	10	Shvyndina N.....	184	Ашмарин А.А.	226
Dobrotvorskaya M.V.....	283	Sidorenko D.	184	Бабкин А.В.	72
Enachescu M.	221	Skotnicova K.....	32	Баженова О.П.	91, 277
Erhan R.V.....	48	Solntsev K.A.	295, 319	Базалева К.О.	79
Espenhahn Tilo.....	11	Steinman A.E.	60	Базанов М.А.	139
Fajfrowski Ł.	10	Tolmachev A.V.....	283	Баикин А.С.	145, 147, 257
Firestein K.L.....	60	Tomsic M.....	10	Байдин Н.Г.	159
Fuchs Guenter	11	Turchenko V.A.	48	Балагуров А.М.	313
Gajda D.	10	Vorona I.O.....	283	Баранов Г.В.	266
Golubenko D.V.....	87	Vovna V.I.	283	Баранов Е.Е.	69
Hackemer A.	10	Wei Sun.....	62	Баринов С.М.	196
Hakana Y.	10	Xiang Xiong	62	Барышев А.Н.	201
Häßler W.	10	Yabei Chang	62	Баскаков В.Н.	92, 194
Hu Xianglong	60, 220	Yamamoto A.	10	Бахтеева Н.Д.	191
İbrahim B.	10	Yavetskiy R.P.....	283	Башарина Е.Н.	209
Ievlev V.M.....	295, 319	Zak A.	221	Беликов Б.А.	229
Islamov A.Kh.....	48	Zaleski A.	10	Белинский М.А.	82
Karavanova Yu.A.....	87	Zhaoke Chen.....	62	Белкин О.А.	304
Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.....	297	Zufman V.Yu.	295	Белов В.Ю.	266
Kolchugina N.	10	Абдрахманов Д.Р.	148	Белов Д.А.	311
Kolchugina N.B.....	32	Абин Д.А.	42	Белоглазов А.П.	72
Koshkidko Y.	10	Абхалимов Е.В.	275	Беляев И.В.	13
Koshkid'ko Yu.S.....	32	Агеева Т.А.	142	Беспалова Г.Н.	142
Kosyanov D.Yu.	283	Адаскин А.М.	77	Благовещенский Ю.В.	304
Kovalev I.A.....	295, 306, 319	Акопов Ф.А.	206	Блесман А.И.	73, 162, 166
Kuehn Lars	11	Акопян К.Э.	223	Бобров А.А.	260, 262, 264
Kuptsov K.A.....	297	Аксенова И.В.	64	Бобрышева Н.П.	30, 161
Kuznetsov K.B.	295, 306, 319	Аладьев Н.А.	196	Богачев В.А.	64, 91, 277
Laikhtman A.....	221	Алекберов З.М.	255	Богачев Е.А.	74, 96, 108, 172
Levashov E.	184	Александров Н.Г.	65, 168	Богданов А.Е.	44
Lochmajer H.....	41	Александрова М.В.	23	Бодян А.Г.	267
Loginov P.	184	Алексеев С.В.	64, 91, 277	Божкова С.А.	314
Lukin A.A.	32	Алексеева Е.И.	93	Бойков Н.И.	287
Ma Weidong	60, 220	Алексеева О.А.	38	Болдин М.С.	266, 304

Борисов А.Д.....	35	Голубева Н.А.....	207	Иванов В.В.....	299
Боровикова Л.Н.....	138, 189	Гончарова Е.В.....	135	Иванов П.В.....	101
Боровицкая И.В.....	247, 301, 303	Гончарова И.С.....	163	Иванова Л.Д.....	259
Братушев Д.Ю.....	56	Горбунов С.В.....	231	Иванова Т.И.....	26
Брянцев П.Ю.....	229	Горшенков М.В.....	22	Иевлев В.М.....	6
Бузник В.М.....	120	Гранаткина Ю.В.....	259	Икорников Д.М.....	43, 99
Булгаков Б.А.....	72	Грачев Ф.А.....	88, 185	Илюшин А.С.....	38, 53
Бурханов Г.С. 6, 7, 13, 15, 18, 36, 38, 39, 51, 53, 226, 231, 246, 252, 278, 281		Григоренко А.В.....	290	Исаева Н.В.....	304
Буряк А.К.....	163	Григорович К.В.....	167, 232	Исаков А.В.....	106, 108, 126
Буряков И.Н.....	18, 39	Григорьев А.Н.....	200	Исхаков М.Э.....	206
Бутрим В.Н.....	75, 77, 79, 106, 108, 132	Григорьева М.А.....	314	Кавыршин Д.И.....	298
Быданова В.В.....	89	Грудин Н.С.....	89	Кадырбаев А.Р.....	246
Вагин В.П.....	131, 186	Грудина Н.В.....	89	Кадырова Ю.М.....	311
Вакуленко К.В.....	334	Губенко С.И.....	328	Казак И.Б.....	334
Валиуллин А.А.....	16, 29	Гуляев П.Ю.....	308	Казакевич И.С.....	313
Варламова С.Б.....	79	Гурина И.Н.....	92	Казачков Д.С.....	110, 135
Васенев В.В.....	70, 112	Гусаков М.С.....	177, 274	Казенас Е.К.....	227
Василенко Д.Ю.....	56	Гусев А.В.....	91	Калинин С.В.....	92
Васильев А.Л.....	191	Гусейнов Ш.Л.....	12	Калита В.И.....	247
Васильев В.А.....	170, 212	Гущина И.И.....	90	Камалов А.Д.....	95, 141, 174
Вдовин А.И.....	135	Дворецкий А.Э.....	186	Камзин А.С.....	16, 29
Ведерникова М.И.....	112	Дейнеко Д.В.....	90	Каминская Т.П.....	51
Векшин Н.Н.....	67	Дементьев В.А.....	246	Кандинский Р.О.....	111
Ветчинкина Т.Н.....	269, 289	Демина В.Д.....	91	Кандыба А.А.....	177
Виноградов Л.В.....	69	Денисов В.Н.....	132	Канькин С.В.....	191
Виноградова Т.И.....	30	Дербенев А.А.....	325, 327	Каплан М.А.....	145, 147, 257
Вихров И.А.....	80	Дервук В.В.....	122	Карелин Р.Д.....	223, 239, 281, 335, 337
Власенко В.А.....	252	Дергунова Н.Н.....	227	Карелин Ф.Р.....	223, 281
Власенко О.В.....	277	Деспотули А.Л.....	292	Карпачева Г.П.....	27, 153
Власкин М.С.....	284, 290	Добаткин С.В.....	36	Карпенков А.Ю.....	53
Волков Н.Н.....	92, 194	Добрянов С.К.....	92, 194	Карпенков Д.Ю.....	18
Волкова В.А.....	82	Долгобородов А.Ю.....	206	Карпова Ж.А.....	112
Волкова Л.И.....	92, 194	Долотко А.Р.....	93	Касимцев А.В.....	114, 240, 242, 244
Володько С.С.....	240	Дормидонтов Н.А.....	15	Катаржис В.А.....	207
Волченкова В.А.....	227	Друлис Г.....	36, 51	Келина И.Ю.....	207
Воронин А.В.....	165	Дуб В.С.....	128	Кепман А.В.....	72
Ворончихина К.В.....	17	Дудкин Д.С.....	53	Киреев А.В.....	13
Вялов А.И.....	85	Дьяконов В.А.....	86, 95, 141, 174	Кириллова В.М.....	235, 246
Гайда Д.....	303	Евдокимов В.Ю.....	196	Кируханцев-Корнеев Ф.В.....	309
Галкин В.В.....	323, 325, 327	Егоров А.А.....	196	Киселева Е.А.....	98
Галямов А.Л.....	148	Егоров А.В.....	151	Киселева Т.Ю.....	53
Ганеев В.Р.....	29	Елаков А.Б.....	96	Кладов М.Ю.....	131
Гараева Г.Р.....	82	Ерискин А.А.....	247	Клименко С.А.....	294
Гатина Е.Р.....	84, 208	Ермишкин В.А.....	235	Кляцкин А.С.....	132
Гвоздков И.А.....	229	Ершов Б.Г.....	275	Ковалева Е.Д.....	329, 333
Герасимов С.А.....	151	Жигалина О.М.....	46	Козлова М.А.....	30
Герасимова В.Ю.....	112	Жидилев А.А.....	135	Козлова Н.А.....	262
Герашенков Д.А.....	230	Жук А.З.....	284, 290	Койфман О.И.....	142
Герваш А.А.....	135	Жук С.И.....	126	Кокин П.А.....	102
Гиниятулин Р.Н.....	135	Журилова М.А.....	98	Колмаков А.Г.....	6, 7, 69, 145, 147, 257, 294, 329, 330, 331, 332, 333
Гитарский Л.С.....	67, 135	Заболотных Н.В.....	30	Колобылина Н.Н.....	191
Гладких С.Н.....	67, 82, 85, 209, 210	Загорский Д.Л.....	322	Колодкин Д.А.....	56
Глухов А.И.....	86, 95, 141	Зайков Ю.П.....	106, 108, 126	Колокольцев В.Н.....	247, 301
Говорков М.Ю.....	56	Зайцев А.А.....	99, 181, 274	Колосов В.Н.....	249
Годымчук А.Ю.....	158	Зайченко О.В.....	101, 102	Колчин М.О.....	88
Головашова Е.С.....	134	Зарипова Л.Д.....	29	Кольчугина Н.Б.....	13, 15, 18, 39, 51
		Звонов А.И.....	26	Комлев Д.И.....	247
		Здвижков А.Т.....	104		
		Зубова Е.В.....	105		

Коновалов А.А.	226	Лисовский С.В.	299	Михайловский К.В.	139
Кононов М.А.	252	Логачев А.В.	167	Михайловский К.М.	187
Константинов А.В.	181	Логачев А.В.	168	Михалев А.И.	256
Конушкин С.В.	145, 147, 257	Логачев И.А. 99, 124, 176, 177, 179, 181, 274		Моисеев А.В.	13
Копейкина М.Ю.	294	Логачёв И.А.	73, 162, 166	Моисеев Н.В.	148
Копиев Г.В.	330	Логачева А.И.	99, 172, 176, 177, 179, 181, 193, 267, 274	Моисеева К.Е.	142
Копылов В.И.	260, 262	Логачёва А.И.	73, 162, 166	Молодцова А.В.	141
Кореновский Н.Л.	231, 252	Логинов П.А.	253	Морозкин А.В.	44
Корзникова Г.Ф.	23	Ломтев Д.В.	130	Морозов В.А.	90
Корнеева Н.В.	116	Лопатин Ю.Г.	264	Морохина А.К.	142
Корнилова А.А.	38	Лукин А.А.	18, 39	Мосягин И.П.	144
Коровушкин В.В.	54	Лукин Е.С.	123	Муравьёва Т.И.	322
Костишин В.Г.	54	Лылина М.М.	150	Мустафаева С.Н.	24
Котванова М.К.	308	Лысенков А.С.	196	Мышляев И.В.	112
Котельников Г.И.	124	Лычагина Т.А.	258	Наими Е.К.	327
Котельникова С.В.	251	Люсова Л.Р.	86	Насакина Е.О.	145, 147, 257, 294
Кочанова С.А.	98	Лямина Е.А.	321	Недашковский К.И.	148
Кошкидько Ю.С.	13, 26, 39, 51	Магнитский И.В. 111, 131, 165, 201		Незнахин Д.С.	36
Крень А.П.	198	Мажорова Н.Г.	101	Немерюк А.М.	150
Кривов С.А.	298	Мазеева А.К.	20	Никитин С.А.	26, 44
Крутских Н.А.	301	Мазуль И.В.	135	Никитина А.О.	106, 108
Крылов И. К.	116	Маклаков А.С.	200	Никитина М.А.	151, 159
Кубаткин В.С.	77	Малашин А.С.	12	Николаев Д.И.	258
Кугаенко О.М.	327	Малик С.К.	44	Никонова А.О.	64
Кудинов В.В.	116	Мальчев А.Г.	259	Никулин В.Я.	247, 303
Кудреватых Н.В.	36	Малютина Е.С.	17	Никулин Д.С.	259
Кудрявцева Д.А.	118	Маляров А.В.	244	Никульченко И.А.	328
Кузнецов П.А.	20	Мамонов В. И.	116	Нирмала Р.	44
Кулагина О.И.	58	Манаков А.А.	246	Нихезина И.Ю.	259
Кулиш Г.Г.	201	Манакова О. С.	136	Нохрин А.В. 260, 262, 264, 266, 304	
Куприянов И.Б.	135	Марьин С.С.	193	Овсянников Н.А.	196
Курбаткина В. В.	136	Матвеева В.Г.	193	Овченкова Ю.А.	44
Курбаткина В.В.	267	Матюшина А.В.	134	Овчинникова М.С.	152
Курса М.	18	Матясова В.Е.	255	Одинабеков Ф.Р.	111
Куравый В.Г.	120	Медведев Д.А.	132	Озкан С.Ж.	27, 153
Кутуков А.К.	158	Медведева А.В.	124	Оленин И.Г.	65
Кучина И.Ю.	152	Мезенов Ю.А.	161	Олешко А.Ю.	155
Лабутин А.А.	122	Мезрин А.М.	322	Омельченко А.И.	308
Лабутина Н.А.	124	Мелехин Н.В.	260, 266	Орлов В.М.	249
Лазорьяк Б.И.	311	Мельничук Ю.А.	294	Осипов М.А.	42
Лазукин А.В.	128, 298	Мельников В.Н.	49	Осипова О.М.	144
<u>Лайнер Ю.А.</u>	269, 289	Менгель Я.С.	134	Осмоловская О.М. 30, 144, 161, 251	
Лайшева Н.В.	23	Менушенков В.П.	22	Осмоловский М.Г. 30, 144, 161, 251	
Ланцев Е.А.	264	Мешков Е.А.	290	Павлов А.Д.	120
Лапин П.Г.	123	Миллер М.	38	Папина Ю.В.	158
Лаптев М.В.	126	Мильков А.В.	135	Пацера Е.И.	267
Ларин А.Н.	142	Миляев А.И.	23, 49	Пачурин В.Г.	323, 325
Лаушкина А.А.	127	Миляев И.М.	23, 49	Пачурин Г.В.	324, 325
Лахин А.В.	101, 102, 130, 214	Минеев Н.А.	42, 301	Пелевин И.А.	34
Лаченков С.А.	252	Минина Н.А.	235	Пенкина Т.Н.	227
Лебедев А.А.	127	Мироненко В.Н.	70, 112	Первухин М.В.	199
Левашов Е.А.	267	Миронихин А.Н.	137	Перехода С.П.	269
Левашов Е. А.	136	Миронов В.В.	92, 194	Перкас М.М.	239, 335, 337
Левашов Е.А.	99, 181, 253, 274	Мирошниченко М.Н.	249	Перминова Ю.С.	159
Левинский Ю.В.	242, 244	Миттова И.Я.	287	Петрова Л.И.	259
Левков Л.Я.	128, 298	Митусова К.А.	138, 189	Петухова Г.А.	163
Ленковец А.С.	122	Михайлов Б.П.	301, 303	Петухова Ю.В.	161
Леонова Ю.О.	145, 147, 257	Михайлов М.А.	99	Пименов В.Н.	49
Лещев Н.Е.	155	Михайлова А.Б.	51, 252, 301, 303	Пинкас В.В.	35
Лилеев А.С.	17, 35			Пирожникова О.Э.	260, 262
Лисицин А.В.	290			Писарев О.А.	138, 189

Пискунов А.В.....	260, 262, 264	Светикова А.Ю.....	112	Таирова Л.П.	185, 187
Погожев Ю.С.....	99, 181	Свиридова Т.А.....	240, 242	Тармосин Е.В.....	168
Покровский С.В.....	42	Свиридова Т.А.....	244	Ташев В.П.	186
Политова Г.А.....	36, 38	Сдобырев В.В.....	246	Ташилов С.В.....	131, 186, 201
Полонянкин Д.А.....	73, 162, 166	Севостьянов М.А.....	145, 147, 235, 257	Теджетов В.А.....	46
Полунин В.И.....	151	Семенова Е.М.....	18	Терешина Е.А.....	51
Полунин К.Е.....	163	Сентюрина Ж.А. ..	99, 172, 176, 177, 179, 181, 274	Терёшина Е.А.....	38
Полунина И.А.....	163	Сергеев А.Ю.....	182	Терёшина И.С.....	36, 38, 51, 53
Полушин Н.И.....	152	Сергиенко К.В.....	145, 147, 257	Тимофеев А.Н.....	65, 73, 82, 99, 106, 108, 172, 177, 179, 181, 205
Пономарев В.А.....	309	Сердюк Е.А.....	172	Тимофеев В.Н.....	199
Пономарев К.А. ..	111, 131, 165, 201	Серебряный В.Н.....	246	Тимофеев И.А.....	187
Попов А.А.....	266, 304	Сидоренко Д.А.....	253	Тимофеев И.А.82, 88, 168, 185, 186, 205	
Попов А.Г.....	56	Сидорова Е.В.....	98	Тимофеев П.А.....	188
Попова Н.А.....	123	Сизенев В.С.....	229	Титов Ю.В.....	172
Постников Д.В.....	73, 162, 166	Сизенёв В.С.....	135	Титова А.В.....	138, 189
Потапкин П.А.....	167	Силин П.В.....	247, 303	Ткаченко И.А.....	120
Потапова Т.К.....	155	Силис М.И.....	151, 159	Тодорова Е.В.....	191
Прокопенко А.В.....	88, 168	Симаков С.В.....	145, 147, 257	Томина Е.В.....	287
Прокофьев П.А.....	15, 39	Симачев А.Д.....	93	Трандина Н.А.....	193
Прокошкин С.Д.....	239, 335, 337	Симачко А.И.....	101, 102	Труханов А.В.....	313
Пронин Б.Ф.....	86, 95, 141, 174	Симонов В.Н.....	79	Труханов С.В.....	313
Просвирнин В.В. 223, 239, 335, 337		Синельников С.И.....	148	Трушин В.Н.....	266, 304
ПРОСВИРНИН Д.В.7, 329, 330, 331, 332, 333		Сиротинкин В.П.....	23	Трушникова А.С.....	79
Прохорович В.Е.....	170	Ситнов В.В.....	39	Тужилин А.С.....	269, 289
Пруцков М.Е.....	24, 196, 197, 333	Скотницова К.....	18	Турусов Р.А.....	96, 182
Пузенко В.С.....	287	Скудин В.В.....	102	Турутько А.И.....	92, 194
Разина А.С.....	172	Смободюк А.Б.....	120	Турченко В.А.....	313
Разумовский И.М.....	79	Смердюк А.А.....	168, 185, 187, 201	Тютюкова Ю.Б.....	196, 314
Рахимова А.Ж.....	267	Смирнов А.В.....	44	Уварова С.С.....	327
Регер А.В.....	212	Смирнов А.С.....	131	Усманова Г.Ш.....	46
Резник С.В.....	188	Смирнов В.В.....	196	Усов П.А.....	179
Реченко Д.С.....	172	Смирнова Е.С.....	262, 264, 266, 304	Уэльский А.А.....	12
Ризаханов Р.Н.....	226	Соколова Н.А.....	92, 194	Фадеева И.В.....	314
Роберов И.Г.....	199, 271	Соколовский М.И.....	105	Федоров А.В.....	198
Рогацкий К.....	18	Солнцев К.А.....	5, 6	Федоров Л.Ю.....	315
Родиновский Ю.В.....	174	Соловов Р.Д.....	275	Федорович С.Д.....	298
Рожков Д.Ю.....	289	Солодовников С.Ф.....	311	Федулаева С.С.....	135
Рошан Н.Р.....	226, 231, 278, 281	Солодовникова З.А.....	311	Фигуровский Д.К.....	199
Руднев И.А.....	42	Сорочинский С.В.....	334	Филатов Е.Н.....	95
Рудской А.И.....	36	Сосенушкин А.Е.....	271	Филатов Ю.А.....	159
Русаков В.С.....	53	Сосенушкин Е.Н.....	271	Филимонов А.В.....	36, 38
Рускол И.Ю.....	93	Сотскова Л.П.....	141	Филонов М.Р.....	43
Рыжиков И.А.....	91	Спиридонова Т.С.....	311	Фомин А.С.....	196, 314
Рябиков Ю.Л.....	176	Стельмашок С.И.....	23	Фомина А.А.....	227
Савина А.А.....	311	Степанов А.А.....	67	Хайкина Е.Г.....	311
Савон А.Е.....	90	Степанов А.И.....	277	Харин Е.В.....	46
Савченко А.Г.....	22	Степович М.А.....	54	Харченко А.В.....	200
Сайфутдинова С.Е.....	135	Столярова О.О.....	322	Хейфец М.Л.....	294
Саламова А.А.....	51	Строителей В.Н.....	174	Хмелевская И.Ю.....	239, 335, 337
Самохин А.В.....	330, 331, 332	Струля И.Л.....	110	Цветков С.В.....	201
Санин В.В.....	43, 99	Сулман Э.М.....	167	Цвик Я.....	13, 18, 38, 39
Санин В.Н.....	99, 274	Суслонов В.В.....	251	Цепелев А.Б.....	49
Санникова С.Н.....	123	Суховерхов С.В.....	120	Чегуров М.К.....	262
Сапронов И.Ю.....	77	Сухорукова И.В.....	309	Чеклецов А.А.....	137
Сафронова В.М.....	177	Сысоев А.Н.....	260, 262, 264, 266	Черепанова А.....	317
Сахаров Н.В.....	262, 266, 304	Табачкова Н.Ю.....	242, 244	Черный В.А.....	330
Сачек Б.Я.....	322	Тагиров Л.Р.....	16	Чернышенко А.О.....	204
Сачков М.Е.....	277				

Чесноков А.В.	205	Шевейко А.Н.	309	Шумкин С.С.	58
Четырбоцкий В.А.	51	Шелест А.Е.	239, 335, 337	Шумов А.Е.	65
Чжан В.Б.	38, 51, 53	Шестаков А.С.	210	Шурыгин Д.А.	128, 298
Чистов Е.М.	231, 278	Шефтель Е.Н.	46, 279	Щеглов П.А.	209
Чистова Т.В.	226, 231, 278	Шиляев А.С.	168	Щербакова Е.Н.	155
Чувильдеев В.Н. 260, 262, 264, 266, 304		Шипко М.Н.	54	Щетинин И.В.	22
Шавелкина М.Б.	206, 207	Шипша В.Г.	170, 212	Юдин С.Н.	114, 240, 242, 244
Шадрина Я.С.	264	Широян Д.С.	214	Юсупов В.С.	7, 23, 24, 49, 223, 224, 239, 281, 335, 337
Шайдунова Г.И.	84, 105, 208	Шитов А.В.	56	Юхвид В.И.	43, 181
Шаньгин К.В.	137	Школьников Е.И.	98, 284, 290	Яковлев В.Б.	215, 217
Шатров В.Б.	84, 208	Шорстова Е.А.	112	Яковлева Е.Н.	215
Швагирев М.В.	177	Шотин С.В.	304	Яновская Е.А.	271
Швец Н.А.	30	Шпер В.Л.	58		
		Штанский Д.В.	309		

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

VI Международная конференция с элементами
научной школы для молодежи
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И
ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «Буки Веди»
119049, г. Москва, Ленинский пр-т,
д. 4, строение 1А
Подписано в печать 16.09.2016
Тираж 30 экз. Заказ №

ISBN 978-5-4465-1231-7

